



**HAL**  
open science

# REALISATION ET ETUDE DE STRUCTURES A MODULATION D'INDICE OPTIQUE EN SILICIUM POREUX

Susanna Setzu

► **To cite this version:**

Susanna Setzu. REALISATION ET ETUDE DE STRUCTURES A MODULATION D'INDICE OPTIQUE EN SILICIUM POREUX. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1999. Français. NNT: . tel-00004131

**HAL Id: tel-00004131**

**<https://theses.hal.science/tel-00004131>**

Submitted on 9 Jan 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée par

*Susanna SETZU*

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : PHYSIQUE

*REALISATION ET ETUDE DE STRUCTURES A  
MODULATION D'INDICE OPTIQUE EN SILICIUM POREUX*

Date de soutenance : 19 novembre 1999

Composition du Jury

Rapporteurs : M. Giampiero AMATO

M. Jean Michel LOURTIOZ

Examineurs : M. Franco MELONI

M. François OZANAM

Président du jury : M. Gilbert VINCENT

Directeur de thèse : M. Robert ROMESTAIN

*Laboratoire de Spectrométrie Physique*

*Université Joseph Fourier – Grenoble I, CNRS (UMR5588)*



A mon mari, Guido,  
Qui m'a toujours soutenue et aidée



## Remerciements

Du point de vue d'un étudiant, la bonne réussite d'une thèse ne pourrait se faire sans des bons ingrédients: un bon sujet, un bon cadre de travail et surtout, un bon directeur de thèse.

Dans les trois cas j'estime avoir fait un très bon choix : le silicium poreux est un sujet passionnant même s'il nous cache toujours quelque chose. Difficile d'imaginer un cadre de travail plus agréable, où les montagnes, les lacs et le ciel bleu permettent des escapades magnifiques à quelque minute du labo. Mais le meilleur choix est sûrement celui du directeur de thèse, Monsieur Robert Romestain. Il a su me transmettre l'amour pour la recherche, la passion pour ce matériau intrigant, et une énorme quantité de connaissances. Sans oublier qu'il a toujours été disponible pour répondre à mes questions les plus diverses. J'ai essayé de lui parler en italien (langue qu'il connaît bien), mais c'est lui qui a perfectionné mon français ! Pour toutes ces raisons, je le remercie vivement.

Je voudrais remercier les directeurs du laboratoire, Messieurs Marcel Vallade, Marc Chenevier, Robert Legras, pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Je tiens à remercier Messieurs Giampiero Amato et Jean Michel Lourtioz pour avoir accepté de consacrer leur temps et leurs compétences à la lecture de ce manuscrit, Monsieur Gilbert Vincent pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et Messieurs Franco Meloni et François Ozanam pour avoir gentiment accepté d'y participer.

Que Monsieur Jean Claude Vial trouve ici mes remerciements les plus sincères pour les discussions scientifiques que nous avons eues et pour sa disponibilité et ses conseils techniques.

L'électrochimie du silicium poreux serait restée pour moi toujours mystérieuse sans l'aide des Messieurs Fritz Muller, Serge Barret et de Madame Mireille Ligeon, je les remercie pour m'avoir permis de partager leurs compétences et pour leur grande disponibilité à discuter.

Je remercie Messieurs Gérard Dolino, Roland Herino, Ahmad Bsiesy et François Gaspard pour toutes les fructueuses discussions que nous avons eues le long de ces trois années.

Je voudrai remercier Monsieur Gilles Lérondel pour m'avoir transmis son amour pour le silicium poreux et pour m'avoir dévoilé tous ces secrets de fabrication. Il est en outre la seule

personne à avoir réussi à me mettre sur des skis de piste, mais dans ce cas avant de pouvoir parler de passion ...

Pendant ma dernière année de thèse j'ai eu le plaisir de travailler avec celui qui va prendre le relais sur le Si poreux : Monsieur Patrick Ferrand. Je le remercie pour sa gentillesse, son enthousiasme (surtout pour les explications...), sa disponibilité et sa constante bonne humeur qui ravive toujours le climat même s'il m'a demandé au moins trois fois par jour : « Alors, cette thèse, elle avance ? »... et bien sûr pour ses cours de botanique.

Je voudrais remercier Mademoiselle Sonia Létant et Monsieur Pau Solsona avec qui j'ai collaboré pour l'imprégnation des couches de silicium poreux avec du colorant laser. Nous avons formé une belle et bruyante équipe *européenne*.

Je voudrais remercier Mademoiselle Virginie Chamard pour les mesures de diffraction et de réflectométrie X qu'elle a réalisé avec autant de disponibilité et compétence. Sa sympathie a toujours favorisé notre bonne entente. Pour la même raison je voudrais remercier Mesdemoiselles Cendrine Faivre et Silvia Milita.

Pendant ma thèse j'ai eu plusieurs fois recours à des mesures de microscopie à force atomique. Je remercie Monsieur Serge Huant pour m'avoir mis à disposition son appareillage et Monsieur Mickael Brun pour m'avoir aidé à réaliser les expériences.

Je tiens à remercier Messieurs Daniele Romanini et Alexandre Kachanov pour m'avoir aidé à réaliser des mesures de Ring Down Spectroscopy sur les miroirs en silicium poreux. Je tiens tout particulièrement à ces expériences car elles sont la démonstration que les discussions pendant les pots de thèse et à la cafétéria ont avancé le travail.

Un grand merci à Fernand Madéore, toujours prêt à répondre à mes questions de travail (et pas que de travail ...) et à donner ses indispensables coups de main.

Je voudrai remercier Monsieur Jean Louis Pautrat, directeur du SP2M au CEA-Grenoble pour m'avoir permis de réaliser des dépôts diélectriques sur mes échantillons et Monsieur Jacques Laniray pour avoir mis tout son savoir-faire dans leur réalisation.

Les discussions scientifiques avec Barham Houchmandzadeh ont été très utiles pour la mise au point des calculs sur la rugosité des interfaces. Je le remercie beaucoup bien que, d'après moi, il gagne trop souvent à la pétanque...

Je tiens à remercier Messieurs Eric Geissler et Cyril Rochas pour avoir mis à ma disposition la manip de diffraction optique.

Puisque je lui ai promis de ne pas le remercier publiquement pour avoir lu et relu attentivement mon manuscrit, je vous demande, si vous trouvez ce manuscrit lisible, d'avoir

une pensée gentille pour Monsieur André Nahmani. Si au contraire vous trouvez qu'il y a encore trop de fautes, imaginez que pour chaque faute échappée il y en a 100.000 qui ont été corrigés, donc ayez à nouveau une pensée gentille pour lui.

Je veux adresser un remerciement tout particulier à ma collègue de bureau pendant deux ans, Madame Irina Mihalcescu, pour les longues discussions, son soutien, sa chaleur et pour m'avoir fait le grand plaisir de m'accorder son amitié.

Je veux remercier aussi tous les collègues de l'équipe OPSO et tous ceux qui directement ou indirectement ont contribué à la bonne réussite de cette thèse et dont le nombre est trop grand pour pouvoir tous les citer.

L'ambiance du labo ne pourrait pas être telle que je l'ai connue sans la bonne humeur et la vivacité de tous les thésards, que je remercie ici vivement.

Je ne pourrais pas terminer mes remerciements sans une pensée pour celui qui, largement plus que les autres, a contribué, tout particulièrement vers la fin (...), à me faire connaître l'art d'être zen : LIN, mon fidèle ordinateur. Ses pannes si récurrentes, son acharnement à effacer toutes mes données, mon manuscrit et mon exposé ont failli causer sa mort prématurée. Il doit sa survie seulement aux promptes interventions de Robert Romestain et de Patrick Ferrand ... et à l'art du ZEN !



## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1</b> .....	<b>15</b>
<b>LE MATERIAU: LE SILICIUM POREUX</b> .....	<b>15</b>
1. INTRODUCTION .....	15
2. FORMATION DU SILICIUM POREUX.....	16
2.1 Régime de formation.....	16
2.2 Dissolution chimique du silicium cristallin .....	17
2.3 Formation des pores.....	19
3. CARACTÉRISTIQUES DES COUCHES POREUSES .....	20
3.1 L'épaisseur .....	20
3.2 La porosité.....	21
3.3 La surface spécifique.....	23
3.4 La cristallinité .....	24
3.5 La morphologie .....	25
3.5 La distribution de la taille des pores .....	28
4. LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES .....	29
4.1 La photoluminescence .....	29
4.2 La transmission .....	32
4.3 L'électroluminescence.....	34
<b>CHAPITRE 2</b> .....	<b>37</b>
<b>METHODES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>37</b>
1. FORMATION DU SILICIUM POREUX.....	37
2. CARACTÉRISATION DES COUCHES DE SILICIUM POREUX.....	39
2.1 Détermination de la porosité.....	39
2.2 Détermination de l'épaisseur et de la rugosité d'interface silicium poreux/silicium cristallin.....	39
2.3 Mesures par AFM.....	40
3. MESURE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES.....	41
3.1 La Photoluminescence.....	41
3.2 Les spectres de réflectivité.....	42

<b>CHAPITRE 3 :</b>	<b>45</b>
<b>REALISATION DES STRUCTURES VERTICALES EN SILICIUM POREUX</b>	<b>45</b>
1. INTRODUCTION	45
2. MULTICOUCHES DIÉLECTRIQUES	47
2.1 Réflecteur de Bragg	48
2.2 Filtre Fabry-Pérot	51
3. MODIFICATION DE L'ÉMISSION SPONTANÉE PAR UNE STRUCTURE PÉRIODIQUE	56
4. INDICE OPTIQUE DU SILICIUM POREUX	57
5. COMMENT OBTENIR DES STRUCTURES EN SILICIUM POREUX	58
5.1 Choix de la concentration d'acide fluorhydrique	59
5.2 Le choix du substrat de silicium	60
6. ÉTAT DE L'ART	61
6.1 Structures périodiques en silicium poreux	61
6.2 Microcavités luminescentes	64
7. CONCLUSION	64
<b>CHAPITRE 4</b>	<b>65</b>
<b>LES PERTES OPTIQUES DU SILICIUM POREUX</b>	<b>65</b>
1. INTRODUCTION	65
2. RUGOSITÉ DES MONOCOUCHEs DE SILICIUM POREUX	65
3. RUGOSITÉ DES MULTICOUCHEs	70
4. CONFIRMATION D'UN POLISSAGE ÉLECTROCHIMIQUE	72
5. MODÈLE PHÉNOMÉNOLOGIQUE	72
5.1 Modèle a	72
5.2 Modèle b	74
6. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES DU SILICIUM POREUX	79
6.1 La porosité et la vitesse de dissolution	80
6.2 La photoluminescence	82
6.3 La cristallinité	84
6.4 La rugosité de l'interface silicium poreux / silicium cristallin	85
7. AJOUT DE GLYCÉROL	88
8. VISCOSITÉ ET RÉsISTIVITÉ DE LA SOLUTION ÉLECTROLYTIQUE	89
9. PROPRIÉTÉS OPTIQUES	91
9.1 L'effet de diminution de la rugosité	91
9.2 Réflectivité	92
9.3 L'indice optique	96
10. REMARQUE	97
11. OXYDATION THERMIQUE	98

CONCLUSION.....	100
<b>CHAPITRE 5 .....</b>	<b>101</b>
<b>RÉALISATION DE STRUCTURES À BASSE TEMPÉRATURE ET CARACTÉRISATION.....</b>	<b>101</b>
1.1 <i>Miroirs à bande photonique large</i> .....	101
1.2 <i>Miroirs à bande photonique réduite</i> .....	103
2. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE RÉFLECTIVITÉ ABSOLU .....	105
2.1 <i>Mesures de transmission</i> .....	105
2.2 <i>Mesures de « Ring Down Spectroscopy »</i> .....	107
3. MICROCAVITÉS AVEC UN MIROIR DE BRAGG EN DIÉLECTRIQUE .....	110
4. DÉPENDANCE ANGULAIRE.....	112
5. VARIATION DE L'INDICE OPTIQUE ET DE LA VITESSE DE DISSOLUTION DANS LE CAS D'UNE MULTICOUCHE	115
6. SIMULATION DES SPECTRES DE RÉFLECTIVITÉ.....	120
7. CONCLUSION.....	122
<b>CHAPITRE 6 .....</b>	<b>123</b>
<b>LA MATRICE DE SILICIUM POREUX .....</b>	<b>123</b>
1. INTRODUCTION .....	123
2. LES COLORANTS LASER .....	124
3. CHOIX DU COLORANT.....	127
4. L'IMPRÉGNATION DES COUCHES SIMPLES DE SILICIUM POREUX.....	129
4.1 <i>L'influence de la matrice</i> .....	129
4.2 <i>La luminescence</i> .....	130
4.3 <i>Le spectre de réflectivité</i> .....	133
5. CARACTÉRISTIQUES OPTIQUES DES MICROCAVITÉS IMPRÉGNÉES .....	135
5.1 <i>La réflectivité</i> .....	135
5.2 <i>La luminescence</i> .....	136
6. REMARQUE .....	139
CONCLUSION.....	140
<b>CHAPITRE 7 .....</b>	<b>141</b>
<b>REALISATION ET CARACTERISATION DE RESEAUX LATÉRAUX EN SILICIUM POREUX ....</b>	<b>141</b>
1. INTRODUCTION .....	141
2. PRINCIPE DE RÉALISATION DES RÉSEAUX LATÉRAUX.....	141
3. MONTAGE EXPÉRIMENTAL DE RÉALISATION DES RÉSEAUX LATÉRAUX .....	143
4. DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE FORMATION .....	144
4.1 <i>Echantillons de type p</i> .....	145
4.2 <i>Echantillons de type n<sup>+</sup></i> .....	149
5. RÉALISATION DE RÉSEAUX LATÉRAUX .....	157

5.1 Réseaux de type $p$ .....	157
5.2 Réseaux de type $n^+$ .....	160
6. Vérification de l'indice optique des réseaux.....	164
6.1 La réflectivité.....	164
6.2 Diffraction de la lumière .....	165
7. INFLUENCE DE LA PÉRIODICITÉ SUR L'EFFICACITÉ DE DIFFRACTION.....	168
8. RÉSEAU DE TYPE N .....	170
9. MULTISTRUCTURES.....	175
10. CONCLUSION.....	177
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>179</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>185</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>189</b>

## ***INTRODUCTION***

Depuis les années cinquante la technologie des semi-conducteurs joue un rôle extrêmement important dans notre vie quotidienne. La recherche de la miniaturisation et de la rapidité des circuits intégrés est à la base des efforts scientifiques et technologiques. Malheureusement, la diminution des dimensions augmente la résistance des circuits et leur échauffement. Pour pouvoir surmonter ces obstacles, la recherche considère avec intérêt l'utilisation des photons à la place des électrons. La lumière a de grands avantages, par rapport au courant électrique ; en effet, elle traverse un milieu diélectrique plus rapidement que les électrons dans les milieux conducteurs. Malgré ces avantages les circuits optiques ne sont pas utilisés à grand échelle. La raison principale est due à l'absence d'un matériau, équivalent aux semi-conducteurs, pour les photons.

Ce vide peut être rempli par les cristaux photoniques. Il s'agit de matériaux avec une modulation de la constante diélectrique, laquelle crée une bande de fréquences interdites appelée bande photonique interdite. Les photons dans cette bande ne peuvent pas se propager, sauf si des défauts de la périodicité, opportunément choisis, créent des états permis dans cette bande. Une autre grande différence par rapport aux électrons est que ces matériaux photoniques sont pratiquement inexistant dans la nature ; il faut donc les réaliser artificiellement.

Le silicium poreux semble être un très bon candidat pour la réalisation de telles structures. Suite à sa découverte dans les années 50, ses propriétés diélectriques ont fait l'objet d'études approfondies aussi bien du point de vue fondamental que technique. Il a donc été démontré que, grâce à la relation qui lie la densité de courant de formation à la porosité, il est possible de réaliser des structures avec un profil périodique de la constante

diélectrique. Il est donc possible de réaliser des structures bidimensionnelles à gap de photons dans la direction parallèle au plan de formation du silicium poreux.

En outre, avec une technique holographique mise au point dans notre équipe, il est possible de réaliser un confinement dans les deux directions perpendiculaires à la couche de silicium poreux. De plus, ce matériau présente, grâce à sa structure avec une porosité ouverte, une caractéristique intéressante : c'est une matrice idéale pour les matériaux organiques ou non, émetteurs de lumière.

Les efforts de notre équipe s'insèrent dans l'étude des structures à modulation périodique de l'indice optique en silicium poreux.

Nous rappellerons, dans le chapitre 1, les principales propriétés morphologiques et optiques du silicium poreux qui nous serviront par la suite, puis nous décrirons dans le chapitre 2, le procédé de fabrication des échantillons ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour leur caractérisation. Dans le chapitre 3, nous présenterons les principes théoriques sur lesquels se basent les structures à modulation verticale d'indice optique, comme les miroirs de Bragg et les microcavités. Après avoir expliqué les raisons du choix du substrat et des différentes conditions expérimentales, nous décrirons l'état de l'art sur ce sujet au début de ce travail de thèse dans notre équipe.

Dans la première partie du chapitre 3, nous présenterons et caractériserons les causes des pertes optiques dans le silicium poreux, dans le cas des monocouches et des multicouches et nous nous focaliserons surtout sur les pertes dues à la rugosité des interfaces. Dans la deuxième partie, nous montrerons la remarquable influence de la température de formation sur la rugosité des interfaces. L'application de ces résultats sur les multicouches verticales sera présentée dans le chapitre 4, dans le cas de miroirs de Bragg à large et étroite bande interdite. Dans ce même chapitre, nous proposerons des techniques pour la détermination du coefficient de réflectivité dans le cas de miroirs à très grand coefficient de réflectivité.

Le chapitre 5 sera consacré à l'imprégnation de microcavités en silicium poreux avec un colorant laser et à leur caractérisation.

Le chapitre 6 est dédié à la modulation latérale d'indice optique obtenue avec une attaque sélective dans l'acide fluorhydrique de la couche poreuse grâce à un éclairage modulé spatialement. Nous allons étudier la modification de l'indice optique induite par la présence de la lumière dans le cas de deux types différents de dopage du substrat de silicium cristallin.

## **CHAPITRE 1**

### **LE MATERIAU: LE SILICIUM POREUX**

#### **1. Introduction**

L'histoire du silicium poreux a commencé depuis maintenant un demi siècle. En effet, la première réalisation d'une couche de silicium poreux a été faite dans les années 50 par Uhlir<sup>1</sup> et Turner<sup>2</sup>. Pendant que ce dernier étudiait l'électropolissage du silicium poreux en solution d'acide fluorhydrique (HF), il observa que la surface de l'échantillon présentait un dépôt mat qui pouvait être rouge, marron ou noir. Il supposa que ce dépôt était un suboxyde de silicium. Pendant les années suivantes, plusieurs auteurs parlèrent d'une couche similaire à celle d'Uhlir, mais durant plusieurs années sa nature resta inexpliquée. C'est Watanabe qui parla en premier de la nature poreuse de cette couche, et ses études ont permis de conclure que ce n'était pas une redéposition du silicium en surface, mais qu'il s'agissait d'une dissolution localisée du substrat de silicium<sup>3</sup>. C'est seulement en 1990, avec la découverte de la forte luminescence à température ambiante du silicium poreux, que ce matériau attira l'attention du monde scientifique<sup>4</sup>.

## 2. Formation du silicium poreux

### 2.1 Régime de formation

Le silicium poreux est obtenu par attaque anodique du silicium monocristallin en solution d'acide fluorhydrique concentré. Dans notre cas, la réaction a lieu à densité de courant constante. La polarisation est appliquée entre l'électrode de silicium (anode) et la contre électrode en platine (cathode), inattaquable par l'acide fluorhydrique. Le contact électrique au niveau du silicium est pris sur la face arrière de la plaquette qui a été préalablement aluminisée.

Toutes les propriétés de la couche de silicium poreux, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores, dépendent de façon critique des paramètres d'anodisation suivants :

- 1) l'orientation cristallographique et le niveau de dopage du silicium monocristallin,
- 2) la concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte et son pH,
- 3) la densité de courant anodique de formation ( $j$ ) et le temps d'anodisation,
- 4) l'éclairement éventuel du substrat,
- 5) la température d'anodisation.

La maîtrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats sont possibles, si et seulement si, tous les paramètres de formation qu'on vient de citer sont attentivement contrôlés.

Les conditions de formation du silicium poreux pour un substrat et un électrolyte donnés varient en fonction de la densité de courant anodique. La Figure 1 montre une caractéristique densité de courant - tension ( $j$ -V) <sup>5</sup> pour une cellule électrolytique standard pour la formation du silicium poreux . Nous pouvons distinguer 3 zones (A, B et C). Aux très faibles tensions, on observe la formation d'une couche de silicium amorphe assez mal définie (zone A). Pour des tensions plus grandes, inférieures à une valeur critique  $j_c$ , il y a la formation d'une couche poreuse issue de la dissolution localisée du silicium cristallin (zone B). Dans le domaine des fortes tensions, on observe la dissolution homogène de la surface du silicium conduisant à ce qu'on appelle l'électropolissage (zone C).

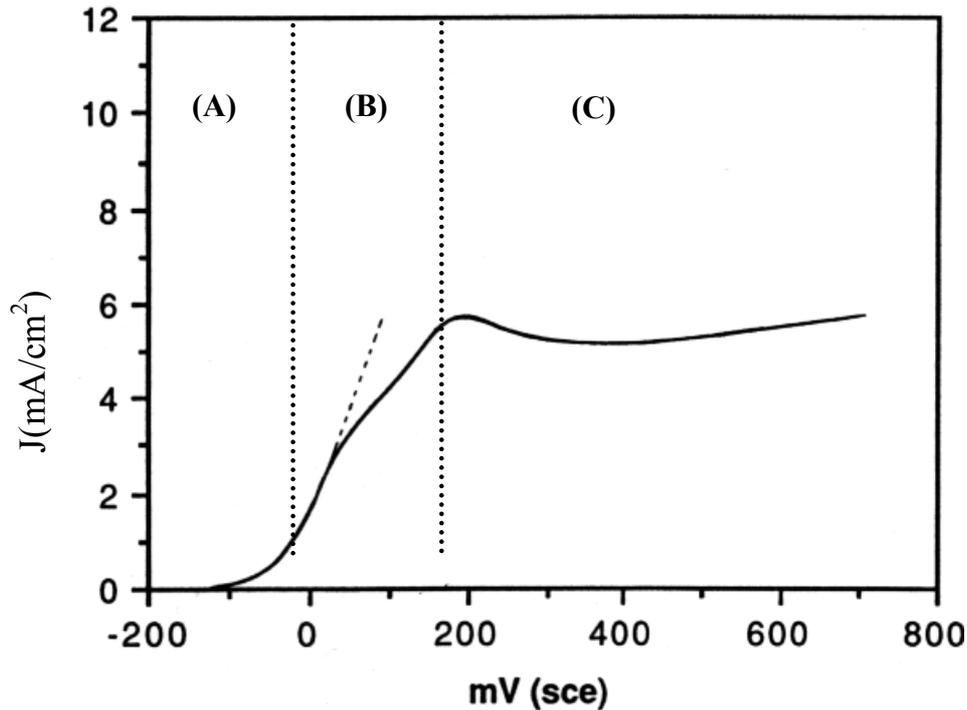


Figure 1 : Caractéristique densité de courant - tension réalisée sur un substrat de silicium dopé  $p^+$  et avec une concentration d'acide fluorhydrique de 1%. La tension est déterminée par rapport à une électrode de référence<sup>5</sup>.

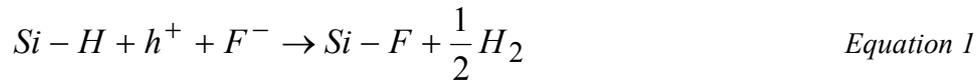
## 2.2 Dissolution chimique du silicium cristallin

Dans les conditions de dissolution chimique que nous avons détaillées précédemment, il est possible que l'attaque commence à un endroit donné plutôt qu'à un autre, à cause d'une activité chimique différente des différents points de la surface du substrat de silicium due, par exemple, aux défauts du réseau cristallin. Ces défauts qui sont présents même dans le silicium de très bonne qualité, deviennent des endroits énergétiquement privilégiés.

Parmi tous les différents mécanismes de formation présentés dans la littérature, c'est celui proposé par Lehmann et Gösele<sup>6</sup> qui a obtenu le plus grand consensus.

La réaction chimique qui dissout l'anode de silicium est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant la liaison silicium-fluor. Le substrat de silicium, après avoir été immergé dans l'acide fluorhydrique et avant qu'il y ait passage de courant dans le système, a une surface saturée en liaisons Si-H, qui stabilisent la structure en complétant l'octet électronique externe du silicium. Quand le circuit électrique est fermé, un électron

arrive à la cathode et un trou à l'anode. La présence d'un ion fluor favorise la rupture d'une liaison Si-H selon la réaction :



A cause de la polarisation induite par cette première liaison, un autre ion  $F^-$  peut se substituer à un atome d'hydrogène et ainsi former une deuxième liaison Si-F, avec la production d'une molécule d'hydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode. Pour casser deux liaisons superficielles Si-H, deux électrons sont donc nécessaires ; pour mettre un atome de silicium en solution, il faut casser les deux liaisons Si-Si selon la réaction:



qui est favorisée du point de vue énergétique (la polarisation induite de deux liaisons Si-F induit une diminution de la densité électronique des deux liaisons Si-Si restantes et permet l'attaque de l'acide fluorhydrique). Ce type de processus est appelé divalent ; il faut en effet deux trous pour mettre en solution un atome de silicium sous la forme d'une molécule de  $SiF_4$ , pendant que la surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H qui permettent à la réaction de continuer. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor. Le mécanisme est présenté à la Figure 2.

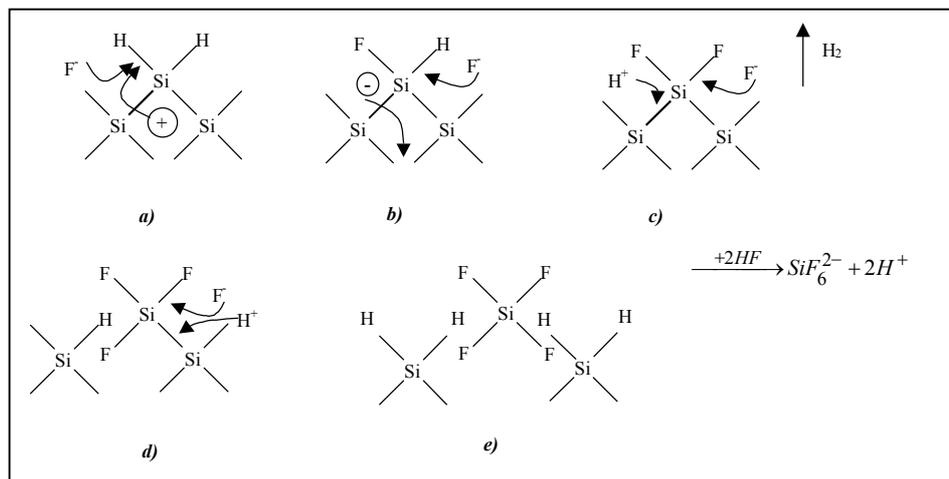


Figure 2 : Mécanisme de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele

S'il y a passage de courant très élevé dans la cellule, la dissolution est tétravalente : pour chaque atome de silicium quatre trous sont maintenant nécessaires. Dans ces conditions, il n'y a pas formation de silicium poreux mais le polissage du silicium (électropolissage de Uhler) et la réaction occasionne la formation d'un oxyde superficiel. Pour avoir donc la formation du silicium poreux, le transport des porteurs à l'interface silicium/solution électrolytique doit constituer le phénomène limitant du mécanisme total de transport des charges, contrôlé en utilisant de faibles densités de courant. Pendant que l'échantillon est immergé dans la solution électrolytique, la couche poreuse est aussi attaquée par simple voie chimique. En effet, l'oxyde produit en contact avec l'eau est dissout par l'acide fluorhydrique et la vitesse de la réaction est contrôlée par le pH de la solution et augmente avec la concentration des ions  $\text{OH}^-$ . La quantité de silicium poreux dissout chimiquement augmente avec le temps d'immersion dans l'acide et sature pour un temps qui dépend de la concentration électrolytique. La simultanéité de l'attaque électrochimique et de la dissolution chimique rend problématique le contrôle du processus de formation du silicium poreux. Pour cette raison, on cherche à minimiser les effets de dissolution chimique en utilisant des concentrations d'acide supérieures à 10% et des temps d'attaque les plus brefs possible.

### **2.3 Formation des pores**

Dans les conditions de dissolution divalente il est possible que l'attaque commence à un endroit plutôt qu'à un autre, à cause des différences d'activité chimique en différents points de la surface du substrat, dues par exemple aux défauts, liaisons pendantes, etc. Ces défauts, présents même dans le silicium le plus pur, catalysent les réactions superficielles et provoquent la formation d'un grand nombre de cavités élémentaires à la surface.

Ces cavités ne sont pas encore des pores, mais ils peuvent être considérés comme des points de nucléation. En effet, l'attaque du matériau est plus probable au niveau de ces cavités, car ils constituent des pointes avec des rayons de courbure très faibles qui s'enfoncent dans le silicium<sup>7</sup>. Puisque le champ électrique augmente en réduisant le rayon de courbure, on génère une différence de courant entre la pointe et la zone avoisinante qui accélère la dissolution à l'intérieur des cavités. Dans cette phase, le système n'est pas encore dans un état stationnaire : pendant que l'attaque électrochimique a lieu, des trous disparaissent et d'autres augmentent de taille et coalescent l'un dans l'autre jusqu'à

l'obtention de diamètres tels que les conditions de propagation deviennent stables et donnent lieu à la structure microscopique.

Dans ce cadre, la morphologie de la formation du silicium poreux ne dépendrait pas tellement des défauts initiaux mais plutôt des propriétés électroniques du semi-conducteur. Pour une tension anodique donnée, quand le diamètre des pores est tel que certaines régions se superposent, l'élargissement des pores n'est plus permis et la dissolution a lieu seulement en proximité des pointes donnant lieu à la structure colonnaire. Dans ces conditions, le processus est arrivé à un état stationnaire : l'attaque électrochimique aura lieu seulement au fond des trous et elle laisse inaltéré le diamètre des pores. Si le rayon de courbure de la pointe venait à diminuer, la densité de courant locale augmenterait et amènerait le système dans un régime de dissolution tétravalente. Avant que ce phénomène ne se produise, de l'oxyde se forme sur la pointe ; il isole électriquement le pore et permet la dissolution seulement sur les bords et le diamètre du pore augmente donc à nouveau.

Donc, bien que les défauts superficiels fournissent des endroits privilégiés pour l'attaque initiale, la formation des pores est contrôlée par les caractéristiques électrochimiques de départ.

### **3. Caractéristiques des couches poreuses**

Nous allons maintenant parler des caractéristiques microscopiques et macroscopiques telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores des couches poreuses obtenues par voie électrochimique. En effet, nous pouvons regrouper ces caractéristiques en trois familles : une première famille qui comprend celles qui dépendent surtout de la densité de courant et de la concentration d'acide fluorhydrique comme la porosité et l'épaisseur des couches ; une deuxième famille qui dépend du dopage du substrat de silicium utilisé dans la réaction, comme la taille des pores et la surface spécifique, et une troisième (par exemple la cristallinité) qui est indépendante des conditions de formation de la couche poreuse.

#### **3.1 L'épaisseur**

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à

la durée du temps d'anodisation. Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation et il est donc *a priori* simple et efficace. Comme on peut le voir à la Figure 3, l'épaisseur de la couche augmente linéairement avec le temps d'anodisation dans le cas des couches réalisées avec des substrats de type *p* (Figure 3a) et de type *p*<sup>+</sup> (Figure 3b).

La détermination de l'épaisseur des échantillons est faite directement à l'aide d'un profilomètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont la moitié a été dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité. On verra les deux techniques de façon plus détaillée dans le chapitre "Méthodes expérimentales".

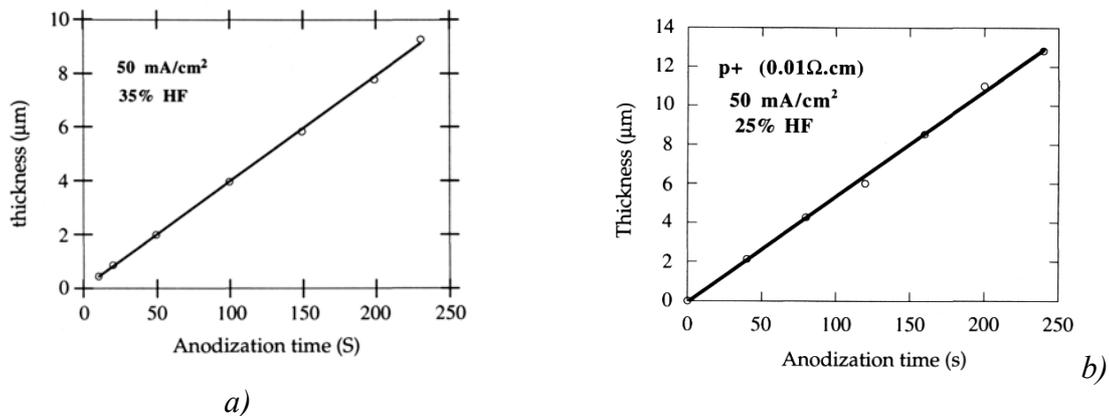


Figure 3 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type *p* (1Ωcm) (a) et pour un substrat de type *p*<sup>+</sup> (b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures <sup>8</sup>.

### 3.2 La porosité

La porosité est définie comme étant le pourcentage de vide dans le volume de silicium poreux. Elle dépend du couple courant d'anodisation - concentration d'acide fluorhydrique (HF). Le courant d'anodisation et la concentration de l'électrolyte jouent des rôles opposés dans la détermination de la porosité : pour une concentration d'acide donnée, plus le courant est grand et plus la porosité sera élevée ; pour une densité de courant fixée, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte. La Figure 4 montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type *p* (~ 1Ω·cm) et de type *p*<sup>+</sup> (~ 0.01 Ω·cm).

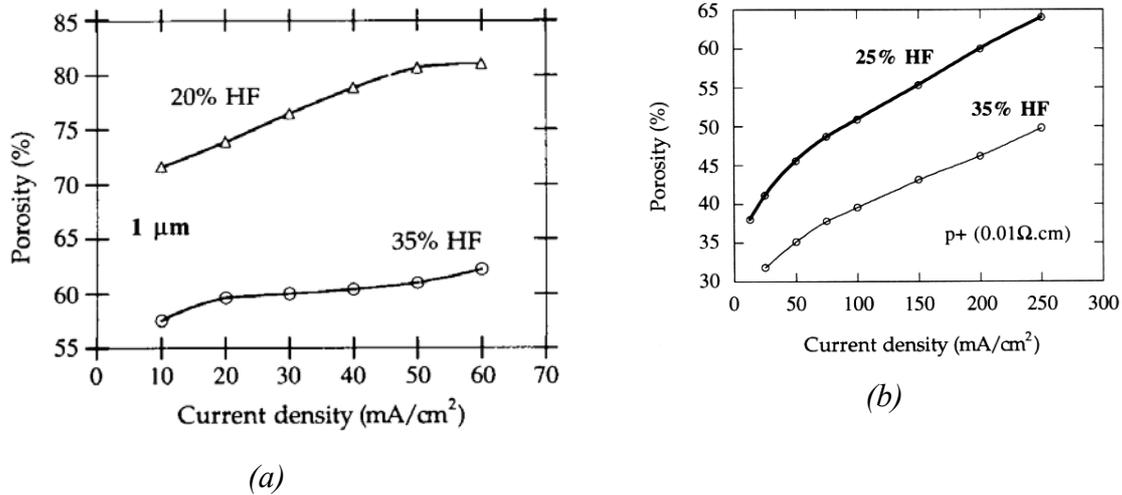


Figure 4 : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type p (a) et type p<sup>+</sup> (b)<sup>8</sup>.

Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF) la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la Figure 5 : la couche plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine.

La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons : deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes.

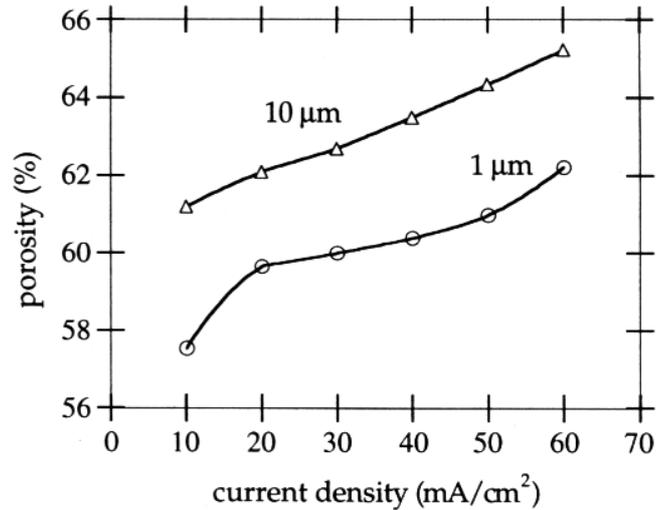


Figure 5 : Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ ) de la couche. Concentration d'HF = 35 %. Substrat de type p ( $1\Omega\cdot\text{cm}$ )<sup>8</sup>.

### 3.3 La surface spécifique

Le silicium poreux présente une surface spécifique, ou surface développée, très grande. Des mesures d'adsorption de gaz donnent des valeurs de l'ordre de  $200\text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour des échantillons de type  $p^+$  et de l'ordre de  $600\text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour ceux de type  $p$ . La surface spécifique diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de  $900\text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 50% à environ  $100\text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 95% (voir Figure 6, où l'on a présenté les valeurs de la surface spécifique mesurée sur deux échantillons ayant la même épaisseur (1  $\mu\text{m}$ ) et une porosité de départ différente : 51% (•) et 65% (○)). Les valeurs indiquées avec un triangle sont des valeurs de la littérature<sup>9,10</sup>. La variation de la porosité est obtenue avec un processus de dissolution chimique.

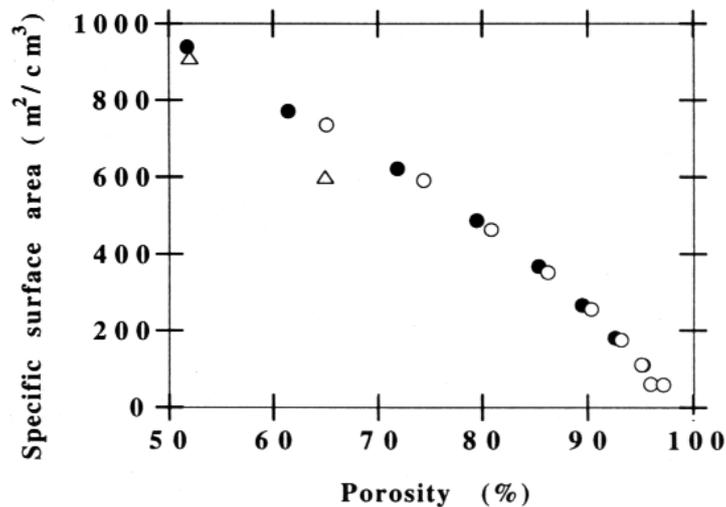


Figure 6 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon<sup>8</sup>.

### 3.4 La cristallinité

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, le silicium poreux garde après anodisation son caractère monocristallin. On peut voir à la Figure 7, un spectre typique de diffraction X réalisé sur un échantillon de silicium poreux de type  $p^+$ . Deux pics sont bien visibles dans ce spectre : le plus intense est dû au substrat de silicium cristallin et l'autre au silicium poreux. La largeur à mi-hauteur du pic du silicium poreux ( $7''$  d'arc) est très proche de celle du silicium cristallin ( $5''$ ) et témoigne de la bonne cristallinité du silicium poreux. Cette particularité est liée à la nature même du mécanisme de fabrication du silicium poreux: on enlève les atomes de silicium du réseau cristallin et on ne dépose rien en surface. L'écart entre les deux pics est dû à l'augmentation du paramètre de maille dans le silicium poreux, dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon; il augmente avec la porosité<sup>11, 12</sup>. L'origine d'une telle variation a été attribuée aux liaisons Si-H qui se trouvent à la surface du silicium poreux<sup>13</sup>. Cette théorie a été confirmée en désorbant l'hydrogène en réchauffant l'échantillon à 350°C. On peut remarquer dans ce cas, un rétrécissement du paramètre réticulaire.

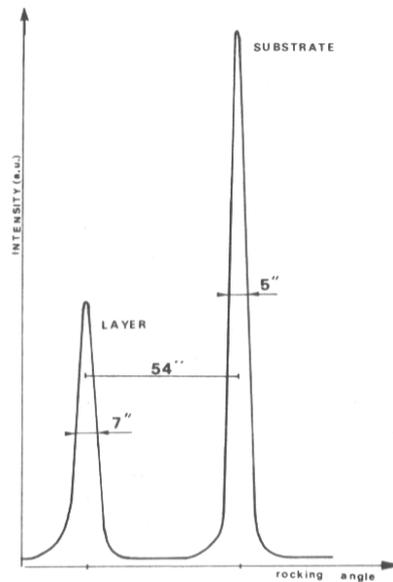


Figure 7 : Spectre de diffraction X d'un échantillon de silicium poreux de type  $p^{+11}$ .

### 3.5 La morphologie

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type de substrat utilisé pour l'anodisation. Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores: les nanopores (dimension moyenne des pores : 3 nm) obtenus avec des substrats de silicium faiblement dopés  $p$ , les mésopores (dimension moyenne comprise entre 2 et 50 nm) obtenus soit avec des substrats fortement dopés  $p$  (communément appelés  $p^{+}$ ) ou fortement dopés  $n$  (communément appelés  $n^{+}$ ) et les macropores (dimension moyenne supérieure à 50 nm) fabriqués à partir de substrats dopés négativement ( $n$ ).

A la Figure 8, on peut voir quatre images XTEM qui montrent la morphologie du silicium poreux réalisé sur des substrats de type  $p$ ,  $n$ ,  $p^{+}$  et  $n^{+}$ <sup>14</sup>. Comme on peut le voir dans la Figure 8a, la structure de type  $p$  (appelée nanoporeuse) est homogène, isotrope, avec des cavités de forme quasiment sphérique, de taille nanométrique et interconnectées entre elles. Pour le silicium poreux de type  $p^{+}$ , montré à la Figure 8c, la structure est assez différente de celle de type  $p$ , car elle est anisotrope. Les pores sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La morphologie des échantillons de type  $n^{+}$  est assez semblable à celle du silicium poreux de type  $p^{+}$ . La

formation de silicium poreux à partir de substrats de type  $n$  fortement dégénérés ( $n^+$ ) est possible sans éclairage<sup>15</sup>. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé.

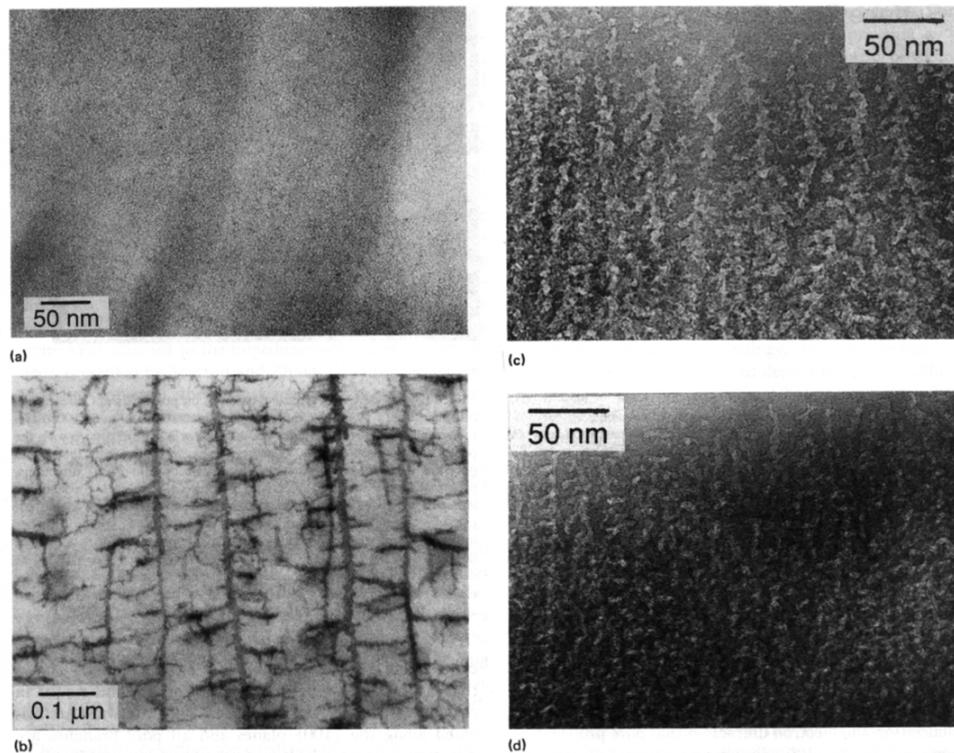
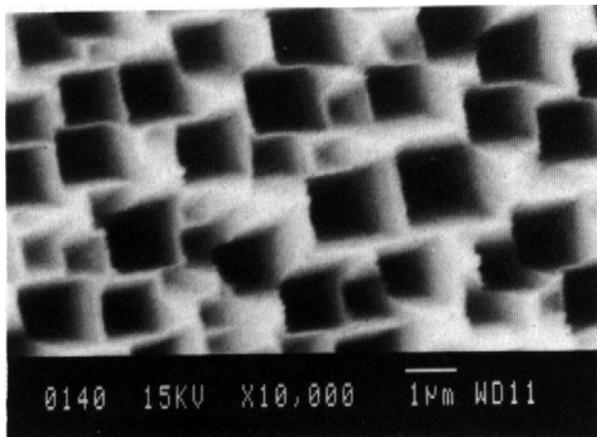


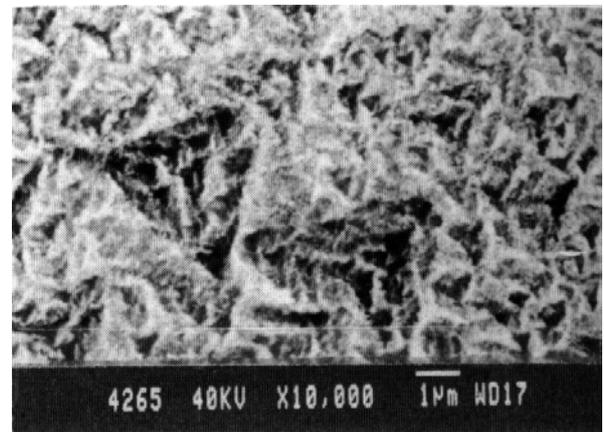
Figure 8 : Photos par microscopie électronique à balayage de quatre échantillons de silicium poreux: (a) type p, (b) type n, (c) type  $p^+$ , (d) type  $n^+$ <sup>27</sup>.

Dans le cas du silicium de type  $n$  non dégénéré, la concentration intrinsèque de trous est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux. Il faut donc introduire des trous par photogénération. L'éclairage peut être fait en illuminant la face avant du substrat, du côté de l'électrolyte, ou la face arrière<sup>16</sup>. La Figure 8b montre le cas assez particulier du type  $n$ . Les deux processus ne sont pas équivalents; dans le premier cas, on peut remarquer des pores à forme de canaux ramifiés qui apparaissent sous une couche de silicium nanoporeux. Des études ont montré que l'alignement cristallographique des pores dépend de l'orientation cristallographique du substrat<sup>17,18</sup>. Les macropores formés sur des substrats orientés (100)

ont une section carrée, tandis que dans le cas de substrats (111), la section est plutôt triangulaire comme le montre la Figure 9. La Figure 10 illustre la géométrie adoptée par les pores lors de leur mécanisme de formation.



a)



b)

Figure 9 : Images par microscopie électronique à balayage de la surface de silicium macroporeux réalisées: a) sur un substrat de type n orienté (100) ; b) sur un substrat n orienté (111). Les conditions d'anodisation sont équivalentes pour les deux échantillons<sup>17</sup>.

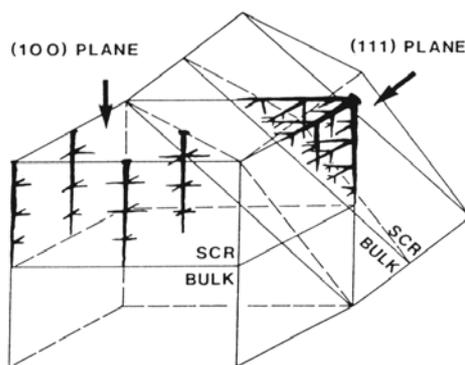


Figure 10 : Le schéma montre que l'électrodissolution du silicium se produit préférentiellement le long des directions [100], [010] et [001]. Pour les substrats orientés (100) et (111), on s'attend respectivement à des pores de forme carrée et triangulaire<sup>19</sup>.

Normalement, la dimension et la distribution des pores sur la surface du substrat sont aléatoires, comme le montre la Figure 9a. Lehmann<sup>20</sup> a démontré qu'il était possible de contrôler la taille et l'épaisseur des pores en tenant compte des paramètres électrochimiques, comme la résistivité (Figure 11a) et qu'il est aussi possible de faire croître les macropores, à partir d'amorces fabriquées par une technique lithographique, de

telle sorte qu'on puisse réaliser un réseau bidimensionnel comme celui montré à la Figure 11.

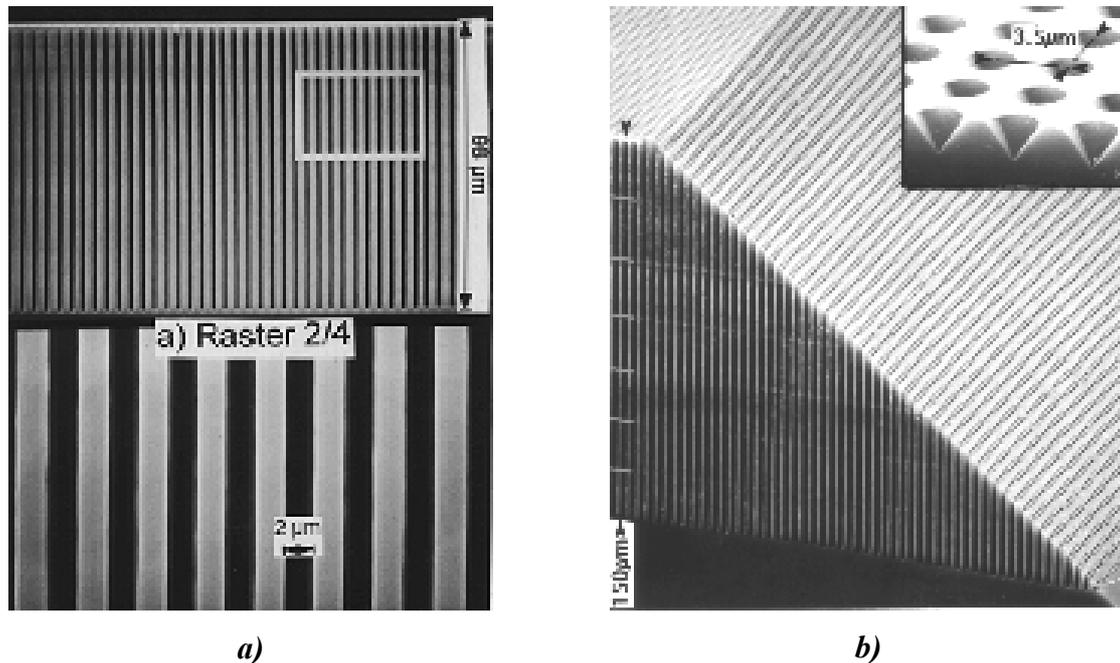


Figure 11 : Vue par microscopie électronique à balayage d'un réseau de macropores de taille contrôlée (a et b). Dans l'encart de la figure b) on distingue les macropores réalisés en lithographie avant le processus d'attaque électrochimique <sup>21</sup>.

### 3.5 La distribution de la taille des pores

Il y a principalement deux techniques qui permettent d'accéder à la fois à la taille moyenne des cristallites (colonnes nanométriques de silicium) et à la taille des pores: la diffusion inélastique de la lumière (spectroscopie Raman) et l'étude des isothermes d'adsorption des gaz à basse température (BET). Dans les deux cas, les valeurs de distribution de taille (Raman) <sup>22</sup> et des pores (BET) <sup>23</sup> sont obtenues grâce à la simulation des spectres expérimentaux. La Figure 12a montre l'intensité Raman en fonction de la taille des particules pour différents niveaux de dopage de substrats de type  $p$ . Pour la simulation des spectres, un modèle de cristallite sphérique a été utilisé.

Dans chaque structure on retrouve des cristallites de dimensions comprises entre 12,5 et 30 Å. Pour le silicium poreux réalisé à partir de substrat de type  $p^+$ , la distribution de taille correspond à des cristallites de 60 Å de diamètre. Ces valeurs correspondent à celles obtenues à partir des observations faites au microscope électronique à balayage. Sur la Figure 12b, on montre la distribution de la taille de pores pour deux échantillons de

silicium poreux réalisés sur des substrats de type  $p$ , l'un faiblement dopé ( $1 \Omega\text{-cm}$ ), noté B dans la figure, et l'autre fortement dopé ( $0.01 \Omega\text{-cm}$ ), noté A. On peut constater qu'à porosité égale, la taille des pores est plus élevée dans le cas du silicium poreux de type  $p^+$ .

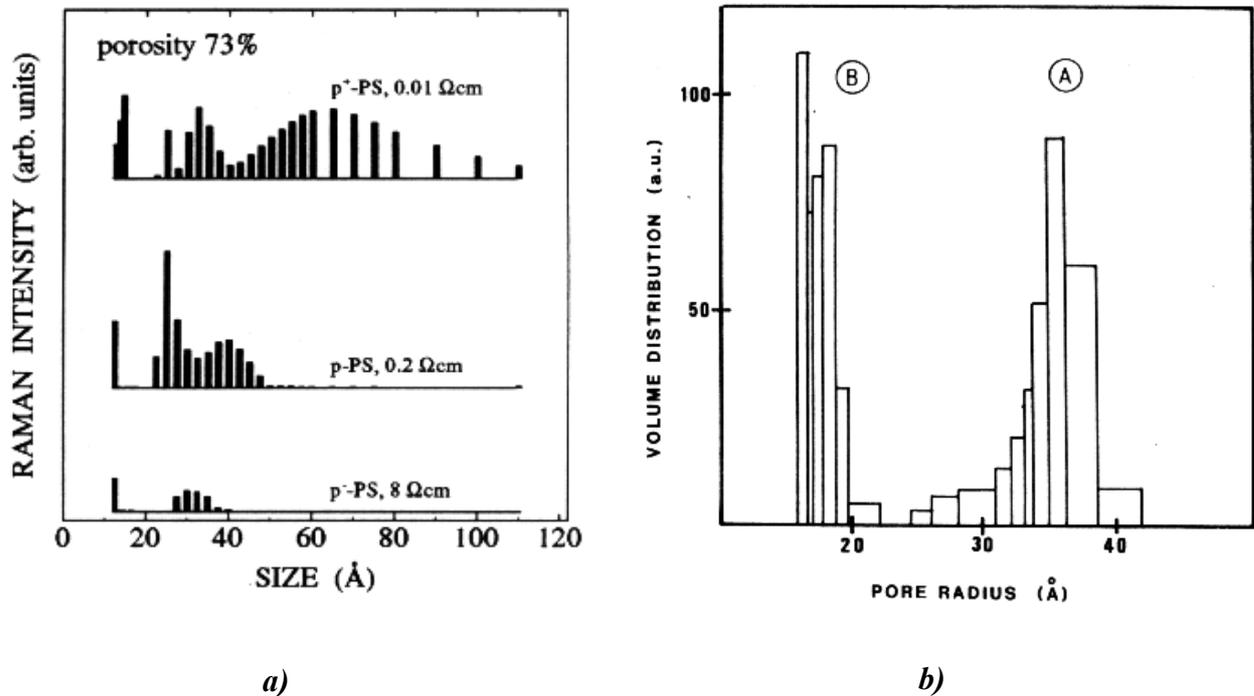


Figure 12 : a) Spectres Raman d'échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de résistivités différentes et de même porosité <sup>22</sup>. b) Spectres BET d'échantillons formés sur substrats  $p$  faiblement (B) et fortement (A) dopés <sup>23</sup>.

## 4. Les propriétés optiques

### 4.1 La photoluminescence

Le silicium cristallin est un semi-conducteur à gap indirect ; à température ambiante il a une faible efficacité optique (0.001%) par rapport à des semi-conducteurs à gap direct comme le GaAs (efficacité 1-10%). On comprend donc l'intérêt qu'a suscité la découverte par Canham <sup>24</sup> en 1990 de la forte luminescence (efficacité 1-5%) du silicium poreux à température ambiante.

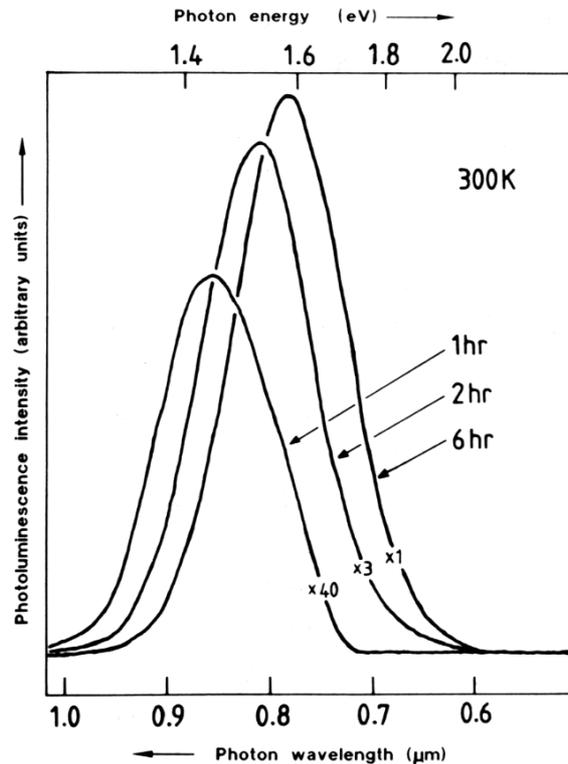


Figure 13 : Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type p ( $10-15 \Omega \cdot \text{cm}$ ) de porosité initiale de 70%, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures <sup>24</sup>.

La Figure 13 montre les spectres de photoluminescence obtenus avec un échantillon de silicium poreux réalisé sur un substrat de type *p* et pour lequel la porosité a été changée en laissant la couche dans une solution d'acide pendant 1, 2 ou 6 heures. Le spectre de luminescence se situe dans le visible avec une largeur de bande de 200 nm à mi-hauteur; sa position spectrale dépend de sa porosité : elle montre un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de la porosité. Canham explique l'émission du silicium poreux par un phénomène de confinement des porteurs dans les cristallites qui constituent la structure poreuse. La variation de la dimension des cristallites, en jouant sur les conditions de formation des couches de silicium poreux, permet d'expliquer le fait que l'énergie d'émission puisse varier du proche infrarouge au vert-bleu du spectre visible. Le confinement quantique dans les cristallites explique l'augmentation de l'énergie de la bande interdite du silicium poreux par rapport au silicium cristallin. Selon ce modèle, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont confinés à cause de la barrière de potentiel, due à la présence de la surface d'un nanocristal.

Dans l'approximation de masse effective et d'un puits de potentiel infini, la largeur de la bande interdite confinée du silicium poreux est donnée en fonction de celle du silicium cristallin par la relation suivante :

$$E_{gap-poreux} = E_{gap-Si} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left[ \frac{1}{w_x^2} + \frac{1}{w_y^2} + \frac{1}{w_z^2} \right] \cdot \left[ \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right] \text{Equation 3}$$

où  $m_c^*$  et  $m_v^*$  sont respectivement les masses effectives des bandes de conduction et de valence, et  $w_x$ ,  $w_y$  et  $w_z$  les dimensions de la région confinée, supposée être une boîte. Cette largeur de la bande d'énergie interdite confinée augmente avec la diminution des dimensions caractéristiques des cristallites. Ce modèle de confinement tridimensionnel permet donc de rendre compte de la position spectrale de la bande de luminescence du silicium poreux, mais ne peut pas expliquer la largeur de la bande comme provenant de cristallites ayant une forme et une taille bien définies. Fishman et ses collaborateurs<sup>25</sup> proposent d'utiliser, toujours avec un modèle de masse effective, une distribution gaussienne de la taille des cristallites centrée autour de 28 Å avec une largeur à mi-hauteur de 5 Å, ce qui peut rendre compte des formes de raies observées expérimentalement et correspond aux valeurs déterminées avec des techniques d'observation directe<sup>26</sup>.

De nombreux articles ont montré l'existence de pics de luminescence à des longueurs d'onde variables qui vont de l'infrarouge à l'ultraviolet<sup>27, 28, 29, 30</sup>. L'émission provient de plusieurs bandes distinctes dont les origines sont différentes. Nous pouvons les classer en trois groupes principaux : la luminescence bleue, rouge et infrarouge.

La luminescence bleue a été observée pour la première fois sur des échantillons âgés<sup>31,32</sup>. Sur ces échantillons, il est possible de remarquer, en plus de la bande de luminescence visible commune à tous les échantillons, deux bandes d'émission moins intenses centrées l'une vers 350 nm et l'autre vers 460 nm. Cette luminescence n'est observée que pour les couches gardées à l'air, ou après une oxydation thermique<sup>33</sup> ou rapide<sup>34</sup> ; elle disparaît après un bain dans l'acide fluorhydrique. L'explication de cette luminescence n'est pas certaine, mais tous les auteurs l'attribuent à la présence d'oxyde à la surface du silicium poreux, soit à ses propriétés, soit en tenant en compte des états d'interface de l'oxyde lui-même. En effet, étant donné qu'en augmentant la température d'oxydation, l'intensité de cette bande augmente au détriment de celle de la bande rouge,

l'explication est la suivante : lors de l'oxydation, le silicium cristallin est transformé en silice en gardant des « *clusters* » à l'intérieur de la matrice d'oxyde, et ce sont eux qui sont à l'origine de la luminescence bleue.

La luminescence infrarouge a été mesurée pour la première fois par Fauchet <sup>35</sup> en 1993. Elle est centrée autour de 700 nm et 1300 nm ; son intensité est faible après la formation de la couche poreuse et augmente après un traitement thermique à 500°C. A cette température, l'hydrogène qui se trouve à la surface des cristallites après l'élaboration et forme des liaisons Si-H<sub>x</sub> est désorbé. La surface des cristallites reste alors couverte de liaisons pendantes qui seraient responsables de la bande infrarouge.

#### 4.2 La transmission

L'effet de la taille des cristallites, supposée être à l'origine de la photoluminescence du silicium poreux, peut être mis en évidence sur les spectres de transmission optique de couches décollées du substrat de silicium. La Figure 14 illustre l'évolution des coefficients de transmission en fonction de l'énergie pour deux couches de 40 µm d'épaisseur et deux porosités (62% et 70%) réalisées sur du silicium de type *p* (1 Ω·cm). Le coefficient de transmission du silicium massif est indiqué à titre de comparaison. On peut voir que les spectres de transmission du silicium poreux sont déplacés vers les plus grandes énergies par rapport à celui du silicium cristallin. Le coefficient de transmission est donné par :

$$T = T_0 \exp(-\alpha d (1-p))$$

où  $T_0$  est la valeur du plateau dans la région des basses énergies,  $\alpha$  le coefficient d'absorption,  $d$  l'épaisseur de la couche poreuse et  $p$  la porosité de cette couche. Après avoir tenu compte de la quantité de matière dans les couches, proportionnelle à  $(1-p)$ , on constate que les spectres de transmission du silicium poreux restent déplacés vers les plus grandes énergies par rapport au spectre du silicium cristallin, et ce d'autant plus que la porosité est grande. L'effet de taille a été proposé comme une explication possible pour le déplacement de l'absorption <sup>36</sup>.

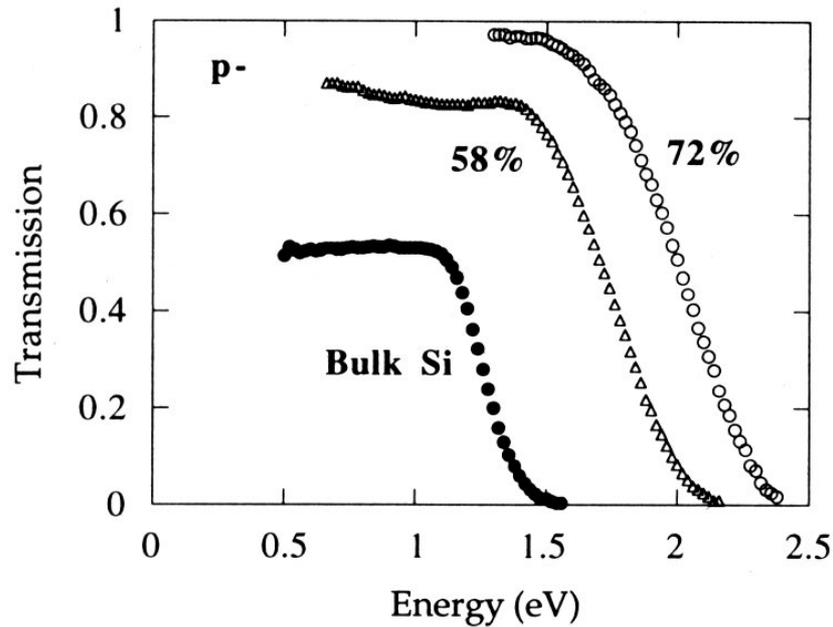


Figure 14 : Coefficient de transmission en fonction de l'énergie à température ambiante. Le spectre relatif au silicium massif est comparé à celui de deux échantillons de silicium poreux ayant deux porosités  $p$  différentes et  $40 \mu\text{m}$  d'épaisseur <sup>8</sup>.

Cette explication est confirmée en comparant les coefficients de transmission de deux couches de silicium poreux ayant la même épaisseur et la même porosité, mais qui ont été réalisées sur deux substrats différents de type  $p$  : l'un faiblement dopé et l'autre fortement dopé. La différence entre les deux couches, confirmée par microscopie, réside dans la dimension des cristallites de silicium qui constituent la couche de silicium poreux (taille moyenne des cristallites de  $10 \text{ nm}$  pour le  $p^+$  et de  $3 \text{ nm}$  environ pour le type  $p$ ). La Figure 15 montre que le coefficient de transmission de la couche de type  $p^-$  est déplacé vers les plus grands énergies en accord avec un modèle de confinement quantique. Le déplacement observé de l'absorption est quantitativement en accord avec l'effet de taille.

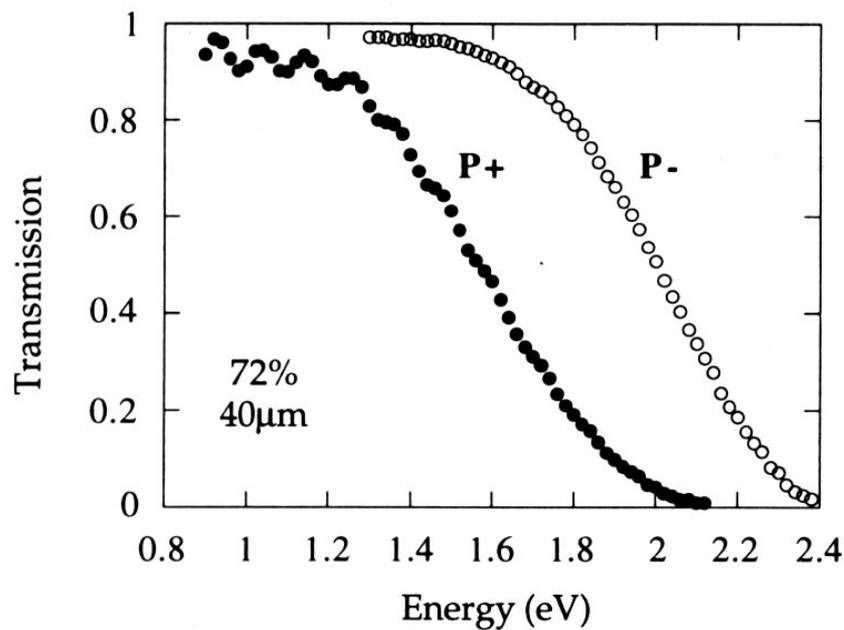


Figure 15 : Coefficient de transmission de deux échantillons de silicium poreux ayant tous deux 40 µm d'épaisseur et 72% de porosité, obtenus avec des substrats de type p<sup>-</sup> (1 Ω·cm) et p<sup>+</sup> <sup>8</sup>.

#### 4.3 L'électroluminescence

Le silicium poreux peut aussi émettre de la lumière sous excitation électrique. L'observation de l'électroluminescence en phase liquide a été faite pour la première fois lors d'une expérience d'oxydation anodique par Halimaoui <sup>37</sup> en 1991 après la découverte de la photoluminescence.

Les caractéristiques de l'électroluminescence sont proches de celles de la photoluminescence : elle est visible à l'œil nu et elle se trouve dans la même zone spectrale. En général, lors de l'électroluminescence en phase liquide, l'un des porteurs est fourni par le substrat et l'autre résulte d'une réaction électrochimique. Pour expliquer l'électroluminescence du silicium poreux, les mêmes arguments que pour la photoluminescence ont été utilisés: la recombinaison des porteurs générés par voie électrique ou grâce aux photons est faite à l'intérieur des cristallites de taille nanométrique <sup>38</sup>. L'oxydation est faite en régime galvanostatique en utilisant une solution aqueuse de KNO<sub>3</sub>. La charge échangée au cours d'un tel traitement caractérise le niveau d'oxydation.

La figure 16 montre l'évolution de l'intensité de l'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse formée sur un substrat faiblement dopé  $p$ <sup>39</sup>. Au fur et à mesure que l'oxydation de la couche poreuse avance, le potentiel augmente ; il y a injection dans la structure des trous que oxydant la surface, occasionnent l'injection d'électrons qui se recombinent radiativement avec les trous injectés en donnant lieu à l'électroluminescence. Plus le potentiel est important et plus le nombre de cristallites excitées est grand, et par conséquent l'électroluminescence comme le montre la Figure 16. Quand le potentiel atteint une valeur critique, signe que la couche est complètement oxydée, on a une rupture du contact électrique qui se traduit par l'extinction de l'électroluminescence.

Ce procédé présente l'inconvénient d'être irréversible, puisque la couche est oxydée de façon permanente, et il est limité dans le temps à cause de la rupture du contact électrique. L'électroluminescence en polarisation cathodique en présence d'un injecteur de trous<sup>40</sup> peut remédier à cet inconvénient ; elle est réversible et non destructive. Dans ce cas, on remarque une forte sélectivité de l'émission en fonction du potentiel appliqué entre le silicium et l'électrolyte (Figure 17). Dans le cas d'une couche poreuse de type  $n$ , la diminution de la tension employée se traduit par un déplacement spectral de l'électroluminescence vers les plus petites longueur d'ondes<sup>41,42</sup>.

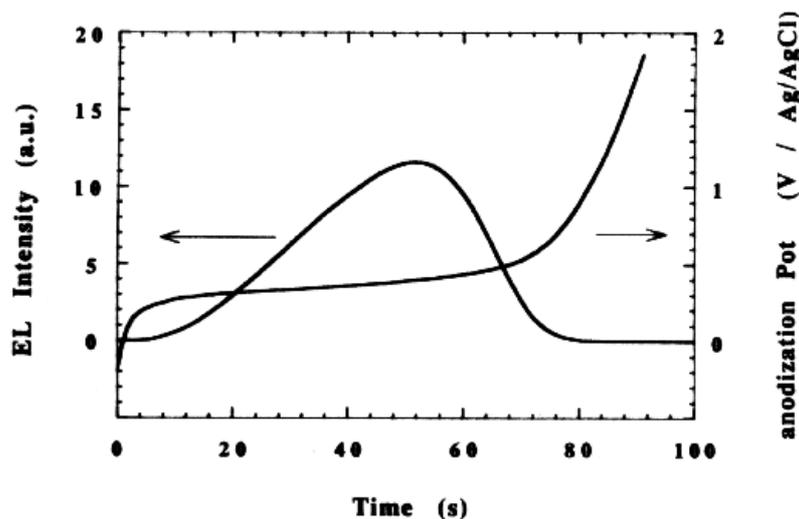


Figure 16 : Evolution du potentiel d'anodisation et de l'intensité d'électroluminescence en fonction du temps d'oxydation pour une couche poreuse de type  $p$ , de porosité 65 %, d'épaisseur  $5 \mu\text{m}$  et oxydée avec une densité de courant de  $10 \text{ mA/cm}^2$ <sup>37</sup>.

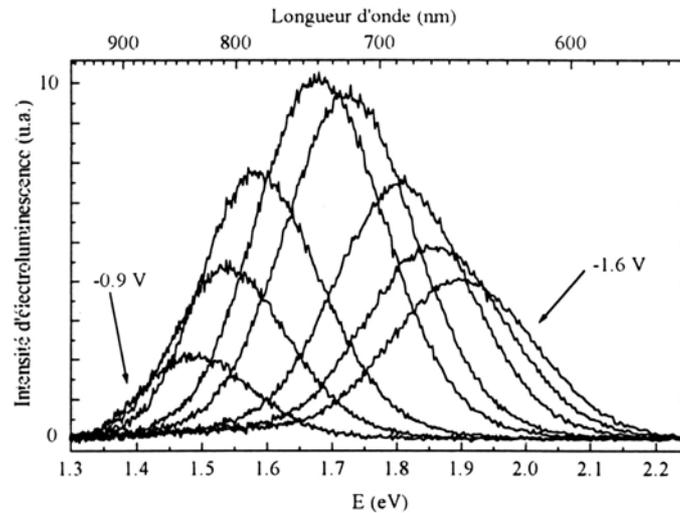


Figure 17 : Spectres d'électroluminescence d'une couche poreuse de type n de  $0.1 \mu\text{m}$  d'épaisseur, obtenus pour différentes tensions appliquées de  $-0.9\text{V/ECS}$  à  $-1.6 \text{V/ECS}$ . Le spectre d'électroluminescence se déplace vers les hautes énergies lorsque la tension augmente <sup>42</sup>.

Dans un dispositif, l'électroluminescence ne peut être utilisée que si les contacts sont solides. Des expériences ont été tentées en utilisant un contact solide. Lors des premières expériences le contact était constitué d'une fine couche conductrice semi-transparente déposée à la surface du silicium poreux <sup>43,44</sup>. Depuis, d'autres exemples de contacts (polymères <sup>45</sup>, matériaux semi-conducteurs <sup>46,47</sup>, jonctions  $pn$  <sup>48</sup>) ont été réalisés, mais la faible efficacité quantique reste le facteur limitant pour son utilisation pour la réalisation de composants électroniques.

## CHAPITRE 2

### METHODES EXPERIMENTALES

#### **1. Formation du silicium poreux**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans le noir, en mettant en contact un substrat de silicium cristallin avec un électrolyte composé d'un mélange d'acide fluorhydrique (HF), d'eau désionisée et d'éthanol. Dans certains cas, comme on le verra dans le chapitre suivant, une partie de l'éthanol a été remplacée par du glycérol 98% pour rendre la solution électrolytique plus visqueuse. La cellule de formation du silicium poreux est présentée à la Figure 18. Elle consiste en une cuve de PVC qui résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique concentré ; elle est conçue pour pouvoir contenir un substrat de silicium cristallin en position horizontale. L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint en viton qui délimite une surface utile de  $0.9 \text{ cm}^2$ . Dans cette configuration, le substrat de silicium constitue l'anode et la cathode est une électrode en platine, inattaquable par l'HF.

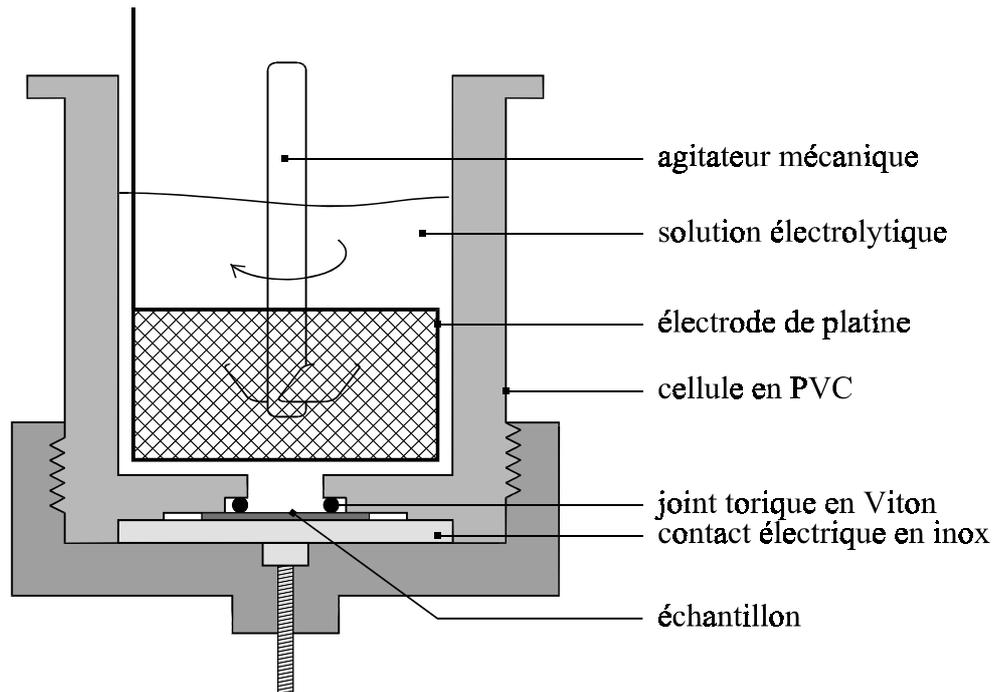


Figure 18 : Schéma de la cellule utilisée pour la formation du silicium poreux.

Les substrats utilisés au cours de cette thèse sont des substrats monocristallins, d'orientation  $\langle 100 \rangle$ , préalablement aluminisés en face arrière pour assurer un bon contact électrique avec l'électrode d'inox. Ils peuvent être, selon les nécessités de l'expérience, polis seulement sur une face ou sur les deux.

Nous avons utilisé trois types de substrats :

- 1) type  $p$  faiblement dopé (avec une résistivité à température ambiante comprise entre 4 et  $8 \Omega \cdot \text{cm}$ ),
- 2) type  $n^+$  fortement dopé négativement, (avec une résistivité de 3 à  $7 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ),
- 3) type  $n$  (avec une résistivité comprise entre 3 et  $8 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

Outre les caractéristiques des substrats et de la solution électrolytique, un autre paramètre extrêmement important pour la formation du silicium poreux est la température à laquelle l'anodisation est faite. Nous avons conduit une étude spécifique à ce problème ; elle sera décrite plus en détail dans le chapitre 4 où, grâce à l'utilisation d'une enceinte frigorifique thermostatée, nous avons pu étudier les caractéristiques de formation du silicium poreux entre  $26^\circ\text{C}$  et  $-35^\circ\text{C}$ .

## **2. Caractérisation des couches de silicium poreux**

### **2.1 Détermination de la porosité**

L'une des caractéristiques importantes du silicium poreux est le degré de porosité, c'est-à-dire le pourcentage de vide. Dans nos échantillons, la détermination de la porosité a été effectuée par méthode gravimétrique. Le substrat de silicium est pesé avant (masse  $m_1$ ) et après la formation de la couche poreuse (masse  $m_2$ ). Une fois le silicium poreux complètement dissous avec de la soude (1 mole/litre), on obtient la masse  $m_3$ . La porosité  $p$  de l'échantillon est alors donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

Il est clair, d'après la formule, que pour que la mesure par gravimétrie soit précise, il faut utiliser des échantillons les plus épais possible.

### **2.2 Détermination de l'épaisseur et de la rugosité d'interface silicium poreux/silicium cristallin**

La détermination mécanique de l'épaisseur d'un échantillon de silicium poreux est faite après avoir dissous la couche poreuse entièrement ou sur une moitié. La mesure d'épaisseur est donc faite par rapport au substrat de silicium ou par rapport à la partie de la couche poreuse qui n'a pas été dissoute. Nous avons utilisé pour nos mesures un profilomètre Tencor P-10 qui nous permet de sonder des variations d'épaisseur comprises entre 5Å et 300 µm. Le schéma de l'appareillage est montré à la Figure 19.

Le profilomètre nous permet aussi de déterminer la rugosité de l'interface entre le silicium poreux et le substrat de silicium cristallin après dissolution de la couche poreuse.

Pour effectuer les mesures, l'échantillon est placé sur un support horizontal mobile dans le plan (xy). Une pointe métallique permet de suivre le profil du substrat et la rugosité de l'interface est calculée à partir de la fonction  $z(x,y)$  de l'altitude  $z$  d'un point (x,y) du plan horizontal. La taille de la pointe, le poids qu'elle exerce sur l'échantillon, ainsi que la

vitesse de balayage, peuvent être optimisés pour effectuer des mesures soit sur le silicium cristallin soit sur le silicium poreux. Pour chaque échantillon étudié nous avons pris au moins six mesures de rugosité en différents points de l'échantillon. La valeur de la rugosité qu'on utilisera par la suite correspondra à la valeur moyenne de ces mesures. La valeur de l'amplitude  $R_{rms}$  est donnée par la relation suivante :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \langle z \rangle)^2}{N}} \quad \text{Equation 4}$$

où  $N$  est le nombre de valeurs discrètes de  $z_i$  et  $\langle z \rangle$  la valeur moyenne de  $z$  égale à  $\frac{\sum z_i}{N}$

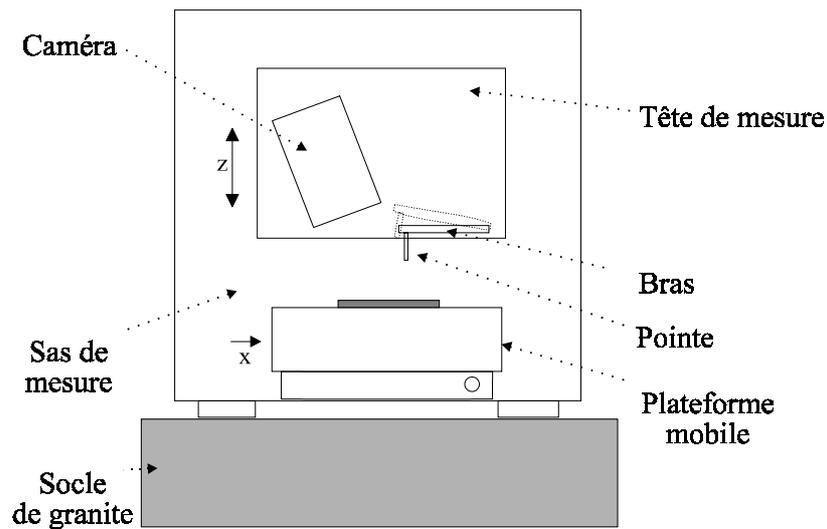


Figure 19 : Schéma du profilomètre utilisé pour la détermination de la rugosité et de l'épaisseur des échantillons.

### 2.3 Mesures par AFM

Les mesures de rugosité d'interface et les mesures de profil des réseaux latéraux ont été faites avec un Microscope à Force Atomique (AFM).

Un microscope à force atomique est constitué d'une pointe sonde, de cristaux piézo-électriques en céramique pour le positionnement XYZ de la pointe, d'une unité électronique de contrôle et d'un ordinateur qui permet de contrôler les paramètres de balayage et l'acquisition de l'image. Un AFM peut travailler principalement en deux modes de balayage, en ayant ou non la pointe en contact physique avec la surface de l'échantillon. Nous avons choisi la première méthode. Dans ce cas, la pointe montée à l'extrémité d'un bras, balaye la surface à examiner, entrant en contact direct avec l'échantillon. La position de la pointe, selon l'axe z, varie suivant la topographie de l'échantillon, en causant ainsi une déflexion du bras sur lequel elle se trouve. Un faisceau laser est envoyé sur le bras et sa réflexion est captée par un photodétecteur à quatre quadrants. La déflexion du bras peut alors être déterminée à partir de la différence d'intensité de lumière sur les quadrants. Avec cette technique, il est possible de détecter une variation de hauteur de la pointe plus petite que l'angström.

### **3. Mesure des propriétés optiques**

#### **3.1 La Photoluminescence**

Le montage utilisé pour l'acquisition des spectres de luminescence est présenté à la Figure 20. La source d'excitation est généralement la raie 515 nm d'un laser argon Coherent. Bien que la luminescence soit plus importante quand l'excitation est dans le bleu ou l'ultraviolet, le choix de la raie verte est nécessaire à cause de l'épaisseur des échantillons de type microcavités, où une lumière ultraviolette serait complètement absorbée avant d'avoir pu traverser toute la structure. Le faisceau laser est injecté à l'intérieur d'une fibre optique. Le porte échantillon est solidaire d'un goniomètre, ce qui nous permet de réaliser des mesures de luminescence en fonction de l'angle de détection  $\theta$ . L'émission est collectée à l'aide d'un miroir qui la focalise sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Le signal est envoyé à un analyseur multicanal optique composé d'une matrice CCD refroidie par effet Peltier, qui travaille dans la gamme spectrale 0.4-1.1  $\mu\text{m}$ . Un polariseur est placé à l'entrée du monochromateur. Un ordinateur permet de choisir les paramètres de mesure (temps d'acquisition, ouverture des fentes) et d'acquérir le signal.

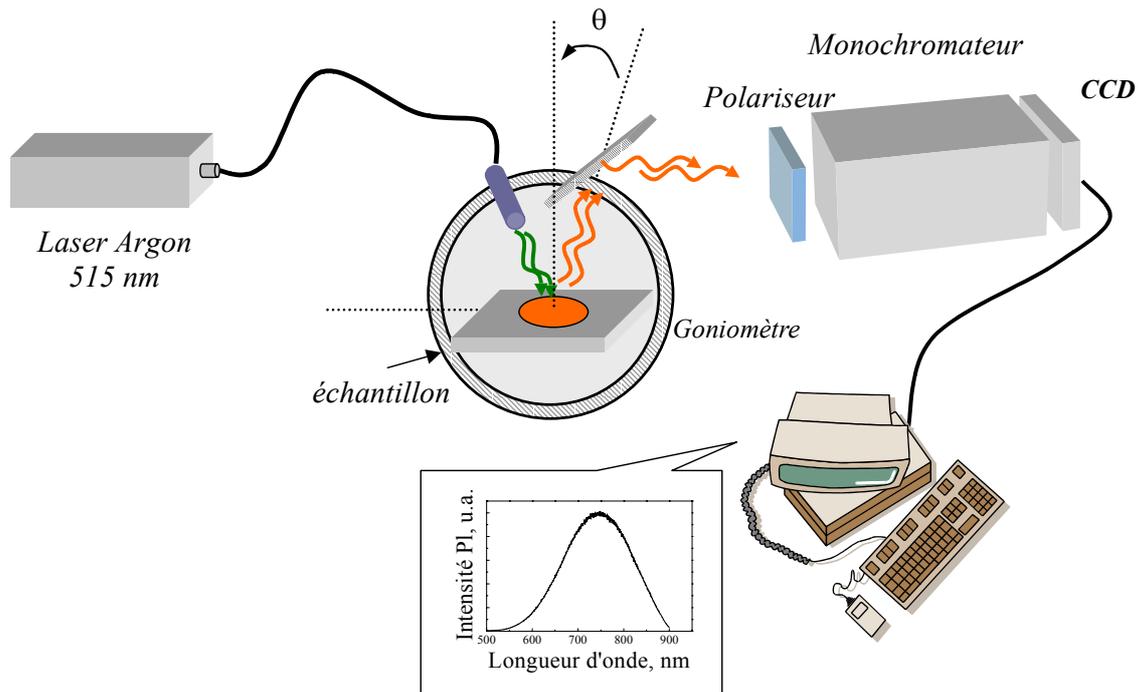


Figure 20 : Schéma du système de mesure de la photoluminescence.

### 3.2 Les spectres de réflectivité

Les spectres de réflectivité des échantillons en silicium poreux ont été réalisés avec un spectromètre Lambda 9 Perkin-Elmer. C'est un spectromètre à double faisceau équipé d'un monochromateur piloté par ordinateur. L'appareil couvre une zone spectrale qui va de 185 à 3200 nm. La gamme de longueur d'onde de travail du spectromètre est couverte grâce à l'utilisation de deux sources de radiation : une lampe à deutérium pour l'ultraviolet et une lampe à halogène pour le visible et le proche infrarouge. La détection est faite pour la lumière visible/uv par un photomultiplicateur et pour l'infrarouge par une cellule PbS. Le changement de détecteur se fait à 860,8 nm. Malheureusement, ce changement n'est pas sans problème, car à cette longueur d'onde, nous remarquons une discontinuité dans les mesures qui fausse les spectres de réflectivité et qui est due au mauvais positionnement du miroir qui permet de permuter les deux détecteurs.

Pour réaliser des mesures de réflectivité avec le spectromètre Lambda 9, il faut utiliser un module connu sous le nom de module V-W qui permet de réaliser des mesures de réflectivité absolue sur des échantillons plats. La configuration optique du module est

présentée schématiquement à la Figure 21. Le module est conçu de telle sorte que le faisceau sonde et celui de référence aient des parcours optiques identiques. Un premier passage dans le module (en pointillé) permet d'égaliser le faisceau sonde et le faisceau référence pour s'affranchir de la réponse des miroirs  $m_1$ ,  $m'_2$  et  $m_3$  et, puisque les miroirs  $m'_2$  et  $m_2$  sont identiques, du miroir  $m_2$  également. On place alors l'échantillon à examiner dans la position 1 et un miroir de référence dans la position 2, puis on effectue la deuxième acquisition qui nous donne le rapport entre la réflectivité  $R_{\text{éch}}$  de l'échantillon et celle du miroir de référence  $R_{\text{réf}}$ . Pour s'affranchir de la réponse du miroir de référence, on remplace l'échantillon par un miroir identique à celui de référence et on fait un troisième passage. On obtient ainsi un deuxième spectre qui correspond à  $R_{\text{réf}}^2$ . La réponse de l'échantillon à examiner est donnée par le rapport entre l'intensité du premier spectre et la racine carrée de celle du deuxième.

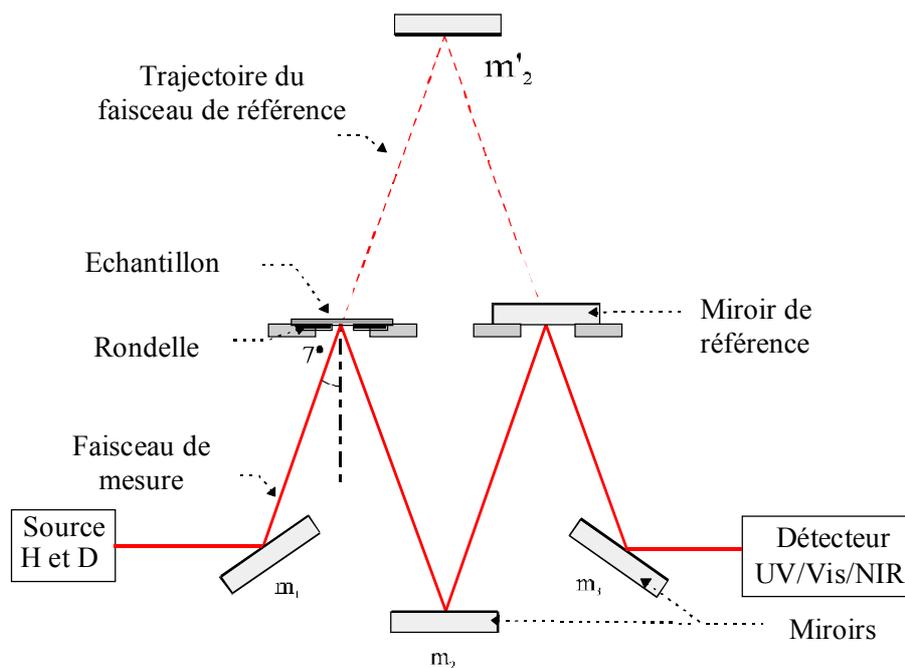


Figure 21 : Schéma du système de mesure des spectres de réflectivité.



## **CHAPITRE 3 :**

# **REALISATION DES STRUCTURES VERTICALES EN SILICIUM POREUX**

### **1. Introduction**

La propagation des ondes dans un milieu homogène, quel que soit le type, se traduit toujours par un étalement du paquet d'ondes et ainsi par une dispersion de l'énergie. Il est donc important de pouvoir canaliser le faisceau lumineux. Un exemple de structure qui permet de créer un confinement des photons est donné par un empilement périodique de couches diélectriques d'épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière. De telles structures présentent des propriétés optiques remarquables : forte sélectivité en longueur d'onde et un pouvoir réflecteur quasiment de 100% sur une large plage spectrale.

Le concept de cristal photonique est apparu récemment<sup>49, 50</sup>. Il s'agit ici d'obtenir une bande interdite photonique quelle que soit la direction de propagation de la lumière. L'absence totale de mode optique dans la structure peut conduire théoriquement dans le cas d'un matériau émetteur à une disparition pour certaines énergies de l'émission spontanée.

Malheureusement, de telles structures ne sont pas présentes dans la nature ; il faut donc les réaliser artificiellement.

La technologie des semi-conducteurs a permis d'obtenir, à partir des matériaux III-V et II-VI, des réflecteurs de Bragg de très haute qualité. La modulation d'indice est dans ce cas obtenue en modifiant les concentrations des matériaux utilisés. La technologie de croissance des couches minces par épitaxie par jets moléculaire (MBE) permet une grande maîtrise des épaisseurs des couches et de leur indice de réfraction. On a obtenu aujourd'hui des finesse de mode Fabry-Perot supérieures à 3000<sup>51</sup>.

Les microcavités à base de semi-conducteurs présentent deux intérêts principaux. Sur le plan fondamental, elles permettent une étude de l'interaction matière-rayonnement, comme par exemple le couplage exciton-photon obtenu en plaçant au centre de la microcavité un puits quantique. Sur le plan des applications, elles sont très prometteuses pour la réalisation de structures émettrices à faible seuil d'émission stimulée.

Nous allons voir qu'il est possible de réaliser des modulations verticales de l'indice optique dans le silicium poreux.

Les propriétés optiques du silicium poreux ont été étudiées depuis 1984 suite aux travaux de Pickering<sup>52</sup>. Il a montré que le silicium poreux rendait possible la réalisation des couches diélectriques planes et de bonne qualité. Mais c'est seulement en 1994 que Vincent<sup>53</sup> proposa l'utilisation d'une modulation périodique du courant de formation comme moyen simple pour créer une modulation en profondeur de l'indice optique du matériau, pour réaliser des miroirs de Bragg. Les échantillons ainsi réalisés pouvaient avoir de grands coefficients de réflectivité et ils pouvaient être facilement centrés pour l'infrarouge ou le visible. Depuis 1995, on a vu apparaître des microcavités entièrement en silicium poreux<sup>54,55</sup>, ou hybrides, avec le miroir superficiel constitué d'une fine couche d'argent<sup>56</sup> ainsi que des guides d'ondes planaires<sup>57</sup>.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les caractéristiques principales des miroirs de Bragg et des microcavités. Ensuite, après avoir décrit la technique de réalisation des structures en silicium poreux et justifié le choix des paramètres de formation (substrat de silicium et concentration d'acide), nous allons détailler le travail réalisé au sein de notre équipe.

## 2. Multicouches diélectriques

Le principe de fonctionnement des multicouches diélectriques est basé sur les interférences multiples qu'une onde subit quand elle est réfléchi par différentes interfaces. La Figure 22 permet de comparer le comportement d'une couche simple et celui d'une multicouche. Le faisceau incident est réfléchi à chaque interface entre deux matériaux d'indices optiques différents. Pour une couche simple qui se trouve entre deux milieux différents (l'air d'un côté et un substrat de l'autre) la lumière réfléchi est la résultante de l'interférence entre les deux faisceaux réfléchis à l'interface air - couche et couche - substrat. Dans le cas d'une structure, la lumière réfléchi est le résultat de l'interférence entre toutes les ondes réfléchis à chaque interface de la structure. Si les épaisseurs et les indices optiques des différentes couches qui constituent la structure sont choisis de manière appropriée, il est possible de modifier les spectres de réflectivité selon ses besoins, et de réaliser des interférences constructives ou destructives pour des longueurs d'ondes données.

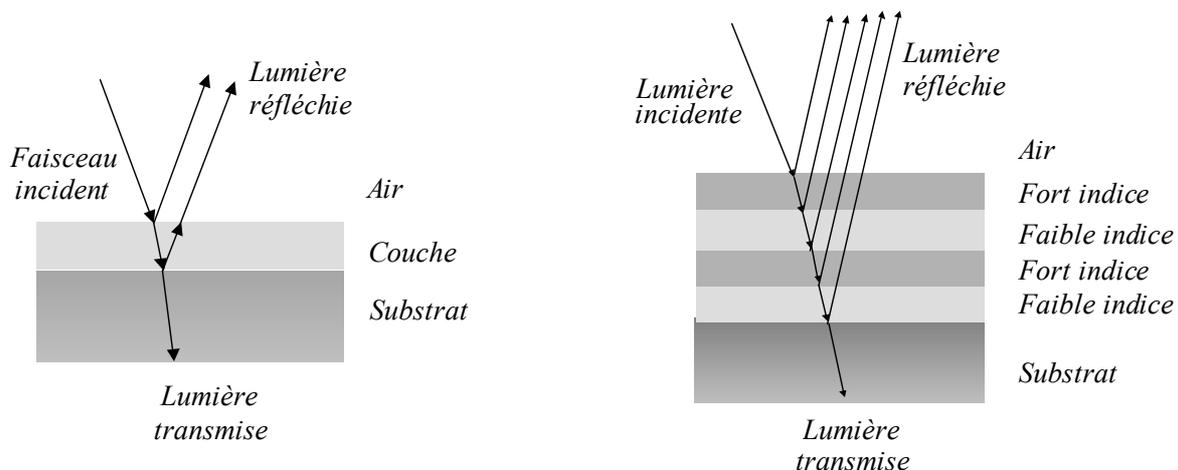


Figure 22 : Schéma de réflexion dans le cas d'une couche simple (à gauche) et d'une multicouche (à droite).

L'analogie avec un cristal permet de voir d'une autre manière le comportement d'une structure à modulation périodique d'indice optique (Figure 23). Un cristal est un arrangement périodique (réseau) d'atomes ou de molécules dans l'espace. La disposition géométrique de ces atomes détermine le potentiel périodique présent à l'intérieur du cristal où se propagent les électrons, ce qui détermine les propriétés de conduction. La présence d'une périodicité introduit une bande d'énergie interdite (gap) à l'intérieur de la structure d'énergie du cristal, de

telle sorte que les électrons ayant une énergie correspondante aux énergies de la bande interdite ne peuvent pas se propager dans certaines directions. Dans le cas où toutes les directions sont interdites pour certaines énergies, on parle de bande d'énergie interdite complète.

L'analogie avec le cristal est obtenue, dans le cas de la lumière, avec une succession périodique de couches ayant des constantes diélectriques différentes. Dans ce cas, la périodicité va induire un gap (une bande de réflectivité) pour la lumière transmise, en analogie parfaite avec le cas des électrons, à cause des interférences constructives ou destructives des réflexions aux interfaces pour les différentes longueurs d'ondes (analogues aux énergies des électrons). Un cristal photonique est alors un moyen de contrôler et de manipuler de la lumière<sup>58</sup>.

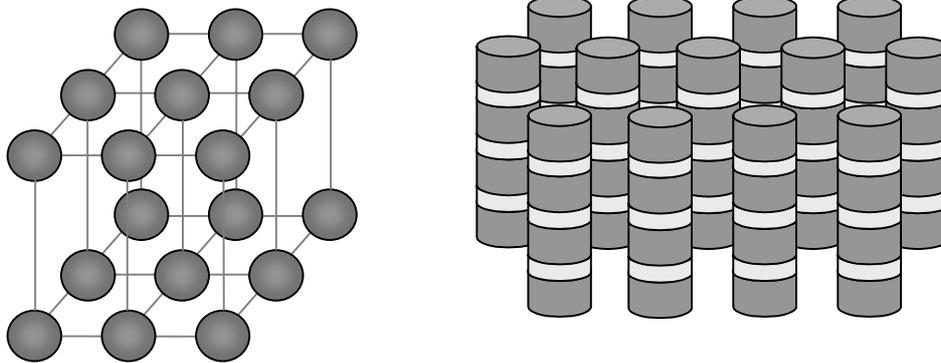


Figure 23 : Analogie de comportement des électrons dans un cristal d'atomes (à gauche) et des photons dans une structure diélectrique périodique de dimension macroscopique (à droite).

Les réflecteurs de Bragg sont des exemples de matériau à gap photonique unidimensionnel. Nous allons maintenant rappeler les différentes propriétés de ces structures.

### **2.1 Réflecteur de Bragg**

Un réflecteur de Bragg est un empilement périodique de couches d'indices optiques ( $n_1$  et  $n_2$ ) et d'épaisseurs ( $d_1$  et  $d_2$ ) différentes (voir Figure 24a) et c'est le gap photonique unidimensionnel le plus simple. Si la somme des épaisseurs optiques ( $n \cdot d$ ) des couches qui constituent une période est égale à la moitié d'une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , la structure

empêchera les ondes électromagnétiques de longueur d'onde  $\lambda$  de se propager à l'intérieur du milieu.

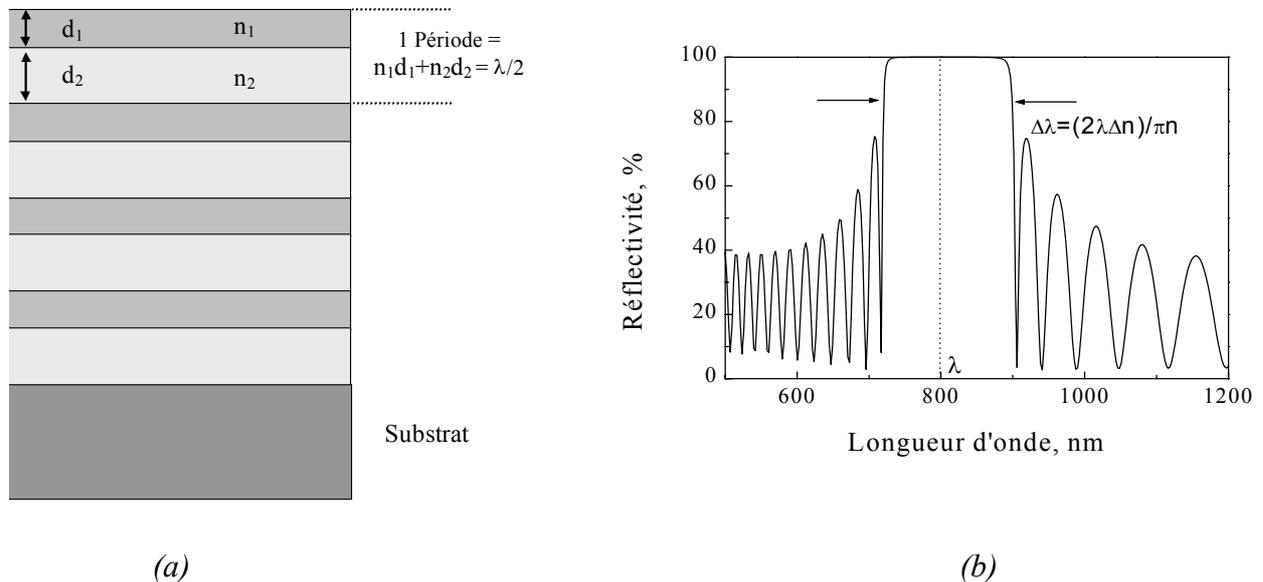


Figure 24 : (a) Schéma d'un réflecteur de Bragg; (b) réponse optique typique obtenue pour une structure de 20 périodes et  $n_1 = 1.3$ ,  $n_2 = 1.8$ , centrée à  $\lambda = 800$  nm.

Si les ondes réfléchies sont en phase, elles interfèrent de manière constructive et se renforcent au cours de la propagation, donnant lieu à une réflexion totale de l'onde incidente pour la longueur d'onde  $\lambda_B$  qui vérifie la relation :

$$n_1 \cdot d_1 + n_2 \cdot d_2 = \frac{\lambda_B}{2} \quad \text{Equation 5}$$

Une simulation de la réponse optique d'un miroir de Bragg est montrée à la Figure 24b.

Si nous supposons que la structure est immergée dans un milieu infini d'indice optique égal à 1 (l'air) et que les pertes sont nulles, alors le maximum de réflectivité d'un miroir de Bragg est donné par la relation suivante :

$$R = \left[ \frac{\left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{2N} - 1}{\left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{2N} + 1} \right]^2$$

Equation 6

où  $n_1$  est plus grand que  $n_2$  et  $N$  est le nombre de répétitions de la période de base. Pour  $N$  grand, le coefficient de réflectivité du miroir tend vers 100%. A partir de l'équation 6 on peut remarquer que pour un rapport  $n_1/n_2$  fixé, le coefficient de réflectivité augmente avec  $N$  (voir Figure 25) et pour un nombre de périodes fixé, la réflectivité de la structure augmente en amplifiant l'écart entre les deux indices (voir Figure 26).

Une fois  $N$  et  $n_1/n_2$  fixés, ce sont les pertes optiques de la structure, telles que la rugosité des interfaces et l'absorption, qui sont les facteurs limitant la réflectivité et donc la qualité optique de la structure.

Dans l'approximation d'un grand nombre de périodes, la largeur de la bande de réflectivité  $\Delta\lambda$ , centrée sur la longueur d'onde  $\lambda_B$ , est donnée par la relation suivante<sup>59</sup>:

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_B \Delta n}{\pi n}$$

Equation 7

où  $n$  est l'indice moyen ( $n = (n_1+n_2)/2$ ) et  $\Delta n = n_1-n_2$ .

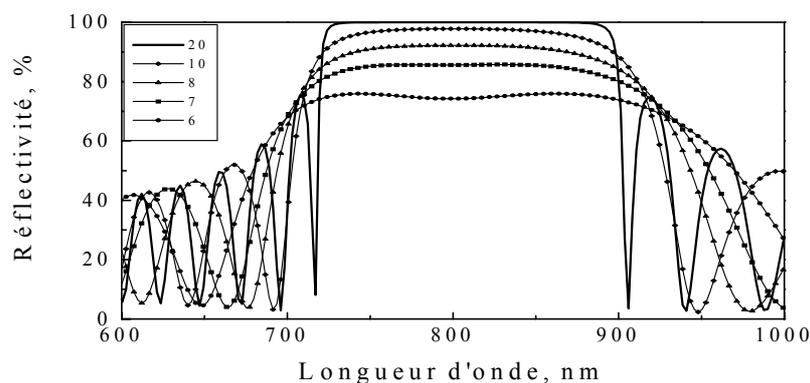


Figure 25 : Influence du nombre de périodes sur le spectre de réflectivité, calculé pour une structure:  $n_1 = 1.3$ ,  $n_2 = 1.8$  et centrée à  $\lambda = 800$  nm.

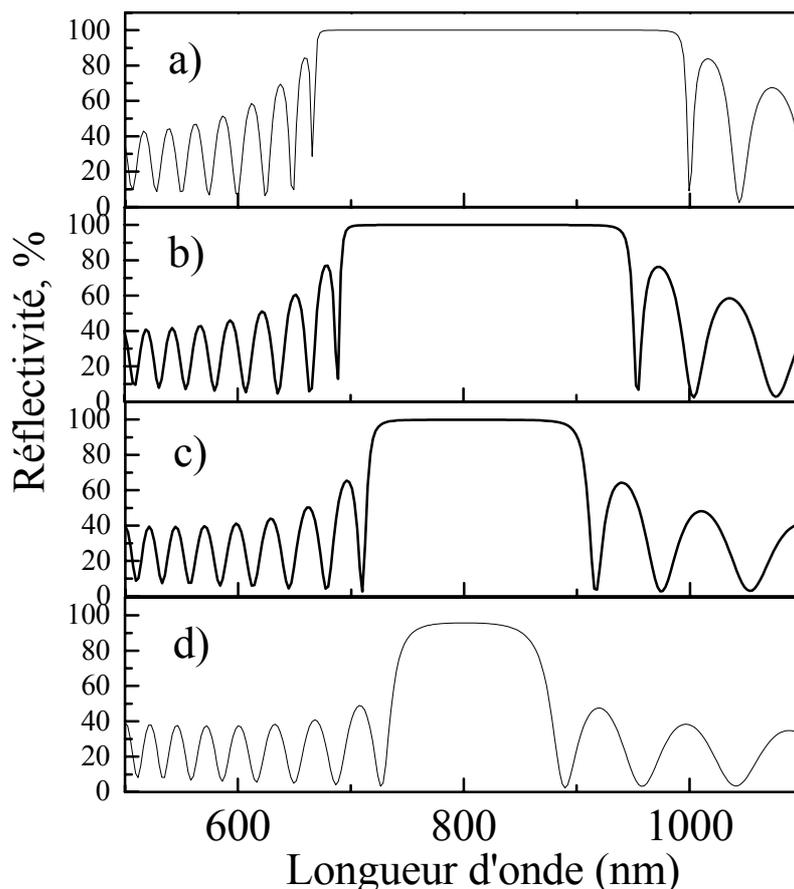


Figure 26 : Spectres de réflectivité simulés de 4 miroirs de Bragg ayant tous 15 périodes mais différents rapports entre les indices optiques : (a)  $n_1 = 1.1$ ,  $n_2 = 2$ ; (b)  $n_1 = 1.2$ ,  $n_2 = 1.9$ ; (c)  $n_1 = 1.3$ ,  $n_2 = 1.8$ ; (d)  $n_1 = 1.4$ ,  $n_2 = 1.7$  et avec des épaisseurs  $d_1$  et  $d_2$  égales à  $\lambda/4$  pour  $\lambda = 800\text{nm}$ .

## 2.2 Filtre Fabry-Pérot

Si on dispose deux miroirs de Bragg en vis à vis, séparés par une couche d'épaisseur  $d_c$  et d'indice  $n_c$ , on réalise un filtre interférentiel de Fabry-Pérot ou microcavité. On peut voir sur la Figure 27 le schéma d'un filtre de Fabry-Pérot (à gauche) et sa réponse optique (à droite).

Si nous continuons l'analogie entre la structure de bande d'un électron dans un semi-conducteur et celle d'un matériau à gap photonique que nous avons utilisé pour la description des miroirs de Bragg, on peut expliquer le comportement optique d'une structure microcavité. On sait que les impuretés ou les défauts dans une matrice cristalline introduisent des niveaux supplémentaires dans le gap du semi-conducteur. De la même manière, une couche

diélectrique ayant un indice et/ou une épaisseur différente de celles des couches qui constituent un miroir de Bragg, perturbe la périodicité. Cette couche introduit à l'intérieur du gap pour les photons un niveau d'énergie permis qui se traduit, dans ce cas, par une chute du coefficient de réflexion. Si l'épaisseur optique de la cavité est choisie correctement, ce niveau d'impureté peut être placé au milieu de la bande d'arrêt résultant de la structure périodique.

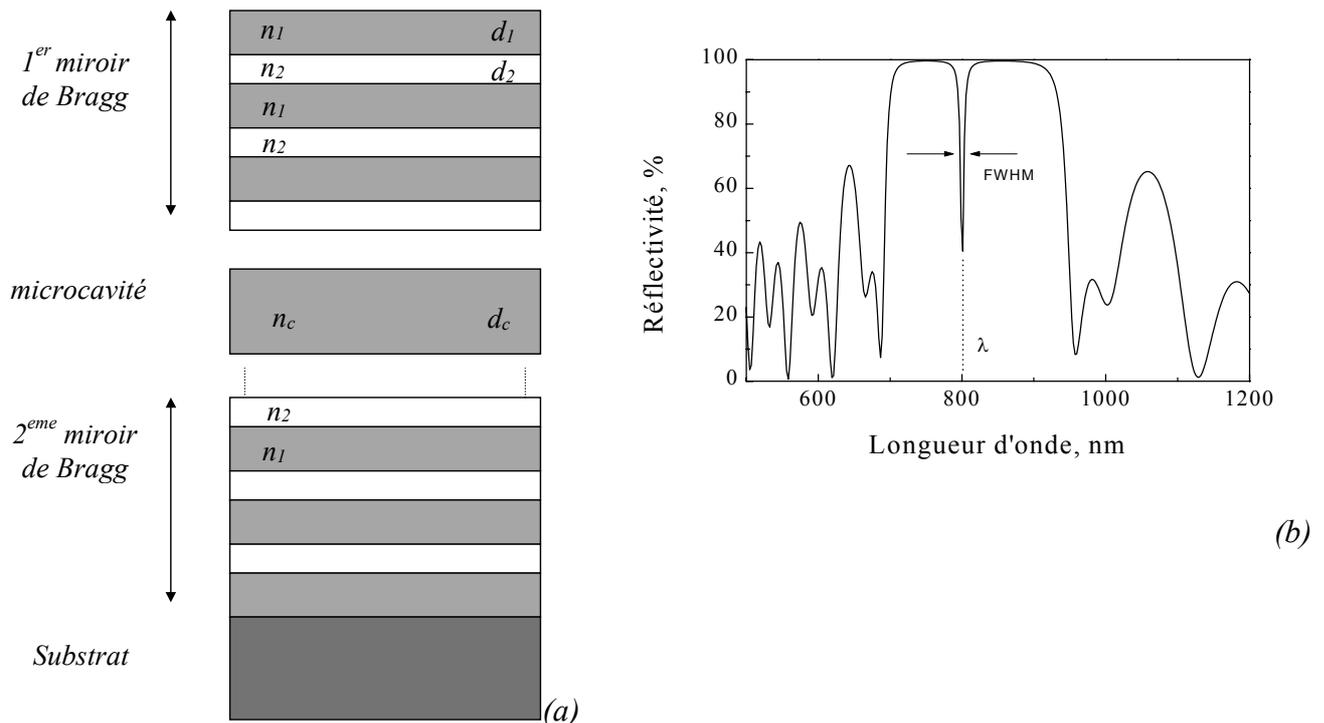


Figure 27 : Schéma d'une microcavité (à gauche) et simulation de la réflectivité d'une structure Fabry-Pérot (à droite). Les paramètres de la simulation sont :  $n_1 = 1.3$ ,  $d_1 = 154 \text{ nm}$ ,  $n_2 = 1.8$ ,  $d_2 = 111 \text{ nm}$ ,  $n_c = n_1$ ,  $d_c = 2 \cdot d_1$ ; le nombre de périodes des deux miroirs est égal à 6.

Qualitativement, une microcavité diélectrique peut être considérée comme une simple structure Fabry-Pérot avec des miroirs plans et elle peut être décrite avec les mêmes formules. Mais, il a été démontré <sup>60,61</sup> que l'épaisseur réelle de la couche microcavité  $d_c$  doit être remplacée par une longueur effective  $d_{eff}$  plus grande, à cause de la pénétration du champ électrique à l'intérieur des couches des miroirs de Bragg. Elle est donnée par la relation suivante :

$$d_{eff} = d_c + d_{miroir} \quad \text{Equation 8}$$

où  $d_{miroir}$  est la longueur de pénétration dans le miroir, donnée par la relation suivante <sup>60</sup> :

$$d_{miroir} = \frac{\lambda}{2n_c} \frac{n_1 n_2}{n_2 - n_1} \quad \text{Equation 9}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière utilisée,  $n_c$  l'indice optique de la couche microcavité et avec l'indice optique  $n_2$  plus grand que  $n_1$ .

Comme conséquence de la pénétration du champ électrique de la cavité dans les couches des miroirs de Bragg, la longueur d'onde  $\lambda_m$ , pour laquelle il y a une chute du coefficient de réflexion dans le spectre d'une microcavité, est donnée par la relation suivante <sup>62</sup> :

$$\lambda_m = \frac{d_{eff}}{\frac{d_c}{\lambda_c} + \frac{d_{miroir}}{\lambda_B}} \quad \text{Equation 10}$$

où  $\lambda_B$  est la longueur d'onde de résonance du miroir de Bragg définie par l'équation 5, et  $\lambda_c$  est la longueur d'onde (égale à  $2n_c d_c$ ) à laquelle il y aurait le mode de la microcavité s'il n'y avait pas de pénétration du champ électrique. Pour  $\lambda_c$  différente de  $\lambda_B$ , ce qui peut arriver si l'on maîtrise mal les indices et les épaisseurs des couches, la longueur d'onde du mode observé de la microcavité ne sera pas égal à  $\lambda_c$  et elle sera davantage sensible à  $\lambda_B$  qu'à  $\lambda_c$ , en raison du fait que  $d_{eff}$  est plus grand que  $d_c$ .

La paire de lobes de bord de bande du spectre est un indicateur très sensible de la qualité des miroirs. En effet, si ces derniers sont rigoureusement identiques, les lobes sont symétriques. Une dissymétrie, comme nous le verrons par la suite, nous renseigne sur la différence d'épaisseur optique des diverses couches qui composent les miroirs, par rapport à la valeur optimale calculée pour  $\lambda$ . Une différence d'épaisseur par rapport à une telle valeur pour une couche (ou deux) décale le centre de la bande d'arrêt, mais ne dégrade pas trop la réflectivité. Si l'épaisseur optique de la couche microcavité n'est pas égale à la moitié de la longueur d'onde de référence (le centre de la bande d'arrêt), le mode de la cavité ne sera pas au centre de la bande et il sera décalé d'une valeur qui dépendra aussi des épaisseurs optiques

des couches du miroir de Bragg (voir Figure 28). En effet, l'épaisseur optique de la période et non l'épaisseur individuelle des couches est le paramètre important pour que la bande soit centrée à la bonne longueur d'onde. La position spectrale du mode de la cavité ne dépend donc pas seulement de l'épaisseur optique de la couche qui sépare les deux miroirs, mais aussi des épaisseurs optiques de ces couches.

Pour mieux visualiser ce phénomène, nous avons réalisé deux simulations de deux structures qui ont les mêmes paramètres, sauf pour l'épaisseur optique de la cavité ; l'équation 10 montre que si la longueur d'onde  $\lambda_c$ , et donc le produit  $n_c d_c$  de la cavité, est égale à la longueur d'onde  $\lambda_B$  (800 nm dans ce cas), le mode de transmission de la cavité se trouve effectivement à la longueur d'onde  $\lambda_c$ . Mais si la longueur d'onde de résonance du mode ne coïncide pas avec celle des miroirs, le mode se trouvera à une longueur d'onde comprise entre  $\lambda_B$  et  $\lambda_c$ . La Figure 28 illustre ces deux cas. La structure pour laquelle le produit  $2*n_c d_c$  est égal à 800 nm présente un mode de résonance à 800 nm, tandis que celle pour laquelle l'épaisseur optique de la cavité est égale à 715 nm montre le mode à 775 nm.

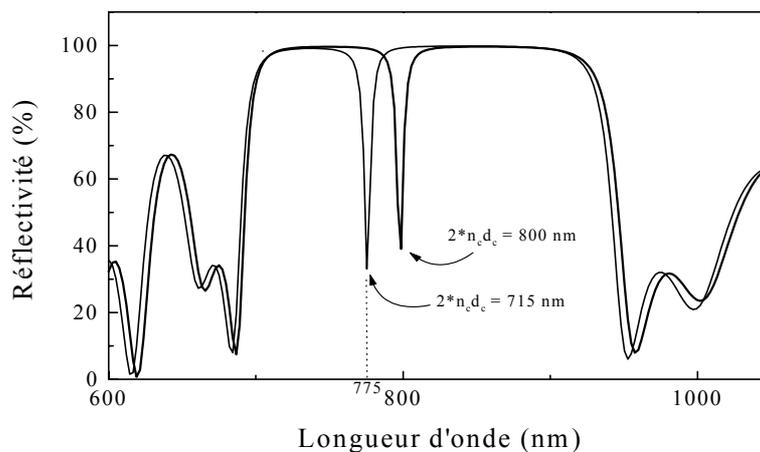


Figure 28 : Spectres de réflectivité de deux microcavités [ $2*(n_1 d_1 + n_2 d_2) = 800 \text{ nm}$ ] pour deux épaisseurs optiques de la couche microcavité. Nombre de période : 6

La largeur à mi-hauteur de la cavité  $\Delta\lambda$  et sa finesse  $F$  dépendent uniquement de la qualité optique des miroirs qui constituent la structure et donc de leur réflectivité  $R$ , selon la relation suivante, si  $R$  est proche de 1 :

$$F = \frac{c(1-R)}{n_c d_{eff}} \quad \text{Equation 11}$$

et la réflectivité  $R$  de la microcavité au niveau de la bande d'arrêt est donnée par la relation :

$$R = 1 - 4 \frac{n_{ext}}{n_c} \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{2N} \quad \text{Equation 12}$$

avec  $n_{ext}$ , l'indice optique du milieu dans lequel la microcavité se trouve. Pour obtenir une bonne finesse du mode de la cavité, il faut avoir des miroirs de Bragg avec de grands coefficients de réflectivité, donc un grand nombre de périodes ou un grand contraste d'indice optique, comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent.

La largeur de la bande d'arrêt dépend de l'épaisseur relative de chaque type de couche. Si le nombre de couches est important, la largeur de la bande d'arrêt dépend alors surtout du contraste d'indice (Figure 29 et Figure 30).

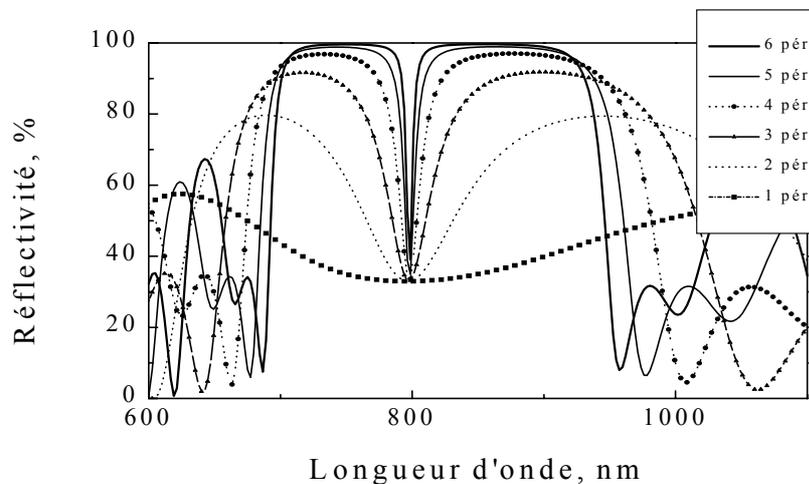
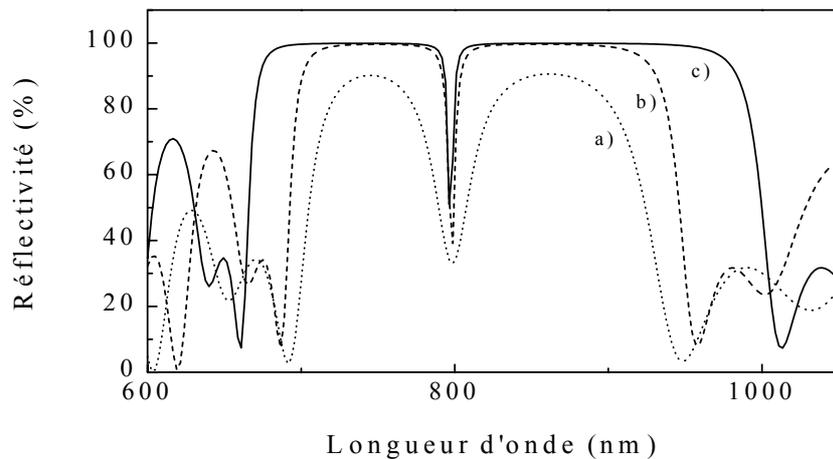


Figure 29 : Simulation du spectre de réflectivité de différents filtres Fabry-Pérot pour différentes nombre de périodes. Les autres paramètres de simulation sont les mêmes que ceux de la Figure 27.



**Figure 30** : Simulation de l'influence de l'écart d'indice des couches des deux réflecteurs sur les spectres de réflectivité d'une microcavité. Les paramètres utilisés sont les suivants : (a)  $n_1 = 1.4$ ,  $d_1 = 143$  nm,  $n_2 = 1.7$ ,  $d_2 = 117.6$  nm; (b)  $n_1 = 1.3$ ,  $d_1 = 154$  nm,  $n_2 = 1.8$ ,  $d_2 = 111$  nm; (c)  $n_1 = 1.2$ ,  $d_1 = 166.6$  nm,  $n_2 = 1.9$ ,  $d_2 = 105.2$  nm. Dans les trois cas,  $n_c = n_1$ ,  $d_c = 2*d_1$  et la périodicité de chaque miroir est 6.

### 3. Modification de l'émission spontanée par une structure périodique

Nous avons jusqu'à maintenant parlé des propriétés dites passives (réflectivité et transmission) des structures diélectriques. En 1946, E. M Purcell <sup>63</sup> indiquait que la dynamique de l'émission spontanée d'un atome est considérablement modifiée lorsque ce système est introduit dans une microcavité optique. Les modes du champ électromagnétique, avec lesquels l'atome est couplé à l'intérieur de la microcavité, sont alors discrets.

Le confinement de la lumière dans une microcavité plane est basé sur l'amplification du mode du photon due aux multiples réflexions en phase qui se produisent à l'intérieur de la microcavité <sup>64</sup>. Les états photoniques permis seront alors ceux qui correspondent aux énergies de la lumière transmise à l'intérieur de la cavité ; par contre, ceux qui correspondent aux énergies de la bande d'arrêt de réflectivité ne pourront pas sortir de la structure. On se trouve donc devant deux propriétés très intéressantes des microcavités : la possibilité de renforcer la lumière dans une direction donnée donne lieu à la propriété de directivité et la largeur spectrale réduite du mode de la cavité permet de réduire la plage spectrale d'émission pour un angle d'émission donné.

#### 4. Indice optique du silicium poreux

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il est possible d'obtenir pour différentes conditions de formation, des couches de silicium poreux ayant des porosités différentes. La réponse optique des ces couches dépendra de la porosité. Si la longueur d'onde utilisée comme sonde est plus grande que la taille typique des nanocristallites de silicium poreux, il est possible d'utiliser une approximation de milieu effectif dans la simulation de la constante diélectrique du silicium poreux <sup>65</sup>.

Une des techniques généralement utilisées pour la détermination de l'indice de réfraction du silicium poreux est la spectroscopie ellipsométrique <sup>66</sup>. Une autre approche consiste à simuler le spectre de réflectivité de l'échantillon pour pouvoir déduire outre l'épaisseur de la couche, l'indice réel et l'indice complexe <sup>67</sup>. La Figure 31 montre le comportement de l'indice optique en fonction du courant de formation de la couche pour des échantillons de type *p*, réalisés avec une solution électrolytique contenant 35 % d'acide fluorhydrique <sup>68</sup>.

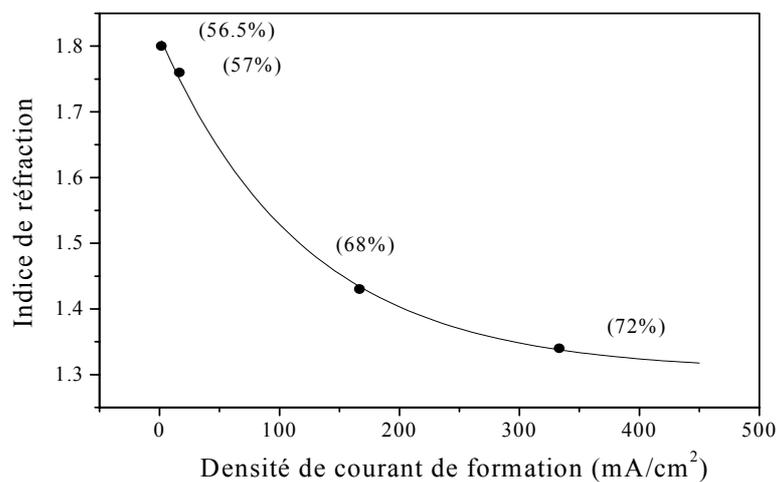


Figure 31 : Variation de l'indice optique du silicium poreux en fonction de la densité de courant utilisée pour l'anodisation <sup>68</sup>.

## 5. Comment obtenir des structures en silicium poreux

Les multicouches diélectriques en silicium poreux peuvent être obtenues de deux façons : la première façon est de faire varier périodiquement les paramètres de formation comme la densité de courant ou la densité de lumière pendant le mécanisme de formation ; la deuxième façon consiste à utiliser des substrats dopés périodiquement et de maintenir constantes les conditions de formation, courant et concentration d'acide fluorhydrique<sup>69, 70</sup>. Cette dernière méthode est techniquement et financièrement plus complexe. Nous avons donc opté pour la première méthode.

Pour mieux comprendre comment on peut réaliser des structures en silicium poreux, nous allons brièvement rappeler sur quelles propriétés du matériau elles se basent :

- 1) la formation est faite surtout au niveau de l'interface silicium poreux / silicium cristallin ;
- 2) une fois qu'une couche est formée, le processus de dissolution électrochimique de cette couche s'arrête ;
- 3) toutes choses étant égales par ailleurs, le courant détermine directement la porosité;
- 4) l'indice optique de réfraction du silicium poreux dépend, en première approximation, de la porosité du matériau ;
- 5) l'épaisseur de la couche formée est, en première approximation, linéaire en fonction du temps de formation.

Puisqu'en changeant la densité de courant de formation pendant la phase de dissolution, il est possible de modifier la porosité le long de la direction d'élaboration, on peut dire que le profil de la densité de courant en fonction du temps de formation est transféré sur la porosité et par conséquent sur l'indice optique. (Voir le schéma de la Figure 32).

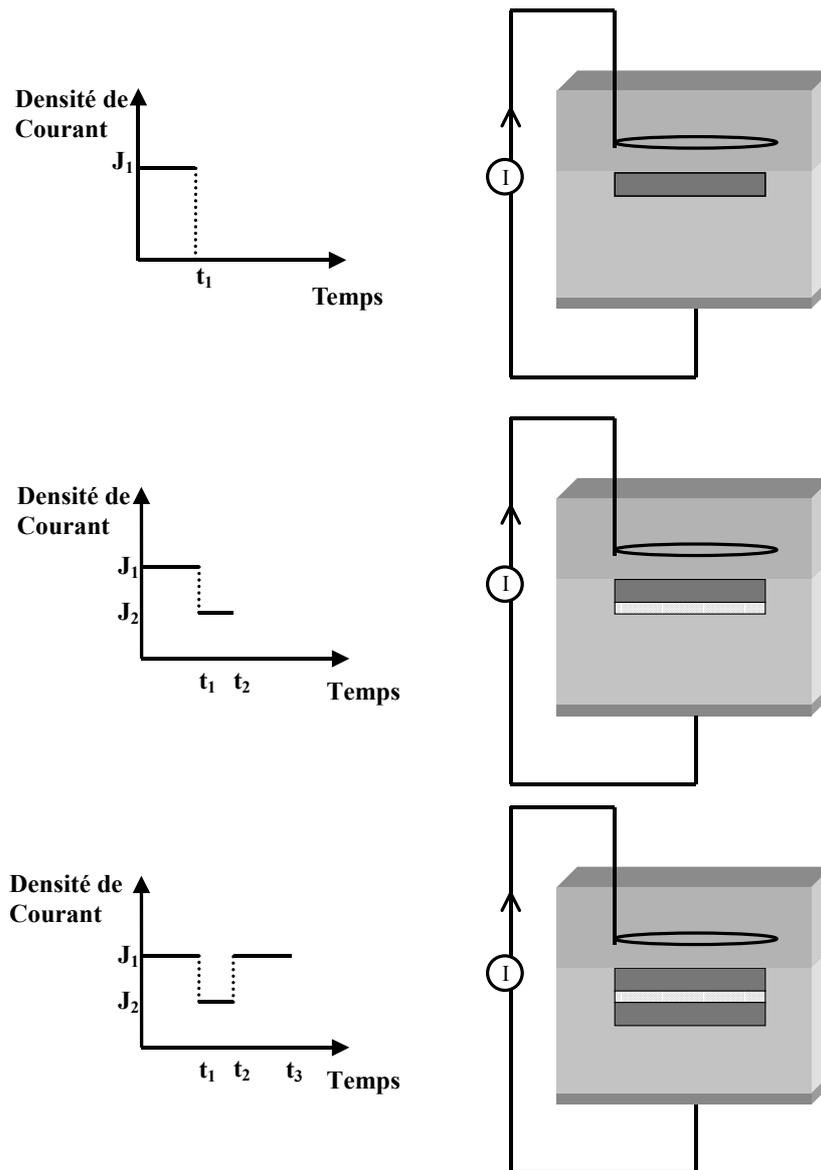


Figure 32 : Formation d'une structure en silicium poreux. A chaque changement de courant correspond la formation d'une nouvelle couche.

### 5.1 Choix de la concentration d'acide fluorhydrique

Le choix de la concentration d'acide fluorhydrique est basé sur la nécessité d'avoir une très grande plage de variation de porosité et donc de l'indice optique, en fonction de la densité de courant. Pour une densité de courant déterminée, des études ont montré que si la concentration en acide fluorhydrique de la solution électrolytique augmente, la porosité de la couche est diminuée ; en outre, plus les concentrations sont élevées, plus la plage de variation de porosité est grande.

### 5.2 Le choix du substrat de silicium

Bien que l'on ait présenté dans le premier chapitre quatre types de substrats de silicium ( $n$ ,  $n^+$ ,  $p$  et  $p^+$ ) qui se différencient par le niveau de dopage et par les caractéristiques morphologiques, la fabrication de structures verticales ne peut pour l'instant être réalisée que sur les types  $p$ ,  $p^+$  et  $n^+$ . Dans le cas du silicium dopé  $n$ , l'impossibilité de faire des couches de silicium nanoporeux plus épaisses qu'un micron et le déclenchement après ces couches de la formation de macropores, empêche son utilisation pour la réalisation de structures verticales.

Nous allons voir maintenant les raisons qui ont guidé notre choix du silicium poreux de type  $p$  pour la réalisation des nos structures.

Le choix entre le substrat de silicium de type  $p$  et celui de type  $p^+$  se base sur deux critères : la rugosité de l'interface silicium poreux / silicium cristallin et la luminescence. Le silicium cristallin de type  $p^+$  présente une rugosité d'interface plus faible que celle du silicium de type  $p$ <sup>71</sup> ; cet avantage est non négligeable pour des structures où la présence dans certains cas de plusieurs dizaines d'interfaces est cause de pertes optiques pouvant nuire à la qualité des miroirs de Bragg ou des microcavités (voir la Figure 33).

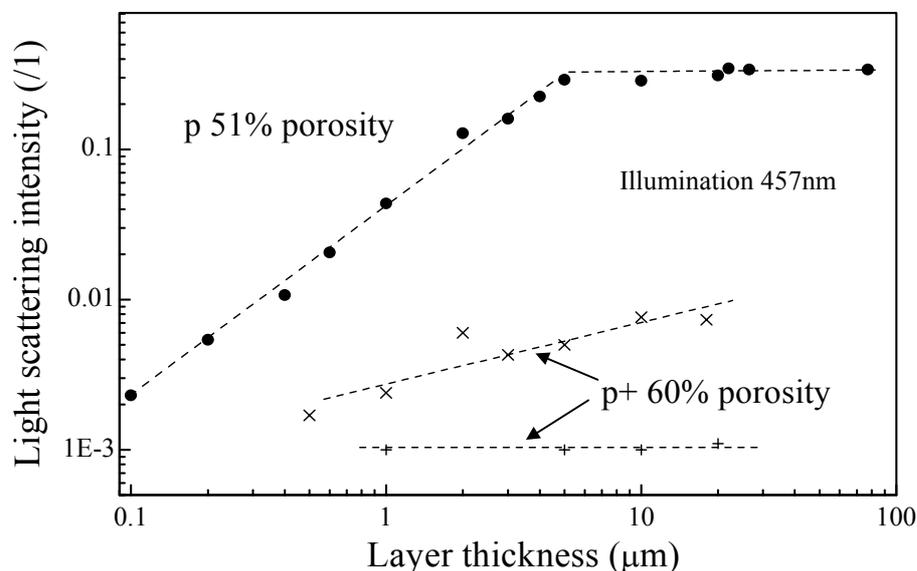


Figure 33 : Diffusion de la lumière en fonction de l'épaisseur de la couche. Les valeurs correspondant à des échantillons de type  $p$  et  $p^+$  sont indiquées<sup>71</sup>.

En revanche, le silicium poreux réalisé à partir de substrat de silicium dopé p présente une luminescence nettement plus intense que le silicium poreux de type  $p^+$ . La Figure 34 permet de comparer deux spectres de luminescence de deux couches simples de silicium poreux de type p et  $p^+$  de même porosité (70%) et même épaisseur ( $4\ \mu\text{m}$ )<sup>72</sup>.

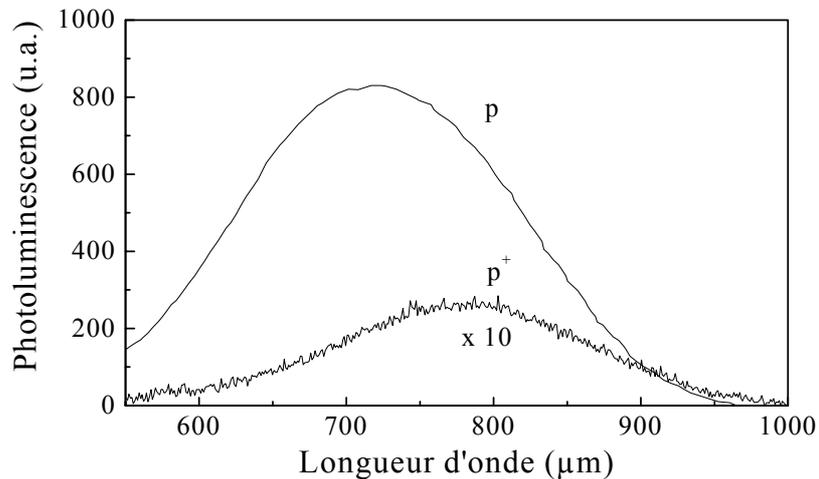


Figure 34 : Comparaison entre deux couches de type p et  $p^+$  ayant toutes deux 70% de porosité et  $4\ \mu\text{m}$  d'épaisseur<sup>72</sup>. La courbe relative à la luminescence de l'échantillon de type  $p^+$  a été multipliée par un facteur 10 pour rendre plus simple la comparaison.

## 6. Etat de l'art

A mon arrivée au laboratoire, en septembre 1996, des multicouches en silicium poreux avaient été réalisées dans le cadre de la thèse de Gilles Léron del ; à cette époque l'état de l'art était le suivant.

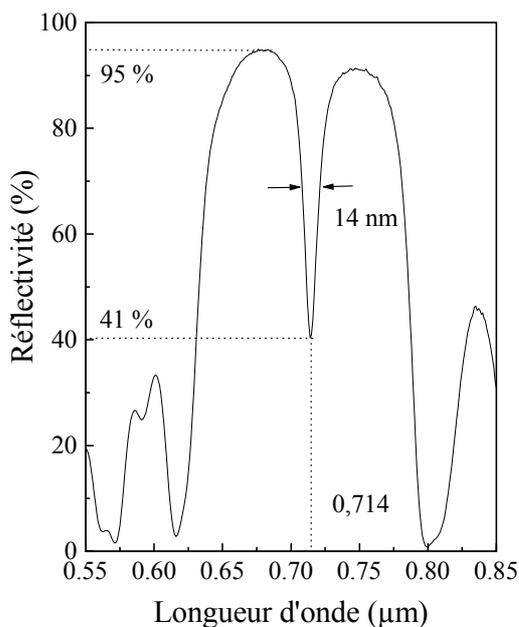
### 6.1 Structures périodiques en silicium poreux

La Figure 35a montre un spectre de réflectivité typique d'une microcavité en silicium poreux de type p, réalisée à partir des paramètres d'indice et de vitesse de formation déterminés sur des couches épaisses. La position du plateau du miroir de Bragg et du mode de la microcavité se trouvent déplacés d'environ 100 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes par rapport à la position attendue. Cet écart relativement important semble indiquer qu'il y aurait des

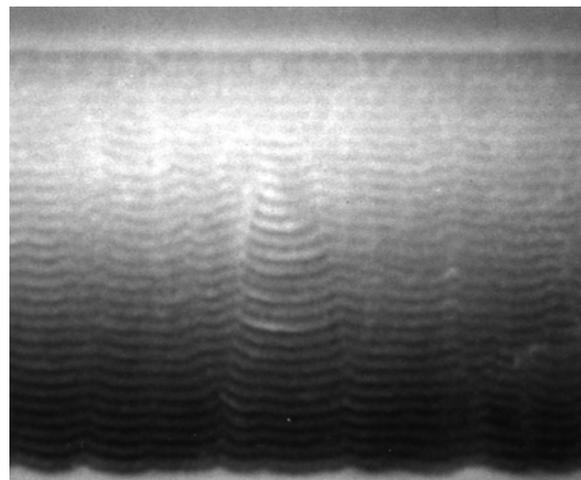
différences de formation entre les couches enterrées (avec une couche poreuse déjà formée dessus) et les couches simples utilisées pour la détermination des paramètres de formation.

Cette structure est constituée d'un premier Bragg (en surface) de 7 périodes, d'une couche microcavité de l'épaisseur d'un quart de la longueur d'onde et d'un deuxième Bragg (en contact avec le substrat) de 13 périodes. Le niveau de réflectivité est de l'ordre de 95% et le mode de transmission introduit par la couche microcavité est caractérisé par une largeur à mi-hauteur de 14 nm et un niveau minimal de réflexion de 41%.

L'asymétrie entre le nombre de périodes des deux miroirs de Bragg de la structure, introduite après des constatations expérimentales, est nécessaire pour obtenir un bon couplage de la cavité (avoir la plus petite valeur possible de réflexion au niveau du mode de transmission) sans pour autant changer la largeur à mi-hauteur de la cavité.



(a)



(b)

Figure 35 : (a) Spectre de réflectivité d'un filtre Fabry-Pérot en silicium poreux ; (b) Image de la tranche d'une structure de type miroir de Bragg prise par microscopie électronique à balayage <sup>67</sup>.

La Figure 35b montre une photo prise avec un microscope électronique à balayage de la tranche d'un échantillon multicouche de silicium poreux. Nous pouvons distinguer une modulation verticale de porosité bien définie sur toute la profondeur. Les couches,

initialement bien plates, présentent au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, des fluctuations latérales d'épaisseur bien marquées. Ces fluctuations peuvent donner lieu à des pertes par diffusion de la lumière qui nuisent à sa qualité optique. On remarque toutefois que ces ondulations semblent être corrélées entre elles et que leur effet, dans ce cas, est moindre par rapport à des interfaces non corrélées.

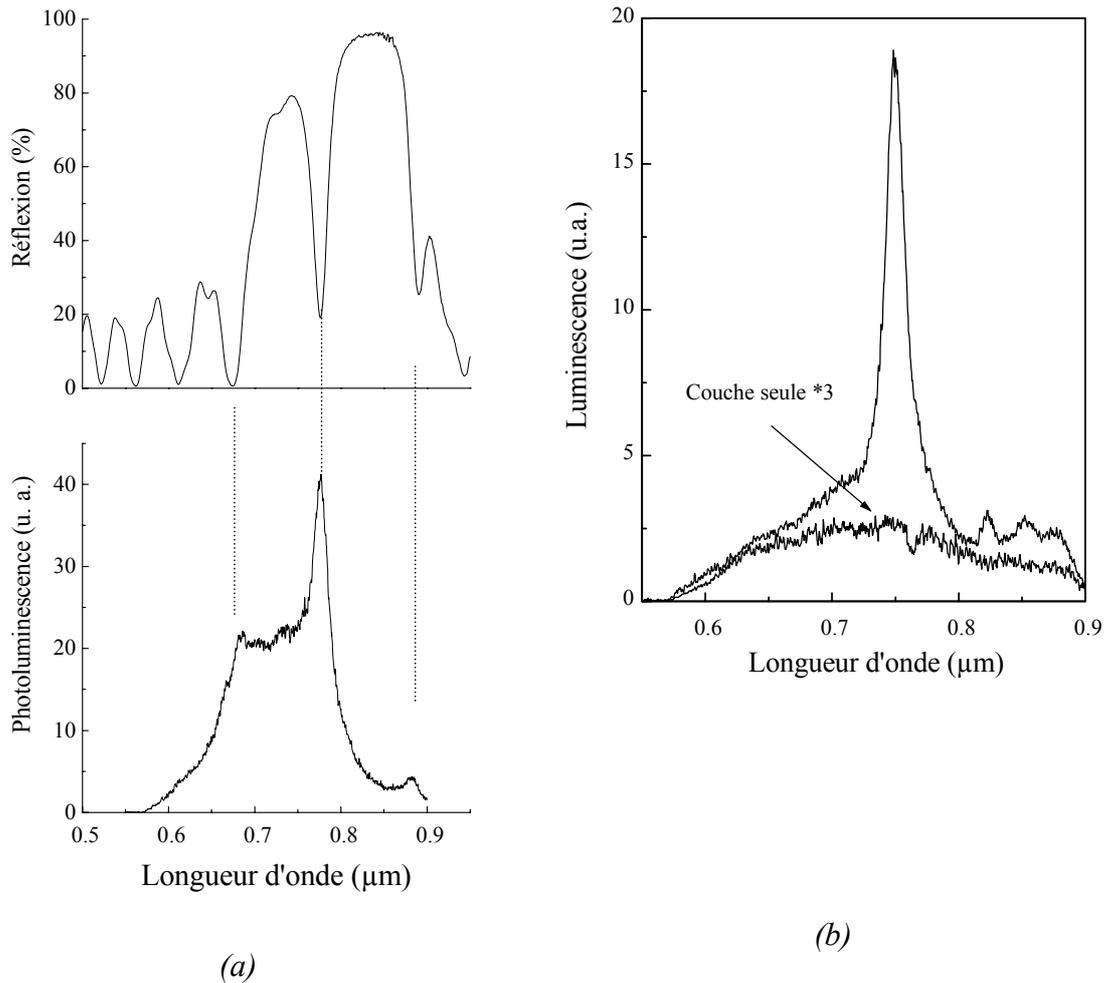


Figure 36 : (a) Corrélation entre les spectres de réflectivité et d'émission pour une microcavité ; (b) comparaison entre une couche simple luminescente et une microcavité ayant la même couche simple comme séparation entre les deux miroirs de Bragg<sup>67</sup>.

## 6.2 Microcavités luminescentes

Puisque le silicium poreux de porosité supérieure à 70% peut, comme nous l'avons vu, émettre de la lumière, il est possible de réaliser des microcavités luminescentes en mettant entre les deux miroirs de Bragg une couche  $\lambda/2$  de porosité suffisante pour pouvoir luminescer. La Figure 36 montre la corrélation existant entre les spectres de réflectivité et d'émission dans le cas d'une microcavité (a) et la comparaison entre la luminescence d'une couche simple et celle de la même couche à l'intérieur d'une microcavité (b).

Comme on peut le constater, les spectres de luminescence de la microcavité présentent un pic de luminescence dépendant de la longueur d'onde du mode de transmission de la cavité ; on peut voir qu'il y a correspondance entre les maxima et les minima des spectres de réflectivité et de photoluminescence. De plus, il est possible de voir qu'il y a un rétrécissement de la bande d'émission par rapport à l'émission typique du silicium poreux, déterminé par la largeur du mode de transmission. On peut en outre remarquer une forte augmentation globale de la luminescence. Dans les deux spectres de luminescence présentés, il est possible de voir l'importance de la qualité de la transmission de la structure ; puisque les pertes sont très importantes, la structure n'arrive pas à empêcher complètement la lumière de la traverser et c'est à cause des pertes optiques qu'il y a un fond de luminescence résiduel aussi important dans les spectres d'émission.

## 7. Conclusion

*A mon arrivée au laboratoire, on disposait donc de structures dans lesquelles les pertes optiques dues à la rugosité des interfaces et à l'absorption du matériau étaient très importantes ; de plus, il nous semblait évident que les paramètres déterminés à partir des couches simples n'étaient pas valables pour les couches minces ou enterrées. Il était donc important d'essayer de comprendre ces phénomènes afin d'optimiser les structures.*

## CHAPITRE 4

### LES PERTES OPTIQUES DU SILICIUM POREUX

#### **1. Introduction**

Pour optimiser des structures en silicium poreux qui puissent agir sur la lumière, il faut tenir compte des pertes optiques propres au matériau, dues à la rugosité de l'interface silicium poreux/substrat et à l'absorption. Nous allons voir comment il est possible de limiter ces pertes, en contrôlant la température d'anodisation dans le cas de la rugosité d'interface, et en réalisant une oxydation thermique dans le cas de l'absorption.

#### **2. Rugosité des monocouches de silicium poreux**

Pour comprendre l'influence de la rugosité dans le cas des structures à couches multiples, nous allons d'abord analyser un cas plus simple : celui des monocouches de silicium poreux.

Il a été déjà remarqué<sup>73</sup> que le front de dissolution pendant la formation du silicium poreux n'était pas parfaitement plat et donnait lieu à des inhomogénéités d'épaisseur des couches, c'est-à-dire à une rugosité. Les variations locales d'épaisseur apparaissent comme des fluctuations spatiales systématiques de la vitesse de formation à l'interface de dissolution. Nous pouvons donc penser à la rugosité comme due à des fluctuations de densité de courant à l'échelle microscopique, induites par l'état initial du substrat. Parmi les causes possibles de ces

inhomogénéités, on peut citer par exemple des effets de pointe, du désordre à la surface, ou des défauts cristallins.

Quelles sont les caractéristiques de la rugosité dans le cas d'une couche simple de silicium poreux ? Tout d'abord, c'est son comportement en fonction de l'épaisseur de la couche. Dès que l'attaque du silicium commence, on peut remarquer que la rugosité augmente avec l'épaisseur de la couche formée. La Figure 37 montre l'évolution de la rugosité quadratique moyenne ( $R_{\text{rms}}$ ) en fonction de l'épaisseur, pour des échantillons anodisés avec les trois densités de courants  $16.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $166 \text{ mA/cm}^2$  et  $333 \text{ mA/cm}^2$  utilisées pour la réalisation des multistructures de type réflecteur de Bragg ou microcavité. La surface des substrats de silicium utilisés dans les trois cas présentait une rugosité initiale de  $8 \text{ \AA}$ .

Pour les trois courbes de la Figure 37, nous pouvons distinguer deux régimes : le premier où la rugosité augmente de façon linéaire avec l'épaisseur de la couche de poreux formé et le deuxième où la rugosité atteint une valeur de saturation et conserve une valeur pratiquement constante. Il est important de noter que les valeurs de saturation ne sont pas les mêmes pour les trois intensités de courant choisies. En effet, la valeur de saturation augmente quand le courant diminue.

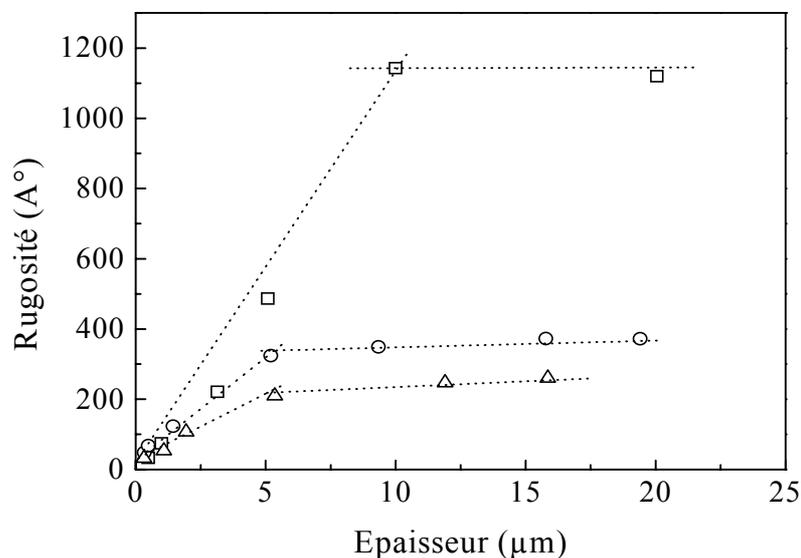


Figure 37 : Variation de la rugosité d'interface en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium poreux pour trois densités de courant:  $16.6 \text{ mA/cm}^2$  (carrés),  $166 \text{ mA/cm}^2$  (ronds) et  $333 \text{ mA/cm}^2$ . Tous les échantillons ont été anodisés à température ambiante ( $26 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ce comportement peut être expliqué en faisant une analogie avec le phénomène d'électropolissage. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, le diagramme  $I(V)$  du système silicium poreux/électrolyte montre que, pour de faibles potentiels, il y a une première région où le silicium poreux est formé. Cette région est limitée par un pic, quand le courant d'anodisation atteint un courant critique  $I_c$ , au-delà duquel l'attaque électrochimique polit le substrat. Dans le cas de l'électropolissage du silicium cristallin, il est généralement admis qu'il existe une couche visqueuse où la diffusion des espèces réactives est difficile. Dans ces conditions, l'attaque chimique est alors favorisée sur les aspérités qui sont par conséquent arrondies, ce qui explique l'effet lissant pendant l'électropolissage.

Le courant critique est diminué en augmentant la viscosité de la solution électrolytique ou en baissant sa température <sup>74</sup>. Il est raisonnable de supposer que, bien que l'on puisse déterminer une valeur de seuil pour l'électropolissage, la diminution de la rugosité n'est pas un phénomène abrupt mais plutôt continu. Nous pouvons donc utiliser comme hypothèse de travail que le front de dissolution sera d'autant plus plat qu'on sera proche du courant critique. Ceci est cohérent avec les résultats de la Figure 37, où la rugosité diminue avec l'augmentation de la densité de courant.

Comment expliquer la forme de la rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium poreux ? A l'interface, deux mécanismes participent simultanément à l'attaque: l'un, électrostatique, accentue la rugosité et l'autre, dynamique, tend à la faire diminuer. Avant l'attaque, le substrat de silicium cristallin présente, bien qu'il soit poli, une rugosité de surface avec des aspérités et des creux. Ce sont ces défauts qui vont constituer les points de départ de l'attaque chimique. Dans une première phase, le mécanisme électrostatique domine. Le champ électrique est plus grand au niveau des creux que dans les zones avoisinantes, car ces creux constituent des pointes avec des petits rayons de courbure qui s'enfoncent dans le silicium. Les trous, responsables du mécanisme de dissolution, sont donc attirés vers ces creux où il règne un champ électrique élevé. A ces endroits, l'attaque sera donc privilégiée et la rugosité tendra à augmenter (Figure 38a). On est ici dans le régime linéaire de la Figure 37.

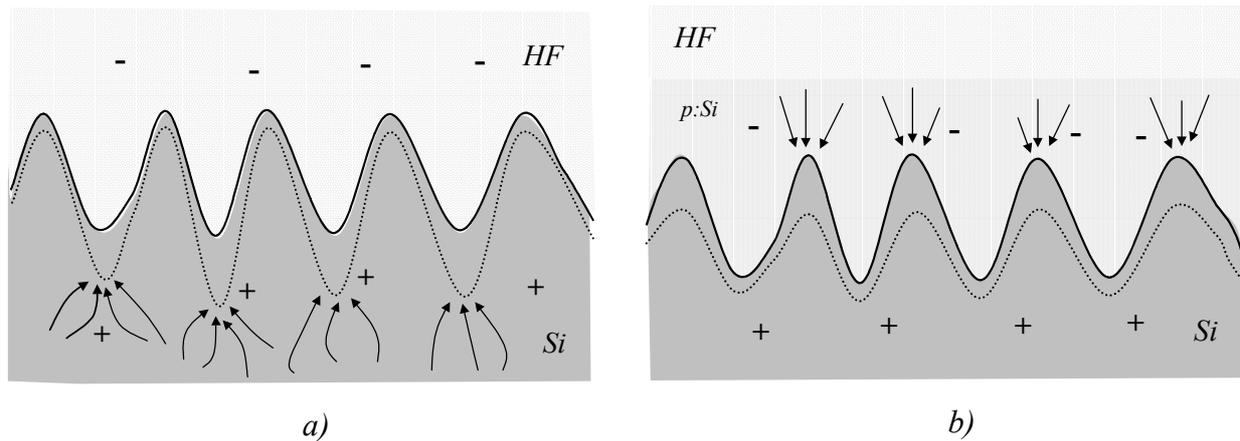
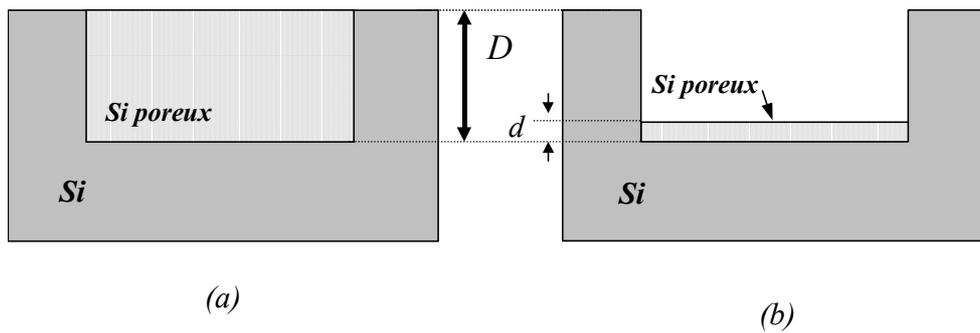


Figure 38 : Schéma de formation de la rugosité d'interface: a) augmentation due au phénomène électrostatique; b) diminution de la rugosité en présence de la couche.

Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche poreuse, la diffusion des espèces dans l'électrolyte est progressivement réduite par la présence de la couche poreuse. A l'intérieur de cette couche, l'électrolyte se comporte comme si sa viscosité avait augmenté. Les ions négatifs ont alors un mouvement de diffusion qui privilégiera l'attaque au niveau des aspérités plutôt qu'au niveau des creux et les aspérités seront par conséquent arrondies (Figure 38b). Dans cette phase, le mécanisme dynamique joue un rôle de plus en plus important qui tend vers une réduction de la rugosité, jusqu'à l'équilibre où la rugosité atteint la valeur de saturation (deuxième régime dans la Figure 37); quand cette valeur est atteinte, les mécanismes électrostatique et dynamique sont équivalents.

Cette explication peut être validée par une simple expérience : nous allons réaliser, avec un courant d'anodisation de  $166 \text{ mA/cm}^2$ , deux couches de silicium poreux, chacune de  $20 \mu\text{m}$  d'épaisseur. La première sera réalisée d'un seul coup et la deuxième en réalisant dix couches, chacune avec une épaisseur de  $2 \mu\text{m}$ , ce qui du point de vue de la rugosité correspond à la zone linéaire. Pour le deuxième échantillon, la couche poreuse sera dissoute à chaque étape pour éviter la saturation de la rugosité et pour pouvoir mesurer sa valeur. La Figure 39 schématise cette expérience. Comme nous pouvons voir dans la Figure 40, la rugosité finale dans les deux cas n'est pas la même. Si la couche est systématiquement dissoute on peut voir que la rugosité n'atteint pas la saturation mais qu'elle continue à augmenter et ceci démontre bien que c'est l'épaisseur de la couche formée qui est responsable de la saturation.



(a) Réalisation d'une couche de  $20\ \mu\text{m}$  d'épaisseur ; (b) Réalisation de plusieurs couches d'épaisseur  $2\ \mu\text{m}$  pour un épaisseur totale de  $20\ \mu\text{m}$ .

Fi

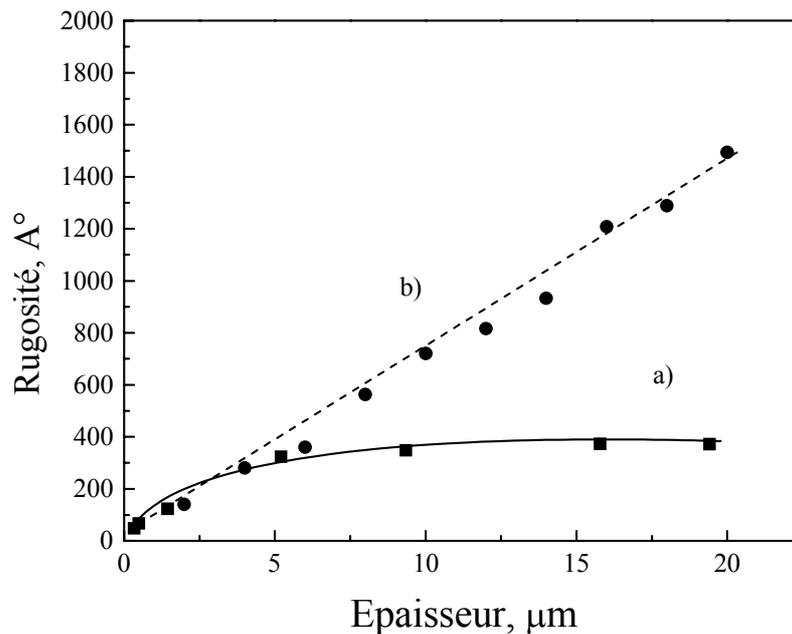


Figure 40 : a) Rugosité finale pour une couche réalisée en une seule fois, b) et pour une couche réalisée en plusieurs étapes. Après chaque étape la couche poreuse est dissoute pour permettre la mesure de la rugosité.

### 3. Rugosité des multicouches

Nous avons vu que les différents courants d'anodisation conduisent à des valeurs différentes de la rugosité, bien que dans tous les cas on puisse observer une saturation. Quelle sera alors la rugosité d'une couche anodisée avec une alternance de deux courants de formation ?

On peut s'attendre à plusieurs possibilités : les deux rugosités correspondant à chaque courant pourraient s'ajouter ou bien une seule des deux pourrait s'imposer ou encore la rugosité finale pourrait être entre les deux valeurs limites. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des miroirs de Bragg centrés à  $\lambda = 800$  nm avec 20, 30, 60 et 90 périodes, pour des épaisseurs totales d'échantillons respectivement de 5, 7, 15 et 20  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de la rugosité au fond des échantillons sont indiquées sur la Figure 41 en fonction de l'épaisseur de la couche. Sur la même figure sont présentées les courbes de saturation correspondant aux densités de courants utilisées pour la fabrication des miroirs.

Nous pouvons voir que la rugosité des différents miroirs se trouve entre les deux valeurs limites de rugosité  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , obtenues pour des couches simples qui ont la même épaisseur totale et qui ont été anodisées avec les deux densités de courant que nous avons considérées. Nous pouvons aussi trouver une relation expérimentale qui relie la rugosité des multicouches à  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , selon la formule suivante :

$$\sigma_{DBR}(e) = \frac{[d_1\sigma_1(e) + d_2\sigma_2(e)]}{d_1 + d_2} \quad \text{Equation 13}$$

où  $\sigma_{DBR}(e)$ ,  $\sigma_1(e)$  et  $\sigma_2(e)$  sont les rugosités des échantillons avec une épaisseur finale  $e$ , respectivement pour un miroir de Bragg (de période  $d_1(I_1) + d_2(I_2)$ ) et des couches simples réalisées avec les densités de courant  $I_1$  ou  $I_2$ . Dans notre cas,  $\sigma_{Miroir}(e)$  est donnée par la relation suivante:  $\sigma_{miroir}(e) = [2\sigma_1(e) + 3\sigma_2(e)]/5$ .

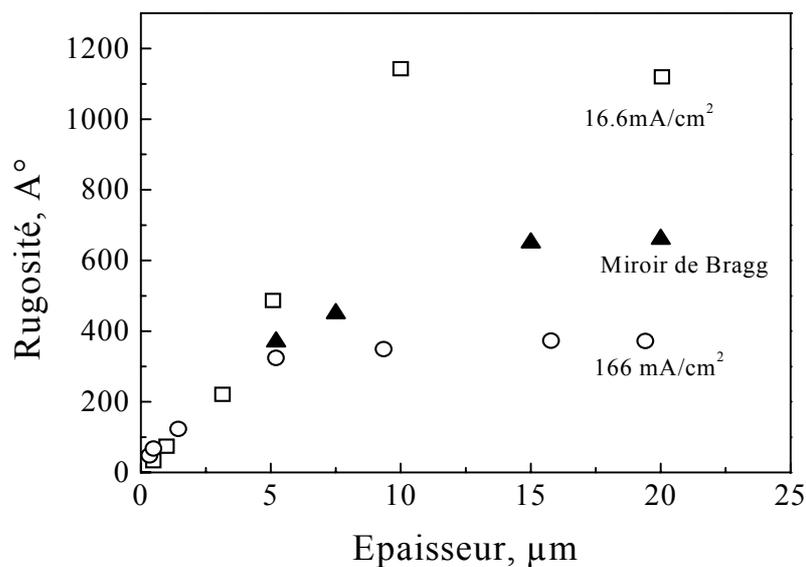


Figure 41 : Rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche pour des miroirs de Bragg (triangles) et pour des couches simples anodisées avec les densités de courants utilisées pour la réalisation des multicouches : 16.6 mA/cm<sup>2</sup> (carré) et 166 mA/cm<sup>2</sup> (ronds). Les indices optiques correspondants sont 1.7 et 1.32, respectivement. Les valeurs finales de rugosité sont montrées pour les miroirs de Bragg composés de 20, 30, 60 et 90 périodes, avec une épaisseur totale de 5, 7, 15, 20 µm respectivement. Tous les échantillons ont été réalisés à température ambiante (26°C).

#### 4. Confirmation d'un polissage électrochimique

Si la valeur de la rugosité d'une multicouche se trouve entre les valeurs correspondant aux couches simples, cela veut dire que si l'un des deux courants tend à augmenter la rugosité, l'autre a un effet lissant sur la surface. Pour bien voir cela, nous avons réalisé une bi-couche ; la couche en surface est réalisée en utilisant un courant plus faible qui donne une grande rugosité ; la deuxième couche est anodisée avec une densité de courant plus élevée. L'épaisseur de chaque couche est de 10  $\mu\text{m}$ , de sorte que les rugosités respectives atteignent la région de saturation. La rugosité correspondant à la première couche creusée est de 1100  $\text{\AA}$ . Après avoir réalisé la deuxième couche, sa valeur descend à 500  $\text{\AA}$  et tend vers la valeur de saturation du deuxième courant, ce qui confirme notre hypothèse.

#### 5. Modèle phénoménologique

Nous allons proposer ici, par analogie avec les modèles de croissance et d'évolution des interfaces obtenues par croissance balistique<sup>75,76</sup>, deux modèles phénoménologiques pour essayer de prévoir le comportement de la rugosité des couches simples et des multicouches en silicium poreux.

Ces modèles doivent prendre en compte les caractéristiques particulières de la rugosité, c'est-à-dire:

- A) La rugosité finit par se stabiliser lorsque l'épaisseur de la couche augmente.
- B) Si on enlève la couche déjà formée, la rugosité augmente indéfiniment.
- C) La rugosité des multicouches est intermédiaire entre les rugosités limites des deux couches qui les forment.
- D) La rugosité peut diminuer si le courant de formation est changé.

##### 5.1 Modèle a

Supposons que la rugosité en fonction de l'épaisseur  $\ell$  de la couche ait le comportement montré à la Figure 42. Les valeurs de saturation  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  de la rugosité dépendent du courant appliqué, respectivement  $I_1$  et  $I_2$ . Nous appelons  $l/k$  l'épaisseur pour laquelle la saturation commence, et nous supposons pour simplifier les calculs que sa valeur ne dépend pas du courant appliqué, (le calcul peut se faire dans le cas général où  $l/k$  dépend du courant).

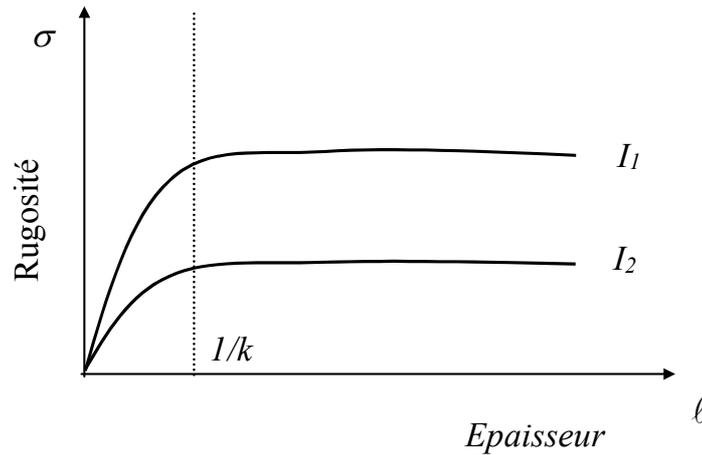


Figure 42 : Schéma de l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche pour deux densités de courant ( $I_1 < I_2$ ).

L'équation la plus simple que l'on puisse utiliser pour décrire l'évolution de la rugosité et sa saturation en fonction de l'épaisseur de la couche formée est :

$$\frac{d\sigma}{d\ell} + k\sigma = f_i \quad \text{Equation 14}$$

où  $f_i$  dépend du courant appliqué. La rugosité de saturation est alors égale à  $\sigma_i = \frac{f_i}{k}$ .

Avec une évolution de ce type, nous pouvons voir que le modèle satisfait aux conditions A) et D) présentées ci-dessus.

Nous allons voir maintenant si cette description permet de prévoir la variation de la rugosité dans le cas des multicouches.

Supposons qu'on ait déjà réalisé une couche de épaisseur  $\ell_0$  en utilisant un courant  $I_1$  et que l'on ait atteint une rugosité  $\sigma_0 = \frac{f_0}{k}$ . Si, à ce moment, nous changeons le courant pour

former une couche de profondeur  $\ell_1$  qui a une rugosité de saturation égale à  $\sigma_1 = \frac{f_1}{k}$ , la

rugosité finale pour l'épaisseur totale  $\ell = \ell_0 + \ell_1$ , sera :

$$\sigma(\ell) = \sigma_1(1 - e^{-k(\ell - \ell_0)}) + \sigma_0 e^{-k(\ell - \ell_0)} \quad \text{Equation 15}$$

Si nous creusons  $N$  couches d'épaisseur  $\ell_0$  avec une rugosité de saturation  $\sigma_0$ , en alternance avec  $N$  couches d'épaisseur  $\ell_1$  avec une rugosité de saturation  $\sigma_1$ , nous aurons une rugosité finale pour une profondeur  $N(\ell_0 + \ell_1)$ , de:

$$\sigma(N\ell_0 + N\ell_1) = \sigma_0 \left(1 - e^{-k\ell_0}\right) \left(1 + \lambda + \lambda^2 + \dots + \lambda^{N-1}\right) e^{-k\ell_1} + \sigma_1 \left(1 - e^{-k\ell_1}\right) \left(1 + \lambda + \lambda^2 + \dots + \lambda^{N-1}\right) \quad \text{Equation 16}$$

où  $\lambda = e^{-k(\ell_0 + \ell_1)}$

Remarquons que, à partir des mesures expérimentales, l'épaisseur de chaque couche ( $\ell_0, \ell_1 \sim 200$  nm) est faible devant  $1/k$  ( $\sim 5\mu\text{m}$ ) et donc  $k\ell_0 \ll 1$ , mais  $N \cdot k \cdot (\ell_0 + \ell_1) > 1$ , (le nombre des couches  $N$  est égal à 30 environ)

D'autre part à l'ordre 1 en  $k\ell$ , on obtient :

$$1 + \lambda + \dots + \lambda^{N-1} = \frac{(1 - \lambda^N)}{(1 - \lambda)} \approx \frac{1}{k(\ell_0 + \ell_1)} \quad \text{Equation 17}$$

En utilisant ces approximations dans l'Equation 4, la rugosité d'une structure périodique devient alors:

$$\sigma(N\ell_0 + N\ell_1) = \frac{\sigma_0 \ell_0}{\ell_0 + \ell_1} + \frac{\sigma_1 \ell_1}{\ell_0 + \ell_1} \quad \text{Equation 18}$$

qui correspond à la formule trouvée expérimentalement sur les miroirs de Bragg et qui a été présentée à la Figure 41.

Ce modèle, bien qu'il permette de prendre en compte la rugosité d'une multicouche, ne tient pas compte de l'influence de la couche de silicium poreux qui provoque la saturation de la rugosité, comme nous l'avons vu à la Figure 40.

Nous allons donc présenter un deuxième modèle qui inclut l'effet de l'épaisseur de la couche.

## 5.2 Modèle b

Le modèle le plus simple qui permet de tenir compte du point B) présenté au début du paragraphe est:

$$\frac{d\sigma}{dt} = f(I, \ell) \quad \text{Equation 19}$$

où  $I$  est le courant appliqué et  $\ell$  la profondeur de la couche déjà formée.  $f$  doit être une fonction croissante de  $I$  et décroissante de  $\ell$ . La forme la plus simple de cette fonction, compatible avec la diffusion des espèces à travers la couche est:

$$f(I, \ell) = \alpha(I) \cdot e^{-k\ell} \quad \text{Equation 20}$$

Dans ce qui suit, nous supposons le facteur  $k$  constant. Le modèle peut être facilement généralisé au cas où ce facteur dépend de la densité de courant  $I$ . D'après les données expérimentales,  $1/k$  est de l'ordre de  $5\mu\text{m}$ .

Voyons maintenant si l'équation

$$\frac{d\sigma}{dt} = \alpha(I) \cdot e^{-k\ell} \quad \text{Equation 21}$$

satisfait les conditions A), B) et C).

### 5.2.1 Vérification de la condition A)

Si on augmente continuellement l'épaisseur de la couche poreuse, comme dans le cas des mesures de la Figure 37, cette variation en fonction du temps  $t$  d'anodisation nous donne la vitesse  $v$  de formation de la couche qui dépend de la densité de courant:

$$\frac{d\ell}{dt} = v(I) \quad \text{Equation 22}$$

L'Equation 10 devient alors:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \alpha(I) \cdot e^{-kvt} \quad \text{d'où} \quad \sigma = \frac{\alpha}{kv} (1 - e^{-kvt}) = \frac{\alpha}{kv} (1 - e^{-k\ell}) \quad \text{Equation 23}$$

avec une rugosité de saturation

$$\sigma_{\infty} = \frac{\alpha}{kv} \quad \text{Equation 24}$$

L'équation 20 et l'équation 21 nous donnent bien un comportement de saturation pour la rugosité pour des grandes épaisseurs.

### 5.2.2 Vérification de la condition B)

Si nous enlevons maintenant la couche poreuse régulièrement, comme dans le cas de l'expérience décrite précédemment, l'évolution de la rugosité change. En effet, dans ce cas l'épaisseur  $\ell$  de la couche reste pratiquement égale à zéro:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \alpha(I) = Cte$$

$$d'où l'on déduit la rugosité : \sigma = \alpha(I) \cdot t \quad \text{Equation 25}$$

ce qui donne bien un comportement linéaire, en accord avec l'expérience.

### 5.2.3 Vérification de la condition C)

Voyons si maintenant on peut expliquer le cas d'une multicouche avec ce modèle. Le calcul suivant ressemble en tout point à celui de l'ancien modèle.

Nous formons une couche d'épaisseur  $\ell_a$  ( $\ell_a \ll 1/k$ ) en appliquant un courant  $I_a$  (pour une vitesse de formation de la couche  $v_a$  et une intensité  $\alpha_a$ ) ; nous changeons ensuite le courant pour former une couche  $\ell_b$  avec un courants  $I_b(v_b, \alpha_b)$ .

La rugosité de saturation pour ces deux courant sera:

$$\sigma_{a,\infty} = \frac{\alpha_a}{kv_a} ; \quad \sigma_{b,\infty} = \frac{\alpha_b}{kv_b}$$

Résolvons les équations par étape:

#### Première couche

Nous appliquons à notre système un courant  $I_a$  pendant un intervalle de temps ( $t_0, t_1$ ). Puisque la vitesse de formation de la couche correspondant au courant  $I_a$  est égale à  $v_a$ , l'épaisseur formée sera :

$$\ell_a = v_a(t_1 - t_0)$$

La dérivée de la rugosité de cette couche par rapport au temps, selon l'équation 22, sera :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \alpha_a \cdot e^{-k\ell} \quad \Rightarrow \quad \Delta\sigma = \alpha_a \cdot e^{-kv_a \cdot (t_1 - t_0)}$$

qui donne donc :

$$\sigma = \sigma(t_0) + \frac{\alpha_a}{kv_a} \left( 1 - e^{-kv_a(t_1 - t_0)} \right)$$

$$\text{or, } v_a(t_1 - t_0) = v_a \cdot \Delta t_a = \ell_a$$

Nous supposons que la rugosité initiale du substrat est nulle :  $\sigma(t_0 = 0) = 0$ , donc la rugosité de la première couche vaut :

$$\sigma(t_1) = \frac{\alpha_a}{kv_a} \left( 1 - e^{-k\ell_a} \right)$$

#### *Deuxième couche*

Nous changeons maintenant de courant d'anodisation ( $I_b$ ) pendant un intervalle de temps ( $t_1, t_2$ ). La vitesse de formation, qui dépend du courant appliqué, sera égale à  $\frac{d\ell}{dt} = v_b$

L'épaisseur de la nouvelle couche formée sera égale à

$$\ell = \ell_a + \ell_b = \ell_a + v_b(t_2 - t_1)$$

donc pour la rugosité :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \alpha_b \cdot e^{-k[\ell_a + v_b(t_2 - t_1)]} = \alpha_b \cdot e^{-k\ell_a} \cdot e^{-kv_b(t_2 - t_1)}$$

$$\Rightarrow \quad \sigma(t) = \sigma(t_1) + \frac{\alpha_b \cdot e^{-k\ell_a}}{kv_b} \left( 1 - e^{-kv_b(t_2 - t_1)} \right)$$

donc:

$$\sigma(t_2) = \frac{\alpha_a}{kv_a} \left( 1 - e^{-k\ell_a} \right) + \frac{\alpha_b \cdot e^{-k\ell_a}}{kv_b} \left( 1 - e^{-k\ell_b} \right)$$

#### *Troisième couche*

Nous changeons à nouveau le courant pour revenir à  $I_a$ , pendant un intervalle de temps ( $t_2$ ,  $t_3$ ). La vitesse de dissolution est toujours égale à  $v_a$  et l'épaisseur formée est égale à  $2\ell_a + \ell_b$ .

La rugosité  $\sigma(t_3)$  est égale à :

$$\sigma(t_3) = \frac{\alpha_a}{kv_a} \left(1 - e^{-k\ell_a}\right) \left[1 + e^{-k(\ell_a + \ell_b)}\right] + \frac{\alpha_b \cdot e^{-k\ell_a}}{kv_b} \left(1 - e^{-k\ell_b}\right)$$

#### Généralisation à $N$ couches

Si nous généralisons ce calcul pour un nombre de couches  $N = 2n$ , en posant  $\lambda = e^{-k(\ell_a + \ell_b)}$ , la rugosité finale vaudra :

$$\begin{aligned} \sigma(t_{2n}) = & \frac{\alpha_a}{kv_a} \left(1 - e^{-k\ell_a}\right) \cdot \left[1 + \lambda + \lambda^2 + \lambda^3 + \dots + \lambda^{n-1}\right] + \\ & + \frac{\alpha_b \cdot e^{-k\ell_a}}{kv_b} \left(1 - e^{-k\ell_b}\right) \cdot \left[1 + \lambda + \lambda^2 + \lambda^3 + \dots + \lambda^{n-1}\right] \cdot e^{-k\ell_a} \end{aligned}$$

En nous rappelons que  $\ell_a$  et  $\ell_b$  sont petits par rapport à  $1/k$  il est possible de faire les approximations à l'ordre 1 en  $k\ell$  ; nous obtenons à nouveau la relation obtenue expérimentalement :

$$\sigma = \sigma_a \frac{\ell_a}{\ell_a + \ell_b} + \sigma_b \frac{\ell_b}{\ell_a + \ell_b}$$

En conclusion, ce deuxième modèle nous permet de rendre compte du rôle de la couche de silicium poreux sur la formation de la rugosité: si son épaisseur atteint des valeurs supérieures à environ  $5 \mu\text{m}$ , la rugosité se stabilise ; si l'on empêche la couche d'atteindre l'épaisseur de saturation en la dissolvant continuellement, la rugosité augmente indéfiniment. De plus, le deuxième modèle permet de trouver la formule expérimentale de la rugosité dans le cas des multicouches. Contrairement au modèle a, le modèle b, comme on peut le voir dans l'équation, ne permet pas de tenir compte de la diminution de la rugosité due à un changement de courant.

Il faudrait donc trouver un modèle qui ait la simplicité des deux modèles présentés et qui nous permette de prendre en compte les quatre points caractéristiques de la rugosité du silicium poreux. Pour faire cela, il faudrait ajouter au modèle b un terme qui puisse être négatif, mais on perdrait en simplicité.

## **6. Effet de la température sur les propriétés morphologiques du silicium poreux**

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu comment la rugosité des multicouches est liée aux rugosités des couches simples. Il est donc clair que pour réduire la rugosité des multi-couches, il faut diminuer la rugosité des mono-couches. Pour cela, il faut faire en sorte que le mécanisme dynamique (le mécanisme décrit dans le paragraphe 2, qui réduit la rugosité) joue dès le début un rôle plus important pour pouvoir équilibrer rapidement le mécanisme électrostatique. Nous avons vu que le mécanisme dynamique était dû à la présence de la couche poreuse qui, en augmentant la viscosité de la solution électrolytique, réduisait la mobilité des espèces réactives. Pour renforcer ce mécanisme, il nous faut donc trouver des moyens pour augmenter la viscosité.

Turner<sup>74</sup> a montré qu'une diminution de la température d'anodisation ou l'ajout de glycérine à la solution électrolytique pouvait faire baisser le courant seuil d'électropolissage  $J_c$ .

En modifiant ces paramètres, on modifie la viscosité du système couche poreuse - électrolyte et on diminue la mobilité des espèces participant au mécanisme de dissolution. En nous basant sur ces expériences, nous avons choisi de diminuer la température d'anodisation du silicium poreux afin de diminuer la rugosité des interfaces. En effet, la viscosité d'un mélange d'eau et de 25 % d'éthanol peut augmenter en fonction de la température d'un facteur 3 entre 25° C et 0° C comme le montre la Figure 43.

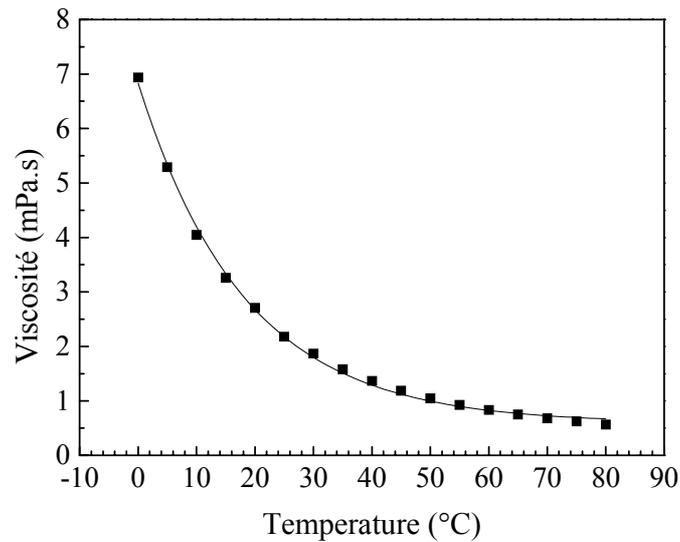


Figure 43 : Viscosité d'un mélange d'eau et d'éthanol (25%) en fonction de la température<sup>77</sup>.

### 6.1 La porosité et la vitesse de dissolution

Avant de regarder l'effet de la température d'anodisation sur la rugosité d'interface, nous allons d'abord présenter les variations de porosité et de vitesse de dissolution pour les trois densités de courants présentées à la Figure 37 en fonction de la température entre -35 °C et + 27 °C. Ces deux variations sont montrées, respectivement, à la Figure 44 et à la Figure 45.

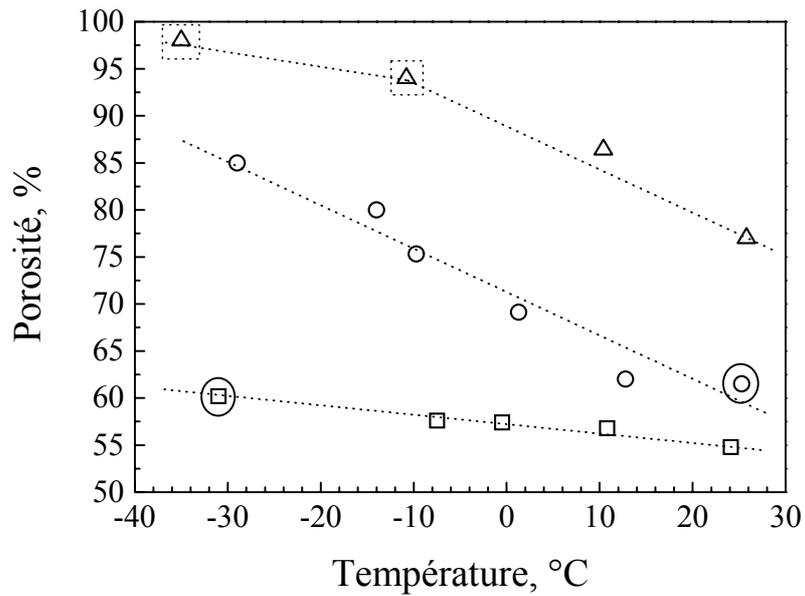


Figure 44 : Variation de la porosité en fonction de la température d'anodisation pour trois densités de courant :  $16.6 \text{ mA/cm}^2$  (carrés),  $166 \text{ mA/cm}^2$  (ronds) et  $333 \text{ mA/cm}^2$  (triangles). Dans ce dernier cas, la valeur de la porosité a été estimée à partir des mesures de vitesse de dissolution pour deux échantillons (encadrement en pointillés).

On peut observer une nette augmentation de la porosité en baissant la température (Figure 44) qui est plus prononcée dans le cas des plus grandes densités de courant d'anodisation. Dans la Figure 44 nous avons marqué avec des cercles deux points qui correspondent à des porosités équivalentes obtenues avec deux conditions de fabrication différentes (l'une pour  $16.6 \text{ mA/cm}^2$  à  $-35^\circ\text{C}$  et l'autre pour  $166 \text{ mA/cm}^2$  à  $26^\circ\text{C}$ ). On reviendra par la suite sur ces deux points.

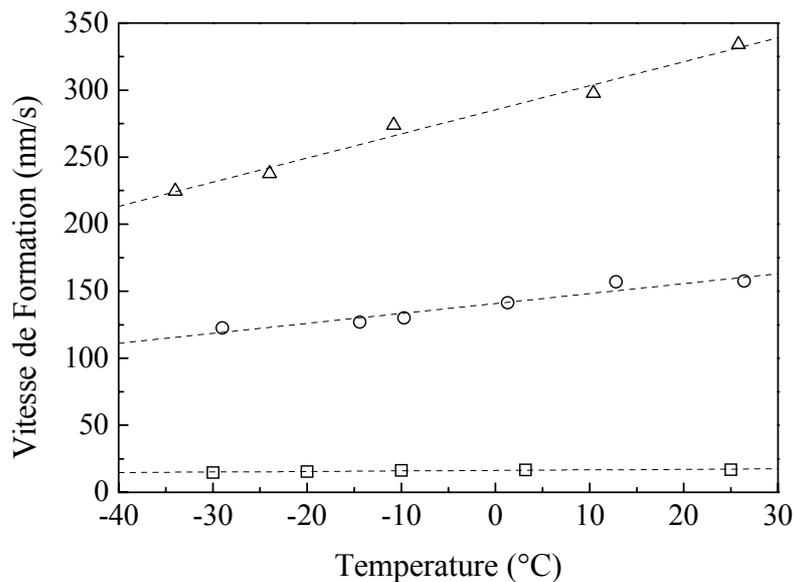


Figure 45 : Variation de la vitesse de dissolution du silicium poreux avec la température d'anodisation pour trois densités de courant :  $16,6 \text{ mA/cm}^2$  (carrés),  $166 \text{ mA/cm}^2$  (ronds) et  $333 \text{ mA/cm}^2$  (triangles).

La vitesse de formation a un comportement opposé à celui de la porosité car elle diminue lorsque la température de formation baisse. Dans ce cas aussi, la variation est plus prononcée pour les plus grands courants d'anodisation. Si nous considérons les valeurs expérimentales obtenues pour la porosité et pour la vitesse de dissolution, nous pouvons constater que la valence de dissolution reste toujours constante (égale à 2.2). Nous pouvons donc utiliser cette valeur pour calculer la porosité des échantillons réalisés à basse température et anodisés avec  $333 \text{ mA/cm}^2$ . En effet, à cause de la grande porosité et donc de la faible tenue mécanique, ces échantillons craquent au moment du séchage. Les valeurs de porosité de ces échantillons sont présentées à la Figure 44 avec un encadrement en pointillés.

## 6.2 La photoluminescence

Nous avons étudié la photoluminescence à température ambiante de trois échantillons d'épaisseur de  $5 \mu\text{m}$ , anodisés avec un courant de  $166 \text{ mA/cm}^2$  et pour trois températures:  $11,5$ ,  $2,1$  et  $-8,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les spectres sont montrés à la Figure 46. Une augmentation remarquable de l'intensité de la photoluminescence est observée quand la température d'anodisation

diminue (d'un facteur 8 entre 11.5 et -8.5 °C). Cette variation est en accord avec l'augmentation de la porosité mise en évidence à la Figure 44. Ono et ses collaborateurs<sup>78</sup> trouvent un comportement contraire de l'intensité de luminescence en fonction de la température d'anodisation. Ils expliquent leurs résultats en invoquant une variation de la structure des échantillons. En particulier, ils suggèrent que les échantillons deviennent amorphes. Il est important de remarquer qu'ils utilisent des courants d'anodisation beaucoup plus petits que les nôtres, ce qui implique des temps de dissolution beaucoup plus grands qui peuvent donner lieu à une plus grande dissolution chimique.

La présence de la forte photoluminescence à température ambiante des échantillons réalisés à basse température est déjà une indication du fait qu'il n'y a pas de variation structurale des échantillons.

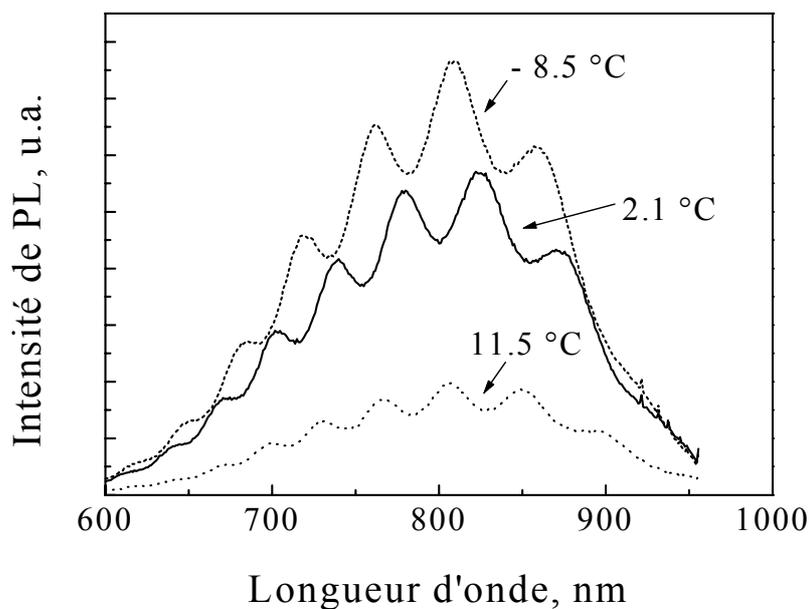


Figure 46 : Spectres de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde pour trois échantillons réalisés à trois températures différentes (épaisseur: 5  $\mu\text{m}$  et densité de courant d'anodisation: 166  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

### 6.3 La cristallinité

Pour vérifier la structure cristalline des nos échantillons, nous avons réalisé des mesures de diffraction de rayons X sur deux échantillons de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de porosités 60 et 63% réalisés respectivement à 26 et  $-30$  °C. Comme on peut le voir à la Figure 47, les spectres montrent deux pics de diffraction : un à  $34,88^\circ$  dû au substrat de silicium cristallin et deux autres, à des angles plus faibles, dus aux couches de silicium poreux. Le décalage de la position du pic de silicium poreux pour l'échantillon réalisé à basse température et par conséquent la variation  $\Delta a/a$ , peuvent être expliqués par une petite augmentation de la porosité, en accord avec les mesures gravimétriques.

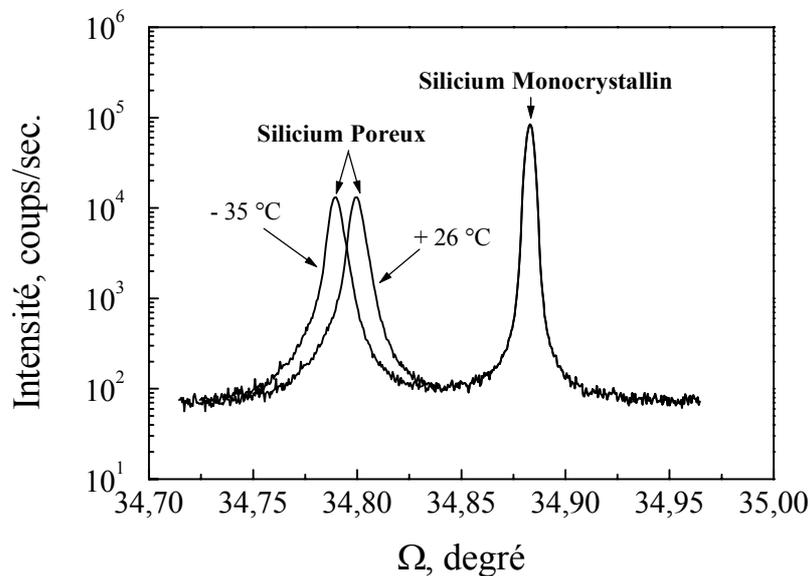


Figure 47 : Spectres de diffraction des rayons X de deux échantillons de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, anodisés avec  $16,6 \text{ mA/cm}^2$  et réalisés à deux températures différentes ( $26$  °C et  $-35$  °C). Les pics relatifs au silicium poreux sont bien visibles pour les deux températures.

Si l'échantillon réalisé à basse température avait été amorphe, le deuxième pic de diffraction aurait disparu. Nous pouvons donc conclure, en première approximation, que la diminution de la température de formation n'engendre pas une variation structurale importante de la couche poreuse. Pour en avoir la confirmation, il faudrait étudier l'intensité qui se trouve aux pieds des pics de Bragg et qui provient de la diffusion par les pores et les

crystallites de taille nanométrique. A partir de la forme et de la largeur de cette bosse, on peut obtenir des informations sur la taille et la géométrie des objets diffusants.

#### 6.4 La rugosité de l'interface silicium poreux / silicium cristallin

La bonne qualité structurale de nos échantillons étant vérifiée, nous pouvons passer à l'étude de l'évolution de la rugosité de l'interface Si poreux/Si cristallin en fonction de la température d'anodisation. Nous avons vu dans le paragraphe 2 que la rugosité d'interface décroissait quand on augmentait l'intensité du courant appliqué. Nous savons aussi que l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium poreux présente deux régimes : un régime linéaire suivi d'un régime de saturation. Commençons notre analyse avec trois séries d'échantillons, tous avec des épaisseurs dans la région de saturation. La rugosité de ces échantillons est montrée à la Figure 48.

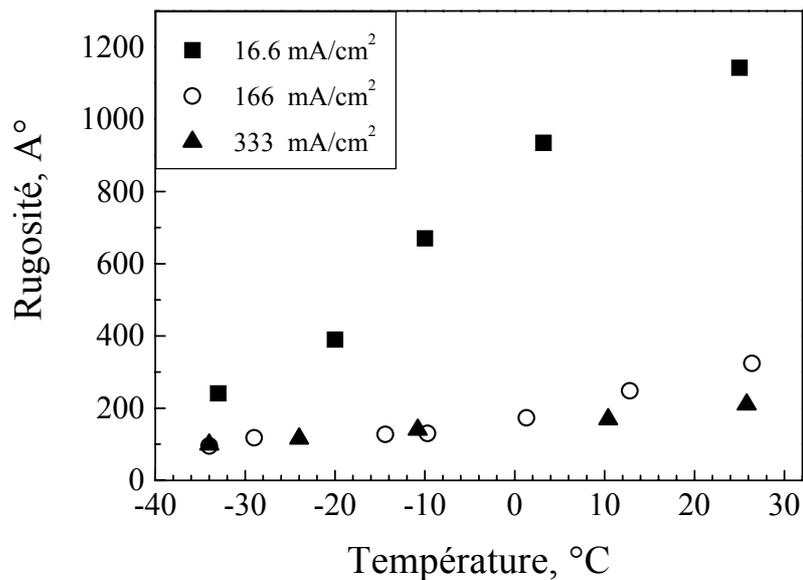


Figure 48 : Variation de la rugosité en fonction de la température d'anodisation. Une forte diminution de la rugosité est obtenue à -35 °C.

Les échantillons de la première série de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été préparés avec une densité de courant de 16.6 mA/cm<sup>2</sup>. Dans ce cas, l'effet de la variation de la température est très important : entre 25 °C et -35°C, la rugosité diminue d'un facteur 6. La deuxième et la troisième série d'échantillons de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été réalisées respectivement avec des

densités de courant de  $166 \text{ mA/cm}^2$  et  $333 \text{ mA/cm}^2$ . Dans ces deux dernières séries, la diminution de la rugosité pour les basses température d'anodisation est moins marquée (un facteur 3 pour  $166 \text{ mA/cm}^2$  et un facteur 2 pour  $333 \text{ mA/cm}^2$ ).

Ces résultats ont été confirmés par des mesures de rugosité réalisées avec un microscope à force atomique. Nous avons pu accéder à la topographie de la surface des échantillons réalisés, l'un à température ambiante et l'autre à  $-35^\circ\text{C}$ . Les mesures sont montrées à la Figure 49.

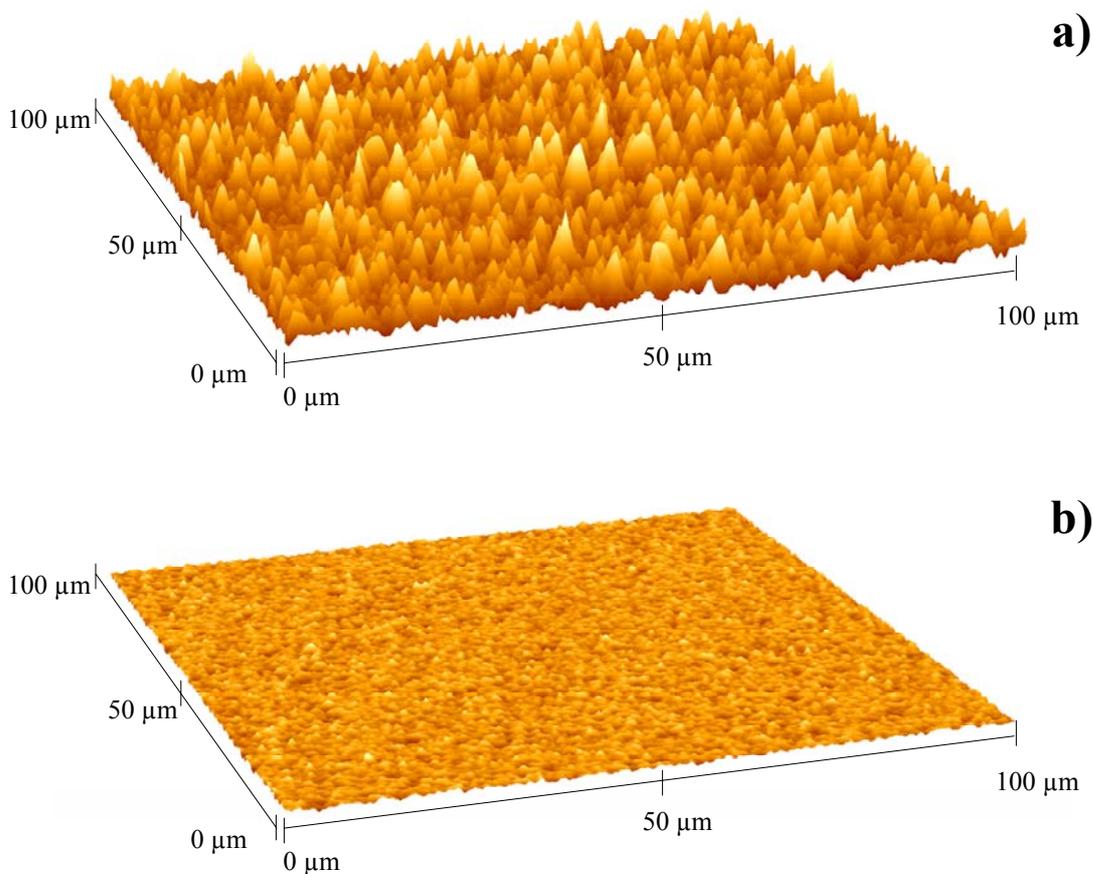


Figure 49 : Topographie de l'interface silicium poreux/silicium cristallin réalisée avec un microscope à force atomique, pour deux échantillons de  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur anodisés avec  $16.6 \text{ mA/cm}^2$  et réalisés à des température de  $26^\circ\text{C}$  (a) et de  $-35^\circ\text{C}$  (b). La couche de silicium poreux a été dissoute avant la mesure. L'échelle verticale est la même pour les deux images.

Si l'on regarde l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur des échantillons à des températures  $T = 26^\circ\text{C}$  et  $T = -35^\circ\text{C}$  pour les trois valeurs du courant, il est possible de voir que, dans les trois cas, la valeur de saturation est plus faible à  $T = -35^\circ\text{C}$  qu'à  $T = 26^\circ\text{C}$

(voir Figure 50). De plus, la pente de la région linéaire à basse température est aussi plus petite. Ceci ne peut pas être expliqué avec le mécanisme phénoménologique de formation de la rugosité que nous avons donné dans le paragraphe 5.

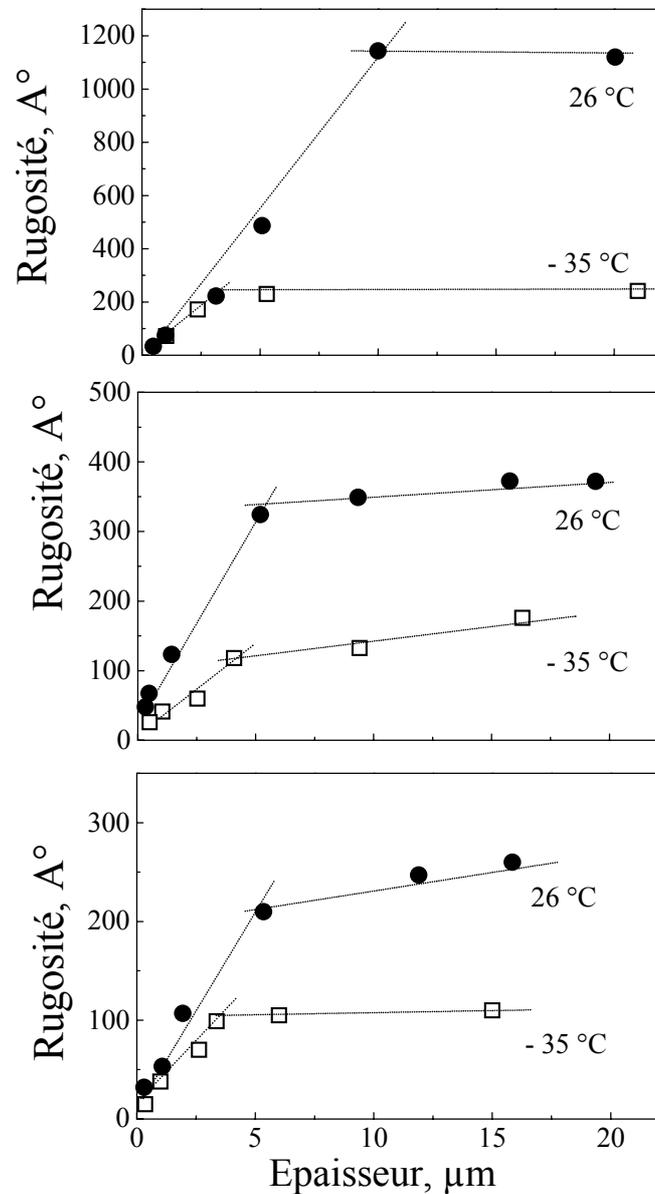


Figure 50 : Variation de la rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche pour les trois densités de courant ( $16.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $166 \text{ mA/cm}^2$  et  $333 \text{ mA/cm}^2$ ) et pour deux températures :  $-35 \text{ °C}$  et  $26 \text{ °C}$

## 7. Ajout de glycérol

Pour vérifier que l'augmentation de la viscosité, quand on diminue la température de formation, est l'effet principal responsable de la diminution de la rugosité, nous avons essayé d'augmenter la viscosité de la solution électrolytique en remplaçant partiellement ou totalement l'éthanol par des alcools plus lourds (pentanol, octanol ou dodécanol).

Les échantillons anodisés avec ces solutions électrolytiques montrent une claire diminution de la rugosité d'un facteur 2, confirmant ainsi l'influence de la viscosité sur les propriétés de l'interface du silicium poreux. Malheureusement, l'utilisation de ces alcools est gêné par la mauvaise miscibilité avec les autres constituants de la solution électrolytique. Pour cette raison, les échantillons ne sont pas homogènes, la surface est craquelée et on peut remarquer un dépôt blanchâtre. Il est donc impossible d'utiliser ces solutions pour la réalisation des nos structures.

Nous avons alors remplacé une partie de l'éthanol par du glycérol (Figure 51). Les échantillons ont été anodisés à température ambiante avec une densité de courant de  $16.6 \text{ mA/cm}^2$ . Dans ce cas également, on peut remarquer une diminution de la rugosité. Le facteur de diminution dépend du pourcentage de glycérol introduit et il peut atteindre un facteur 10 quand tout l'éthanol est remplacé par le glycérol (Figure 52). Bien qu'il n'y ait pas de problèmes de miscibilité comme dans le cas des alcools lourds, quand on remplace complètement l'éthanol, les bulles d'hydrogène résultant de la formation du silicium poreux ne peuvent pas s'échapper des pores. L'échantillon présente alors des inhomogénéités de surface de forme ronde qu'on retrouve sur l'interface silicium poreux - silicium cristallin sous forme de cratères.

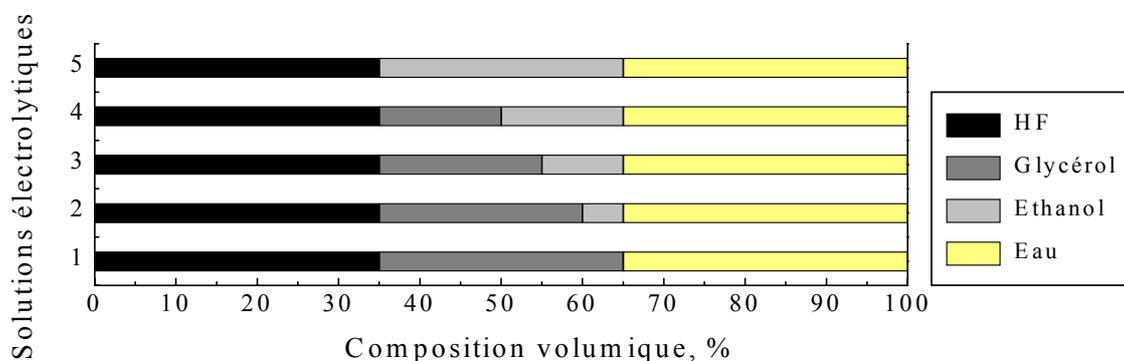


Figure 51 : Composition des solutions électrolytiques utilisées.

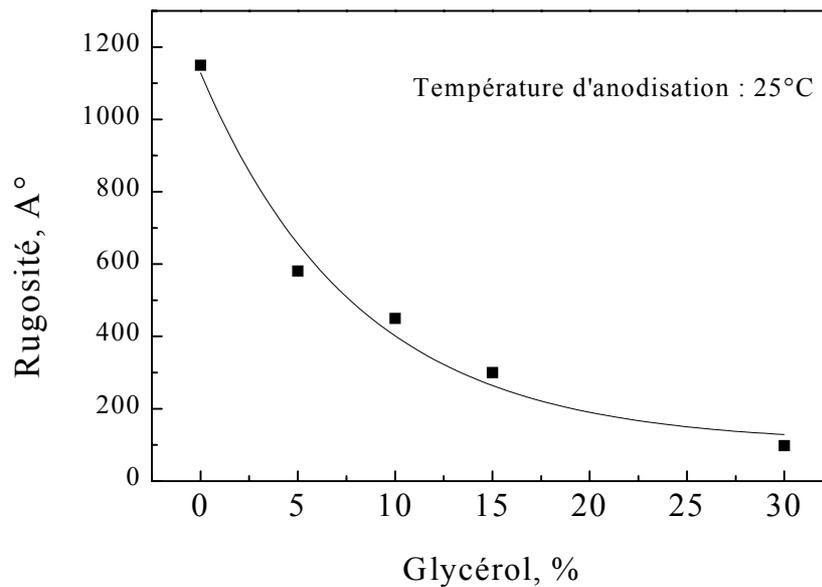


Figure 52 : Diminution de la rugosité en fonction du pourcentage de glycérol substitué à l'éthanol de la solution électrolytique. L'épaisseur des échantillons était de 10 $\mu$ m.

### 8. Viscosité et résistivité de la solution électrolytique

Pour expliquer la diminution de la rugosité d'interface, Wehrspohn et ses collaborateurs <sup>79</sup> proposent une approche différente. Dans leur modèle électrostatique, le paramètre responsable de ce phénomène est l'augmentation du rapport entre les résistivités du substrat et de l'électrolyte. Ils montrent que le régime de formation du silicium poreux est plus stable (moins rugueux) quand la résistivité de l'électrolyte est plus grande que celle du substrat.

Nous allons maintenant voir comment ces deux paramètres varient en fonction de la composition de la solution électrolytique.

Les mesures de viscosité et de résistivité sont difficiles à cause de la nature hautement réactive de l'acide contenu dans la solution. Il est donc impossible d'utiliser des appareillages existant dans le commerce. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons déterminé la valeur de la viscosité de la solution à travers l'analyse de la chute d'une bille en acier de 1.588 mm de diamètre, dans un tube en PVC de 1.6 mm de diamètre, rempli avec la solution à analyser. Le système a été préalablement calibré avec des solutions étalons de viscosités connues.

Nous avons mesuré la résistivité et la viscosité de plusieurs solutions électrolytiques qui contenaient différents pourcentages de glycérol. Les mesures ont été réalisées à deux températures (26 °C et -35 °C). Les résultats sont montrés à la Figure 53.

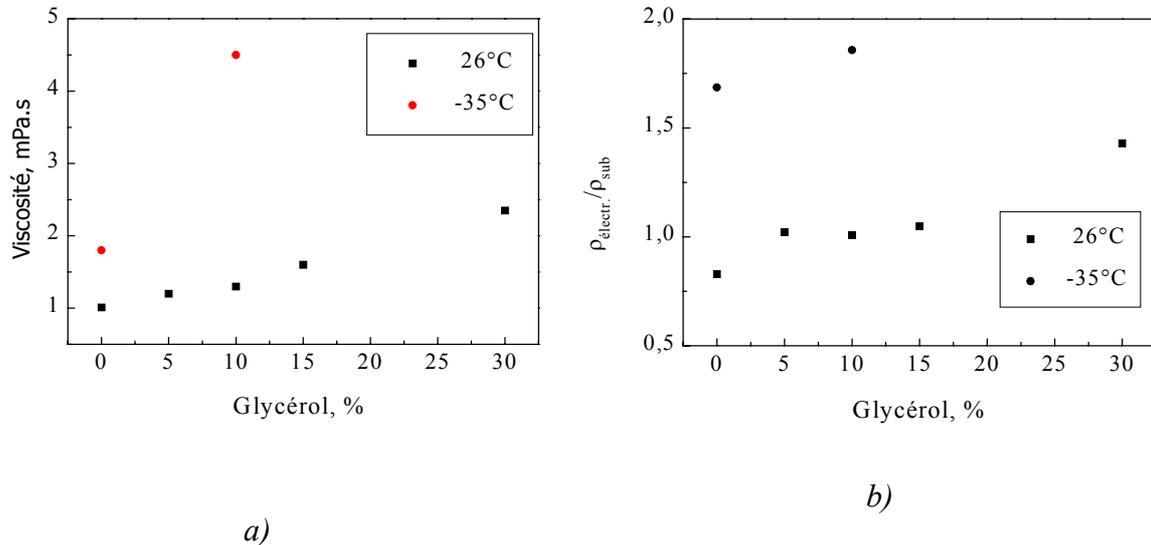


Figure 53 : Variation de la viscosité a) et du rapport entre la résistivité de la solution électrolytique et celle du substrat b) en fonction du pourcentage de glycérol. Les valeurs sont rapportés pour deux températures différentes.

La Figure 53b montre que pour toutes les solutions électrolytiques, mise à part celle à 26 °C et 0% de glycérol, le rapport des résistivités du substrat  $\rho_{\text{sub}}$  et de la solution  $\rho_{\text{électr.}}$  est égal ou supérieur à 1. Ceci signifie, selon le modèle de Wehrspohn, que nous sommes dans la région de formation stable, dans laquelle la rugosité devrait diminuer.

Avec les solutions analysées, nous avons réalisé des monocouches de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et nous avons mesuré leur rugosité. La Figure 54 montre l'évolution de la rugosité d'interface en fonction (a) de la viscosité de la solution et (b) de la résistivité de l'électrolyte. La Figure 54b montre que la relation entre la résistivité et la rugosité n'est pas univoque. En effet, à une même résistivité correspondent trois valeurs différentes de la rugosité. Bien que la comparaison des deux figures fasse pencher pour une plus grande corrélation entre la rugosité et la viscosité (a) qu'entre la rugosité et la résistivité (b), nous ne pouvons pas exclure que la résistivité soit un paramètre important dans le mécanisme responsable de la diminution de la rugosité.

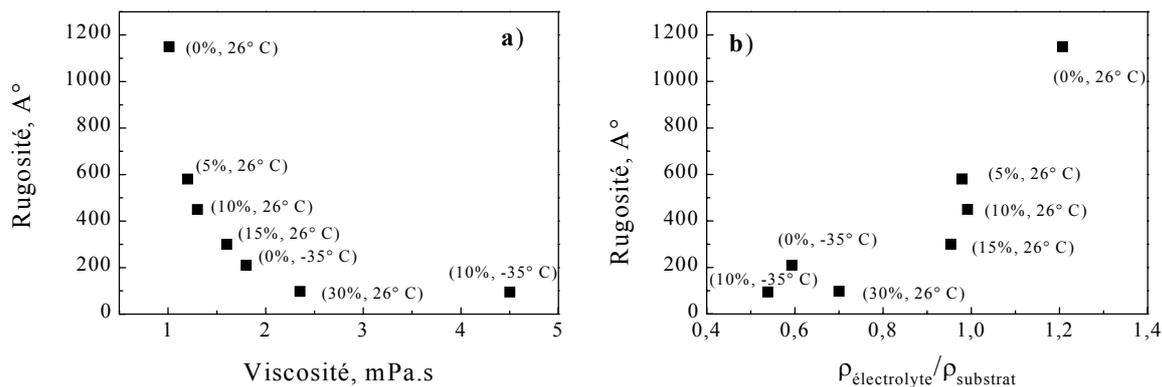


Figure 54 : Evolution de la rugosité en fonction de la viscosité de la solution (a) et du rapport des résistivités (b). Tous les échantillons étudiés avaient 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et ont été anodisés avec une densité de courant de 16.6 mA/cm<sup>2</sup>. A côté de chaque point de mesure, nous avons porté la concentration de glycérol et la température de formation.

## 9. Propriétés optiques

### 9.1 L'effet de diminution de la rugosité

Ces variations de rugosité sont particulièrement importantes du point de vue de la diffusion de la lumière. En effet, la part de lumière diffusée  $D$  est directement liée à la rugosité  $\sigma$  des interfaces par la relation de Davies-Bennet<sup>80, 81</sup>.

$$D = R_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{4\pi\sigma}{\lambda} \right)^2 \right] \right\} \quad \text{Equation 26}$$

où  $R_0$  est le coefficient de réflexion d'une surface parfaitement plane donné par la relation standard de Fresnel. Cette relation est valide dans le cas du silicium poreux<sup>82,83</sup>.

La variation d'un facteur 6 de la rugosité peut conduire à une importante variation de la diffusion. En effet, en calculant l'intensité de la lumière diffusée à  $\lambda = 1200$  nm pour les deux valeurs de la rugosité obtenues à 26 °C ( $\sigma = 1200$  Å) et à -33 °C ( $\sigma = 200$  Å) pour une densité de courant de 16.6 mA/cm<sup>2</sup>, on trouve qu'à -33 °C cette intensité a été diminuée d'un

facteur 18. Cette variation est vraiment importante pour les multistructures dans lesquelles les effets de diffusion sont amplifiés par le grand nombre d'interfaces.

### 9.2 Réflectivité

Pour voir l'effet de la diminution de la rugosité sur la diffusion de la lumière, nous avons réalisé des couches simples sur des substrats polis sur les deux faces. Le choix de ces substrats n'est pas sans conséquence. En effet, dans le cas d'un substrat poli simple face (cas a dans la Figure 55), une fois la couche poreuse traversée (interfaces *a* et *b*), la lumière entre dans le substrat et elle est complètement diffusée à l'interface *c*. La réponse optique d'un échantillon de ce type est montrée à la Figure 55c. Sur le spectre de réflectivité, on peut voir des franges résultant de l'interférence des faisceaux 1 et 2 montrés à la Figure 55a.

Par contre, dans le cas d'un substrat poli double face (Figure 55b), une fois que la lumière a traversé les interfaces *a* et *b* de la couche poreuse, elle entre dans le substrat et elle trouve une surface (*c'*) polie. Une partie est alors réfléchiée et nous avons un troisième faisceau qui sort de l'échantillon. La réponse optique de cette structure est montrée à la Figure 55d. Pour les longueurs d'ondes plus petites que celle du gap du silicium cristallin ( $1.1 \mu\text{m}$ ), la lumière à l'intérieur du substrat est complètement absorbée et le faisceau 3 ne sort donc pas de la structure. Dans cette région spectrale, la réponse de l'échantillon est alors équivalente à celle du substrat poli simple face. Pour les longueurs d'ondes plus grandes que celle du gap du silicium, le substrat est transparent et le faisceau n'étant pas absorbé, sort de la structure donnant lieu au faisceau 3. La réponse optique dans ce cas est le résultat de la superposition des trois faisceaux. Puisqu'il y a beaucoup plus de lumière qui sort, le niveau de réflectivité est beaucoup plus grand que celui d'un substrat poli sur une face dans la même zone spectrale. Cette deuxième partie sera très sensible à la rugosité de l'interface *b* de la couche poreuse.

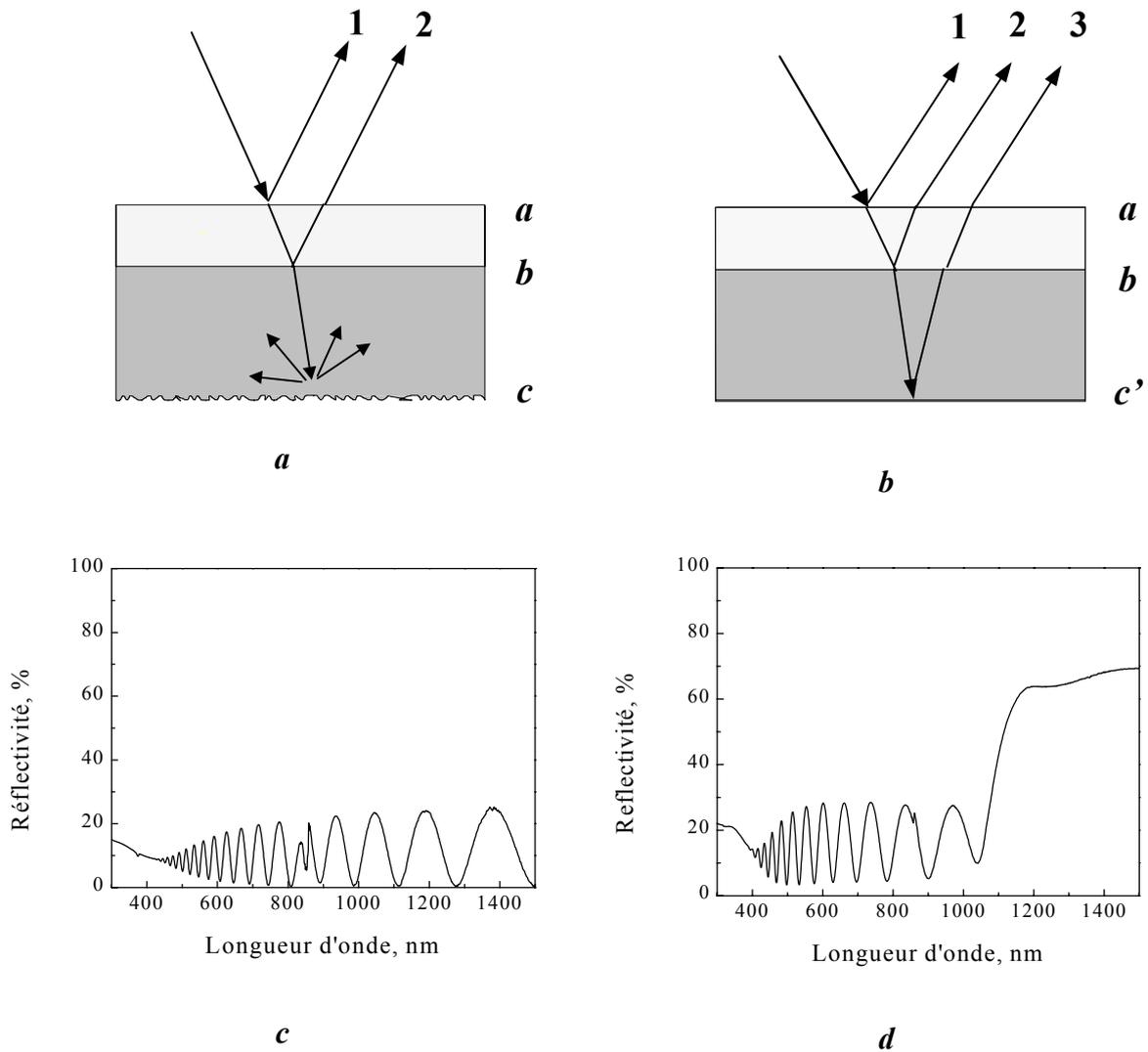
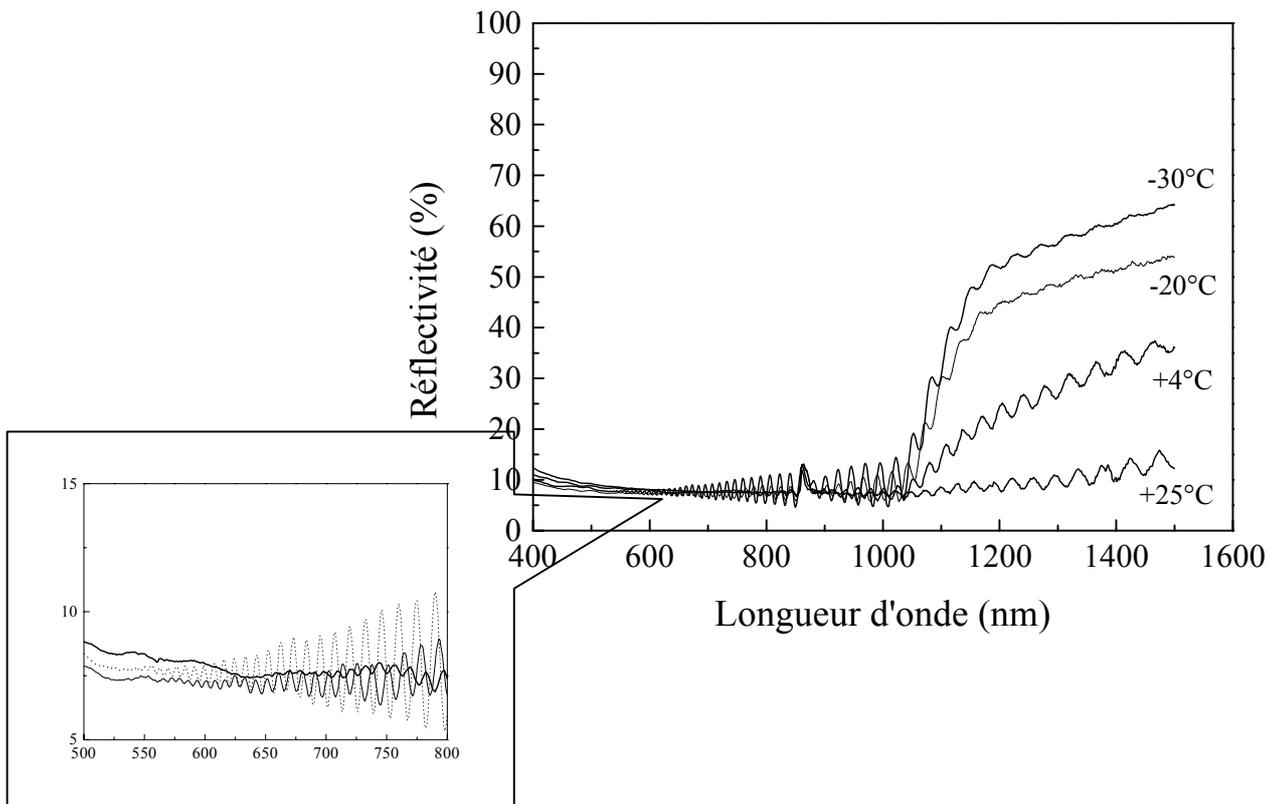


Figure 55 : Schéma d'un échantillon réalisé sur un substrat poli simple face (a) et sur un substrat poli double face (b). Les spectres de réflectivité de ces échantillons sont montrés en c et d, respectivement.

Nous avons mesuré la réflectivité sur des échantillons de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, réalisés avec une densité de courant de 16.6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , à quatre températures différentes. Nous avons choisi cette densité de courant parce que, comme l'indique la Figure 44, elle correspond à une plus petite variation de porosité en fonction de la température d'anodisation. Puisque les caractéristiques morphologiques de la couche, mise à part la rugosité, n'auront pas beaucoup changé par rapport à un échantillon préparé à température ambiante, nous pourrons comparer les spectres du point de vue de la diffusion de la lumière.



**Figure 56 :** Spectres de réflectivité optique pour quatre échantillons de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur réalisés à quatre températures différentes. On peut voir que le contraste des franges augmente avec la diminution de la température de fabrication de l'échantillon.

Comme on peut le voir à la Figure 56, la diminution de la température d'anodisation ( $T_a$ ) a un effet remarquable sur les spectres de réflectivité. Dans la zone spectrale comprise entre 500 et 800 nm, le spectre de réflectivité mesuré sur l'échantillon réalisé à  $T = -35^\circ\text{C}$  présente des franges bien contrastées. En augmentant  $T_a$ , ce contraste diminue et pour  $26^\circ\text{C}$  les franges disparaissent. Au delà de la longueur d'onde du gap du silicium cristallin, le phénomène de diffusion de la lumière est plus marqué. L'échantillon réalisé à température ambiante présente un niveau de réflectivité moyen, entre 1000 et 1500 nm, équivalent à celui de la zone spectrale qui va de 500 à 900 nm. La rugosité est si importante qu'il n'y a pratiquement pas de lumière qui passe dans le substrat. Au fur et à mesure que la température d'anodisation diminue, on voit que le niveau moyen de la réflectivité entre 1000 et 1500 nm augmente. En effet, au fur et à mesure que l'intensité du faisceau 3 augmente, la lumière qui

sort du substrat (faisceau 3) vient s'ajouter à la lumière résultant de l'interférence des faisceaux 1 et 2, et augmente le niveau moyen de réflectivité.

Parallèlement à l'augmentation de la réflectivité, on peut aussi voir que le contraste des franges au delà du gap de Si diminue, car le faisceau 3 a des franges de transmission dues à la monocouche qui ne sont pas en phase avec les franges de réflexion des faisceaux 1 et 2. Puisque le faisceau 3 peut être en phase ou pas avec les faisceaux 1 et 2, les franges dues au substrat peuvent s'ajouter ou pas aux franges dues à la couche de silicium poreux et donner lieu à une augmentation ou à une diminution du contraste des franges résultantes. Cela est confirmé par la simulation des spectres expérimentaux montrés à la Figure 57. Les paramètres des deux simulations diffèrent seulement par les valeurs de la rugosité qui correspondent à celles montrées à la Figure 48. Nous avons en effet utilisé les mêmes épaisseurs, indices optiques et coefficients d'absorption pour les deux couches.

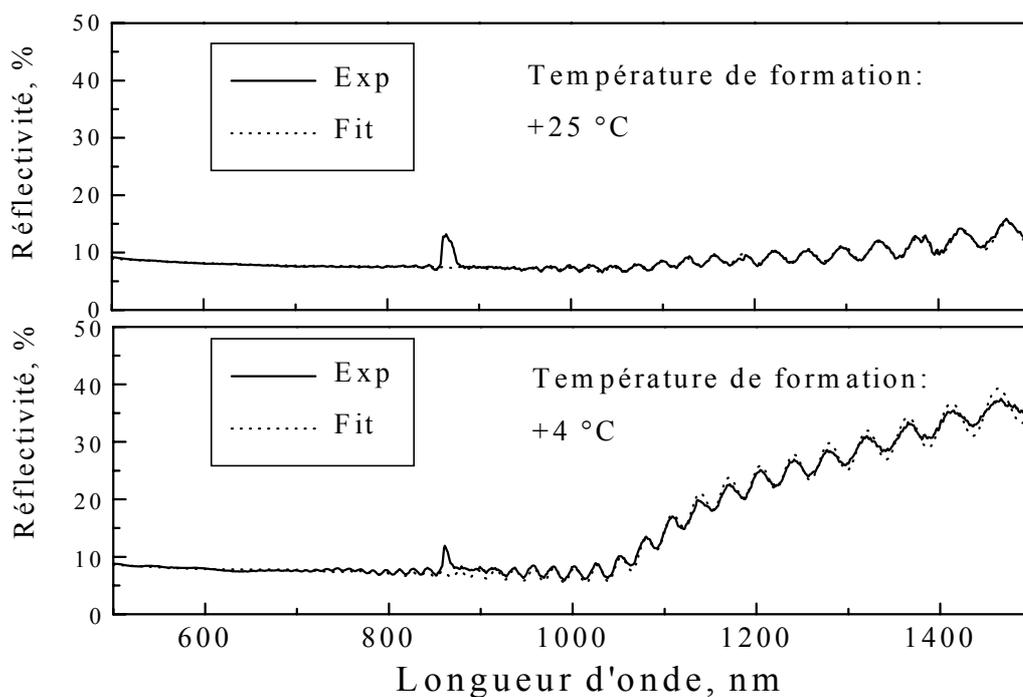


Figure 57 : Comparaison entre le spectre de réflectivité et la simulation pour deux des échantillons présentés à la Figure 56 et réalisés à deux températures différentes. Le deux pics présents à 860 nm sont dus à un problème de l'appareillage.

### 9.3 L'indice optique

L'indice de réfraction  $n$  des échantillons peut être déterminé par l'ajustement des spectres de réflectivité. En utilisant cette méthode, nous sommes capables de déterminer les valeurs de l'indice optique  $n$  de nos échantillons.

La Figure 58 montre l'évolution de l'indice optique  $n$  à 1200 nm en fonction de la température pour deux valeurs différentes du courant d'anodisation. On peut remarquer que pour le courant faible il n'y a pas de variation importante. Au contraire, pour le courant fort, on a une variation de  $n = 1.46$  à  $26\text{ °C}$  et à  $n = 1.31$  à  $-34\text{ °C}$ . La caractéristique la plus remarquable est que deux échantillons réalisés à une température de  $25\text{ °C}$ , mais des densités de courant de  $16\text{ mA/cm}^2$  ou  $166\text{ mA/cm}^2$ , ont deux valeurs très différentes de l'indice optique (respectivement,  $n = 1.46$  et  $n = 1.68$ ) même s'ils ont la même porosité (voir Figure 44).

Ces résultats montrent donc qu'il n'y a pas une relation simple entre l'indice de réfraction et la porosité comme on pourrait le supposer et que probablement, la morphologie du silicium poreux est modifiée en fonction de la température de formation.

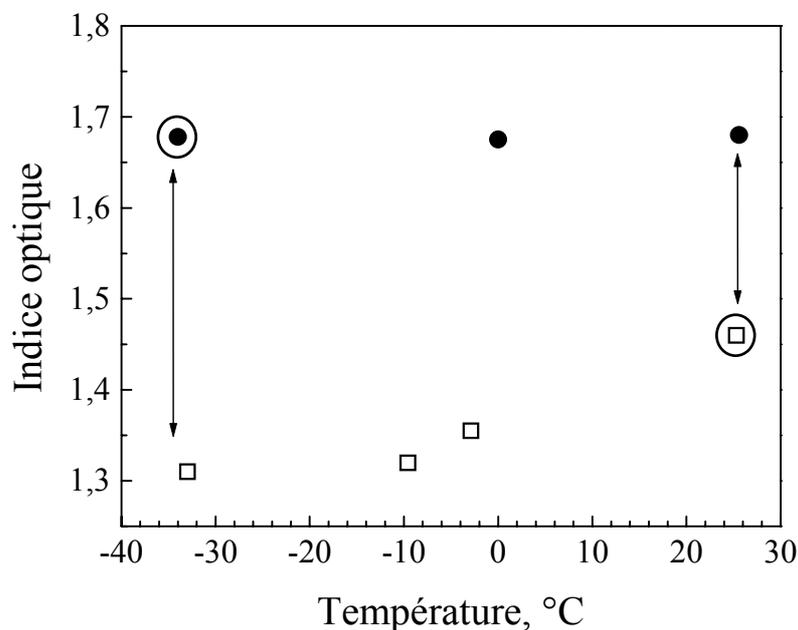


Figure 58 : Indice optique des échantillons réalisés avec des densités de courant de  $16\text{ mA/cm}^2$  (ronds) et  $166\text{ mA/cm}^2$  (carrés). Les points cerclés font référence aux deux échantillons présentés à la Figure 44 avec la même porosité.

## 10. Remarque

Pendant que nous réalisions l'étude de l'effet de la température sur les différentes caractéristiques du silicium poreux, nous avons constaté que l'anodisation du silicium cristallin à basse température ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) donnait lieu à des échantillons plus homogènes. Cette affirmation se base essentiellement sur les observations suivantes :

- La surface des échantillons apparaît plus homogène à l'œil.
- La simulation des spectres de réflectivité de ces échantillons se révèle beaucoup plus facile, certainement à cause d'une plus grande homogénéité latérale et en profondeur.

Ce point est par ailleurs confirmé par des mesures de rayons X. Bien que ce ne soit pas normal, nous avons eu un lot de substrats de silicium cristallin ( $8-10 \Omega\cdot\text{cm}$ ) qui donnaient à température ambiante un silicium poreux qui avait systématiquement des spectres de diffraction X anormaux. La Figure 59 montre deux spectres de diffraction mesurés sur deux échantillons réalisés avec les mêmes densités de courant et concentration d'acide fluorhydrique, sur du silicium cristallin provenant de la même plaquette, mais anodisés à deux températures différentes. Les spectres montraient soit un deuxième pic de diffraction, soit un pic très élargi, qui nous faisait soupçonner la présence de différentes porosités. Ceci se vérifiait pour différentes conditions de formation. Au contraire, le silicium poreux réalisé à  $-35^{\circ}\text{C}$  sur les mêmes substrats, montrait des spectres de diffraction attendus pour des couches de silicium poreux de type p de très bonne qualité.

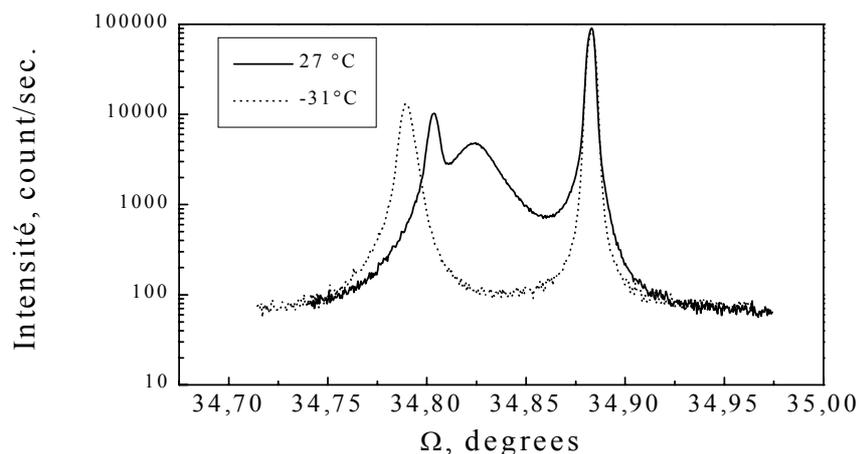


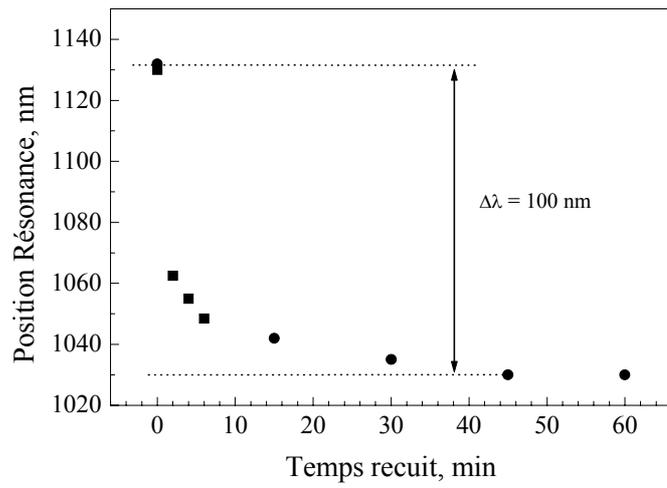
Figure 59 : Spectres de diffraction X de deux couches de silicium poreux réalisés sur la même plaquette de silicium. Sur le spectres de l'échantillon anodisé à température ambiante on peut remarquer deux pics de silicium poreux qui nous indiquent que la couche n'est pas homogène.

## 11. Oxydation thermique

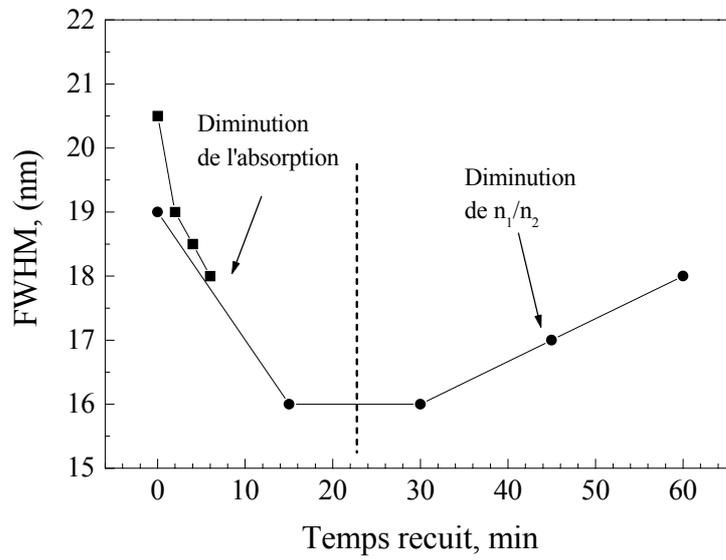
Une autre façon de diminuer les pertes du matériau et par conséquent d'améliorer les structures optiques, est de faire une oxydation thermique pour diminuer l'absorption optique. Pour cela après la formation nous avons réchauffé l'échantillon à 450°C sous atmosphère d'oxygène. A cette température, l'oxygène vient se placer à la surface du silicium poreux en donnant lieu à une couche superficielle de silice. L'épaisseur optique de cette couche dépend de la température et du temps d'oxydation. Les propriétés optiques de la couche de silicium poreux oxydé changent : l'indice optique et le coefficient d'absorption tendent vers ceux de la silice ( $n = 1.4$ ).

Pour mesurer l'effet de l'oxydation sur les propriétés optiques des microcavités en silicium poreux, nous avons réalisé des spectres de réflectivité. La Figure 60 montre l'effet de l'oxydation sur la position spectrale (a) et sur la largeur à mi-hauteur (b) du mode de la cavité de deux microcavités réalisées à température ambiante. Comme on peut le voir, l'oxydation produit un déplacement vers les faibles longueurs d'ondes du spectre de réflectivité et donc du mode de la cavité à cause de la variation de l'indice optique. Cette variation est presque instantanée et 70% de la modification se produit lors des deux premières minutes. Nous avons réalisé des traitements thermiques sur des microcavités centrées à différentes longueurs d'onde et il en résulte une valeur de ce déplacement égale à 10% de la longueur d'onde de résonance.

L'effet de l'oxydation réduit dans un premier temps la largeur à mi-hauteur de la cavité de 3 nm, mais après environ 20 minutes, la structure semble se détériorer et le mode s'élargit (Figure 60b). Parallèlement nous avons remarqué une diminution du maximum de réflectivité et de la largeur du plateau du miroir. Le premier comportement peut être interprété par l'effet recherché : la diminution de l'absorption. Le deuxième comportement peut être expliqué par une diminution du rapport d'indice des couches de la structure. En effet, plus l'oxydation avance, plus les couches de la microcavité sont transformées en silice et leur indices optiques tendent tous deux vers celui de la silice. Comme nous l'avons vu dans la Figure 8 du chapitre 3, une diminution du contraste d'indice donne lieu à une diminution du plateau de réflectivité et à un élargissement du mode de résonance de la microcavité. En conclusion, pour ce qui concerne la diminution des pertes optiques, cette technique d'oxydation des microcavités ne présente malheureusement pas de grands avantages, comme c'est le cas de la diminution de la température, concernant la rugosité des interfaces.



a)



b)

Figure 60 : Effet d'une oxydation thermique à 450°C sur la position spectrale du mode de la cavité (a) et sur la largeur à mi-hauteur (b) pour deux microcavités.

## **Conclusion**

*Dans ce chapitre nous avons étudié les pertes optiques du silicium poreux dues à la rugosité d'interface dans le cas des monocouches. Le comportement de la rugosité en fonction du temps de formation, et par conséquent de l'épaisseur, présente deux régimes : d'abord une évolution linéaire, puis une saturation. Nous avons montré que cette dernière était due à la présence de la couche poreuse. Une étude sur l'influence de la température de formation du silicium poreux a été menée dans le but de réduire la rugosité des interfaces. Pour la température de formation de -35°C, nous avons obtenu une remarquable diminution de la rugosité, qui peut aller jusqu'à un facteur 6 pour les densités de courant qui donnent lieu à des interfaces très rugueuses. Après avoir constaté qu'il n'y avait pas de changement de la structure cristalline de la couche, nous avons réalisé une nouvelle caractérisation des propriétés optiques, comme la luminescence et la mesure de l'indice optique l'indice optique.*

## **CHAPITRE 5**

# **RÉALISATION DE STRUCTURES À BASSE TEMPÉRATURE ET CARACTÉRISATION**

### ***1.1 Miroirs à bande photonique large***

Nous avons vu que la diminution de la température d'anodisation permet d'obtenir des interfaces moins rugueuses dans le cas des monocouches. Nous allons voir maintenant le résultat de la température dans le cas des miroirs de Bragg et des microcavités où il y a plusieurs interfaces en jeu. Tous les échantillons que nous présenterons par la suite, sauf indication contraire, ont été réalisés avec une température d'anodisation de  $-35^{\circ}\text{C}$  à laquelle correspond la plus petite rugosité que nous ayons pu obtenir.

La Figure 61 et la Figure 62 montrent des spectres typiques de réflectivité d'un miroir de Bragg et d'une microcavité réalisés à basse température. Comme on peut le voir, la qualité optique des structures a été améliorée grâce à la diminution de la rugosité. Cette méthode nous permet aussi d'atteindre des coefficients de réflectivité de l'ordre de 99.5% et des largeurs à mi-hauteur de 5 nm. La Figure 63 montre une image d'un miroir de Bragg prise avec un microscope électronique à balayage. Il est possible de remarquer une alternance de couches avec des interfaces plus nettes que celles montrées à la Figure 14 du chapitre 3

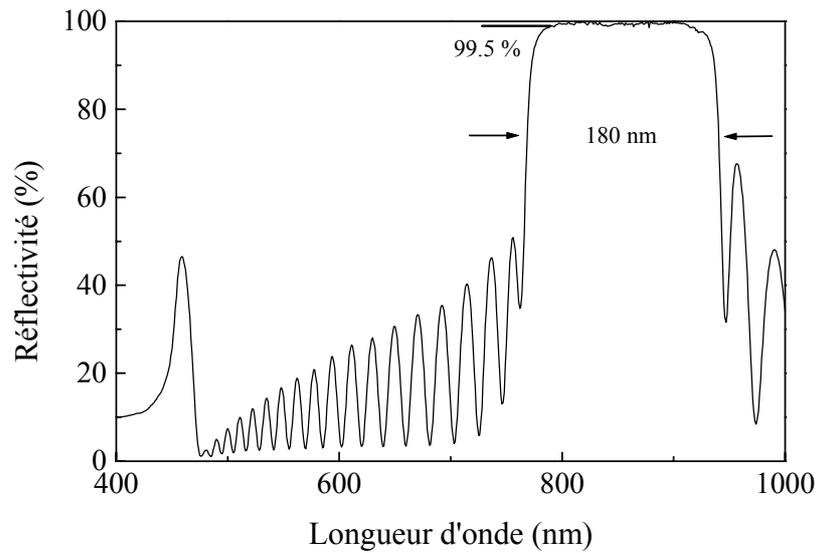


Figure 61: Spectre de réflectivité d'un miroir de Bragg en silicium poreux. La température d'anodisation était de  $-35^{\circ}\text{C}$ .

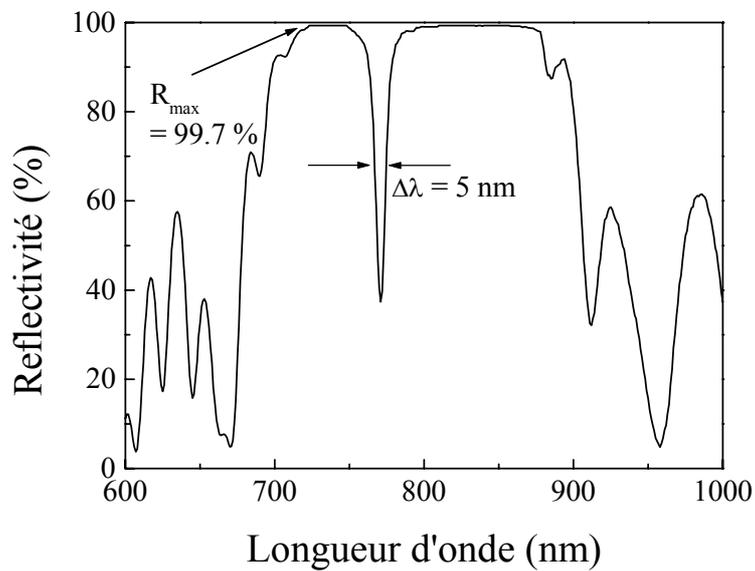


Figure 62 : Spectre de réflectivité d'une microcavité anodisée à  $-35^{\circ}\text{C}$ .



Figure 63 : Photographie prise avec un microscope électronique à balayage d'un miroir de Bragg centré à 800 nm. La modulation de porosité est visible.

### ***1.2 Miroirs à bande photonique réduite***

Pour réaliser des miroirs de Bragg, nous essayons en général d'avoir le plus grand rapport possible entre les indices optiques des couches qui constituent la structure, pour pouvoir avoir, comme le montre la Figure 8 du chapitre 3, une très large bande d'arrêt pour les photons mais surtout un très grand coefficient de réflexion. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, le maximum de réflectivité dépend du contraste d'indice mais aussi du nombre de périodes. Dans le cas où les pertes par diffusion de la lumière aux interfaces sont grandes, il est préférable, pour obtenir un grand coefficient de réflectivité, d'augmenter le contraste d'indice plutôt que d'augmenter le nombre de couches. De cette façon nous pouvons obtenir un large plateau de Bragg. Toutefois si les pertes optiques sont réduites, comme cela semble être le cas, il est aussi possible de réaliser des filtres avec une bande d'arrêt réduite de très bonne qualité.

Nous avons réalisé ce type de miroir avec des substrats de silicium de type *p*. Le spectre de réflectivité standard de ce type d'échantillons réalisés à  $-35^{\circ}\text{C}$  est illustré à la Figure 64. L'écart d'indice  $\Delta n$  utilisé est de 0.2, obtenu en utilisant des densités de courant d'anodisation  $I = 16.6 \text{ mA/cm}^2$  et  $I = 45 \text{ mA/cm}^2$  qui correspondent respectivement à 60 et 65 % de porosité. Toutes les conditions d'anodisation sont reportées dans la légende de la Figure 64. Pour pouvoir obtenir un grand coefficient de réflectivité, la structure doit avoir un très grand nombre de périodes (40). Ce type de miroir, qui peut être utile comme filtre à bande réduite, par exemple en spectroscopie Raman, montre une largeur à mi-hauteur de la bande de maximum de réflectivité de 31 nm et un maximum de réflectivité de 95% et une largeur entre le nombre d'onde correspondant au maximum de réflectivité et celui pour lequel il y a 10% de réflectivité de  $0.15 \mu\text{m}^{-1}$ . Cette valeur a été déterminée par mesure de réflectivité.

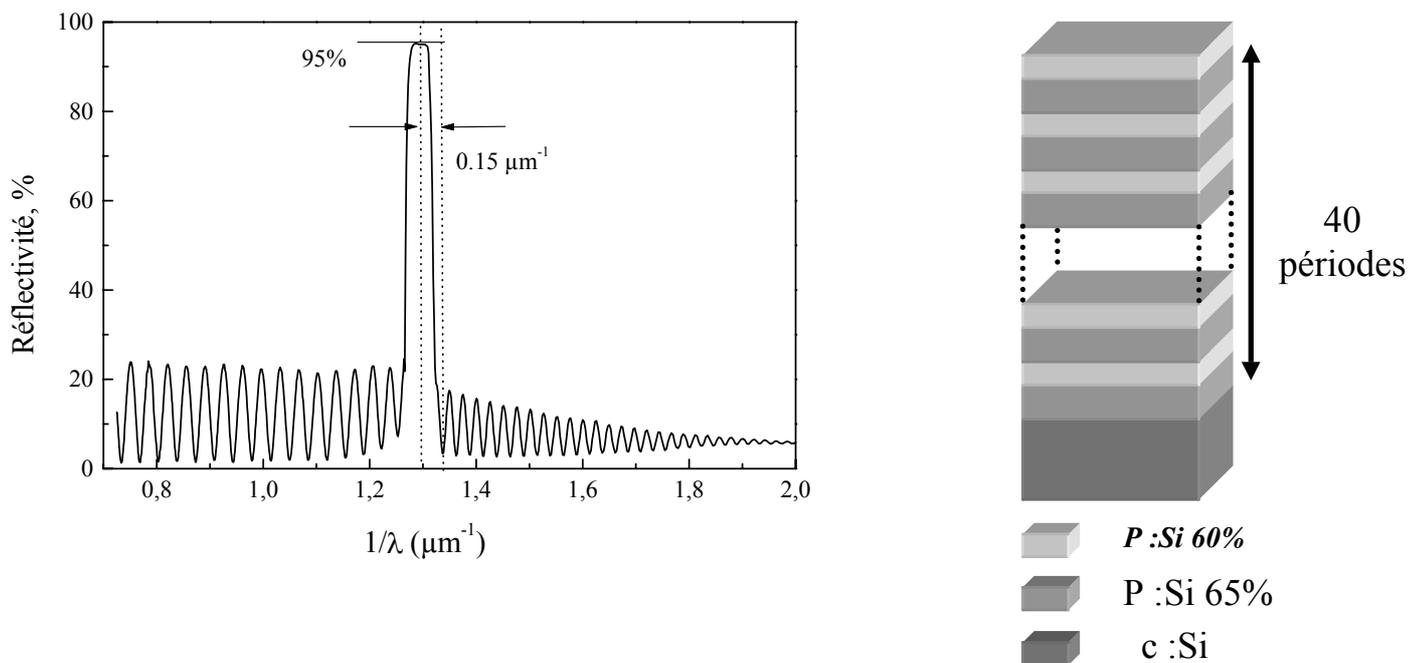


Figure 64 : Spectre de réflectivité d'un miroir à bande photonique réduite. Les conditions de formation pour les couches étaient :  $16.6 \text{ mA/cm}^2$ , 8.5 s ;  $50 \text{ mA/cm}^2$ , 3 s ; 40 périodes, température d'anodisation :  $-35^{\circ}\text{C}$ , concentration d'acide fluorhydrique : 35%

## 2. Détermination du coefficient de réflectivité absolu

### 2.1 Mesures de transmission

Quand on réalise un miroir de Bragg avec un grand contraste d'indice, la largeur de la bande d'arrêt et le maximum de réflectivité ( $R_{\max}$ ) augmentent. Pour ces structures il est possible d'obtenir des valeurs de  $R_{\max}$  supérieures à 99% ; les mesures de réflectivité standard ne sont plus adaptées pour obtenir des valeurs précises. Dans ce cas, il est plus commode de réaliser les structures sur des substrats polis double face. En effet, ces substrats permettent de réaliser ainsi des mesures de transmission. Les Figure 65 et Figure 66 montrent les spectres de transmission et de réflectivité respectivement d'un miroir de Bragg et d'une microcavité. Les conditions de formation des ces deux échantillons sont reportées au Tableau 1.

La comparaison des deux spectres donne une évaluation des pertes et la valeur de réflectivité peut être calculée plus précisément. En effet, la transmission nous permet de mettre une limite supérieure à la valeur de réflectivité obtenue par mesure standard. Pour les deux structures présentées dans ces figures, nous avons obtenu des valeurs de transmission de 0.2%, ce qui voudrait dire que dans le cas où l'absorption serait nulle, le coefficient de réflectivité serait de 99.8%. Sur la Figure 65 nous avons reporté, à titre indicatif, la somme des coefficients de transmission et de réflectivité. Contrairement à notre attente, pour des longueurs d'ondes plus grandes que celle du gap du silicium (1100 nm), où il ne devrait pas y avoir absorption, la somme  $R+T$  n'est pas égale à 100%. Pour des réflectivités très grandes ( $R > 99.5\%$ ), cette technique n'est plus indiquée et nous allons voir maintenant quelle solution de remplacement nous pouvons utiliser.

	Densité de courant 1 mA/cm <sup>2</sup>	Densité de courant 2 mA/cm <sup>2</sup>	t <sub>1</sub> (s)	t <sub>2</sub> (s)	Périodicité
Miroir de Bragg	16.6	166	12.4	2.8	24
Microcavité	16.6	166	13.9	3.2	7+15

Tableau 1 : Conditions de formation des échantillons présentés aux Figure 65 et 6. La concentration d'acide fluorhydrique était de 35% et la température de formation de – 35°C.

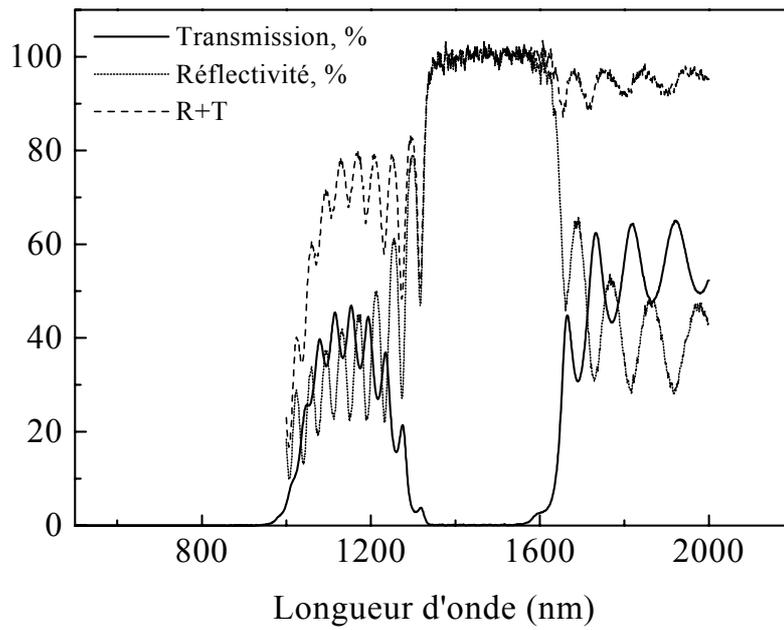


Figure 65 : Spectres de transmission et de réflectivité d'un miroir de Bragg réalisé sur un substrat poli double face. La somme des deux spectres est rapportée indiquée par  $R+T$ .

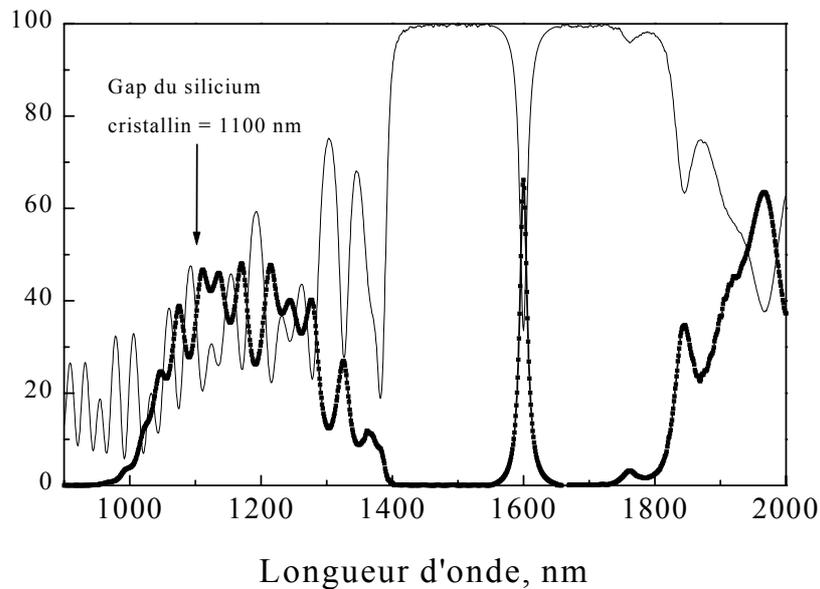


Figure 66 : Spectres de réflectivité (trait plein) et de transmission (pointillé) réalisés sur un substrat poli double face.

## 2.2 Mesures de « Ring Down Spectroscopy »

Mesurer exactement le coefficient de réflectivité absolue d'un miroir de Bragg qui dépasse 99.5% de coefficient de réflexion avec des mesures de réflectivité standard est assez compliqué. En effet, le spectromètre en notre possession ne nous permet pas d'avoir des mesures précises au pourcent près. C'est pour cette raison que nous avons réalisé des mesures de Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) en collaboration avec les chercheurs du groupe de Physique Atomique du laboratoire. Il s'agit d'une technique assez versatile et hautement précise qui permet de faire des mesures d'absorption<sup>84,85,86</sup>. Nous allons maintenant en présenter brièvement le principe.

Une cavité Ring Down est généralement composée de deux miroirs diélectriques concaves qui ont un très grand coefficient de réflectivité avoisinant 100%. Ces miroirs sont disposés à une distance  $D$  l'un de l'autre, de telle sorte qu'ils forment un résonateur optique (voir Figure 67). Normalement, la distance entre les deux miroirs est adaptée à la dimension de l'échantillon à étudier. L'injection de la lumière et l'excitation d'une cavité ring-down sont obtenues par transmission de la lumière à travers l'un des deux miroirs d'un laser pulsé, selon l'axe de la cavité. Bien que la transmission puisse être faible (dans le visible, pour un très bon miroir diélectrique, elle peut être inférieure à  $10^{-5}$ ) la fraction de pulse injecté peut consister en plus de  $10^{10}$  photons qui peuvent générer à l'intérieur de la cavité un signal facilement détectable. Le pulse injecté à l'intérieur de la cavité fait des aller et retours entre les miroirs et une partie est retransmise en dehors de la cavité en donnant lieu à un signal qui nous donne la vitesse à laquelle l'intensité du pulse laser diminue. Le signal ring-down a une enveloppe du type  $\exp(-t/\tau)$ , où  $\tau$  est le temps de vie du photon à l'intérieur de la cavité.  $1/\tau$  peut être aussi vu comme les pertes par unité de temps de la cavité. Nous pouvons choisir comme unité de temps  $2D/c$ , c'est-à-dire le temps qu'un photon voyageant à la vitesse de la lumière  $c$ , met pour faire un aller-retour à l'intérieur de la cavité de dimension  $D$ .

Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{T + L + \alpha_c D}{\frac{2D}{c}} \quad \text{Equation 27}$$

où  $T$  et  $L$  sont respectivement les coefficients de transmission et les pertes optiques dues à la cavité et  $\alpha_c$  le coefficient d'absorption du milieu à l'intérieur de la cavité.

Si les deux miroirs ne sont pas équivalents du point de vue des pertes optiques, le temps de vie des photons à l'intérieur de la cavité est donné par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c(T_1 + L_1 + T_2 + L_2 + \alpha_c D)}{2D} \quad \text{Equation 28}$$

où  $T_1$  et  $T_2$  sont respectivement les coefficients de transmission du premier et du deuxième miroir,  $L_1$  et  $L_2$  les pertes optiques par diffraction ou par absorption dans les miroirs.

Puisque  $T + L + R = 1$  (avec  $R =$  coefficient de réflexion) nous obtenons :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c[(1 - R_1) + (1 - R_2) + \alpha_c D]}{2D} \quad \text{Equation 29}$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les coefficients de réflexion des deux miroirs.

Il s'ensuit que, en connaissant les caractéristiques géométriques de la cavité et les coefficients  $T$ ,  $R$  et  $L$  pour un des deux miroirs, il est possible de déterminer la valeur du coefficient de réflexion pour l'autre miroir. Nous pouvons utiliser comme deuxième miroir un miroir de Bragg en silicium poreux réalisé sur un substrat de silicium poli double face, de manière à éviter la diffusion complète de la lumière à la deuxième interface. Nous pouvons ainsi, à partir de la constante de temps  $\tau$ , déterminer son coefficient de réflexion avec une précision de l'ordre de 0.01%.

Puisque la lumière injectée dans la cavité doit traverser le substrat de silicium, l'expérience ne peut se faire que pour les longueurs d'onde pour lesquelles le silicium est transparent. Pour cette raison nous avons utilisé un laser Nd :Yag pulsé à 1.06  $\mu\text{m}$  et nous nous sommes servis d'un détecteur PbS pour collecter le signal à la sortie du miroir en silicium poreux. Puisque dans notre cas, il y a de l'air à l'intérieur de la cavité, nous pouvons considérer qu'à cette longueur d'onde, le terme d'absorption  $\alpha_c$  de l'équation 29 est nul. De la même façon, puisque le coefficient de réflexion du premier miroir est certifié par le fabricant être égal à 99.99% à 1.06  $\mu\text{m}$ , nous pouvons considérer qu'en première approximation  $1 - R_1$  est nul. Dans ce cas, l'équation 29 devient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c(1 - R_2)}{2D} \quad \text{Equation 30}$$

Nous avons mesuré le temps de vie des photons à l'intérieur de la cavité réalisée avec un miroir diélectrique en silicium poreux. Le signal Ring-Down correspondant est montré à la Figure 68. Une extrapolation nous permet de déterminer la constante de temps  $\tau = 6.5 \cdot 10^{-7}$  s. Puisque la distance entre les deux miroirs était de 35 cm, nous avons obtenu un coefficient de réflexion de 99.64% pour notre miroir.

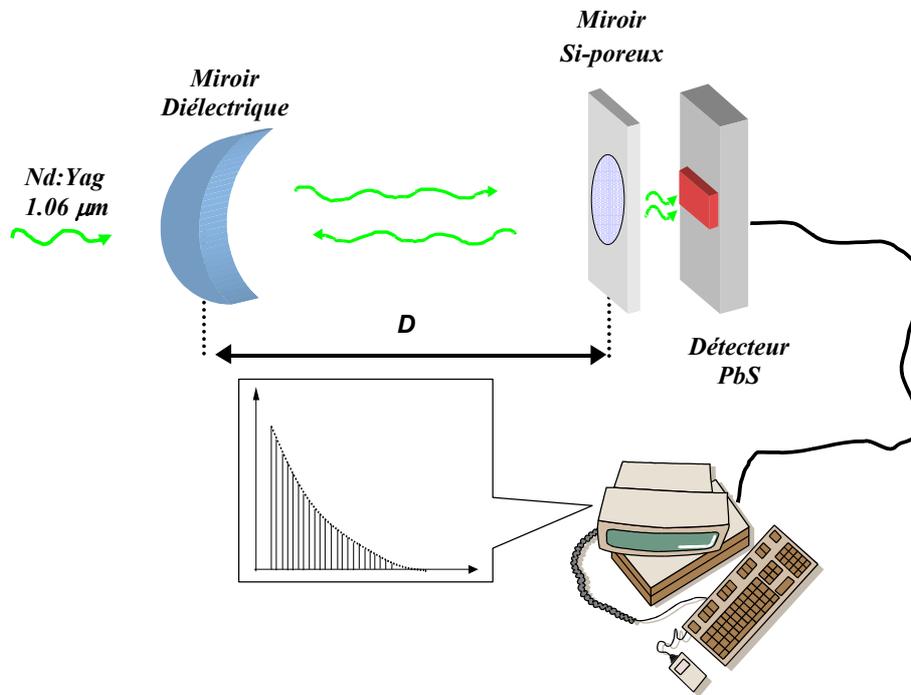


Figure 67 : Schéma d'une cavité Ring -Down

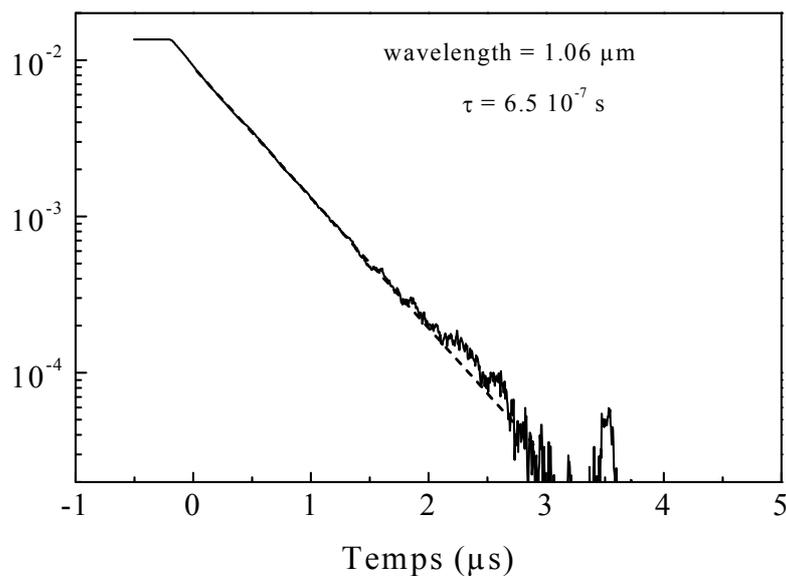


Figure 68 : Signal Ring-Down d'un miroir de Bragg en silicium poreux.

### 2.2.1 Remarques

La valeur obtenue avec cette technique nous donne en effet la valeur minimum du coefficient de réflexion puisque, comme nous l'avons dit précédemment, toutes les pertes sont attribuées au miroir en silicium poreux. Une autre remarque que nous pouvons faire est que, bien que le miroir semble avoir une bande d'arrêt vraiment plate, la longueur d'onde du maximum de réflexion du plateau du miroir ne coïncide pas parfaitement avec la longueur d'onde d'excitation (voir Figure 69). Dans ces conditions, plusieurs dixièmes de pourcent ne sont pas pris en compte. Pour pallier cet inconvénient, il faudrait utiliser une source ajustable en longueur d'onde pour pouvoir atteindre le maximum de réflexion.

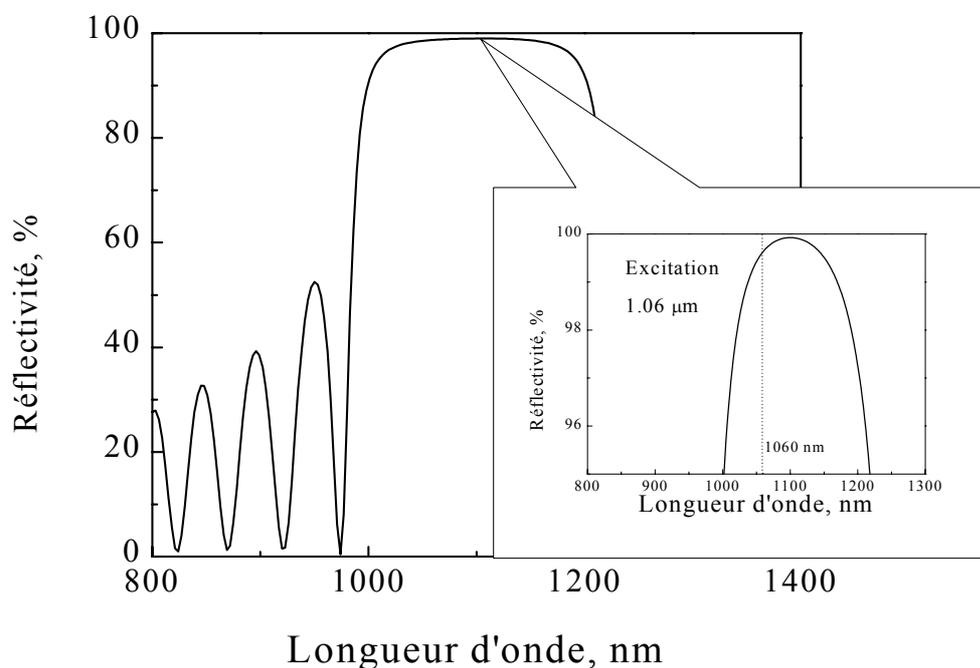


Figure 69 : Spectres de réflectivité du miroir de Bragg sur lequel nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Ring Down. Dans le cadre est montré un agrandissement du plateau, pour préciser, en fait, la « courbure du plateau ».

### 3. Microcavités avec un miroir de Bragg en diélectrique.

Nous avons vu jusqu'à maintenant, le rôle que les pertes par diffusion aux interfaces jouent dans la qualité des multistructures en silicium poreux. Nous allons voir maintenant comment il est possible de réduire les pertes dues à l'absorption du silicium poreux. Pour cela, nous avons décidé de substituer au premier miroir de Bragg un empilement périodique de

couches diélectriques de  $\text{YF}_3$  et  $\text{ZnS}$  dont les indices optiques sont respectivement  $n_{\text{YF}_3} = 1.46$  et  $n_{\text{ZnS}} = 2.26$  et qui ne sont pas absorbants dans le visible.

Le très grand contraste d'indice nous permet de réaliser des miroirs très réfléchissants avec un nombre réduit de périodes. Les couches ont été déposées au Laboratoire LPS/SP2M/DRFM du CEA de Grenoble avec un évaporateur sous vide par canon à électrons.

L'expérience consiste à chauffer avec un faisceau d'électrons, la surface du matériau à évaporer qui est contenu dans un creuset. Un système de rotation permet de sélectionner l'un des creusets disponible sur le bâti. Les électrons sont produits par un filament et accélérés sous une tension de 8 KV. La surface du creuset est balayée grâce à un système de déflexion du faisceau d'électrons. L'évaporation se fait en direction du couvercle du bâti au centre duquel est disposée une balance à quartz. Celle-ci permet de déterminer la vitesse de dépôt, et donc l'épaisseur de la couche à déposer tout au long de l'expérience. Un régulateur contrôle l'alimentation du filament de telle sorte que la vitesse de dépôt soit maintenue constante.

La Figure 70 présente la configuration des échantillons de silicium poreux avec un miroir diélectrique.

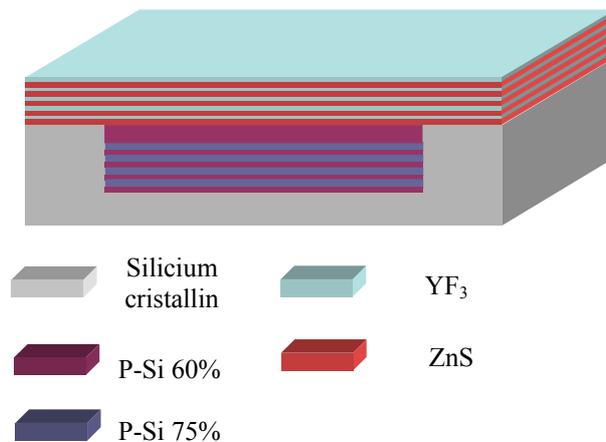


Figure 70 : Schéma d'une microcavité avec miroir de Bragg en surface composé des couches diélectriques ( $\text{YF}_3$  et  $\text{ZnS}$ ). La couche microcavité et le deuxième Bragg sont en silicium poreux.

La Figure 71 montre les spectres de réflectivité d'une demi-microcavité en silicium poreux (une couche d'épaisseur optique d'une demi longueur d'onde posée sur un miroir de Bragg) et du même échantillon sur lequel ont été déposées 4 périodes de  $\text{YF}_3$  et  $\text{ZnS}$ .

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 71, le spectre de la microcavité en silicium poreux plus le diélectrique est centré à 783 nm et présente un mode de transmission

de 3.5 nm, qui est bien plus fin que celui obtenu pour les microcavités tout silicium poreux. Les deux lobes de la microcavité ne sont pas symétriques parce que le miroir diélectrique n'est pas parfaitement centré par rapport au spectre de réflectivité du miroir en silicium poreux. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 71, le mode de la microcavité obtenue n'est pas centré par rapport à la bande d'arrêt, mais il l'est par rapport à la bande d'arrêt de la demi-microcavité en silicium poreux. Ceci est dû au fait que le centre de la bande d'arrêt du miroir diélectrique qui a été déposé ne se trouve pas à la même longueur d'onde que celui en silicium poreux.

Du point de vue de la qualité du mode de transmission, nous avons pu réduire les pertes optiques en substituant au premier miroir un miroir moins absorbant.

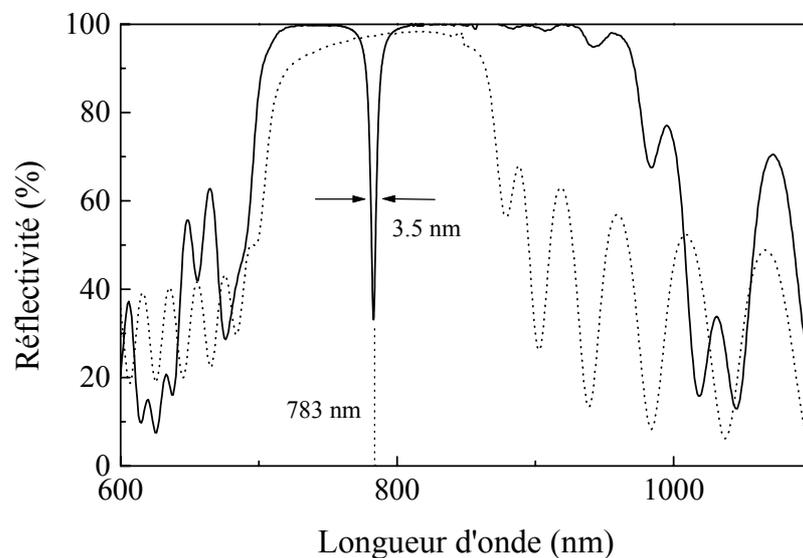


Figure 71 : Spectres de réflectivité d'une microcavité un silicium poreux-diélectrique (trait plein) et de la demi-microcavité en silicium poreux (pointillé).

#### 4. Dépendance angulaire

Une des propriétés intéressantes des structures microcavités est de pouvoir contrôler la longueur d'onde d'émission et d'avoir une très grande directivité (angle d'émission réduit). Pour pouvoir étudier la dépendance angulaire de l'émission, nous avons collecté des spectres de photoluminescence dans une plage angulaire de 0° à 60° avec des incréments de 5°. La

Figure 72 montre les spectres de photoluminescence d'une microcavité en fonction de la longueur d'onde pour les différents angles de détection  $\theta$ .

Nous pouvons remarquer qu'en augmentant  $\theta$ , le mode de résonance se déplace vers les plus faibles longueurs d'onde. On n'a pas représenté les lobes secondaires d'émission pour ne pas surcharger la figure.

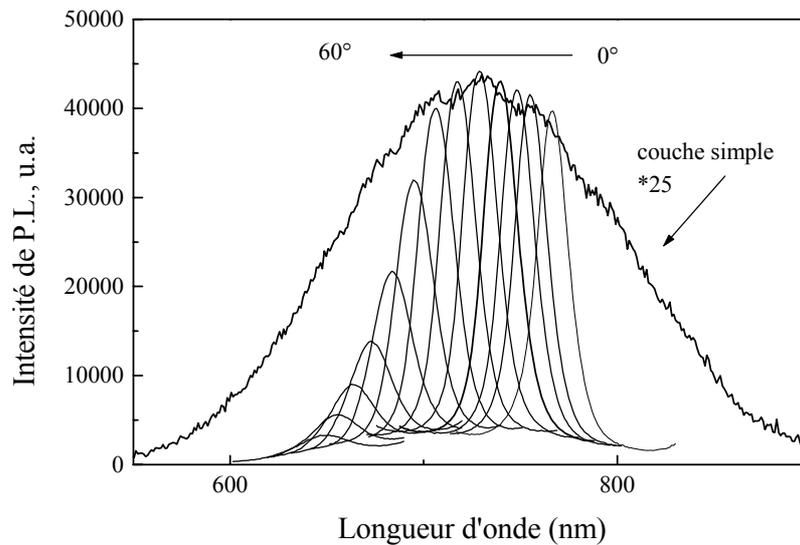


Figure 72 : Déplacement de la position spectrale du mode de la microcavité en fonction de l'angle de détection  $\theta$  de la luminescence. La luminescence d'une couche simple est montrée par comparaison.

Ce déplacement peut être expliqué en faisant une simplification de la structure émettrice. Supposons que l'émission soit produite par un milieu actif d'indice  $n$  qui se trouve dans l'air (voir le schéma de Figure 73). Alors, il y a interférence constructive entre les deux faisceaux 1 et 2 quand la différence de chemin optique entre eux est un multiple de la longueur d'onde utilisée ; soit, lorsque:

$$\lambda_{rés} = 2nd \cos \vartheta_1$$

la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{rés}$  dans l'air ( $n = 1$ ) suivant la normale à la surface peut être décrite, grâce à la loi de Snell-Descartes, en fonction de l'angle d'émission  $\vartheta_0$  par la relation suivante :

$$\lambda_{rés} = \lambda_0 \cos \left[ \arcsin \left( \frac{l}{n} \sin \theta_0 \right) \right] \quad \text{Equation 31}$$

où  $\lambda_0$  (égale à  $2nd$ ) est la longueur d'onde de résonance de la cavité selon la normale.

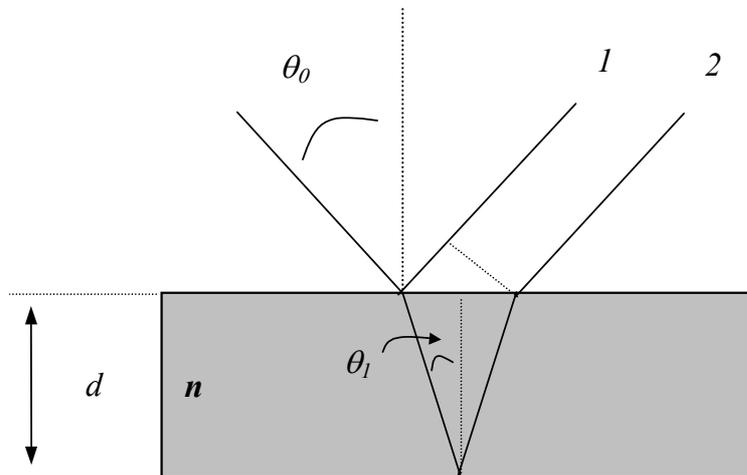


Figure 73 : Schéma simplifié de l'interférence dans une microcavité.

Pour des cavités avec des multicouches réfléchissantes, l'indice  $n$  de la cavité doit être remplacé par un indice effectif  $n_{eff}$  qui tient compte du fait que l'amplitude du champ électrique à l'intérieur de la structure est différente de zéro. En effet, bien que le champ électrique soit plus grand au niveau de la couche centrale, il s'étale sur les couches des miroirs qui sont à proximité de la couche microcavité.

Nous avons étudié le comportement angulaire de la luminescence d'une microcavité constituée de 6 périodes pour le premier miroir de Bragg et 18 pour le deuxième. Les densités de courants utilisés étaient de  $16.6 \text{ mA/cm}^2$  et  $166 \text{ mA/cm}^2$ . Pour réaliser les mesures de luminescence de la microcavité, il a fallu tenir compte de la résolution angulaire du montage. En effet, une ouverture angulaire trop grande élargit le mode de la cavité en faussant la position en longueur d'onde de la cavité. En partant de l'équation 31, nous avons fait une simulation du déplacement en longueur d'onde du mode de la cavité en fonction de  $\theta$ . L'équation 31 peut rendre compte des valeurs expérimentales si l'on utilise dans le calcul un indice effectif de 1.63. On s'attendrait à ce que l'indice effectif soit compris entre les valeurs des indices constituant la cavité. La valeur de l'indice  $n_c$  de la cavité, calculée sur des couches épaisses, était de 1.32. Les indices des couches qui constituent les miroirs étaient respectivement 1.7 et 1.32 pour des porosités de 60% et 85%. L'indice effectif semble donc

être trop élevé pour être la moyenne de ces indices. Une explication possible pourrait être une différence entre les indices optiques déterminés sur des couches épaisses et ceux des couches minces qui constituent la microcavité. Dans le paragraphe suivant nous allons voir comment l'étude de la position en longueur d'onde du mode de la microcavité peut nous permettre de résoudre ce problème.

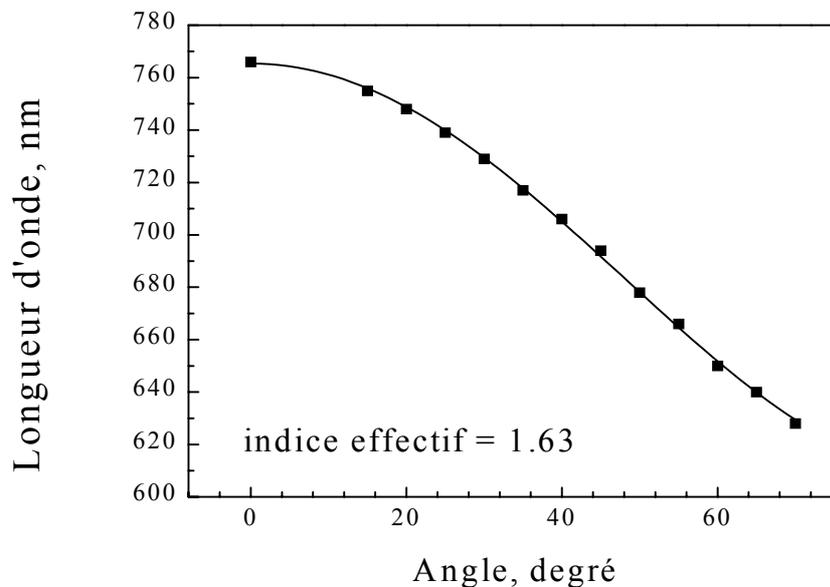


Figure 74 : Déplacement de la position spectrale du mode de la cavité en fonction de l'angle de détection de la luminescence (carrés) et sa simulation (trait plein).

### 5. Variation de l'indice optique et de la vitesse de dissolution dans le cas d'une multicouche

La réalisation de multistructures en silicium poreux demande, comme condition essentielle, une bonne maîtrise des épaisseurs et des indices optiques. Dans les chapitres précédents nous avons indiqué comme voie possible pour obtenir la maîtrise des épaisseurs celle de constituer une référence en mesurant l'épaisseur et l'indice optique des couches épaisses ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ) ayant la même porosité que les couches de la multistructure à réaliser. Malheureusement, cette méthode s'est montrée inefficace. En effet, les multicouches, qu'il s'agisse de miroirs de Bragg ou de microcavités réalisés en utilisant les vitesses de formation et l'indice obtenus par cette méthode, montrent une longueur d'onde de résonance plus grande que celle attendue. Ce décalage, de l'ordre de 100 nm, ne semble pas dépendre de la

température de formation car il a été observé dans le cas de microcavités réalisées à température ambiante ou à  $-35^{\circ}\text{C}$ . Le décalage semble aussi être indépendant du substrat utilisé, car les échantillons réalisés sur des substrats de type  $p$  et de type  $p^{+}$ <sup>87</sup> montrent un comportement analogue. L'interprétation la plus simple pour ce phénomène est que les épaisseurs optiques des périodes constituant la multistructure sont plus grandes que prévu. L'indice optique et/ou la vitesse de dissolution semblent donc être modifiés en présence d'une multistructure, probablement à cause d'une modification des conditions électrochimiques de formation par rapport à une couche simple. La détermination des nouvelles conditions de formation ne peut donc se faire qu'en étudiant les multistructures elles-mêmes. Une voie de caractérisation non destructive des multicouches est offerte par les mesures des spectres de réflectivité. A travers l'ajustement de ces spectres, on peut remonter aux épaisseurs et aux indices optiques des différentes couches des multistructures. Toutefois, dans notre cas la situation est rendue très compliquée par le fait que nous ne savons pas de quelle façon les épaisseurs et les indices ont changé. Par exemple, à partir de la longueur d'onde moyenne de la bande de réflectivité  $\lambda_{\text{ref}}$  des miroirs, nous avons accès au chemin optique  $n_1d_1 + n_2d_2 = \lambda_{\text{ref}} / 2$  mais pas aux différents paramètres pris individuellement. Un bon ajustement des spectres de réflectivité demanderait donc beaucoup de temps et un grand nombre d'essais, car il faut trouver comment les paramètres ont varié sans aucune connaissance préalable de leur variation.

Pour nous permettre de mieux comprendre le décalage en longueur d'onde, nous avons donc étudié le comportement angulaire de la position en longueur d'onde du mode de plusieurs microcavités. Cette étude peut être faite à travers des mesures de réflectivité ou d'émission. Puisque le montage de photoluminescence nous permettait de faire des mesures en fonction de l'angle, nous l'avons choisi pour notre étude. Tout d'abord, nous avons réalisé une microcavité (Fp80) en utilisant les valeurs d'indice optique et de vitesse de dissolution obtenues à partir des spectres de réflectivité des couches épaisses de référence.

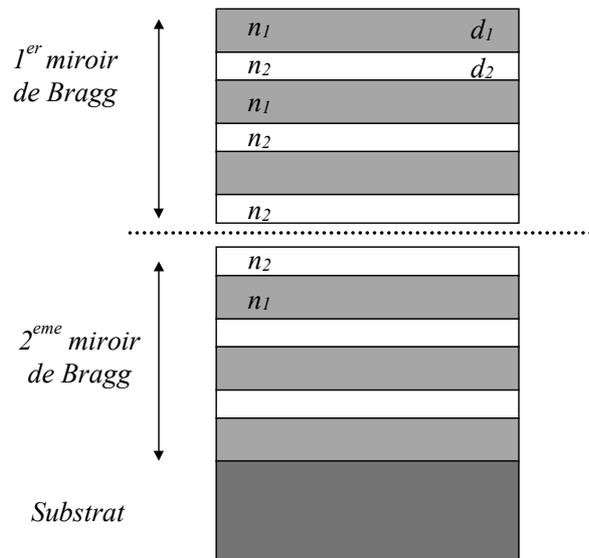


Figure 75 : Schéma d'une microcavité réalisée avec deux miroirs placés en vis à vis.

Dans cette microcavité, les périodes sont composées de deux couches telle que l'indice de réfraction  $n_1$  de la couche supérieure soit plus grand que l'indice  $n_2$  de la deuxième couche. Pour éviter d'avoir à tenir compte d'un troisième indice, nous avons choisi l'indice de la couche cavité égal à  $n_2$  et l'épaisseur  $d_c = 2d_2$ . La structure est donc équivalente à une microcavité constituée de deux miroirs de Bragg qui sont l'un en face de l'autre, comme dans le schéma de la Figure 75.

Les mesures optiques en polarisation parallèle et perpendiculaire de la position du mode de transmission réalisées avec cet échantillon montrent que la cavité a deux longueurs d'onde de résonance distinctes,  $\lambda_{\parallel}$  et  $\lambda_{\perp}$ , pour un angle de détection  $\theta$  différent de zéro.

Pour un angle  $\theta = 50^\circ$  la séparation des pics  $\Delta\lambda = \lambda_{\perp} - \lambda_{\parallel}$  atteint pour cet échantillon 25 nm (Figure 76). L'explication de ce résultat confirmé par les simulations, n'est pas évident à donner simplement. On peut par contre l'accepter si on considère que, dès qu'on s'éloigne des petits angles d'incidence, les coefficients de réflectivité d'un matériau pour les deux polarisations ne sont pas les mêmes pour la même longueur d'onde. Le maximum d'interférence de la cavité peut donc avoir lieu pour des longueurs d'onde différentes.

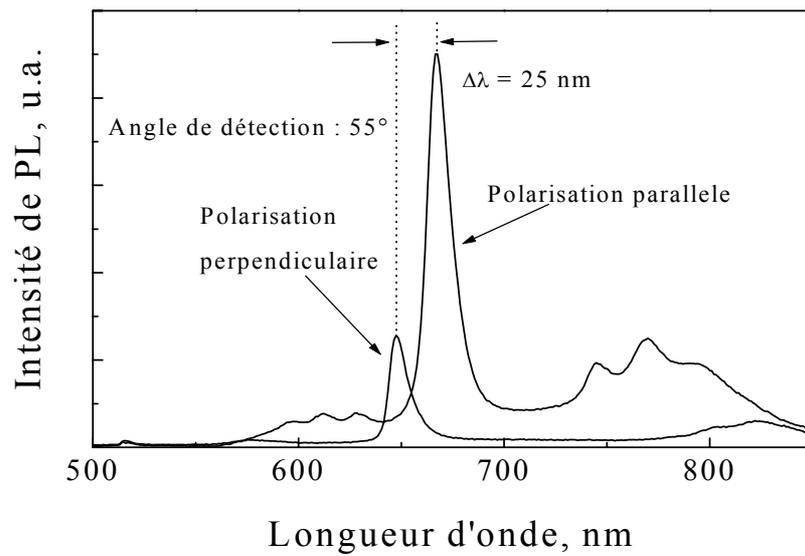


Figure 76 : L'écart entre la longueur d'onde des pics de luminescence d'une microcavité, à un angle donné ( $55^\circ$ ) pour les deux polarisations, peut dépasser 25 nm.

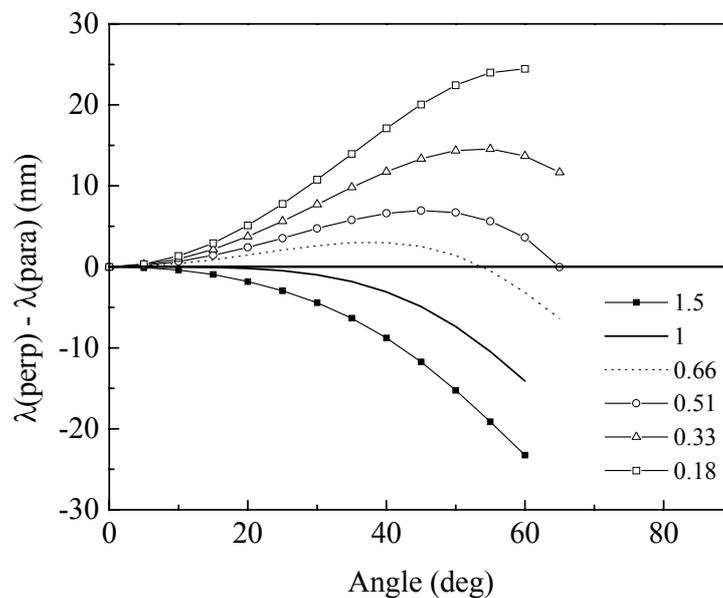


Figure 77 : Simulation de l'écart de la position, en longueur d'onde, du mode de la cavité entre la polarisation parallèle et perpendiculaire pour différentes valeurs de  $\delta$ . Les indices optiques de la cavité simulée étaient :  $n_1 = 1.7$ ,  $n_2 = 1.3$  pour 24 périodes.

Les simulations nous montrent que la valeur de  $\Delta\lambda$  peut être négative ou positive et dépend du rapport des épaisseurs optiques  $\delta = n_1 d_1 / n_2 d_2$  des deux couches du miroir : plus  $\delta$  est grand plus  $\Delta\lambda$  sera grand (Figure 77).

Pour vérifier les informations obtenues avec les simulations, nous avons réalisé des microcavités dans lesquelles nous avons volontairement changé le rapport  $\delta = n_1 d_1 / n_2 d_2$  entre les épaisseurs optiques. Le rapport  $\delta$  a été modifié jusqu'à un facteur trois, toujours en gardant la longueur d'onde de résonance de la structure constante ; puisque nous ne connaissons pas la vraie valeur de l'indice, ceci a été fait en modifiant les temps de formation des deux couches des miroirs. La Figure 78 montre la variation de  $\Delta\lambda$  en fonction de l'angle de détection pour les microcavités ainsi obtenues. Dans la figure il est possible de visualiser deux zones, séparées par la droite horizontale  $\Delta\lambda = 0$ . Les deux pics peuvent coïncider pour un angle de détection non nul, seulement quand les deux épaisseurs optiques sont égales, comme dans le cas de l'échantillon Fp81 à la Figure 78. Si nous réalisons des simulations des positions expérimentales de la résonance de la cavité en fonction de l'angle  $\theta$ , nous pouvons déterminer les valeurs de  $\delta$  pour chaque échantillon. Par exemple, la simulation de la dépendance angulaire de  $\lambda_{\perp}$  et  $\lambda_{\parallel}$  pour l'échantillon Fp80 qui a été réalisé en utilisant les paramètres déterminés sur des couches épaisses, donne une valeur  $\delta=3/2$ , c'est-à-dire  $n_1 d_1 = 1.5 n_2 d_2$ .

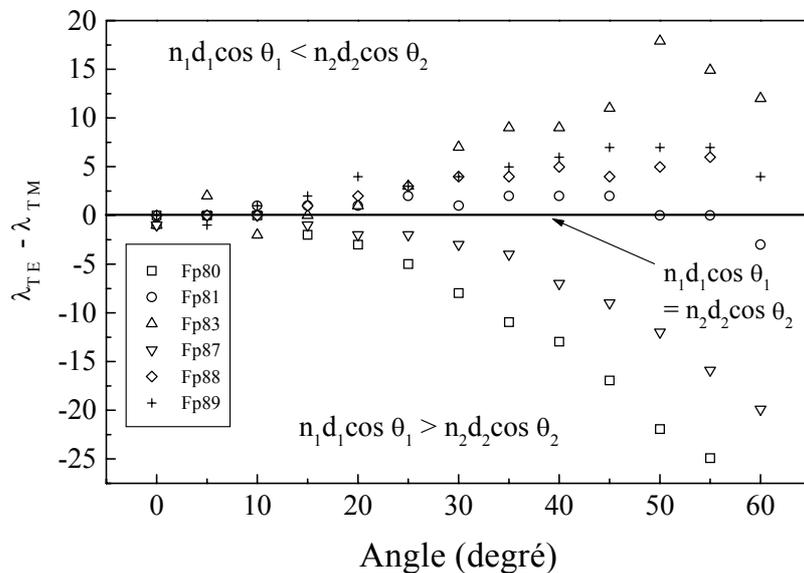


Figure 78 : Différence  $\Delta\lambda = \lambda_{\perp} - \lambda_{\parallel}$  pour six échantillons microcavité en fonction de l'angle de détection. La valeur  $\delta = n_1 d_1 / n_2 d_2$  varie d'un échantillon à l'autre.

## 6. Simulation des spectres de réflectivité

Deux exemples de simulation que nous avons réalisés sont montrés à la Figure 79. Les simulations sont en bon accord avec les données expérimentales dans une plage spectrale de 800 nm. L'ajustement des spectres de réflectivité pour la série de microcavités avec une variation systématique de  $\delta$  nous a permis d'établir les nouvelles valeurs de vitesse de formation et l'indice optique valables dans le cas des microcavités. Dans le tableau 1 sont reportés les indices à 800 nm et les vitesses de dissolution pour les deux densités de courant utilisées ( $16.6 \text{ mA/cm}^2$  et  $166 \text{ mA/cm}^2$ ) dans le cas des monocouches et des multicouches.

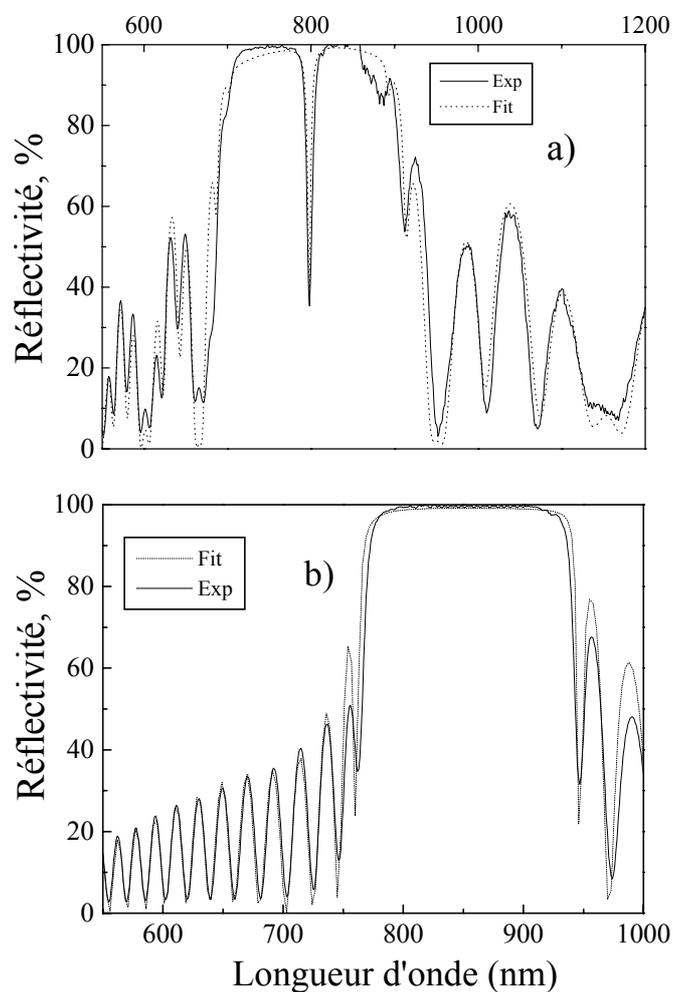


Figure 79 : Simulation des spectres de réflectivité : (a) d'une microcavité (b) et d'un miroir de Bragg.

Toujours dans ce tableau, nous pouvons remarquer que la différence entre les monocouches et les multicouches est assez importante. En particulier, dans le cas de l'utilisation d'une faible densité de courant, il y a une augmentation de la vitesse de formation et de l'indice optique tandis que ces derniers diminuent lorsque les densités de courants sont plus intenses. Ce résultat inattendu ne peut être expliqué par un effet de dissolution chimique de la couche.

Dans un tel cas, on aurait eu une augmentation de la porosité et en conséquence, une diminution simultanée des deux indices optiques en jeu, ce qui n'est pas le cas. Pour la même raison, on ne peut pas l'expliquer avec une possible diminution de la diffusion des espèces chimiques qui aurait donné lieu à des indices plus grands, ce qui n'est pas non plus le cas. Cela n'est pas non plus dû au caractère très mince des couches. En effet, des expériences réalisées au sein de notre équipe montrent que deux couches épaisses (5  $\mu\text{m}$ ), fabriquées en une seule fois ou en plusieurs petites couches, en faisant des pauses pour favoriser la régénération de la solution électrolytique, ont le même comportement optique.

Nous sommes donc amenés à penser qu'il s'agit d'une modification des conditions électrochimiques due à la présence d'une couche limitrophe de porosité différente.

Sur la Figure 80 nous avons également montré que les nouveaux paramètres permettent aussi d'expliquer avec précision le déplacement angulaire de la longueur d'onde du mode de résonance de la cavité.

	$I_1 = 16.6 \text{ mA/cm}^2$		$I_2 = 166 \text{ mA/cm}^2$	
	$n_1$	$v_1 \text{ (nm/s)}$	$n_2$	$v_2 \text{ (nm/s)}$
<i>monocouches</i>	1.68	14.5	1.3	125
<i>multicouches</i>	1.9	16.7	1.28	112

Tableau 2 : Indice optique  $n$  et vitesse de dissolution  $v$  obtenus à partir de la simulation des spectres de réflectivité. Les valeurs sont indiquées dans le cas des monocouches et des multicouches pour les deux densités de courant utilisées.

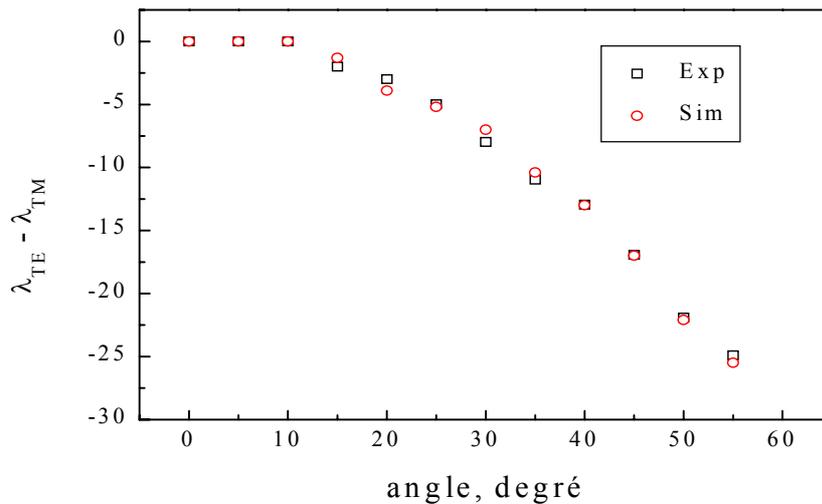


Figure 80 : Comparaison entre les valeurs expérimentales de  $\Delta\lambda$  obtenues sur l'échantillon Fp80 et celles obtenues avec l'ajustement du spectre de réflectivité

## 7. Conclusion

La diminution de la rugosité obtenue en réalisant les échantillons à  $-35^{\circ}\text{C}$  nous a permis de réaliser des miroirs de Bragg et microcavités de très bonne qualité optique avec des coefficients de réflectivité de 99.5% et des largeurs du mode de résonance de la cavité de 5 nm. La détermination des grands coefficients de réflectivité étant difficile avec des techniques standard de réflectivité, nous avons opté pour une méthode plus précise, par la spectroscopie dite « ring down », qui nous a permis de connaître les valeurs des coefficients de réflectivité avec une précision de l'ordre de 0.01%. La caractérisation de ces structures a révélé une différence des propriétés optiques des couches simples et des couches enterrées. La variation de l'indice optique et de la vitesse de formation a été quantifiée par une étude en fonction de l'angle de détection de la luminescence, pour une série de microcavités et par la simulation des spectres de réflectivité.

## CHAPITRE 6

### LA MATRICE DE SILICIUM POREUX

#### 1. Introduction

La structure du silicium poreux est constituée de cavités connectées entre elles. Il s'agit en effet d'une porosité ouverte. Cette caractéristique du silicium poreux est très importante car ce matériau devient un hôte idéal pour d'autres matériaux émetteurs. Plusieurs études<sup>88</sup> ont été faites pour déterminer les techniques et les conditions idéales pour faire entrer dans les pores des terres rares ou des colorants. Nous allons présenter dans ce chapitre l'effet de l'imprégnation de structures de type microcavité par un colorant laser (LD800). Le but de cette partie est d'étudier les modifications qui peuvent être induites dans l'émission d'un colorant laser par la présence d'une structure de type microcavité.

L'idée qui nous a motivés est de pouvoir conjuguer la versatilité des microcavités en silicium poreux avec la grande bande d'émission d'un colorant laser, pour pouvoir réaliser des émetteurs de lumière à bande étroite là où on en a besoin. L'avantage de ces structures est aussi de pouvoir travailler en excitation sélective, c'est-à-dire en excitant soit le silicium poreux soit le colorant. En effet, des études précédentes réalisées au sein de notre groupe<sup>91</sup> montrent que le silicium poreux peut être utilisé comme hôte passif lorsque le colorant est excité directement (quel que soit le colorant) ou, comme hôte actif, lorsque le colorant est excité indirectement via la matrice (dans ce cas la molécule doit posséder les conditions requises pour pouvoir observer un transfert). Nous allons tout d'abord présenter le colorant

LD800 et expliquer les raisons qui nous ont poussé à le choisir. Ensuite, nous présenterons les mesures optiques qui nous permettent, d'une part d'affirmer que le colorant entre de façon homogène dans les pores, et d'autre part de déterminer les conditions d'imprégnation optimales pour des couches de porosités différentes. Enfin, nous présenterons les propriétés optiques des microcavités imprégnées.

## 2. Les colorants laser

Les colorants sont des composés organiques non saturés, hydrocarbures et leurs dérivés. Les chaînes sont formées de liaisons conjuguées, c'est-à-dire d'une alternance de liaisons simples et doubles qui leur confèrent un squelette plan et rigide ainsi qu'une forte absorption dans le visible ; c'est là l'une de leurs caractéristiques principales. La bande d'absorption d'un colorant s'étend sur plusieurs dizaines de nanomètres ; cela se comprend si l'on considère qu'une molécule de colorant classique contient environ 50 atomes et donc plus de 150 modes normaux de vibration couplés aux transitions électroniques ; cela donne un spectre pratiquement continu sur toute la bande d'absorption. Le même comportement se produit pour l'émission, qui correspond aux transitions des états électroniques excités de la molécule vers l'état fondamental.

La Figure 81 représente un diagramme typique des niveaux d'énergie d'une molécule de colorant laser. On peut remarquer une série d'états singulets de spin, comprenant le fondamental et une série d'états triplets disposés en alternance. Chacun des niveaux électroniques est couplé à un ensemble de vibrations normales. Ces niveaux vibroniques sont eux mêmes couplés à des modes rotationnels, très élargis par les nombreuses collisions avec les molécules du solvant. Chaque niveau électronique est par conséquent associé à un quasi continuum d'états dont la population est donnée par une distribution de Boltzmann.

La transition la plus basse en énergie a donc lieu de  $S_0$  vers  $S_1$ . Comme on le voit sur la Figure 81, chaque transition est fortement élargie par la série de niveaux vibroniques associés, ce qui explique que la bande d'absorption (et aussi d'émission) s'étende sur plusieurs dizaines de nanomètres.

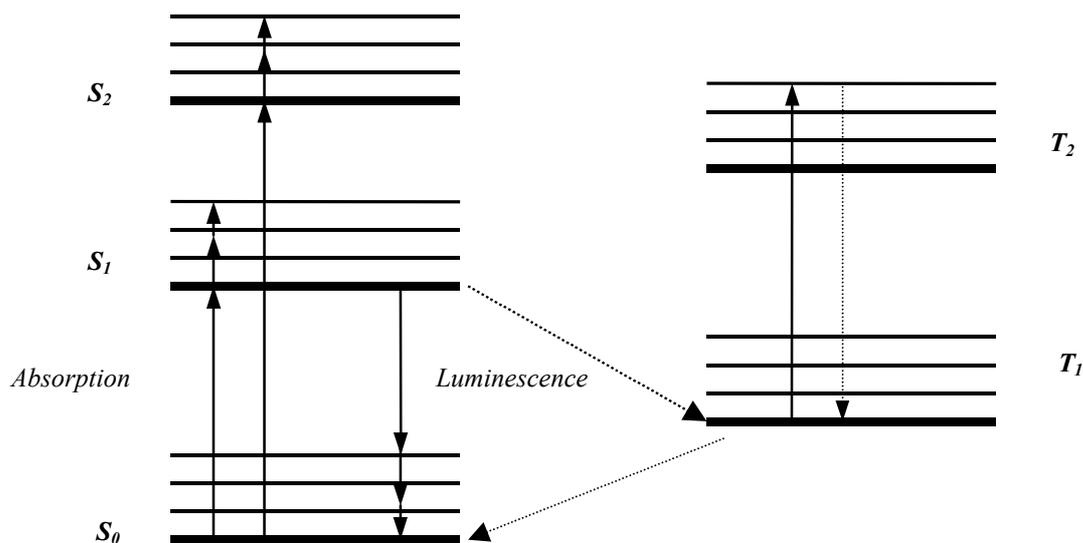


Figure 81 : Niveaux d'énergies dans une molécule de colorant typique avec les transitions non radiatives (pointillés) et radiatives (traits pleins).

La symétrie entre la bande d'absorption et celle d'émission (voir Figure 82) résulte également de la présence du continuum vibronique. L'absorption n'ayant lieu qu'entre des états de même spin, les transitions permises pour l'absorption sont  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$  et  $T_1 \rightarrow T_2$ . Dans un tel système, l'absorption d'un photon est suivie de la création d'un état instable. En phase liquide, à température ambiante, une grosse molécule effectue environ  $10^{12}$  collisions par seconde avec les molécules de solvant et l'équilibre thermique au sein du niveau vibronique se trouve atteint en une picoseconde. De cette relaxation résulte un décalage entre le maximum d'absorption et celui de l'émission appelé décalage de Stokes.

Les colorants sont potentiellement utilisés comme milieux actifs (laser) en phase solide, liquide et en phase vapeur. Puisque la plupart des colorants forment des monocristaux, il semblerait attrayant de les utiliser directement sous cette forme. Il y a malheureusement deux inconvénients:

- 1) le grand coefficient d'absorption des colorants qui empêche la lumière d'exciter plus de quelques micromètres d'épaisseur du colorant ;
- 2) deuxièmement, la plupart des colorants sont très sensibles à la concentration. Si la concentration  $C$  du colorant reste en dessous d'une concentration critique  $C_0$ , l'intensité de luminescence augmente avec la concentration. Toutefois, dès que cette dernière dépasse la valeur  $C_0$ , l'intensité de luminescence commence à diminuer à cause d'un mécanisme d'autoextinction : l'excitation se propage de molécule en molécule par transfert non radiatif, ce qui rend plus probable la recombinaison avec un défaut. Ce phénomène rend

donc impossible l'utilisation des colorants sous forme cristalline. Cet inconvénient peut être contourné en utilisant des matrices dans lesquelles on introduit de faibles quantités de colorant.

Le rendement quantique  $Q_{\text{émission}}$  de l'émission du colorant est donné par le rapport entre la probabilité de recombinaison radiative  $S_I \rightarrow S_0$  et la somme de toutes les probabilités de désexcitation du niveau  $S_I$  :

$$Q_{\text{émission}} = \frac{W_r}{W_r + W_{ST} + W_d}$$

où  $W_r$  est la probabilité de recombinaison radiative,  $W_{ST}$  la probabilité de fuite vers le triplet et  $W_d$  la probabilité de recombinaison avec un défaut.

Les rendements quantiques peuvent être très élevés et souvent dépassent 50%, comme dans le cas de la Rhodamine 6G qui peut atteindre un rendement quantique de 95%.

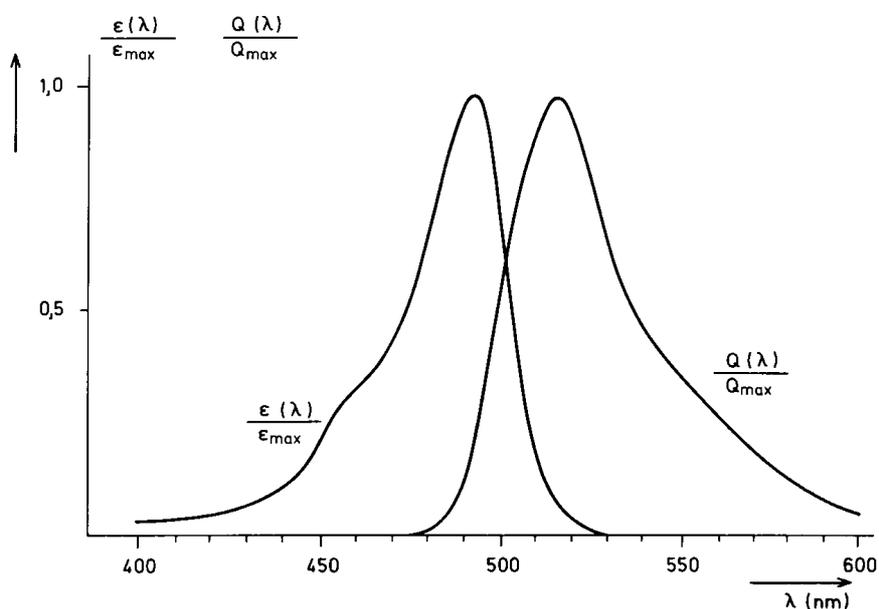


Figure 82 : Spectre d'absorption  $\epsilon(\lambda) / \epsilon_{\text{max}}$ , et spectre d'émission  $Q(\lambda) / Q_{\text{max}}$ , d'une molécule de colorant typique (fluorescéine)<sup>92</sup>.

### 3. Choix du colorant

Le choix du colorant a été imposé par la qualité optique des multistruktures et principalement par l'absorption du silicium poreux. L'absorption du silicium poreux est, en effet, l'une des causes majeures des pertes optiques qui jouent un rôle important dans la qualité finale des structures de type miroirs de Bragg ou microcavité. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'utiliser la Rhodamine commerciale LD800, dont le spectre d'émission est le plus éloigné dans la région rouge du spectre visible de la bande d'absorption du silicium poreux. Avec ce choix, la réabsorption de l'émission du colorant par la matrice en silicium poreux est minimale. Avec cette rhodamine, il nous est aussi possible d'utiliser la raie 633 nm du laser HeNe, qui n'est pas trop absorbée par le silicium poreux, pour exciter sélectivement le colorant seul et non le silicium poreux. Ceci est très important, car cela nous permettra d'étudier l'effet dû à la microcavité sur l'émission du colorant seul, tout en évitant le spectre d'émission du silicium poreux.

La rhodamine LD 800 est une molécule organique plane avec une longueur inférieure au nanomètre, composée de 7 cycles benzéniques. Sa petite dimension lui permet de pouvoir entrer dans les pores du silicium poreux. Grâce à sa structure, la molécule a un spectre d'absorption dans la zone spectrale de 550-750 nm avec un maximum à 680 nm. Le spectre d'émission se trouve dans l'intervalle 650-950 nm.

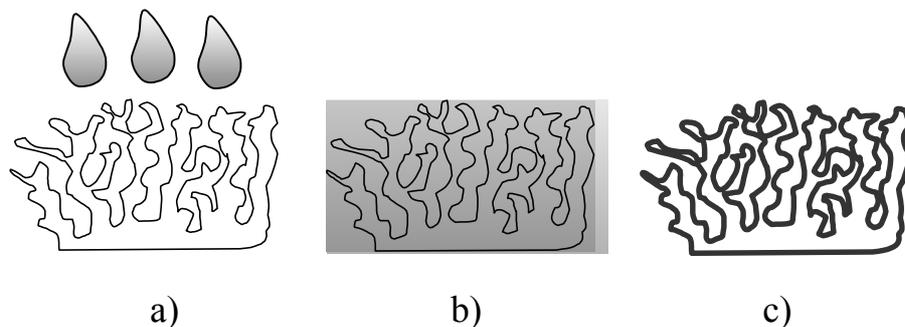


Figure 83 : Imprégnation d'une couche de silicium poreux: (a) la couche poreuse est immergée dans une solution de colorant ; (b) elle y reste pendant quelques secondes; la partie de solution en excès est ensuite enlevée et l'échantillon est séché sous un flux d'azote ; (c) les molécules de colorant sont déposées à la surface des pores de la matrice.

Le colorant en phase solide apparaît sous forme d'une poudre de couleur bleue, avec une bonne solubilité dans l'éthanol ; la solution de colorant présente en plus la propriété de bien mouiller le silicium poreux <sup>89</sup>. Le spectre d'absorption de la rhodamine 800 dans l'éthanol est présenté à la Figure 84.

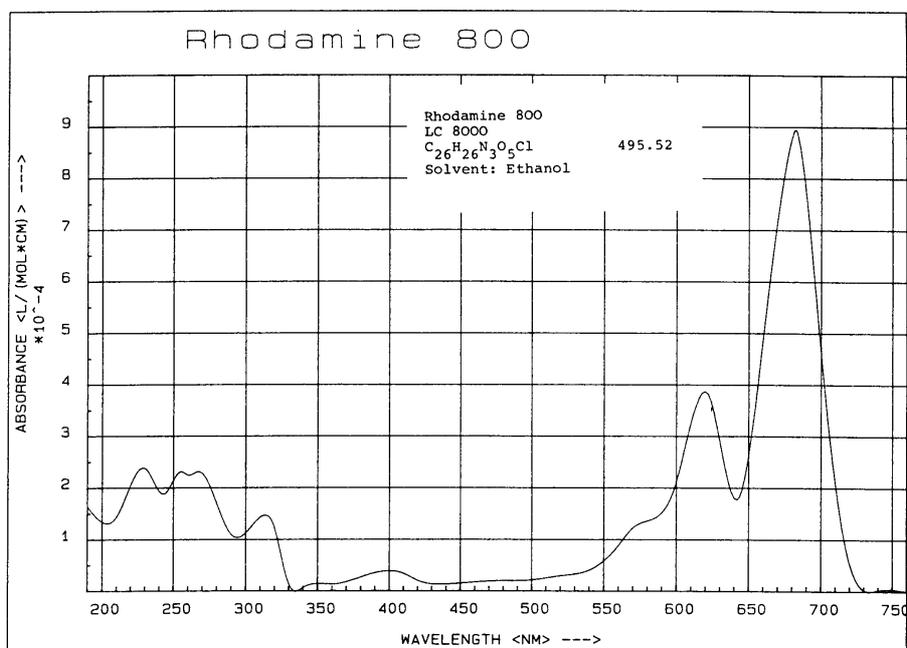


Figure 84 : Spectre d'absorption du colorant Rhodamine 800 (LD 800) dans une solution d'éthanol en fonction de la longueur d'onde <sup>90</sup>.

Comme on peut le voir, la condition d'excitation sélective est bien vérifiée puisqu'on voit que le coefficient d'absorption du colorant est grand pour la raie 633 nm de l'HeNe, tandis que cette raie n'excite pas le silicium poreux. Les spectres de la Figure 82 montrent l'absorption et l'émission d'un colorant en phase liquide, lorsque les molécules sont dispersées convenablement, car aucune luminescence n'est observable en phase solide. Une simple expérience pour montrer ce phénomène consiste à mettre quelques gouttes de colorant en solution d'éthanol sur un substrat de silicium (qui n'est pas luminescent). Si on suit l'évolution du spectre de luminescence en fonction du temps, on remarque qu'au fur et à mesure que l'éthanol s'évapore, l'intensité de luminescence diminue jusqu'à disparaître totalement quand le solvant est complètement évaporé. Ceci confirme bien que pour obtenir une bonne efficacité de photoluminescence, les molécules de colorant ne doivent pas dépasser une concentration critique. L'introduction de molécules de colorant dans les couches poreuses pour travailler en phase solide n'est donc pas évidente *a priori* ; si les molécules sont

agrégées, on ne peut pas observer de luminescence. Des expériences faites au sein de notre laboratoire par S. Létant <sup>91</sup>, avec qui nous avons collaboré pour l'imprégnation des microcavités sur des couches épaisses de silicium poreux imprégnées avec le colorant Rhodamine 700, ont permis de montrer la bonne efficacité du silicium poreux comme matrice d'accueil des colorants.

#### 4. L'imprégnation des couches simples de silicium poreux

Pour imprégner les couches de silicium poreux, nous avons utilisé une technique assez simple : une fois réalisés, les échantillons sont immergés dans une solution alcoolique de colorant de concentration  $10^{-2}$  M. Ils sont ensuite sortis du bain et séchés sous un flux d'azote sec. Toutes les mesures optiques ont été réalisées sur des échantillons séchés.

##### 4.1 L'influence de la matrice

La Figure 85 montre les spectres de photoluminescence du colorant en solution d'éthanol et d'un échantillon de silicium poreux imprégné avec ce même colorant.

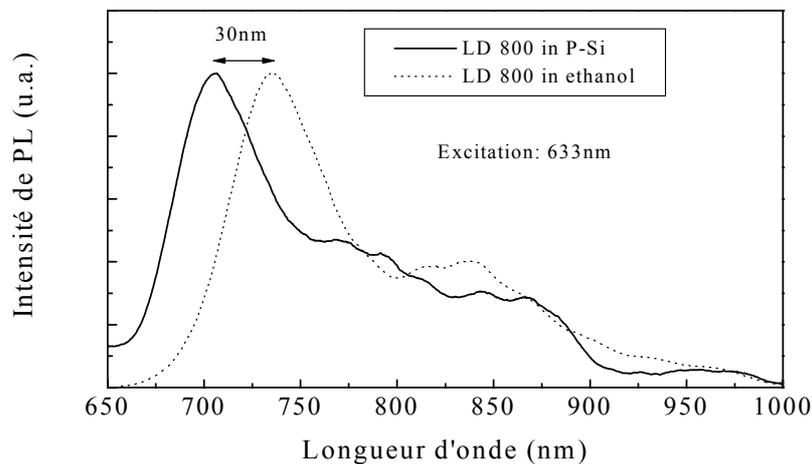


Figure 85 : Spectres de photoluminescence de la Rhodamine 800 en solution et d'un échantillon de silicium poreux imprégné (porosité: 80% et épaisseur:  $0.5 \mu\text{m}$ ) avec ce même colorant. La longueur d'onde d'excitation est de 633 nm. Les deux spectres ont été normalisés pour simplifier la comparaison.

La première remarque qu'on peut faire en regardant les spectres de la Figure 85 est que la rhodamine 800 entre dans les pores du silicium poreux et que ses molécules restent suffisamment dispersées pour qu'il y ait émission de lumière. Par conséquent, le colorant ne peut pas être confiné seulement à la surface externe de la couche, car dans ce cas, ses molécules seraient complètement agrégées après l'évaporation du solvant et il n'y aurait pas de luminescence. Dans cette Figure 85, on remarque aussi que la luminescence du colorant dans la matrice de silicium poreux subit un décalage vers les plus courtes longueurs d'ondes de 30 nanomètres par rapport à celle du colorant en solution d'éthanol. Ce type de décalage a également été remarqué<sup>92</sup> pour les spectres d'absorption et la grande sensibilité des molécules organiques à leur environnement est un phénomène connu<sup>92</sup>. Pour cette raison, pour bien caractériser les couches de silicium poreux imprégnées, nous avons besoin de connaître l'homogénéité de l'imprégnation.

#### **4.2 La luminescence**

Puisque nous étions intéressés par la réalisation de microcavités en silicium poreux pour étudier l'effet de la microcavité sur l'émission du colorant, nous avons d'abord concentré notre attention sur les couches simples ayant la même porosité que les couches constituant les microcavités. Nous avons étudié le comportement du maximum du spectre de luminescence en fonction du temps d'imprégnation, pour pouvoir déterminer les conditions maximales de remplissage des pores tout en utilisant des concentrations qui assurent une bonne photoluminescence.

Les résultats sont montrés à la Figure 86 pour deux échantillons qui ont subi des imprégnations successives. Pour les deux courbes, on peut observer une forte augmentation de l'intensité de luminescence avec la durée de l'imprégnation. Cette augmentation sature pour des temps d'imprégnation supérieurs à 600 s pour la couche de 80% de porosité et à 1500 s pour la couche de 65% de porosité. L'interprétation de ces résultats indique que, dans un premier temps, les molécules entrent dans la matrice poreuse et, dans un deuxième temps, leur concentration atteint une limite qui cause la saturation de l'intensité de la luminescence. Cette saturation est telle que les molécules restent suffisamment dispersées et on ne remarque pas de diminution de l'intensité d'émission à cause de l'agrégation du colorant.

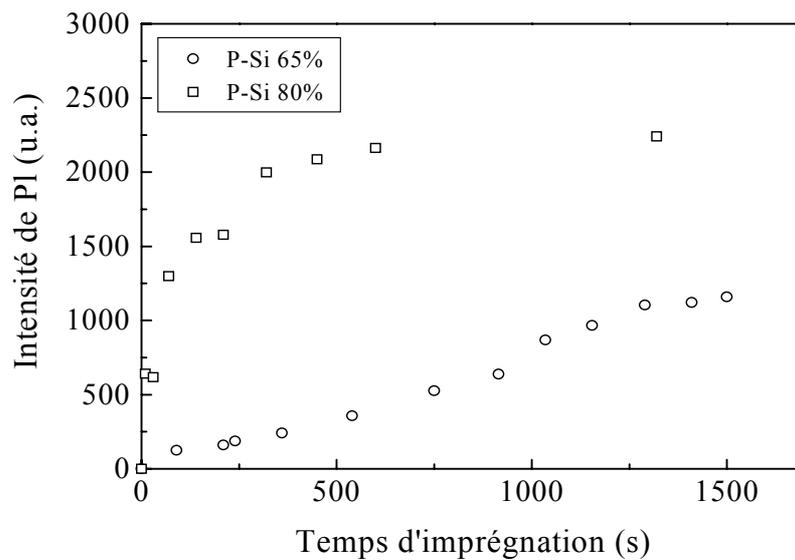


Figure 86 : Intensité d'émission du colorant en fonction du temps d'imprégnation pour deux couches de silicium poreux qui ont deux porosités différentes : 65% (ronds) et 80% (carrés).

La porosité de la couche a aussi un rôle important sur la luminescence. Les échantillons de plus grande porosité présentent une luminescence plus forte par rapport aux autres. En effet, ceci n'est pas surprenant si le mécanisme d'introduction des molécules de colorant est lié à la surface des pores. Ce peut être expliqué en raison de l'espace vide supplémentaire utilisable par les molécules dans le cas des plus grandes porosités, qui ont par conséquent une luminescence plus importante. Avec le même raisonnement, il est possible de conclure que le mécanisme d'imprégnation est plus rapide pour les plus grandes porosités. Par contre, cela est étonnant si l'imprégnation est gouvernée par des mécanismes de surface. Nous rappelons que la surface spécifique dans le silicium poreux diminue avec l'augmentation de la porosité.

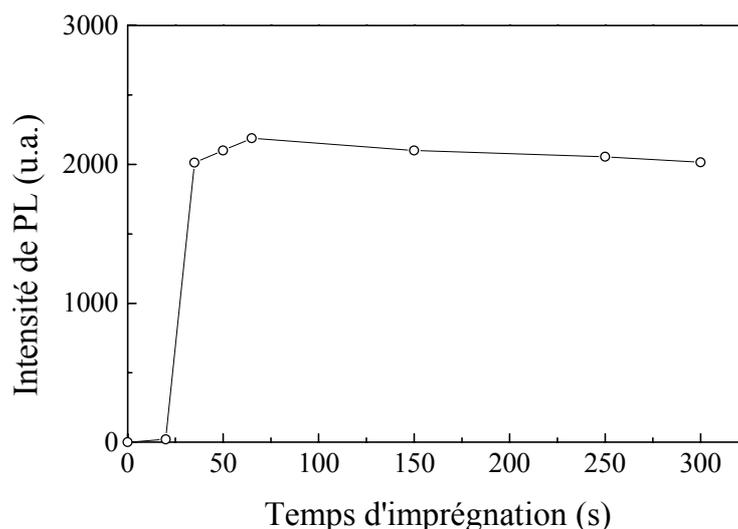


Figure 87 : Intensité d'émission du colorant en fonction du temps d'imprégnation pour une couche de silicium poreux oxydé et avec une porosité de 65%.

Les études sur l'imprégnation du silicium poreux avec la rhodamine 700<sup>91</sup> ont montré que si la surface des cristallites est couverte par un oxyde thermique, l'imprégnation se révèle plus efficace que dans le cas d'échantillons fraîchement réalisés. Nous avons remarqué le même phénomène dans le cas de la rhodamine 800.

Si les couches sont oxydées, il est possible de voir sur la Figure 87 que le maximum de luminescence est plus fort que dans le cas d'échantillons fraîchement préparés et que l'imprégnation est alors quasi instantanée. On peut interpréter ces résultats par une plus grande quantité de molécules de colorant présentes dans l'échantillon oxydé par rapport à la couche fraîchement préparée.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer le comportement différent dû à la présence ou non d'une couche d'oxyde. Un premier argument, que l'on retrouve dans plusieurs publications, est que le mouillage est plus favorable sur les couches oxydées. Malheureusement, cette explication ne peut être vraie que si le colorant est utilisé en solution aqueuse. Dans notre cas, comme le solvant utilisé est l'éthanol qui pénètre sans aucun problème dans les pores, cette explication ne peut pas être valable. L'interprétation de ce phénomène pourrait se baser sur le comportement chimique différent des deux matrices de silicium poreux, dû aux différentes interactions entre les sites chargés des molécules de colorant et les différentes couvertures de surface des atomes d'hydrogène et d'oxygène. En

effet, selon Gorbounova<sup>93</sup>, l'explication pourrait venir de la forte affinité des colorants cationiques avec l'oxyde et des colorants anioniques avec l'hydrogène.

### 4.3 Le spectre de réflectivité

La photoluminescence, bien qu'elle soit un test très important pour nous renseigner sur l'imprégnation du silicium poreux, ne donne pas d'informations sur l'homogénéité de la distribution en profondeur des molécules dans la matrice. Pour cette raison, nous avons réalisé des mesures de réflectivité. En effet, si l'échantillon est imprégné de façon homogène, les spectres de réflectivité peuvent être simulés avec un modèle de couche simple, en tenant compte de l'absorption supplémentaire due au colorant en plus des paramètres (indice optique, absorption et épaisseur) propres à la couche de silicium poreux. Dans le cas contraire, c'est-à-dire pour une imprégnation inhomogène, pour pouvoir reproduire correctement les spectres de réflectivité, il faudrait utiliser un modèle qui tienne compte de la présence de deux ou plusieurs couches différentes et des variations des propriétés optiques.

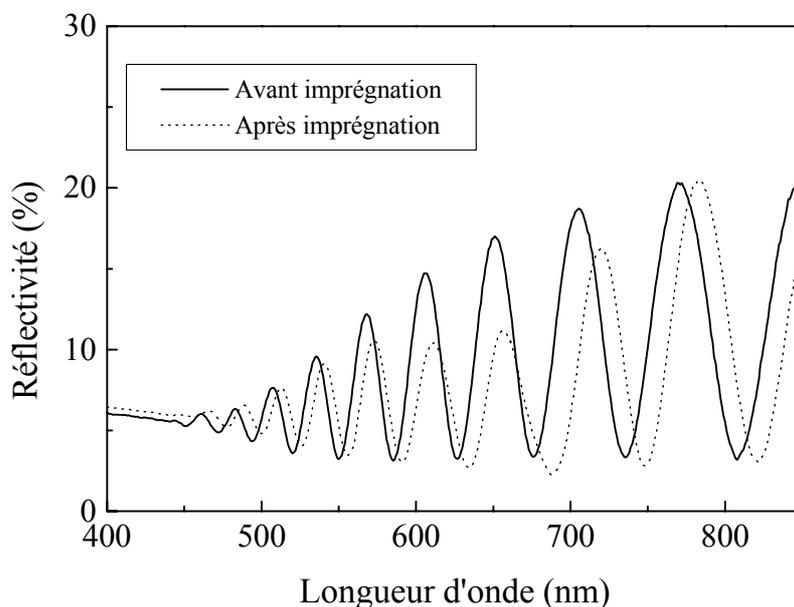


Figure 88 : Spectres de réflectivité d'un échantillon de silicium poreux avant et après l'imprégnation avec le colorant LD800. Le contraste des franges, dû à l'épaisseur de l'échantillon, est réduit après l'imprégnation à cause de l'absorption supplémentaire du colorant.

La Figure 88 montre les spectres de réflectivité d'une couche de silicium poreux oxydée de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 65% de porosité avant et après l'imprégnation. La luminescence de la couche avait atteint la saturation. Pour les deux spectres, il est possible de remarquer les franges d'interférence dues à l'épaisseur de la couche. Après l'imprégnation, nous pouvons remarquer un déplacement des franges vers les plus petites longueurs d'ondes et une évidente réduction du contraste dans la zone de 600-700 nm à cause de l'absorption supplémentaire du colorant. La Figure 89 montre la simulation du spectre de réflectivité de la couche de silicium imprégnée. Le bon accord entre le spectre expérimental et la simulation de la couche simple nous montre que l'échantillon est bien imprégné dans toute l'épaisseur. En même temps, connaissant le coefficient d'absorption du silicium poreux, la simulation du spectre après l'imprégnation nous permet une estimation quantitative du coefficient d'absorption du colorant, à partir de laquelle nous pouvons remonter à la concentration des molécules dans les pores.

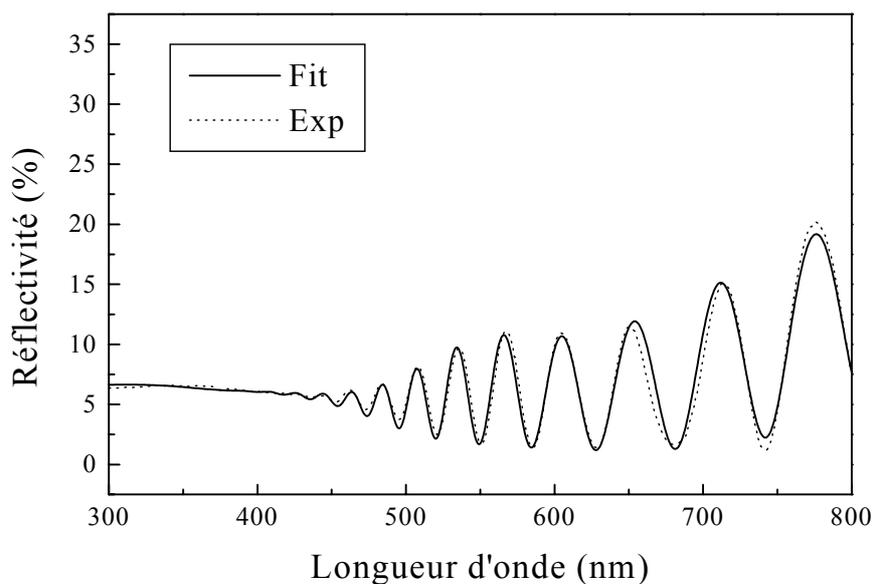


Figure 89 : Simulation (trait plein) et spectre de réflectivité (pointillé) d'un échantillon imprégné. Le spectre peut être simulé avec un modèle à une couche simple dans lequel l'absorption est la somme de l'absorption du silicium poreux et du colorant.

L'absorption molaire du colorant LD800 à la longueur d'onde du pic d'absorption donnée par le fabricant est de  $8.9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Nous avons déterminé le coefficient d'absorption du colorant à 680 nm comme étant la différence entre l'absorption de la couche avant ( $\alpha_{\text{sc}} = 0.1$

$\mu\text{m}^{-1}$ ) et après ( $\alpha_{\text{ac}} = 0.22 \mu\text{m}^{-1}$ ) l'imprégnation. Avec cette méthode, nous obtenons un coefficient d'absorption  $\alpha = 0.12 \mu\text{m}^{-1}$ ; cela nous permet d'évaluer la concentration de colorant dans le silicium poreux à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de silicium poreux, valeur qui coïncide avec la concentration de colorant dans la solution utilisée. Ceci semblerait signifier que les couches de silicium poreux ont le comportement d'une éponge qui absorberait juste la quantité de colorant correspondant à la concentration de la solution à saturation.

## 5. Caractéristiques optiques des microcavités imprégnées

### 5.1 La réflectivité

En tenant compte des résultats du paragraphe précédent, nous avons choisi d'oxyder les microcavités pour permettre à un maximum de molécules de pénétrer dans les pores et pour avoir une imprégnation instantanée. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'introduction du colorant à l'intérieur des pores donne lieu à une absorption supplémentaire qui peut nuire à la qualité des structures optiques telles que les microcavités. L'effet de l'absorption sur la qualité de la structure microcavité est montré à la Figure 90. Avant l'imprégnation, le maximum de réflectivité du plateau de Bragg était  $R = 99.5\%$  et la largeur à mi hauteur ( $\Delta\lambda$ ) de 5 nm. Après l'imprégnation on obtient  $R = 99.2\%$  et  $\Delta\lambda = 15 \text{ nm}$ . Le facteur de qualité  $Q$  de la cavité, défini comme le rapport entre la largeur à mi hauteur du mode de la microcavité  $\Delta\lambda$  et la longueur d'onde  $\lambda$  à laquelle le mode se trouve, passe d'une valeur  $Q = 150$  pour la cavité avant l'imprégnation à une valeur  $Q = 50$  pour la cavité après l'introduction du colorant.

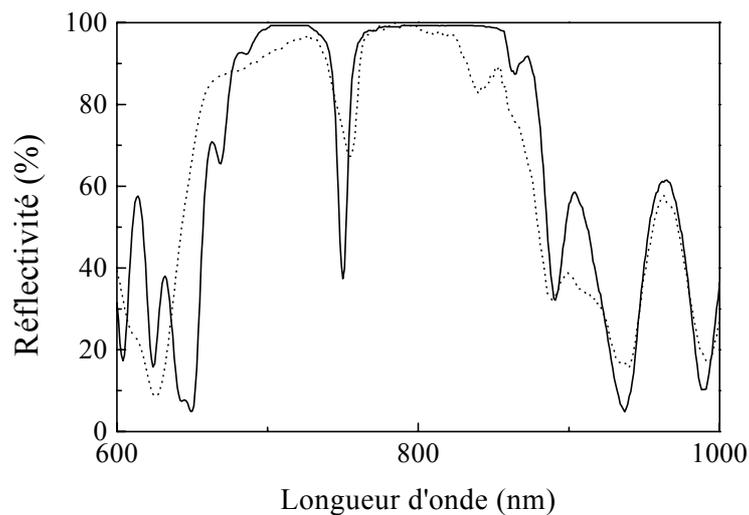


Figure 90 : Spectre de réflectivité d'une microcavité avant (trait plein) et après l'imprégnation (pointillé).

## 5.2 La luminescence

La Figure 91 montre la comparaison du spectre de luminescence d'une microcavité imprégnée avec celui d'une couche simple de silicium poreux imprégnée ayant la même épaisseur que l'ensemble de la structure microcavité (7  $\mu\text{m}$ ). La couche simple, utilisée comme référence, a pour porosité la moyenne des porosités des couches constituant la microcavité. Comme on peut le voir sur cette même figure, la cavité produit un affinement du spectre d'émission du colorant et, à 710 nm, une amplification par rapport à la couche de référence d'un facteur 90 assez important. Il n'est pas surprenant d'avoir une amplification de l'émission par rapport au colorant non confiné, car nous obligeons un matériau qui a une bande propre d'émission large à émettre sur une bande beaucoup plus étroite pour cet angle. Dans ce cas, on peut raisonnablement s'attendre à ce qu'il y ait un transfert de l'excitation des états excités vers la bande d'émission. Toutefois, dans notre cas le facteur d'amplification est très grand car on est aussi dans des conditions d'amplification de l'excitation. En effet, ce facteur a été obtenu pour un angle d'excitation ( $25^\circ$ ) pour lequel la résonance de la cavité est mise en coïncidence avec la longueur d'onde du laser de pompe.

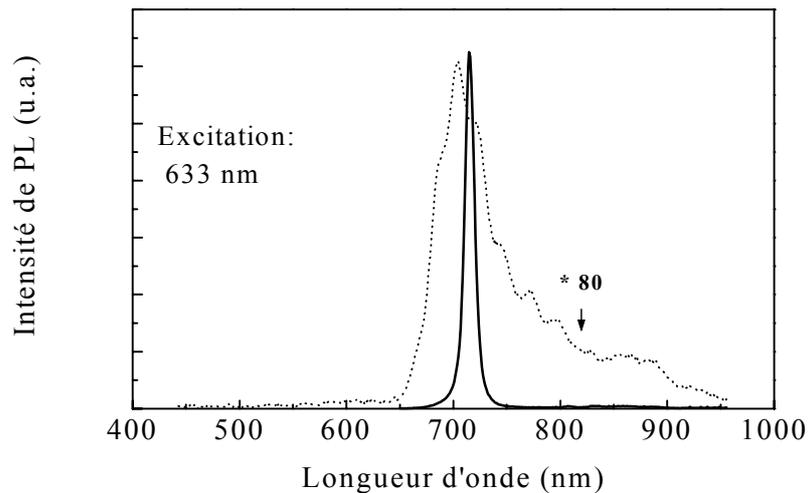


Figure 91 : Spectre de photoluminescence réalisé à température ambiante d'une microcavité imprégnée (trait plein) et d'une couche de référence (pointillé). Pour faciliter la comparaison entre les deux courbes, l'intensité de la couche de référence a été multipliée par un facteur 80.

Dans ces conditions, à l'amplification de l'émission, vient s'ajouter simultanément une augmentation de l'excitation de pompe.

Ceci peut être démontré en étudiant la dépendance angulaire de l'émission. Pour cela, nous avons enregistré des spectres de photoluminescence d'une microcavité pour différents angles par rapport à la normale à l'échantillon. La configuration expérimentale était telle que la position du faisceau de pompe et du détecteur étaient fixes. La rotation de l'échantillon était faite de sorte à minimiser la variation de l'angle d'excitation. Les spectres de photoluminescence polarisés  $p$  sont montrés à la Figure 92. Comme on s'y attend, le pic de luminescence se déplace vers les faibles longueurs d'ondes lorsque l'angle de détection augmente. Ce déplacement peut être compris comme la diminution de l'épaisseur optique de la cavité, comme cela a été montré au paragraphe 4 du chapitre 5. La forte diminution de la luminescence a deux raisons concomitantes : le mode de la cavité commence à sortir de la bande d'émission du colorant, et surtout, on sort des conditions pour lesquelles on a une amplification de l'excitation. La Figure 93 montre, à titre de comparaison, des mesures de luminescence en fonction de l'angle de détection pour la même microcavité présentée à la Figure 92, mais sans être en résonance avec l'excitation. On peut voir que dans ce cas la diminution de l'intensité d'émission est moins rapide.

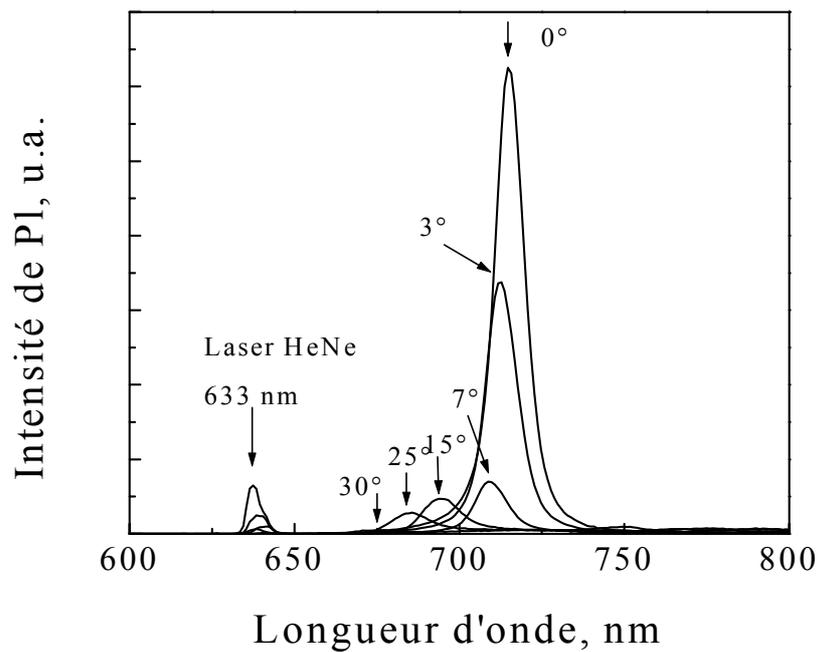


Figure 92 : Mesures de luminescence en fonction de la longueur d'onde pour des angles d'émission différents. Condition d'excitation résonante.

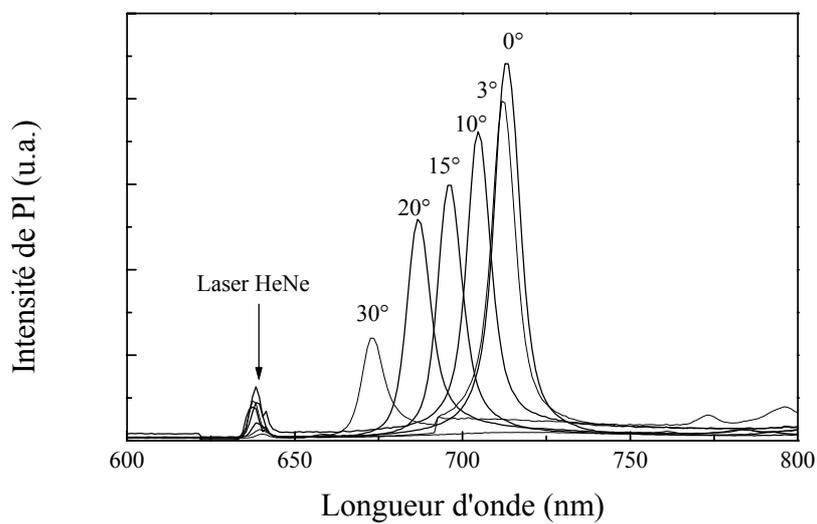


Figure 93 : Mesures d'émission d'une microcavité imprégnée de colorant. L'excitation n'est pas résonante avec la microcavité.

## 6. Remarque

Nous n'avons pas remarqué de variations sur la luminescence pendant les acquisitions. Par contre, après un délai de 15 jours, l'intensité de luminescence avait subi une diminution sensible. Après 4 mois, la plupart des échantillons ne montraient plus de luminescence. De même sur les spectres de réflectivité, le pic dû à l'absorption du colorant (voir Figure 88) avait aussi disparu. La Figure 94 montre l'évolution temporelle de la photoluminescence d'une microcavité imprégnée avec le colorant. La diminution du signal de luminescence après 15 jours est très nette. La raison la plus plausible de ce phénomène est que les molécules de colorant s'échappent de l'échantillon. Pour avoir une luminescence stable dans le temps, nous suggérons donc que l'on protège l'échantillon avec une pellicule qui rende étanches les pores superficiels du silicium poreux. Cette pellicule devrait être bien connue du point de vue optique pour que l'on puisse en tenir compte dans la détermination des caractéristiques de formation des microcavités.

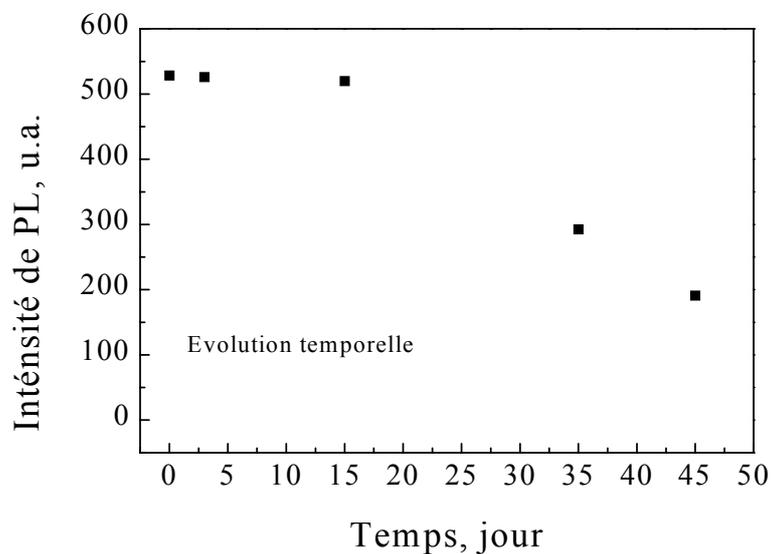


Figure 94 : Evolution temporelle de l'intensité de la luminescence d'une microcavité imprégnée.

## **Conclusion**

*En conclusion, nous pouvons dire que les molécules de colorant peuvent imprégner efficacement les couches de silicium poreux, qu'elles aient une faible ou une grande porosité, et que l'imprégnation peut être favorisée par l'oxydation préalable des couches poreuses. Ces résultats montrent que le silicium poreux peut être une très bonne matrice pour les molécules de colorant qui restent suffisamment dispersées pour émettre de la lumière. Nous avons montré que l'utilisation de structures de type microcavité permet un rétrécissement et une amplification de l'émission du colorant.*

## **CHAPITRE 7**

### **REALISATION ET CARACTERISATION DE RESEAUX LATERAUX EN SILICIUM POREUX**

#### **1. Introduction**

Nous avons parlé jusqu'à maintenant du silicium poreux réalisé par voie électrochimique dans le noir ; or la formation du silicium poreux peut être modifiée si elle a lieu en présence de lumière ; en effet, les trous photogénérés par l'éclairement participent aux réactions électrochimiques responsables de la dissolution du silicium<sup>94,95</sup>.

Dans ce chapitre, nous allons voir comment on peut réaliser des modulations latérales d'indice sur le silicium poreux avec une lumière modulée et comment on peut déterminer l'influence de la lumière sur les propriétés de la couche formée.

#### **2. Principe de réalisation des réseaux latéraux**

Si l'on éclaire une couche de silicium poreux qui est dans une solution d'acide fluorhydrique, il y a une réaction chimique qui se déclenche et qui donne lieu à la dissolution du silicium poreux. La porosité et par conséquent l'indice optique de la couche seront modifiés localement par ce traitement photo (électro) chimique. Si l'éclairement n'est pas

uniforme mais modulé, nous pouvons réaliser des structures à modulation de porosité comme, par exemple, des réseaux. Si nous éclairons un échantillon avec deux faisceaux laser cohérents, la superposition des deux faisceaux va donner lieu à une figure d'interférences avec des franges claires et des franges sombres. Cette figure jouera à la surface de l'échantillon le rôle d'un masque, un peu comme dans le cas de la lithographie classique. Au niveau des franges sombres, aucun processus photochimique ne sera déclenché en première approximation, tandis qu'au niveau des franges claires, la porosité de la couche augmentera. Comme nous le verrons par la suite, la variation de porosité dépend de l'intensité de la lumière utilisée et du temps pendant lequel la couche est éclairée.

Si  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2$  sont les vecteurs d'onde des deux faisceaux utilisés et  $2\pi/\lambda$  leur amplitude (voir Figure 95), le réseau formé sera caractérisé par un vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{G}=\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2$  de module  $G=2\pi/a$  où  $a$  est la périodicité du réseau. La projection de  $\mathbf{G}$  dans le plan de l'échantillon conduira à cette périodicité :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \quad \text{Equation 32}$$

où  $\vartheta$  est l'angle que les deux faisceaux forment avec la normale à l'échantillon. Nous avons donc deux façons de changer la périodicité du réseau : en jouant sur l'angle d'incidence ou sur la longueur d'onde de la lumière utilisée. Nous avons utilisé la première possibilité qui est sans doute la plus simple. En effet, une modification de la longueur d'onde se traduit également par une modification de la longueur de pénétration de la lumière dans le matériau, comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

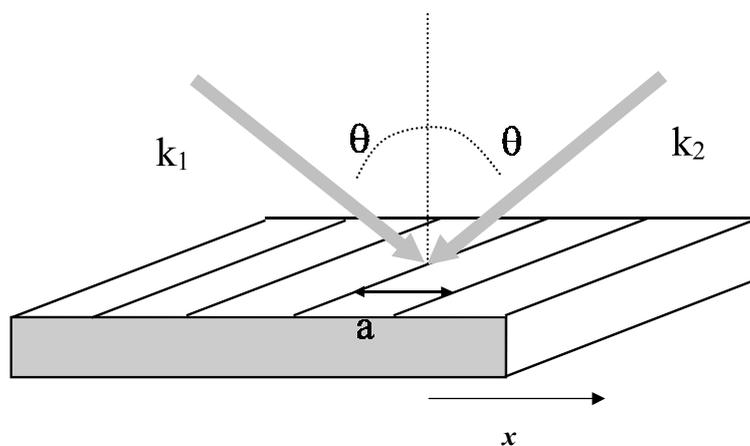


Figure 95 : Schéma d'interférence de deux faisceaux laser cohérents.

D'autre part, si l'intensité de chacun des deux faisceaux laser est  $I_0$ , alors le profil d'intensité de l'image d'interférence selon l'axe  $x$  du plan de l'échantillon est donné par la relation suivante :

$$I(x) = 4I_0 \sin^2\left(\frac{G}{2}x\right) \quad \text{Equation 33}$$

Cela signifie que, dans ces conditions, le minimum d'éclairement sera nul au niveau du milieu de la frange sombre et égal à  $4I_0$  au niveau du milieu de la frange claire.

### 3. Montage expérimental de réalisation des réseaux latéraux

Le montage permettant de réaliser des réseaux en silicium poreux se compose d'un laser Argon polarisé verticalement (dont nous utilisons la raie verte (515 nm)), muni d'un étalon Fabry-Pérot qui nous permet d'augmenter la longueur de cohérence du laser.

Le laser est en effet composé de plusieurs modes. La superposition de ces modes donne lieu à une raie de largeur spectrale  $\Delta\nu$  et sa longueur de cohérence est proportionnelle à l'inverse de  $\Delta\nu$ . L'étalon Fabry-Pérot a un mode de cavité de largeur spectrale  $\Delta\nu'$  inférieure à  $\Delta\nu$ . Inséré dans la cavité laser, l'étalon nous permet de sélectionner un seul mode du laser de largeur  $\Delta\nu''$  inférieure à  $\Delta\nu'$ . De cette manière nous avons pu passer la longueur de cohérence du laser de quelques centimètres à plusieurs mètres.

Le choix de la longueur d'onde se base essentiellement sur le compromis entre la longueur de pénétration dans le matériau et la puissance à disposition. Il faudrait avoir une longueur d'onde qui soit absorbée par le matériau pour que la réaction chimique puisse se faire, mais avec une grande longueur de pénétration pour que la réaction ait lieu aussi en profondeur. La longueur de pénétration dans le matériau est donnée par l'inverse du coefficient d'absorption  $\alpha$ . La valeur du coefficient d'absorption à 515 nm pour des couches de type  $p$  de 58% de porosité est environ  $0.3 \mu\text{m}^{-1}$ .

Le schéma de l'expérience est montré à la Figure 96. A la sortie du laser il y a un télescope ou élargisseur de faisceau de facteur de grossissement 20, qui nous permet d'avoir un faisceau de 2 centimètres de diamètre. Ceci est nécessaire pour disposer de faisceaux

capables de couvrir toute la surface de l'échantillon de silicium poreux ( $0.9 \text{ cm}^2$ ). Au foyer de la lentille d'entrée qui compose ce télescope est placé un filtre spatial en or de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre. Celui-ci, centré sur le spot laser, nous permet d'empêcher le passage de la lumière diffusée par les poussières présentes sur le parcours du faisceau. En effet, cette lumière se trouve séparée spatialement du faisceau laser sur le plan focal de la lentille. Le faisceau ainsi obtenu est envoyé sur une lame séparatrice qui nous permet d'avoir deux faisceaux laser cohérents et d'intensités égales. Ces deux faisceaux sont ensuite envoyés, à l'aide de miroirs, sur l'échantillon de silicium poreux qui se trouve dans une cellule de PVC en contact avec la solution électrolytique. Une fenêtre en  $\text{CaF}_2$ , résistant aux vapeurs d'acide fluorhydrique, est placée sur la cellule en PVC pour s'affranchir des vapeurs corrosives pour la surface des composants optiques.

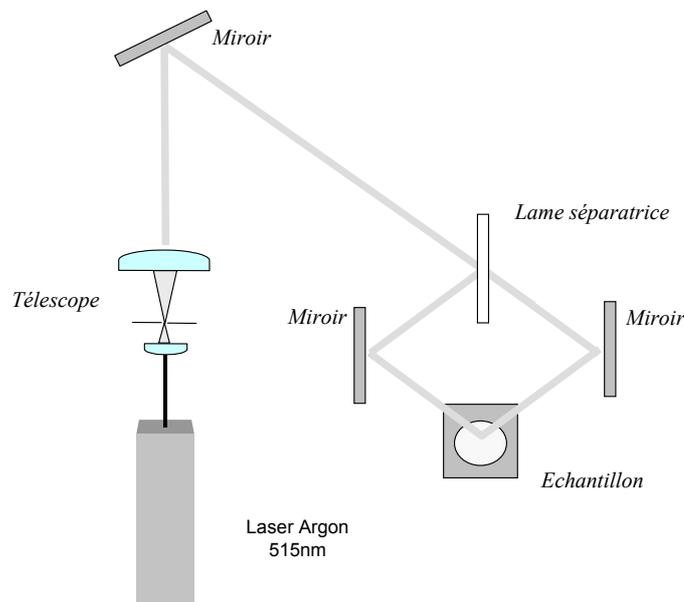


Figure 96 : Schéma du montage de fabrication des réseaux latéraux en silicium poreux.

#### 4. Détermination des paramètres de formation

Pour pouvoir étudier les réseaux réalisés avec la technique que nous venons de présenter, il faut connaître la variation de la porosité et surtout de l'indice optique produite par la présence de la lumière. Puisque l'étude de ces paramètres est difficile à réaliser directement sur les réseaux, nous avons étudié un cas plus simple. Il s'agit de reproduire à grande échelle

ce qui se passe dans les réseaux à échelle microscopique. Ceci est obtenu en éclairant avec une lumière homogène, seulement la moitié de l'échantillon et en utilisant un cache pour protéger l'autre moitié. De cette façon, nous pouvons déterminer les variations de porosité pour les deux parties à travers des mesures de réflectivité optique et de rayons X. Nous allons maintenant voir les détails expérimentaux et les résultats obtenus sur les échantillons de type p et de type n<sup>+</sup>.

#### 4.1 Echantillons de type p

Pour les échantillons de type p, nous avons d'abord réalisé des monocouches de silicium poreux. Les échantillons ont été formés avec une densité de courant d'anodisation de 16.6 mA/cm<sup>2</sup> et une concentration d'acide fluorhydrique de 35%, ce qui correspond à une porosité de 60%. L'épaisseur de la couche (0.9 μm) a été choisie en tenant compte du coefficient d'absorption de la couche à cette longueur d'onde, pour que l'on puisse éclairer toute l'épaisseur de l'échantillon. Sans les sécher, nous les avons placés sous le faisceau laser élargi (Figure 97) pendant différents temps d'éclairement.

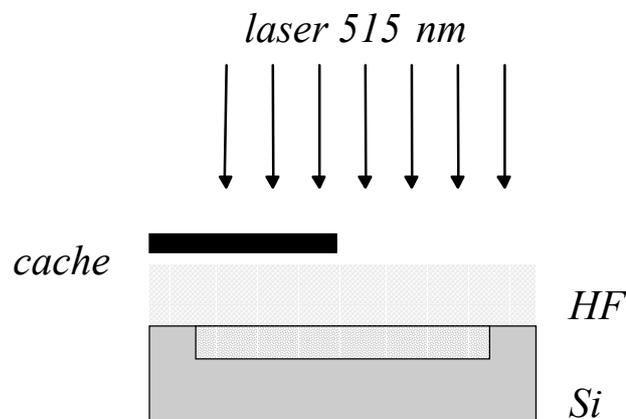


Figure 97 : Schéma de l'expérience dans le cas des échantillons de type p.

##### 4.1.1 Mesure de porosité

Les échantillons ainsi réalisés présentaient deux zones qu'on pouvait bien distinguer à l'œil sur lesquelles, une fois séchées, nous avons effectué des mesures de réflectivité des rayons X<sup>96</sup> et optiques.

A cause de la faible épaisseur des échantillons et donc de la petite quantité de matière à notre disposition, il nous était impossible de réaliser des mesures de porosité par gravimétrie. En effet, pour obtenir des valeurs sûres avec cette technique, il est nécessaire d'avoir une grande quantité de matière. Pour cette raison, nous avons eu recours à des mesures de réflectométrie des rayons X.

La réflectivité des rayons X consiste à mesurer le rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente d'un faisceau de rayons X monochromatiques, en fonction du vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$ , et ce pour de faibles valeurs de l'angle d'incidence ( $< 1$  degré). Expérimentalement, cela revient à effectuer une rotation couplée de l'échantillon ( $\omega$ ) et du détecteur ( $2\theta$ ), avec  $\omega = \theta$ . Cette méthode est particulièrement sensible aux premières centaines de nanomètres à la surface des échantillons, et c'est donc un excellent moyen d'étude des couches minces.

A travers la simulation de ces spectres, nous pouvons avoir accès à la valeur de la porosité d'une couche fine comme dans notre cas. Les résultats sont présentés à la Figure 98. Nous pouvons voir que pour la partie restée sous le cache, la porosité augmente légèrement en passant de 60% à 63%, valeur de saturation. Il y a donc une légère dissolution chimique de la couche qui se produit dans la solution d'acide fluorhydrique. En ce qui concerne la partie éclairée, la porosité augmente régulièrement avec le temps d'éclairement. La couche atteint en 30 minutes une porosité de 76%.

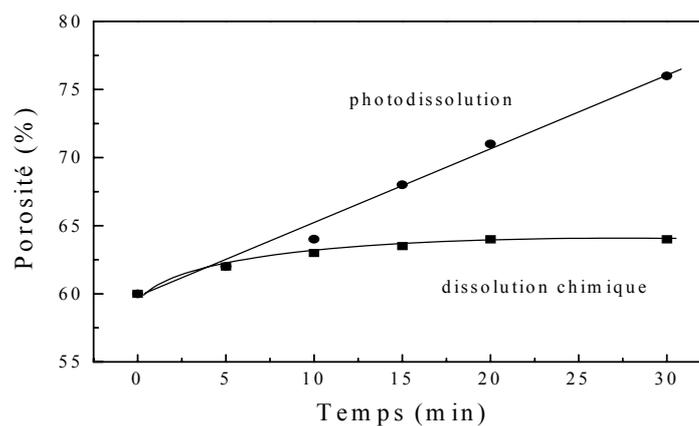


Figure 98 : Variation de la porosité de la couche en fonction du temps d'éclairement pour la partie éclairée (ronds) et celle restée sous le cache (carrés).

#### 4.1.2 Mesures optiques

La Figure 99 montre les spectres de réflectivité optique réalisés sur les parties éclairées des échantillons. Nous pouvons voir qu'au cours de la dissolution, les franges se déplacent vers les faibles longueurs d'onde et leur contraste diminue. Le niveau moyen de réflectivité diminue dans la zone spectrale qui va de 250 à 400 nm. Ces variations sont le signe d'une diminution de l'indice optique des échantillons. Pour confirmer ceci, nous avons fait l'ajustement des spectres de réflectivité pour pouvoir en déduire l'indice optique. Les résultats sont montrés à la Figure 100. Pour la partie non éclairée, l'indice optique diminue de 6% au cours des 20 minutes de séjour dans la solution d'acide fluorhydrique, pour se stabiliser par la suite. Ces valeurs confirment les mesures directes de porosité. Les valeurs correspondant à la partie éclairée montrent qu'il y a une diminution remarquable de l'indice optique : avec la densité de puissance d'éclairement utilisée ( $44 \text{ mW/cm}^2$ ) nous avons une variation d'indice de 30% en 30 minutes. Avec les conditions initiales choisies (porosité de départ, concentration d'acide, puissance et longueur d'onde d'éclairement) nous pouvons atteindre, dans le cas des réseaux latéraux de type p, un contraste d'indice  $\Delta n$  de 0.4.

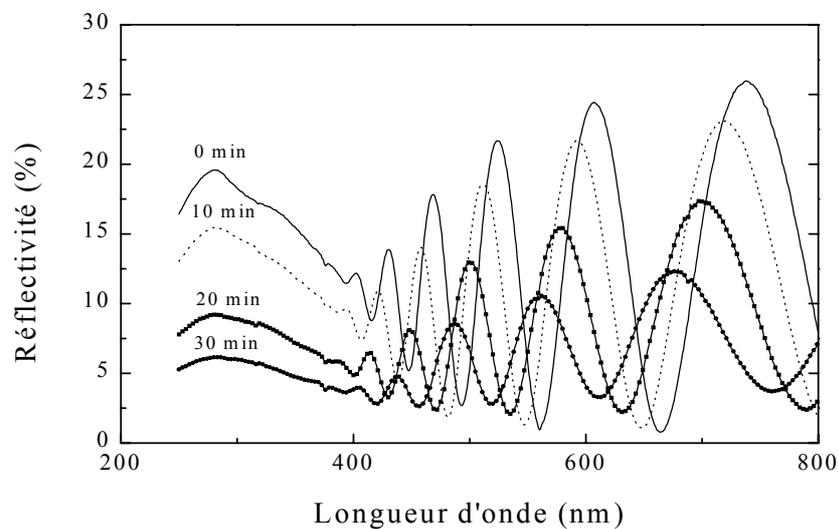
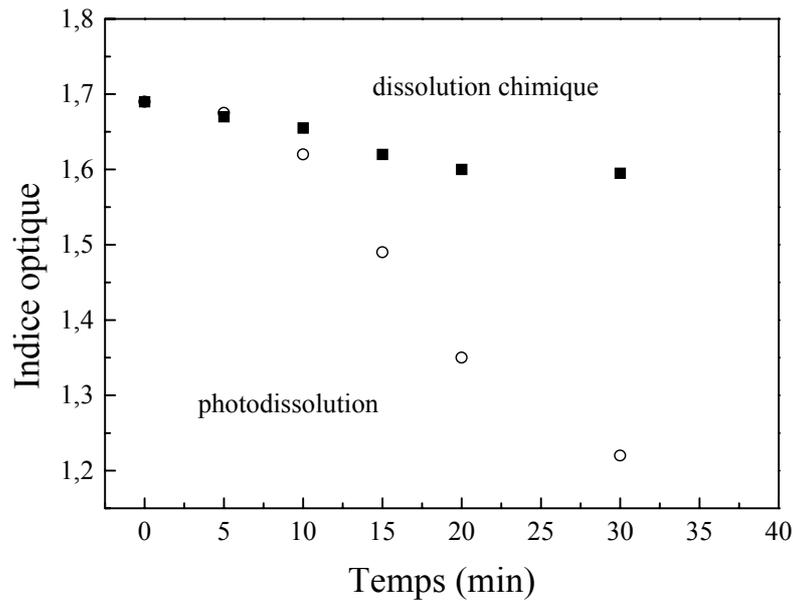


Figure 99 : Spectres de réflectivité d'échantillons ayant les mêmes caractéristiques initiales et qui ont été éclairés 0, 10, 20 et 30 minutes avec un faisceau homogène de  $44 \text{ mW/cm}^2$ .



*Figure 100 : Variation de l'indice optique en fonction du temps d'éclairement : photodissolution (ronds) et dissolution chimique (carrés). Les valeurs de l'indice sont données pour la longueur d'onde  $\lambda = 1200 \text{ nm}$ .*

#### 4.1.3 Influence de la puissance d'éclairement

Nous venons de voir comment le temps d'éclairement des échantillons modifie leur porosité et leur indice optique. La Figure 101 montre l'influence de la puissance du faisceau laser sur le mécanisme de photodissolution. Nous présentons deux séries d'échantillons avec des caractéristiques de départ équivalentes à celles des échantillons présentés dans les figures précédentes. Nous avons utilisé deux densités de puissance laser :  $60 \text{ mW/cm}^2$  et  $120 \text{ mW/cm}^2$ . Comme on pouvait s'y attendre, la variation d'indice optique correspondant à la partie non éclairée est la même pour les deux puissances utilisées. Par contre, pour la partie éclairée, nous notons qu'avec une puissance plus grande, la photodissolution est plus rapide et donc le même temps de photodissolution donne lieu à une couche d'indice optique plus faible. De plus, les échantillons éclairés avec  $120 \text{ mW/cm}^2$  pendant une durée déterminée ont la même valeur d'indice optique que les échantillons éclairés avec  $60 \text{ mW/cm}^2$  mais restés dans la solution électrolytique deux fois plus longtemps. En effet, c'est la quantité de trous amenés par la lumière qui est responsable du mécanisme de dissolution ; les modifications de la durée d'éclairement et de la puissance du faisceau ont donc le même effet sur la dissolution de la couche.

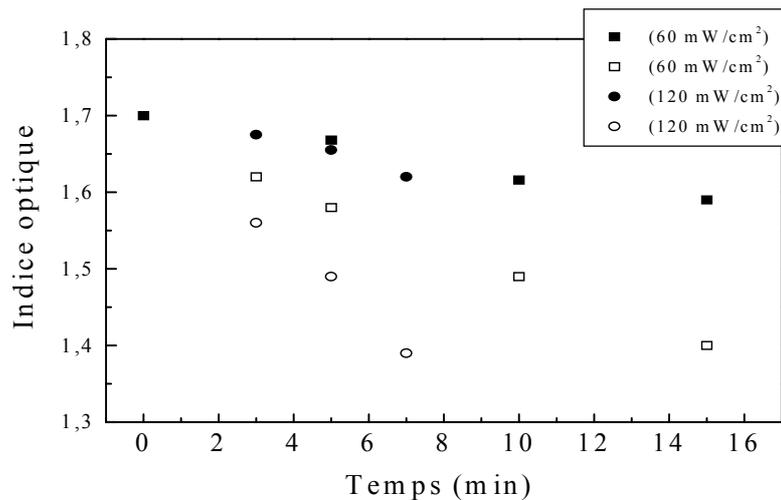


Figure 101 : Variation de l'indice optique en fonction du temps de photodissolution. Influence de la puissance laser. Les symboles pleins et vides correspondent aux valeurs de l'indice optique des parties respectivement non éclairées et éclairées.

Par ailleurs, il nous est impossible d'utiliser des puissances trop élevées, la dissolution du silicium étant accompagnée d'une production d'hydrogène. En effet, si le mécanisme de dissolution est trop rapide, le dégagement rapide des bulles d'hydrogène peut perturber l'équilibre de la surface de l'électrolyte dans lequel l'échantillon est immergé. Ceci peut donner lieu à des phénomènes de diffusion de la lumière qui peuvent se traduire par des échantillons inhomogènes.

#### 4.2 Echantillons de type $n^+$

Avant d'étudier l'influence de la lumière sur les couches de silicium poreux de type  $n^+$ , nous avons dû faire une première étude électrochimique pour déterminer les paramètres de formation (concentration d'acide et densité de courant). Comme dans le cas du silicium poreux de type p, nous recherchons les conditions électrochimiques qui nous permettent de couvrir la plus grande plage de porosité possible ; notre but est en effet de réaliser des multistructures verticales avec une porosité de départ assez faible pour pouvoir obtenir un grand contraste d'indice lors de l'intervention de la lumière dans le cas des réseaux latéraux.

La Figure 102 montre la variation de la porosité, déterminée par gravimétrie, pour différentes concentrations de la solution électrolytique. Nous pouvons voir sur la figure que plus la concentration d'acide fluorhydrique est faible, plus les porosités obtenues pour la

même densité de courant sont élevées. Sur les quatre courbes nous pouvons distinguer deux comportements différents : pour des densités de courant supérieures à  $20 \text{ mA/cm}^2$ , la porosité augmente avec la densité de courant, tandis que pour des densités de courant inférieures à  $20 \text{ mA/cm}^2$ , il semblerait que ce soit le phénomène inverse qui se produise. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Halimaoui et ses collaborateurs <sup>97</sup> sur des substrats différemment dopés. Ils proposent deux explications possibles à ces résultats : la première se base sur une possible dissolution chimique supplémentaire de la couche poreuse, causée par les longs temps de dissolution utilisés à faible densité de courant ; la deuxième fait intervenir une modification structurale pour les faibles courants.

Nous pouvons voir que pour la même plage de densités de courant, la concentration électrolytique qui nous permet la plus grande variation de porosité est la solution contenant 15% d'acide fluorhydrique, pour laquelle la porosité varie de 58% pour  $22 \text{ mA/cm}^2$  à 83% pour  $278 \text{ mA/cm}^2$ . Par contre, la plus faible porosité est obtenue avec une densité de courant de  $22 \text{ mA/cm}^2$  et une solution contenant 35% d'acide. Nous avons donc essayé de voir l'effet de la lumière sur les échantillons anodisés utilisant ces deux solutions électrolytiques.

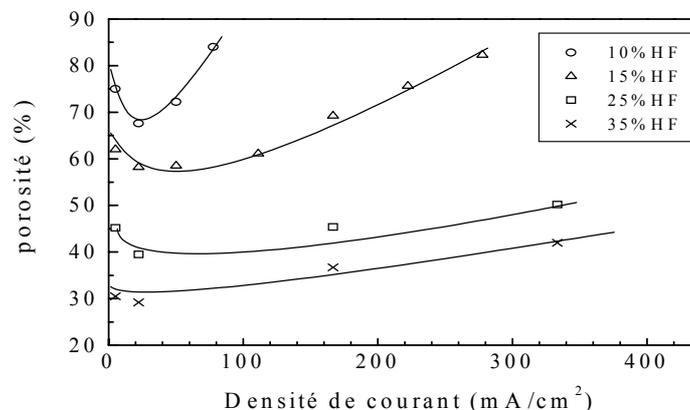


Figure 102 : Porosité en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations de la solution électrolytique. Les traits sont des guides pour les yeux.

#### 4.2.1 Photodissolution sur les échantillons de type $n^+$

Dans le cas des échantillons de type  $n^+$ , il est impossible de réaliser la photodissolution des couches, comme dans le cas des échantillons de type p que nous avons présentés dans le paragraphe précédent. En effet, dans le cas de ces couches de faible porosité, les puissances

de faisceau ne conduisent pas à la photodissolution. Par contre, dans le cas de très fortes porosités ( $\sim 82\%$ ), nous pouvons voir une légère photodissolution. Ceci peut être dû au fait que dans le cas des échantillons de type  $n^+$  de faible porosité, la quantité d'électrons est très importante par rapport à celle des trous amenés par la lumière. Par conséquent, la lumière n'a aucun effet sur la couche. Au contraire, dans le cas d'une couche très poreuse, la quantité d'électrons est notablement diminuée et il peut alors y avoir photodissolution. La réalisation de réseaux latéraux dans le cas des échantillons de type  $n^+$  ne peut donc pas se faire avec la photodissolution de la couche déjà existante. Nous pouvons par contre réaliser une électro-photo-formation. Il s'agit ici, comme dans le cas des échantillons de type  $n$ , de former la couche de silicium poreux en l'éclairant pendant le passage du courant dans le substrat. On peut ainsi obtenir des variations de porosité conduisant à une variation de l'indice optique.

#### 4.2.2 Electro-photo-formation

La réalisation des échantillons pour la détermination de la porosité et de l'indice optique de la couche est faite de la même manière que dans le cas des échantillons de type  $p$ , en mettant un cache devant l'échantillon qui est éclairé avec un faisceau homogène. Le schéma de l'expérience est présenté sur la Figure 103. Dans ce cas, la durée de l'expérience est déterminée par l'épaisseur de la couche que l'on veut former et donc par la durée de passage du courant. Le paramètre que nous allons faire varier est alors la puissance d'illumination, le courant étant constant. Dans ce cas aussi, les échantillons ont une épaisseur telle que l'éclairement est homogène sur toute la profondeur de la couche.

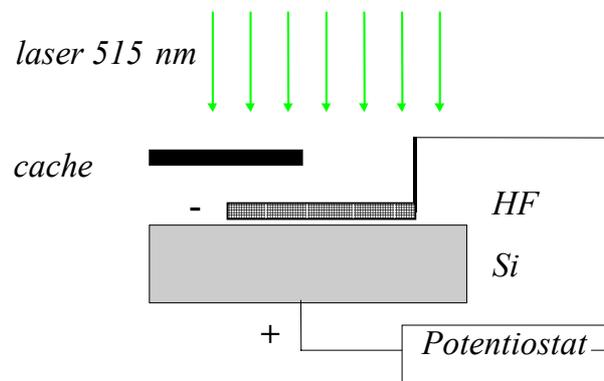


Figure 103 : Schéma de l'expérience dans le cas d'échantillons de type  $n^+$ . La couche poreuse est formée sous éclairement homogène.

### 4.2.3 Mesures de porosité

La Figure 104 montre, en fonction de la puissance d'éclairement, la variation de la porosité déterminée à travers la simulation des spectres de réflectométrie X. La porosité de la partie non éclairée reste constante et sa valeur coïncide avec celle trouvée par mesure gravimétrique, présentée sur la Figure 102. Comme nous pouvons le voir, la porosité de la partie électro-photo-formée augmente initialement de façon régulière pour saturer ensuite pour des densités de puissance supérieures à  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Le même comportement est obtenu pour les échantillons anodisés avec une solution plus faiblement concentrée (voir Figure 105). L'augmentation de la puissance de la lumière semble n'avoir aucun effet sur la formation du silicium poreux. Pour cette raison, nous avons étudié l'influence de la lumière sur l'épaisseur de la couche à partir de laquelle nous avons pu déterminer la vitesse de dissolution. La Figure 106 montre la variation de la vitesse de formation en fonction de la puissance d'éclairement utilisée. Pour les densités de puissance inférieures à  $100 \text{ mW/cm}^2$ , zone dans laquelle la porosité augmente, la vitesse de dissolution de la couche reste constante. Il semblerait donc que dans cette région, les trous amenés par la lumière servent à augmenter la porosité de la couche. Au contraire, pour des densités de puissance supérieures à  $100 \text{ mW/cm}^2$  le fond de l'échantillon n'est pas plat. L'épaisseur de la partie non éclairée reste la même, tandis que celle de la partie éclairée augmente. Dans cette région, les trous supplémentaires amenés par la lumière sont utilisés pour la formation de couches plus épaisses. A cause de la complexité des mécanismes de formation du silicium poreux dus à la présence simultanée de la lumière et du courant, il nous est difficile d'interpréter les raisons qui produisent le changement de régime entre faibles densités de puissance ( $< 100 \text{ mW/cm}^2$ ) et grandes densités de puissance ( $> 100 \text{ mW/cm}^2$ ).

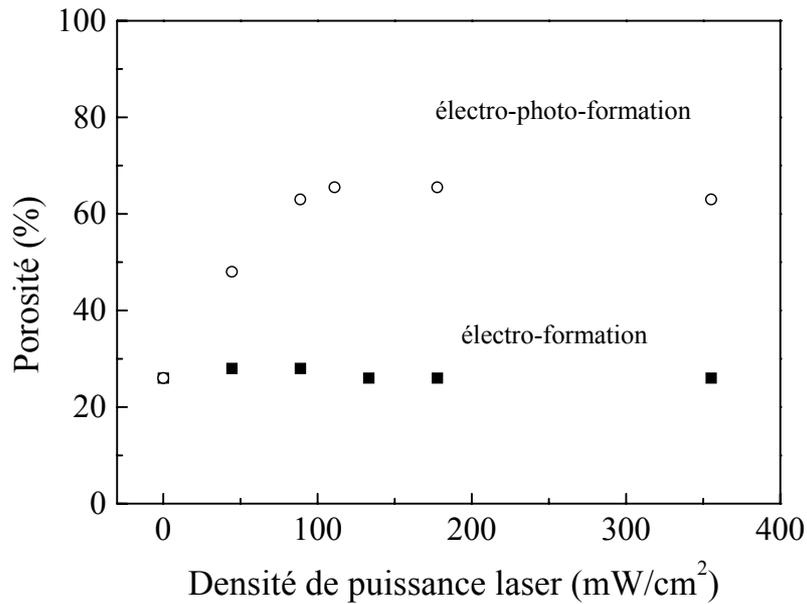


Figure 104 : Variation de la porosité de la couche en fonction de la densité de puissance laser. Les ronds représentent les valeurs correspondant à la partie éclairée et les carrés à la partie non éclairée. Concentration d'acide : 35%, épaisseur de couche 0.6  $\mu\text{m}$  et densité de courant 22.2 mA/cm<sup>2</sup>.

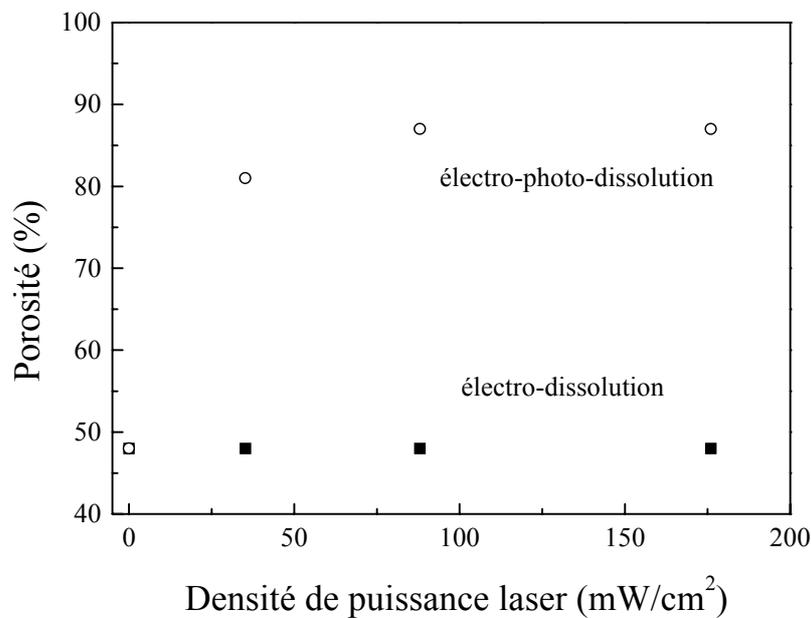


Figure 105 : Variation de la porosité des couches anodisées en fonction de la puissance d'illumination. Nous avons utilisé une solution électrolytique contenant 15% d'acide fluorhydrique et une densité de courant de 22.2 mA/cm<sup>2</sup>.

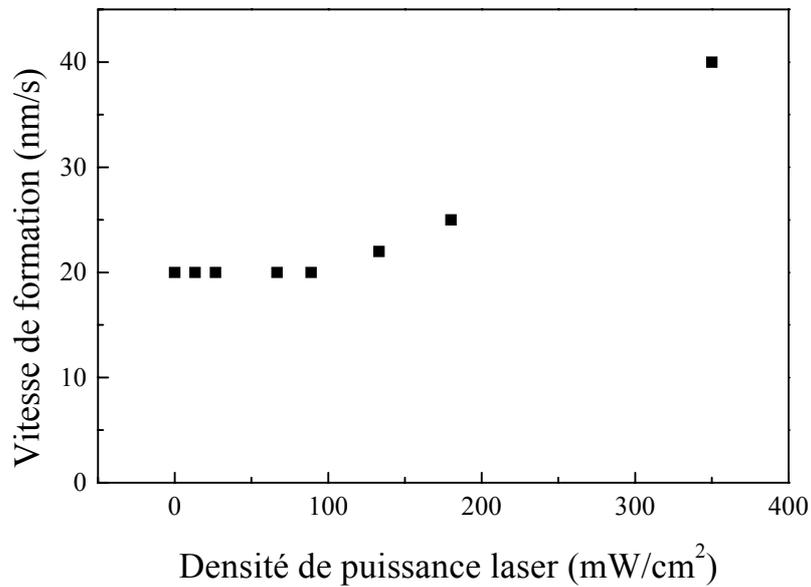


Figure 106 : Variation de la vitesse de formation en fonction de l'éclairement pour des échantillons anodisés avec  $22.2 \text{ mA/cm}^2$  et 35%HF.

#### 4.2.4 Mesures optiques

La variation de la porosité donne lieu à une variation de l'indice optique des couches formées. La Figure 107 montre la diminution de l'indice optique avec l'éclairement. L'indice de la partie électro-photo-formée diminue initialement pour saturer ensuite à partir de  $100 \text{ mW/cm}^2$  en accord avec ce qui a été observé sur les valeurs de la porosité. Le contraste d'indice ainsi obtenu est très important,  $\Delta n = 0.9$ .

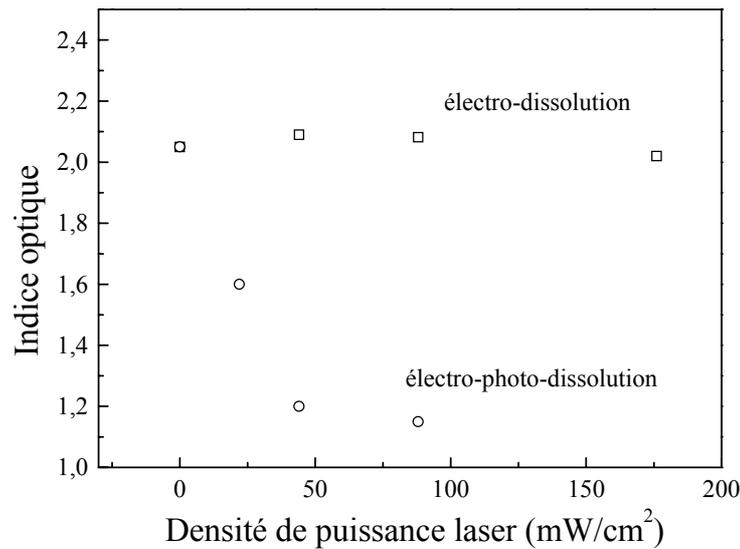


Figure 107 : Variation de l'indice optique en fonction de la puissance laser pour la partie restée sous le cache (carrés) et celle éclairée (ronds).

#### 4.2.5 Réalisation de couches épaisses

Dans les précédents paragraphes nous avons présenté des échantillons de type  $n^+$  de faible épaisseur ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Ceci a été fait pour être sûr d'avoir un éclairage homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Nous n'avons pas tenu compte de la diminution du coefficient d'absorption de la couche lors de l'augmentation de la porosité. Nous pouvons donc envisager de réaliser des couches homogènes, et donc des réseaux, pour une profondeur plus grande. Ceci peut être démontré en réalisant deux couches d'épaisseurs respectives  $1 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$ . Le spectre expérimental et l'ajustement correspondants à la couche de faible épaisseur sont montrés à la Figure 108. Comme on peut le voir il y a un parfait accord entre les deux courbes. Avec les paramètres d'indice optique et d'absorption ainsi déterminés, nous avons fait une simulation pour une épaisseur de  $2 \mu\text{m}$ . A la Figure 109, cette simulation est comparée au spectre expérimental de réflectivité de la deuxième couche que nous avons réalisée. Nous pouvons voir qu'il y a un très bon accord entre les deux spectres.

Bien que cet accord nous laisse espérer pouvoir réaliser des réseaux homogènes en profondeur sur plusieurs microns d'épaisseur, il soulève quelques problèmes. En effet, malgré la diminution du coefficient d'absorption de la couche à cause de la modification de la porosité, l'intensité de lumière au fond de la couche doit être nécessairement inférieure à celle

en surface. Il semblerait donc que la lumière, dans le cas de l'électro-photo-formation, ait pour seul effet de déterminer une porosité initiale qui serait gardée par le matériau formé même si l'intensité locale d'éclairage change. Cet aspect du silicium poreux de type  $n^+$  mérite d'être approfondi pour déterminer le vrai rôle de la lumière dans le mécanisme d'électro-photo-dissolution.

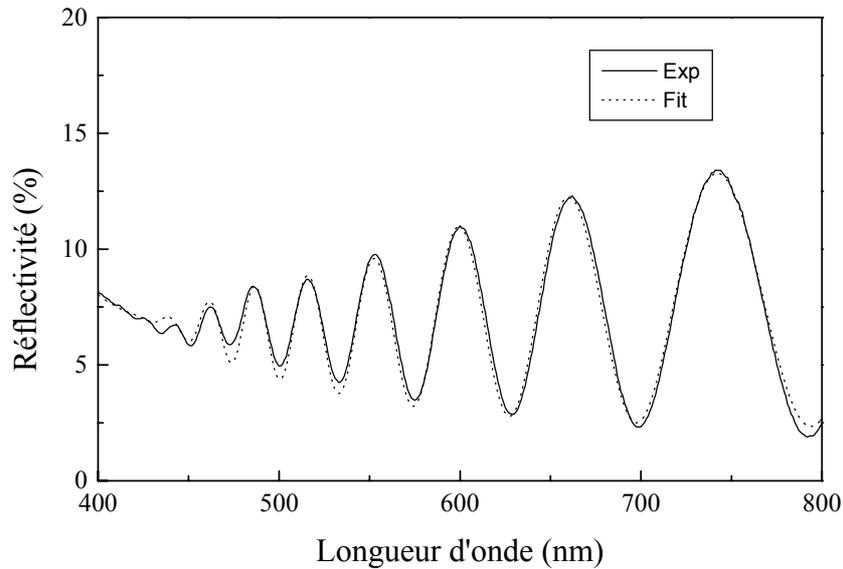


Figure 108 : Spectre de réflectivité et son ajustement d'une monocouche de silicium de type  $n^+$  électro-photo-formée. Epaisseur de la couche :  $1 \mu\text{m}$ .

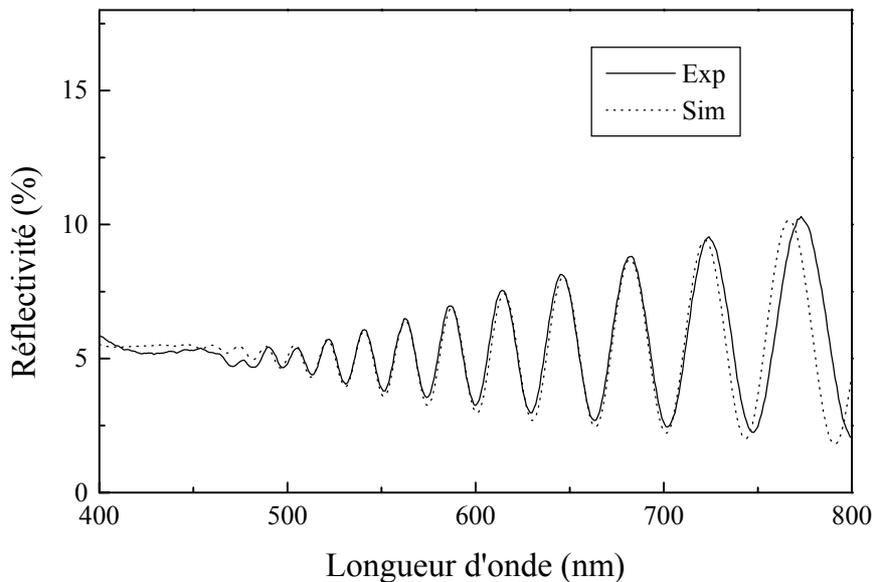


Figure 109 : Spectre de réflectivité et simulation d'une monocouche de silicium de type  $n^+$  électro-photo-formée. Epaisseur de la couche :  $2 \mu\text{m}$ .

## 5. Réalisation de réseaux latéraux

Les paramètres que nous avons déterminés ont été utilisés pour la réalisation des réseaux latéraux que nous allons présenter. Nous vérifierons par la suite sur les réseaux si l'approximation que nous avons faite pour la détermination de ces paramètres était acceptable.

### 5.1 Réseaux de type p

La Figure 110 montre la surface d'un échantillon de silicium poreux qui a été photodissous de manière sélective. Nous distinguons bien l'alternance de stries claires et de stries sombres régulièrement espacées ; la périodicité du réseau est de  $7 \mu\text{m}$ . Les conditions de formation de la couche poreuse (densité de courant de  $16.6 \text{ mA/cm}^2$ , concentration d'acide égale à 35%) étaient celles des échantillons présentés à la Figure 98. Les conditions de formations du réseau ont été choisies en utilisant les courbes de calibration présentées à la Figure 100. La densité de puissance  $I_0$  de chaque faisceau laser était de  $I = 11.1 \text{ mW/cm}^2$ , de telle sorte que l'on ait comme maximum d'éclairement dans la frange claire ( $4I_0$ ) l'intensité de lumière utilisée pour la calibration. Le temps de photodissolution de 20 minutes a été choisi pour obtenir un réseau avec un grand contraste d'indice optique ( $\Delta n = 0.3$  pour 20 minutes) mais sans atteindre dans les parties éclairées des porosités telles que tout le silicium poreux devienne mécaniquement trop fragile. Les mesures de microscopie à force atomique montrent que la surface de l'échantillon est effectivement plate et qu'il s'agit bien d'un réseau à contraste d'indice.

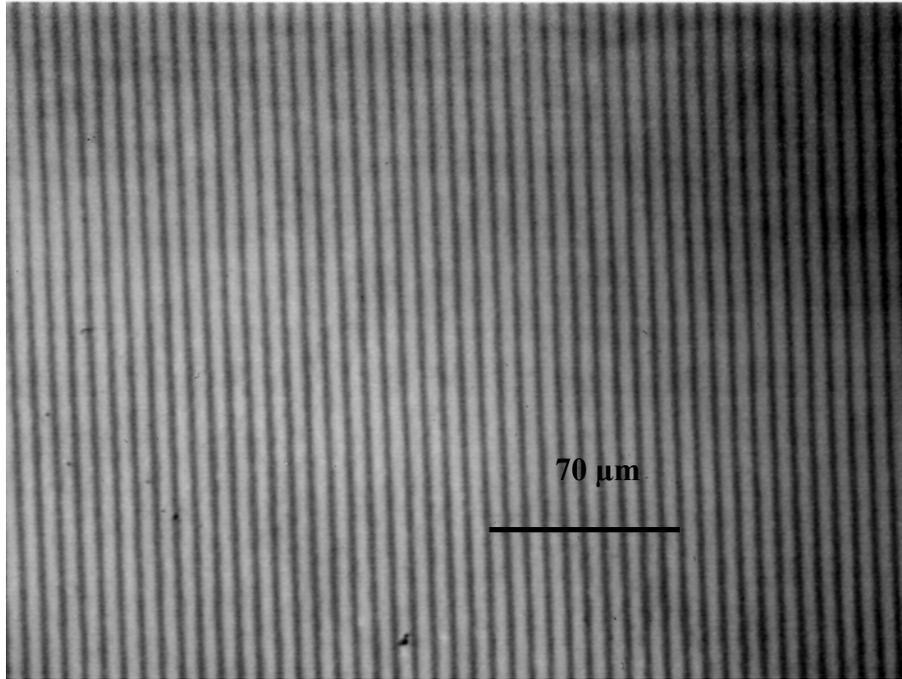


Figure 110 : Photo d'un réseau latéral en silicium poreux de type p avec une périodicité  $7\ \mu\text{m}$  prise avec un microscope optique. L'épaisseur de la couche de départ était de  $5\ \mu\text{m}$ . Temps de photodissolution de 20 minutes.

Comme nous l'avons vu, la porosité de la partie éclairée dépend, à puissance d'éclairage constante, du temps de photodissolution. Par conséquent, si nous éclairons cette même couche plus longtemps, la porosité des parties claires dépasse 95% et tout le silicium poreux de cette zone ne tient pas au séchage. Le profil du réseau ainsi réalisé n'est pas plat.

La Figure 111 montre la photo prise au microscope optique d'un échantillon réalisé en utilisant un temps de photodissolution de 45 minutes. Nous pouvons voir des franges plus contrastées que sur la Figure 110. Les images montrent que les échantillons sont très réguliers. L'analyse du profil de la surface réalisé avec un microscope à force atomique présenté à la Figure 112, montre effectivement que le réseau n'est pas plat. Il a une périodicité de  $7\ \mu\text{m}$  et la profondeur de la partie creusée par rapport à la surface est de  $0.9\ \mu\text{m}$ . Le manque de régularité des profondeurs des sillons peut être dû à des inhomogénéités locales des faisceaux. Le fait que l'échantillon soit creux dans les parties éclairées montre bien que la photodissolution de la couche est un phénomène de volume et pas simplement de surface.

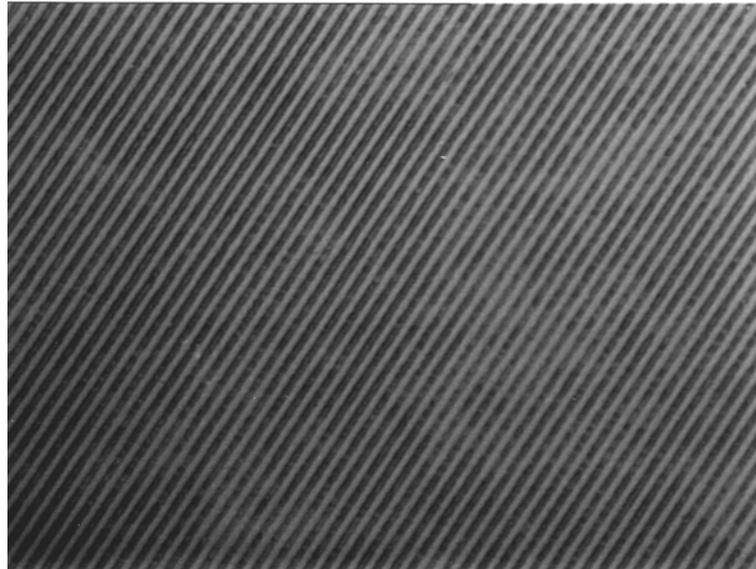


Figure 111 : Photo d'un réseau en silicium poreux de 7  $\mu\text{m}$  de périodicité prise au microscope optique. Le temps de dissolution était de 45 minutes.

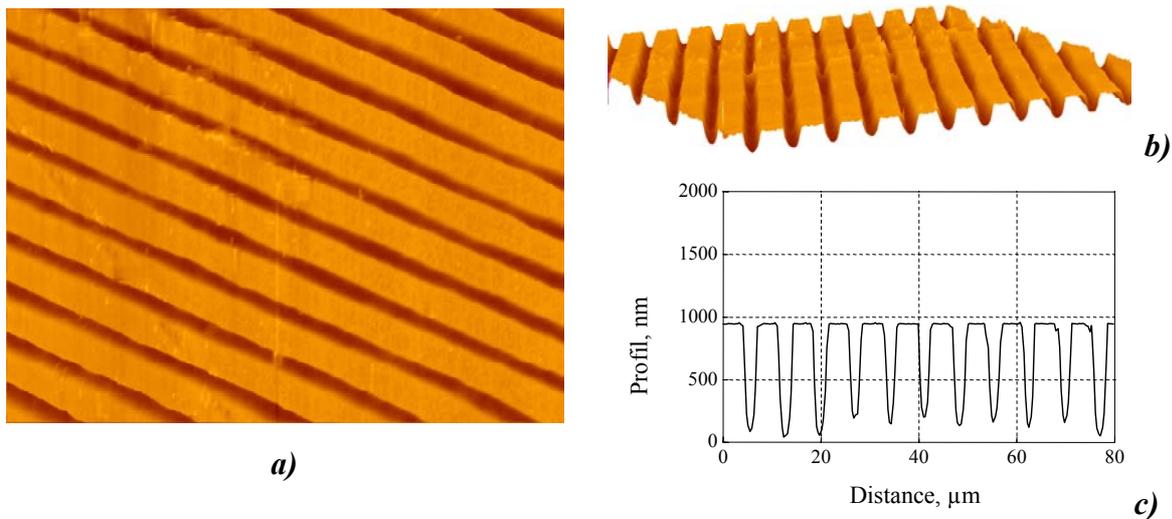


Figure 112 : Topologie de la surface de l'échantillon : a) vue d'en haut et b) de biais ; c) Profil de l'échantillon.

La profondeur des sillons formés, à une longueur d'onde donnée, dépend du temps de photodissolution. La Figure 113 montre une vue par la tranche d'un réseau en silicium poreux prise au microscope électronique à balayage. L'épaisseur de la couche de silicium poreux est de 5  $\mu\text{m}$ . Elle est découpée sur une profondeur de 2.5  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons remarquer que le profil de l'échantillon est le même que celui du réseau présenté à la Figure 112.

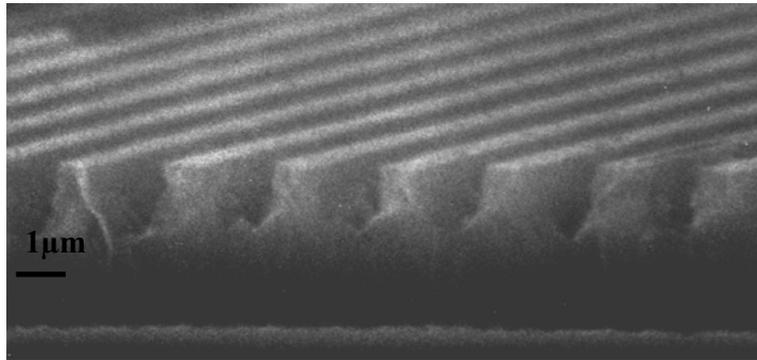


Figure 113 : Vue d'une couche de silicium poreux de type p après photodissolution avec une lumière modulée.

## 5.2 Réseaux de type $n^+$

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.2.3, dans le cas du silicium poreux de type  $n^+$  électro-photo-formé, nous pouvons déterminer deux régimes de formation en fonction de la puissance d'éclairage. En dessous d'une valeur critique de la densité de puissance laser (dans notre cas  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) nous avons une variation linéaire de la porosité et aucune variation de l'épaisseur. Pour des densités de puissance laser supérieures à  $100 \text{ mW/cm}^2$ , la porosité reste constante et l'épaisseur augmente avec la densité d'éclairage. Nous allons maintenant voir deux exemples de réseaux réalisés en utilisant des puissances laser correspondant aux deux régions de formation que nous venons de décrire.

### 5.2.1 Faibles puissances laser

La Figure 114 montre une vue par la tranche d'un réseau anodisé avec une densité de courant de  $5 \text{ mA/cm}^2$  et une solution électrolytique constituée de 15% d'acide fluorhydrique. Nous pouvons remarquer que le réseau, contrairement aux réseaux de type p, présente un profil sinusoïdal et non carré. Pour ces conditions de formation, la porosité dans les parties éclairées atteint des valeurs supérieures à 80% ; il y a donc dissolution complète du silicium poreux dans ces parties.

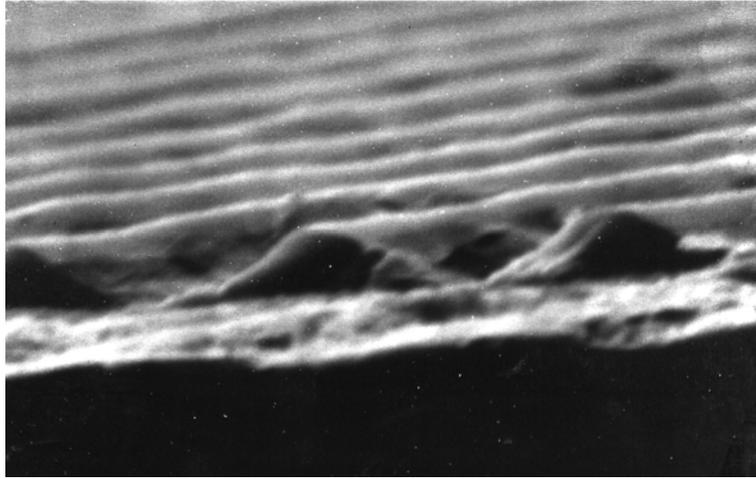


Figure 114 : Vue au microscope électronique à balayage d'un réseau de type  $n^+$ .

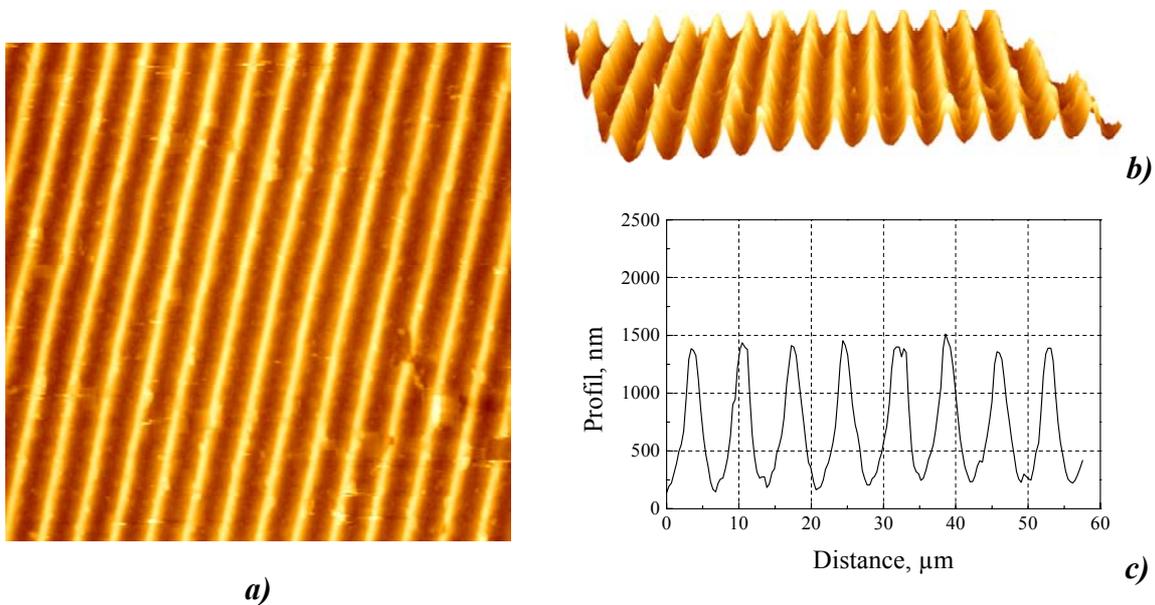


Figure 115 : Images obtenues par microscopie à force atomique : a) de la surface de l'échantillon ; b) tridimensionnelle . c) profil de l'échantillon.

La Figure 115 montre des images obtenues par AFM de l'échantillon présenté à la Figure 114. Comme nous pouvons le voir en a), l'échantillon est très homogène. Ces mesures confirment bien la présence d'un profil sinusoïdal. Le réseau formé a une période d'environ 6  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de 1.3  $\mu\text{m}$ .

Après ces mesures, la couche poreuse a été dissoute dans une solution alcaline de KOH.

Nous avons ensuite réalisé des mesures de profilométrie sur l'échantillon décapé. Le profil du substrat étant plat à 5 Å près sur une épaisseur totale de 1.5 µm, cela signifie qu'entre les parties éclairées et les parties sombres, il n'y a pas de différence sur l'épaisseur et donc dans le profil de dissolution du silicium cristallin. Ceci est en accord avec les résultats que nous avons obtenus dans le cas des monocouches éclairées par moitié. La Figure 116 montre le schéma d'un réseau de type  $n^+$  réalisé en utilisant des densités de puissance plus faibles que 100 mW/cm<sup>2</sup>. Après dissolution du silicium poreux, le fond est plat comme nous l'avons dit et nous n'avons pas remarqué de cratère à la surface du réseau. En effet, les mesures de profilométrie montrent que les sommets du réseau sont au même niveau que le substrat qui se trouve à côté de l'échantillon.

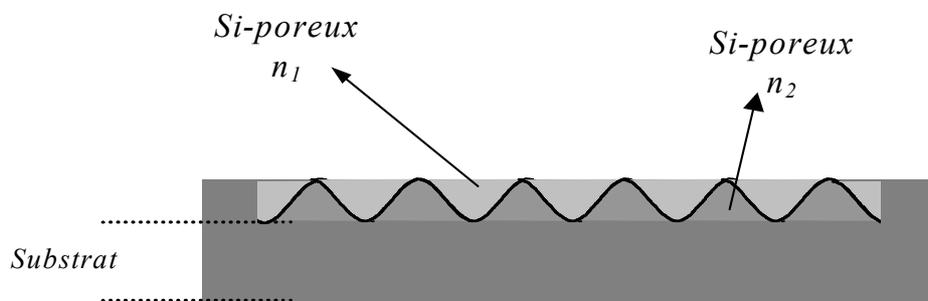


Figure 116 : Schéma d'un réseau de type  $n^+$  réalisé avec des faibles densités de puissance laser. Le front de dissolution est plat. Pour des porosités supérieures à 80%, le silicium poreux est complètement dissous ; dans ces conditions, la partie correspondant à l'indice  $n_1$  dans le schéma, ne serait pas présente.

### 5.2.2 Grandes puissances laser

Si l'échantillon est réalisé en utilisant une densité de puissance laser correspondant à la région de saturation de la porosité ( $> 100\text{mW/cm}^2$ ), on peut s'attendre à des phénomènes analogues au cas des couches simples, c'est-à-dire à des profils de dissolution non plats. Pour vérifier ce comportement, nous avons réalisé un réseau en utilisant une densité de puissance laser de 50 mW/cm<sup>2</sup> pour chaque faisceau. Si l'on considère que, selon l'équation 33 (pag. 11), nous avons au niveau de la frange claire une intensité quatre fois supérieure à celle de l'un des deux faisceaux laser, la densité de puissance lumineuse envoyée est de 200 mW/cm<sup>2</sup>.

La couche poreuse ainsi réalisée a été dissoute et la Figure 117 montre le profil du substrat de silicium cristallin.

Comme nous pouvons le voir, le profil n'est pas plat mais on retrouve, au fond de l'échantillon, la modulation ayant la périodicité du réseau électro-photo-formé et une profondeur de 300 nm environ qui correspond à 12% de l'épaisseur du réseau formé ( $2.5\mu\text{m}$ ). Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur les monocouches qui montraient une augmentation de la vitesse de formation de 10% entre la valeur obtenue pour des densités de puissance inférieures à  $100\text{ mW/cm}^2$  et  $200\text{ mW/cm}^2$ . La Figure 118 montre le schéma d'un réseau formé en utilisant des densités d'éclairement supérieures à  $100\text{ mW/cm}^2$ . Contrairement aux cas des faibles densités de puissance laser, le front de dissolution n'est pas plat mais il présente une modulation correspondant au réseau gravé. Dans ce cas, comme pour les faibles puissances utilisées, nous n'avons pas remarqué de cratère à la surface de l'échantillon.

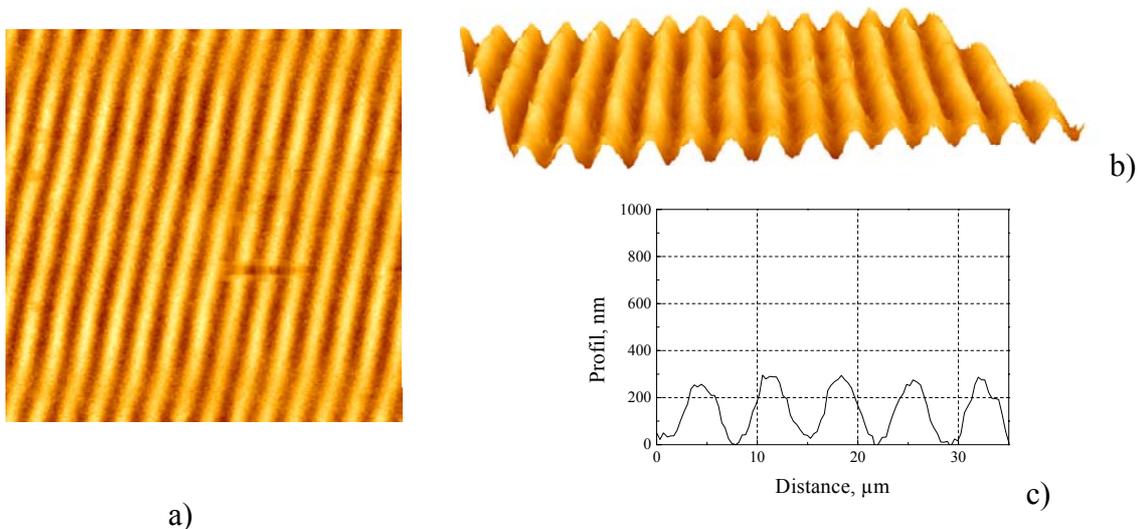


Figure 117 : Topologie de la surface d'un substrat une fois dissous le réseau de silicium poreux de type  $n^+$  : a) vue d'en haut ; b) vision tridimensionnelle ; c) profil.

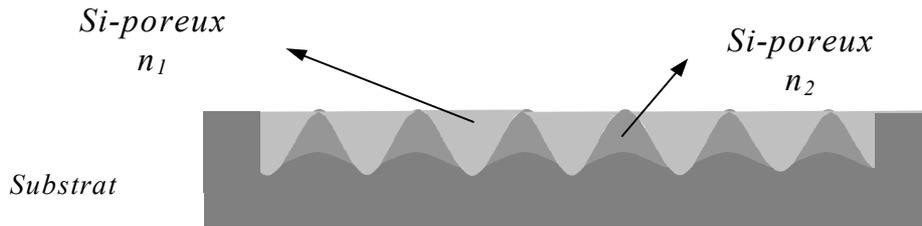


Figure 118 : Schéma d'un réseau de type  $n^+$  réalisé en utilisant de grandes densités de puissance laser. Le fond de dissolution n'est pas plat.

## 6. Vérification de l'indice optique des réseaux.

Pour la détermination de l'indice optique dans le cas des réseaux, comme nous l'avons montré dans les paragraphes 4.1 et 4.2, nous avons utilisé le cas plus simple d'une couche simple photodissoute par moitié, dans le cas du silicium poreux de type p, et électro-photo-formée dans le cas du silicium poreux de type  $n^+$ .

Nous allons vérifier les valeurs d'indice obtenues à travers deux expériences différentes :

- les mesures de réflectivité du réseau.
- l'étude de la diffraction des réseaux.

### 6.1 La réflectivité

Nous avons réalisé un réseau par photodissolution de la couche poreuse, en utilisant les valeurs du temps de photodissolution et de l'indice optique déterminés à travers l'ajustement des spectres de réflectivité montrés à la Figure 100. Les conditions de formation de la couche poreuse sont indiquées dans la légende. La périodicité du réseau était de  $3 \mu\text{m}$  et le temps de photodissolution de 30 minutes, ce qui devrait correspondre à un indice optique  $n_{ne} = 1.62$  et  $n_e = 1.21$  pour les parties respectivement non éclairées et éclairées. Pour déterminer la valeur de l'indice optique moyen du réseau, nous avons réalisé une mesure de réflectivité. La Figure 119 montre le spectre expérimental et une simulation obtenue en utilisant une courbe de dispersion d'indice optique égal à la moyenne des indices obtenus pour la partie claire et la partie sombre ( $n = 1.41$  à  $800 \text{ nm}$ ). Comme on peut le voir, la simulation est en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

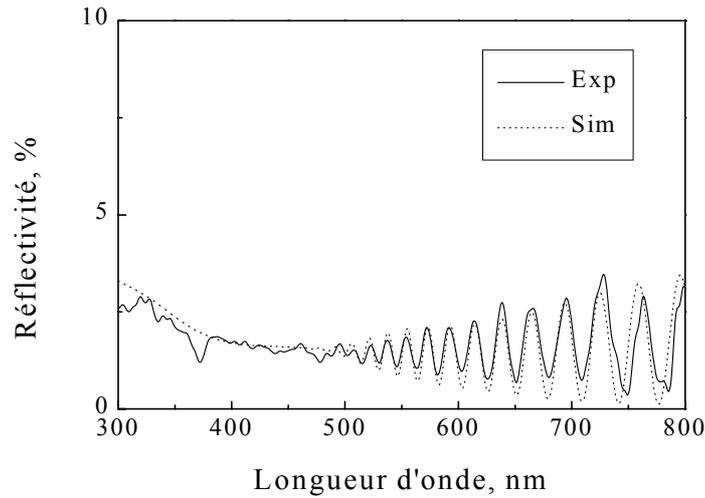


Figure 119 : Spectre de réflectivité d'un réseau latéral et sa simulation. Conditions de formation de la couche poreuse de départ :  $16.6 \text{ mA/cm}^2$ , 35% HF et  $2 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

## 6.2 Diffraction de la lumière

L'autre façon de tester la valeur de l'indice optique des réseaux est d'étudier la lumière diffractée.

Nous allons voir deux cas, correspondant aux deux profils que nous avons pu remarquer.

### 6.2.1 Variation carré d'indice

Soit un réseau d'épaisseur  $d$  avec une modulation périodique de la constante diélectrique comme indiqué à la Figure 120.

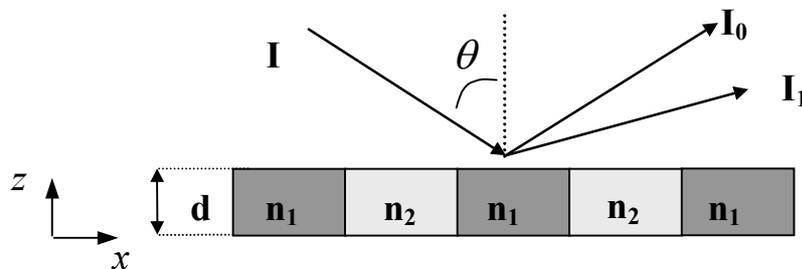


Figure 120 : Schéma d'un réseau à modulation d'indice avec profil carré.

Ceci n'est pas exactement ce que nous avons sur nos réseaux. En effet si l'on fait une coupe du réseau à  $z = d/2$ , la variation d'indice le long de l'axe  $x$  pour le réseau du schéma montré à la Figure 120 serait celui présenté en Figure 121a, tandis que dans notre cas le profil serait plutôt celui montré sur la Figure 121b.

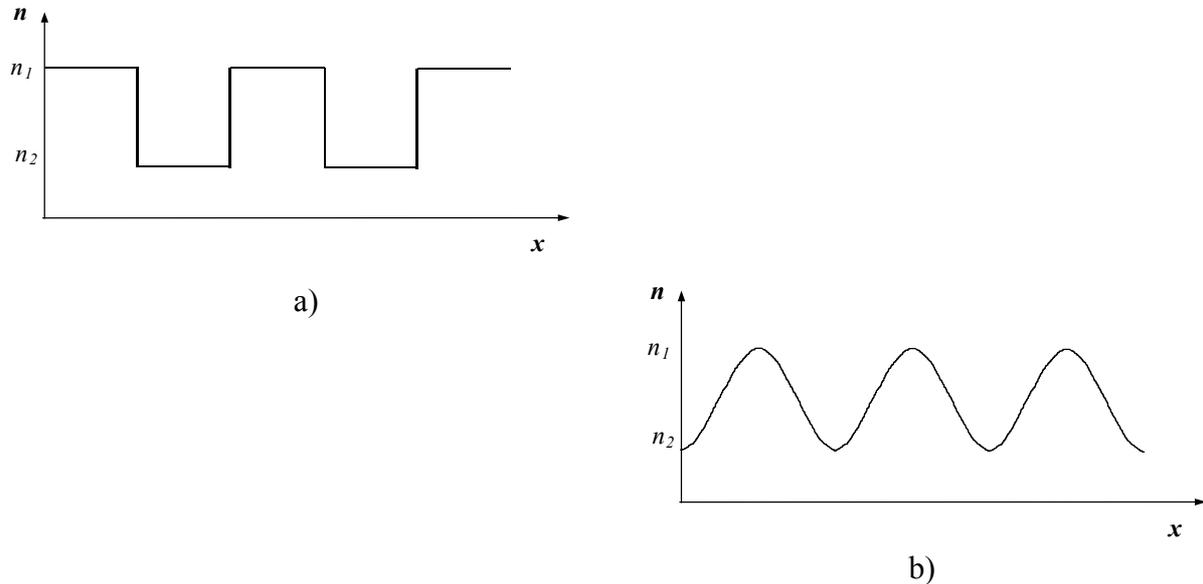


Figure 121 : Variation d'indice pour : a) le réseau montré en Figure 120 et b) le cas des réseaux en silicium poreux.

Si  $I$  et  $I_1$  sont respectivement l'intensité de la lumière incidente et celle de la lumière diffractée au premier ordre, l'efficacité de diffraction  $\eta_{théo}$ , définie comme le rapport entre  $I_1$  et  $I$ , est donnée par la relation suivante<sup>98</sup> :

$$\eta_{théo} = \frac{I_1}{I} = \left[ \delta \frac{\pi d}{\lambda 2n} \right]^2 \quad \text{Equation 34}$$

$$\text{où } \delta = \frac{(n_1)^2 - (n_2)^2}{2} \text{ et } n = \frac{n_1 + n_2}{2}$$

L'équation 34 n'est valable que dans le cas des très faibles épaisseurs par rapport à la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée, pour un angle d'incidence nul et pour des périodicités  $p$  qui vérifient la relation  $p^2 \gg \lambda d$ . Pour pouvoir vérifier les valeurs d'indices optiques que nous

avons déterminées, nous avons réalisé des réseaux de type  $p$  plats avec une épaisseur de  $0.03 \mu\text{m}$  et une périodicité de  $1 \mu\text{m}$ . Le temps de photodissolution était de 20 min, ce qui correspond, selon la courbe de calibration montrée à la Figure 100, à une variation d'indice  $\Delta n = 0.37$  ( $n_1 = 1.69$  et  $n_2 = 1.32$ ). Nous avons mesuré l'intensité de la lumière diffractée au premier ordre. Les valeurs de l'efficacité de diffraction  $\eta = I_1/I$  expérimentale et calculée à partir des valeurs de références, sont reportées dans le tableau suivant. Nous pouvons voir qu'il y a un accord raisonnable entre les deux valeurs compte tenu des profils théorique et réel montrés à la Figure 121.

$\eta_{\text{expérimentale}} = I_1/I$	$\eta_{\text{calculée}} = I_1/I$
0.068%	0.077%

Tableau 3 : Comparaison entre les efficacités de diffraction expérimentale et calculée d'un réseau de très faible épaisseur.

### 6.2.2 Profil sinusoïdal

Si nous avons maintenant un réseau avec un profil d'indice sinusoïdal (voir schéma Figure 120), comme dans le cas des réseaux de type  $n^+$  présentés dans le paragraphe précédent, l'efficacité de diffraction de la lumière  $\eta_{\text{théo}}$  est donnée<sup>99</sup> par l'équation 35 :

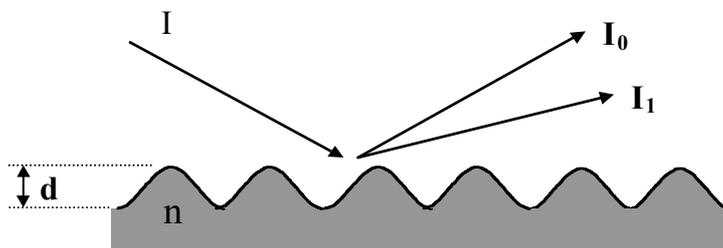


Figure 122 : Schéma d'un réseau à profil sinusoïdal d'épaisseur  $d$ .

$$\eta_{théo} = \frac{I_1}{I} = \left[ \frac{n-1}{n+1} 4\pi \frac{d}{\lambda} \right]^2 \quad \text{Equation 35}$$

cette relation n'étant valable que dans le cas des très faibles épaisseurs et pour des périodicités plus grandes que la longueur d'onde diffractée et à l'incidence normale.

Nous avons réalisé un réseau de 0.03  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 4  $\mu\text{m}$  de périodicité. L'indice optique de la partie correspondant à la frange sombre était  $n = 2$ . Les valeurs de l'efficacité de diffraction expérimentale et calculée sont indiquées dans le tableau 2.

$\eta_{\text{expérimentale}} = I_1/I$	$\eta_{\text{calculée}} = I_1/I$
0.08%	0.092%

Tableau 4 : Comparaison entre les efficacités de diffraction expérimentale et calculée pour un réseau de type  $n^+$ .

### 7. Influence de la périodicité sur l'efficacité de diffraction

Nous allons voir maintenant comment la périodicité du réseau de type  $n^+$  influence l'efficacité de diffraction de la lumière. La Figure 123 montre les résultats obtenus sur une série d'échantillons réalisés en électro-photo-formation avec une densité de courant de 20 mA/cm<sup>2</sup> et une densité d'éclairement de 2.5 mW/cm<sup>2</sup> pour chaque faisceau laser. L'épaisseur du réseau était de 0.03  $\mu\text{m}$ . Nous avons choisi de réaliser des réseaux de faible épaisseur pour s'affranchir des interférences dues à l'épaisseur de la couche. Comme nous pouvons le voir, l'efficacité de diffraction reste constante pour des valeurs de la périodicité supérieures à 1  $\mu\text{m}$ . Pour des petites périodicités (inférieures à 1  $\mu\text{m}$ ), l'efficacité diminue rapidement. Pour une périodicité de 0.6  $\mu\text{m}$  l'efficacité de diffraction est réduite de 22% par rapport à celle obtenue à 1.5  $\mu\text{m}$ .

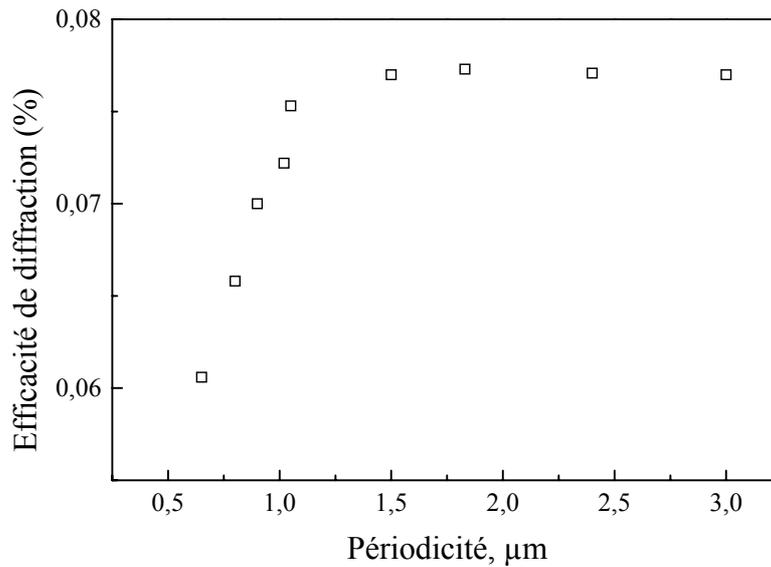


Figure 123 : Influence de la périodicité du réseau sur l'efficacité de diffraction de la lumière.

Nous allons voir maintenant si ce phénomène peut être expliqué par une diffusion latérale des porteurs participant au mécanisme de formation qui donnerait lieu à une augmentation de la porosité de la partie non éclairée et par conséquent à une diminution du contraste d'indice entre les deux parties.

La variation d'indice optique au cours du temps et le long de l'axe x est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = P(x) + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n}{\tau}$$

où  $P(x)$  est une fonction qui dépend de l'éclairement,  $A$  est l'intensité d'éclairement et  $q/2\pi$  l'inverse de la périodicité du réseau ; alors  $P(x)$  vaut alors :

$$P(x) = A + A \cos qx$$

si la variation d'indice dans le matériau est du type  $n = B \cos qx + C$ , alors :

$$A + A \cos qx + D(-Bq^2 \cos qx) - \frac{B}{\tau} \cos qx - \frac{C}{\tau} = 0$$

ce qui nous permet d'obtenir la valeur de B :

$$B = \frac{A}{\frac{1}{\tau} + Dq^2}$$

L'efficacité de diffraction d'un réseau est proportionnelle à B, donc

$$\frac{1}{\eta} \propto 1 + D\tau q^2$$

si on trace  $1/\eta$  en fonction de  $q^2$ , on devrait obtenir une droite de pente  $D\tau$ . La Figure 124 montre le comportement en fonction de  $q^2$  de l'inverse de l'efficacité de diffraction. Comme on peut le voir, le comportement n'est pas linéaire comme prévu par l'équation, mais il présente pour de faibles valeurs de  $q^2$ , une valeur constante et ensuite un comportement linéaire. Il semble donc que la diffusion ne soit pas responsable du mécanisme observé.

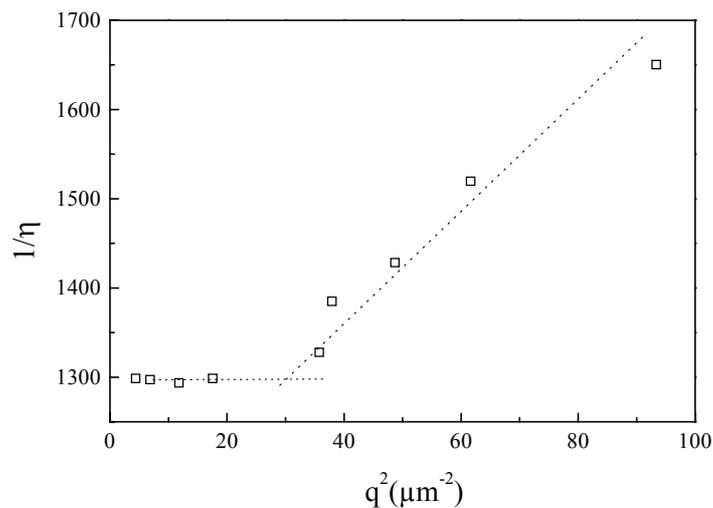


Figure 124 : Inverse de l'efficacité en fonction de  $q^2$ . Le comportement n'est pas linéaire comme prévu par le calcul.

## 8. Réseau de type n

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, dans le cas du silicium cristallin de type n la concentration intrinsèque des trous est trop faible dans le matériau pour former du silicium

poreux. Il est donc nécessaire de générer des trous par illumination ou d'appliquer au substrat de silicium un potentiel élevé. Dans ce cas, on observe une fine couche de silicium nanoporeux suivie d'une couche de pores de taille micrométriques, comme le montre le schéma de la Figure 125. La couche de nanoporeux est surmontée par un cratère dont l'épaisseur ( $0.1 \mu\text{m}$ ) dépend du courant appliqué<sup>100</sup>. Il est possible d'obtenir une couche de macropores dont l'épaisseur et la taille moyenne des pores sont respectivement déterminées par le temps d'anodisation et la densité de courant. La distribution des pores à la surface du substrat est aléatoire comme le montre la photo prise au microscope optique (Figure 126) sur un échantillon anodisé avec  $5 \text{ mA/cm}^2$ , 15%HF pour un temps de 60 secondes et éclairé avec un faisceau homogène de  $10 \text{ mW/cm}^2$ .

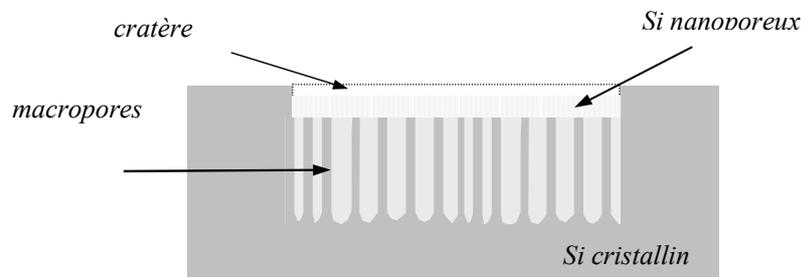


Figure 125 : Schéma de formation des macropores dans le silicium de type n.

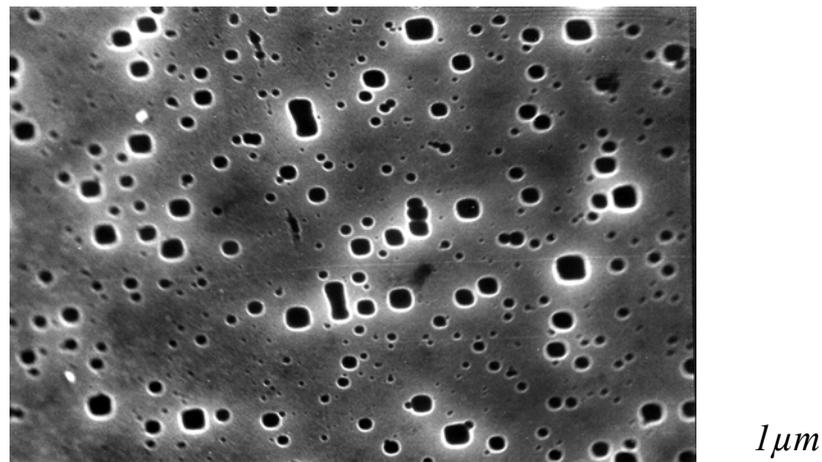


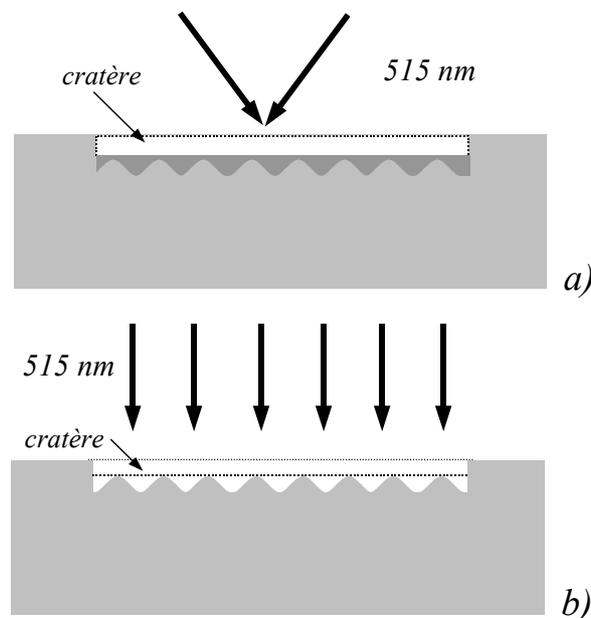
Figure 126 : Distribution aléatoire de macropores à la surface du silicium cristallin de type n.

Lehmann<sup>101</sup> a montré qu'en utilisant une technique classique de lithographie, il est possible de réaliser un réseau de creux élémentaires à la surface d'un substrat de silicium qui sera ensuite utilisé pour la formation des macropores. Chaque creux est utilisé comme centre de nucléation pour un macropore. En effet, les porteurs minoritaires (les trous dans ce cas) diffusent du fond du substrat jusqu'aux cavités et c'est ici que la réaction chimique est privilégiée à cause du champ électrique plus intense.

Nous allons montrer ici que la technique holographique que nous avons présentée au début de ce chapitre nous permet d'initialiser les macropores à un endroit privilégié comme dans le cas de la lithographie standard.

### 8.1 Réalisation d'un réseau de macropores

La première étape consiste à réaliser un réseau holographique (Figure 127a). Son épaisseur doit être suffisamment grande pour donner lieu à des perturbation locales du champ électrique sans pour autant commencer la formation des macropores. La Figure 128 montre une vue de la tranche d'un réseau de type  $n$  réalisé en utilisant un éclairage interférentiel avec une lumière verte (515 nm). Chaque faisceau avait une densité de puissance lumineuse de 10 mW/cm<sup>2</sup>. Le fort contraste de porosité obtenu entre les zones claires et les zones sombres correspond respectivement à des régions de silicium cristallin et de silicium poreux.



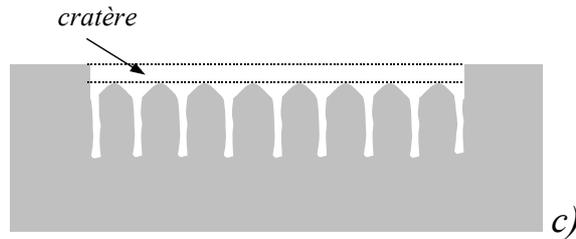


Figure 127 : Différentes étapes de l'initialisation des macropores : a) réalisation d'un réseau ; b) anodisation avec un éclairement homogène du substrat de silicium avec un réseau ; c) les pores se trouvent au niveau des creux du réseau.

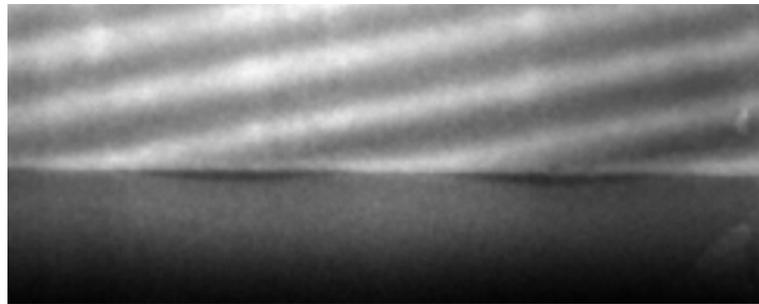
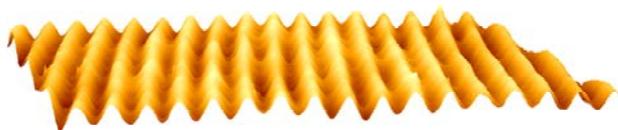
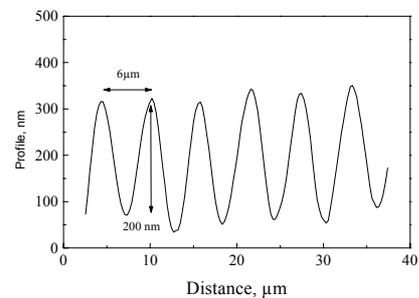


Figure 128 : Vue en coupe d'un réseau de type n obtenue avec un microscope électronique à balayage.

Le réseau obtenu est ensuite mis dans une solution de KOH 0.1 M. Le silicium poreux est complètement dissous et laisse place à un réseau de silicium cristallin massif. La Figure 129a montre la topographie de l'échantillon après la dissolution du silicium poreux. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 129b, la périodicité du réseau était de  $6\ \mu\text{m}$  et la profondeur des sillons formés de 200 nm.



a)



b)

Figure 129 : Topographie de la surface du silicium cristallin après dissolution du silicium poreux. a) vue tridimensionnelle ; b) profil de l'échantillon.

Le réseau est ensuite anodisé en utilisant une densité de courant constante ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ) et un éclairage homogène face avant de  $10 \text{ mW/cm}^2$  (Figure 127b). Les macropores se forment au niveau des creux du réseau initialement formé (Figure 127c).

La Figure 130 montre le réseau de macropores obtenu. Comme on peut le voir, les pores de dimension micrométrique ne sont pas disposés de façon aléatoire mais ils sont concentrés le long des creux du réseau précédemment réalisé. Par contre, à cause de la grande périodicité du réseau de départ ( $6 \mu\text{m}$ ) plusieurs macropores se trouvent dans le sillon. La Figure 131 montre une photographie MEB d'un réseau de macropores réalisé en utilisant les mêmes conditions électrochimiques que celles de la Figure 130, mise à part la périodicité qui dans ce cas est de  $2.5 \mu\text{m}$ . Nous pouvons voir que dans ce cas le sillon a une largeur correspondant à pratiquement un seul macropore.

L'observation au microscope électronique à balayage montre que la profondeur des pores est d'environ 50 micromètres. Puisque cette profondeur n'est pas déterminée par la longueur de pénétration de la lumière utilisée ( $515 \text{ nm}$ ), la lumière a pour effet d'initialiser les macropores qui continuent ensuite par craquage du silicium.

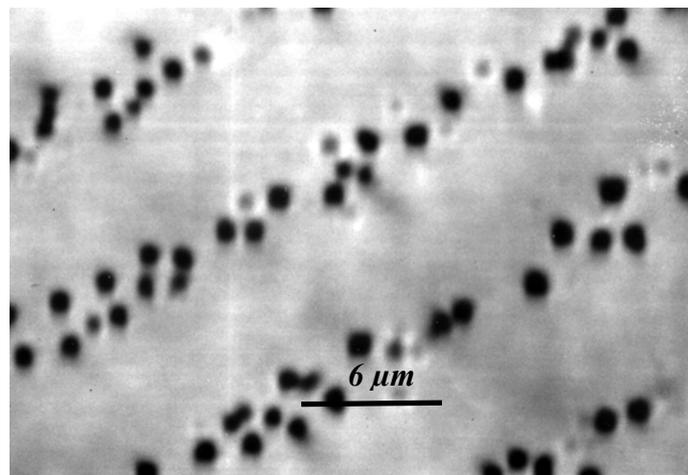


Figure 130 : Photographie prise avec un microscope électronique à balayage d'un échantillon de macropores réalisé sur un substrat de silicium de type n.

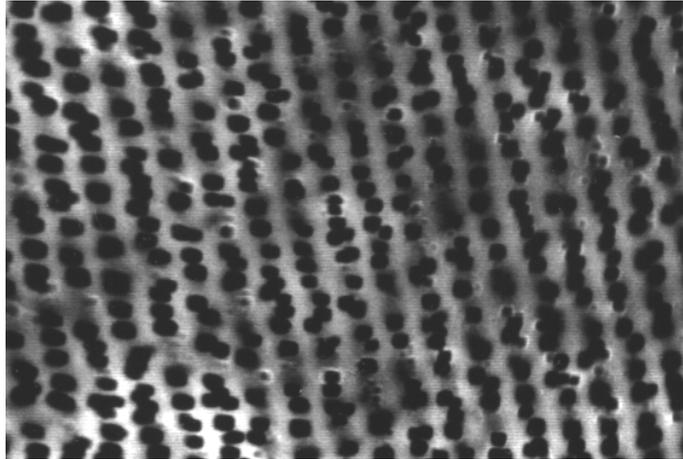


Figure 131 : Réseau de macropores de  $2.5\mu\text{m}$  de périodicité.

Les macropores ainsi réalisés sont confinés dans une seule direction de l'espace. Cette méthode devient intéressante, Cela va de soi, si elle permet un confinement tridimensionnel ; la technique holographique peut alors se proposer comme alternative aux techniques de lithographie standard technologiquement plus complexes.

## 9. Multistuctures

Nous avons vu jusqu'à présent comment, avec cette technique holographique, il est possible de réaliser des réseaux unidirectionnels en silicium poreux. Avec la même technique, nous pouvons aussi réaliser des réseaux qui ont plusieurs directions de diffraction. Ceci peut être obtenu en faisant interférer à la surface de l'échantillon trois (ou plus) faisceaux laser cohérents formant entre eux des angles adéquats. Le montage expérimental devient alors, comme le montre la Figure 132, plus compliqué. Nous avons ajouté au montage présenté au paragraphe 3 une deuxième lame séparatrice pour pouvoir obtenir un troisième faisceau cohérent. Pour que les trois faisceaux arrivent sur l'échantillon avec le même angle par rapport à la normale à la surface, le troisième faisceau ne se trouve pas dans le même plan de propagation que les deux autres. Ceci a pour inconvénient de modifier la polarisation du faisceau et donc de réduire le contraste des franges au niveau de l'échantillon. Pour remédier à ce problème, nous avons introduit sur le chemin optique des trois faisceaux, trois polariseurs  $\lambda/2$  qui nous permettent de tourner le plan de polarisation de chaque faisceau.

La Figure 133 montre un exemple de réseau à modulation d'indice réalisé en électro-photo-formation sur un substrat de type  $n^+$  en faisant interférer 3 faisceaux laser qui formaient entre eux un angle de  $120^\circ$ . Il s'agit d'un réseau plat à modulation d'indice de  $4 \mu\text{m}$  de périodicité, comme l'ont montré des mesures d'AFM et de microscopie électronique à balayage. Nous pouvons bien voir un motif hexagonal et les trois directions du réseau. Les polarisations des trois faisceaux étaient dans le plan de l'échantillon avec des directions parallèles.

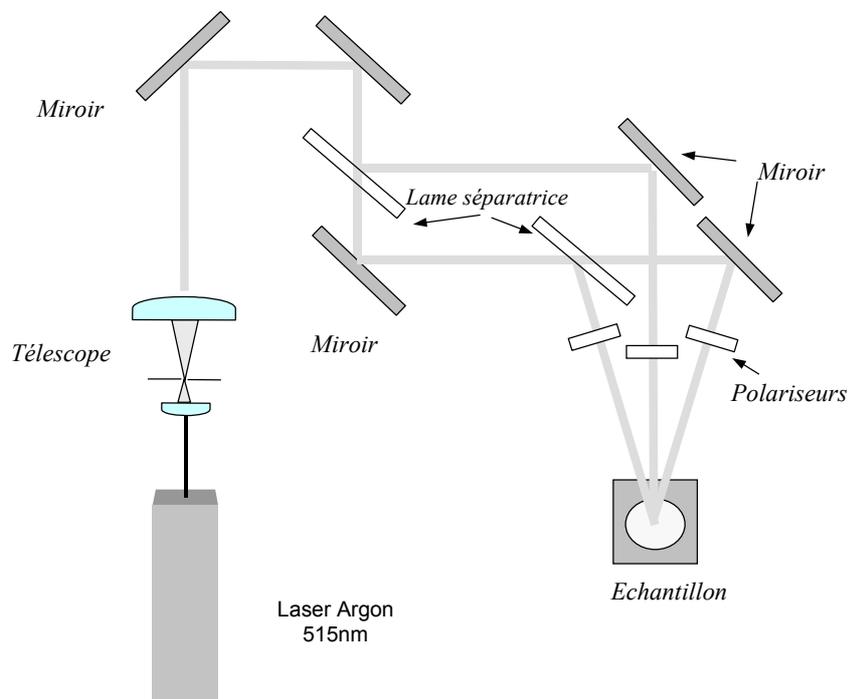


Figure 132 : Schéma du montage expérimental de réalisation de réseaux avec trois faisceaux d'interférence.

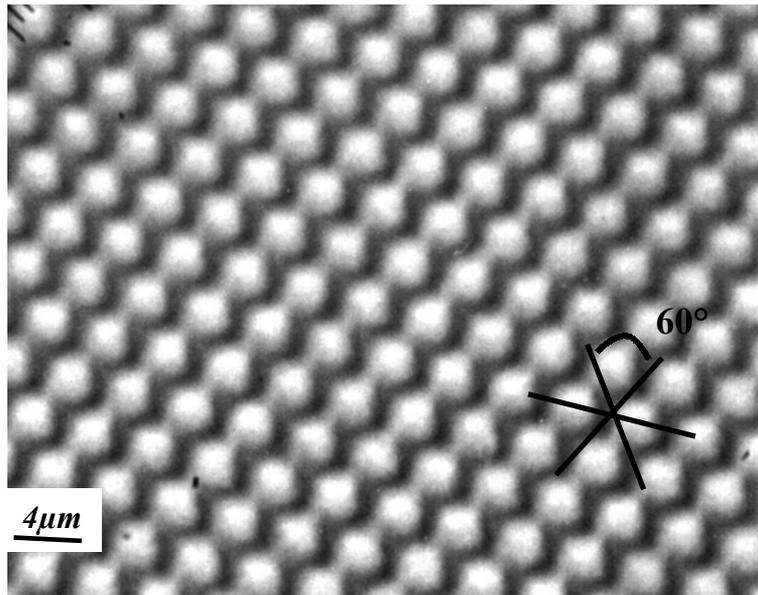


Figure 133 : Réseau latéral de type  $n^+$  réalisé avec l'interférence de trois faisceaux laser. Photographie prise avec un microscope optique.

## 10. Conclusion

Pour nous permettre de caractériser la modulation latérale d'indice, obtenue par une photodissolution ou électroformation de la couche de silicium poreux, nous avons étudié l'influence de la lumière sur la porosité et les propriétés optiques des monocouches de silicium poreux de type  $p$  et de type  $n^+$ . Cette étude a déterminé les conditions de formation des réseaux à modulation latérale d'indice optique. La diffraction de la lumière par les échantillons ainsi obtenus a été étudiée. Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la périodicité sur l'efficacité de diffraction des réseaux de type  $n^+$ .

Nous avons montré que l'utilisation d'une technique holographique pour la réalisation de réseaux de macropores confinés spatialement dans le cas du silicium poreux de type  $n$  est très efficace. Cette méthode est donc une alternative intéressante à l'utilisation de la lithographie standard, techniquement beaucoup plus lourde.



## ***CONCLUSION ET PERSPECTIVES***

Le travail de cette thèse concernait l'étude des modulations verticales et latérales de l'indice optique dans le silicium poreux.

Dans le but de réaliser des structures optiques performantes, nous nous sommes intéressés aux pertes dues à la rugosité des interfaces présentes dans les échantillons de silicium poreux de type p. Nous avons tout d'abord considéré le cas simple des monocouches. Bien que l'interface entre le silicium poreux et le silicium cristallin soit bien définie, nous avons pu constater une importante diffusion de la lumière due aux fluctuations du front de dissolution électrochimique. Le comportement de la rugosité en fonction du temps, et donc de l'épaisseur de la couche formée, suit deux régimes, linéaire pour des faibles épaisseurs ( $< 10\mu\text{m}$ ), suivi d'une saturation pour les épaisseurs supérieures à  $10\mu\text{m}$ .

Une étude sur l'influence de la température de formation du silicium poreux a été menée dans le but de réduire la rugosité des interfaces. Pour la température de formation de  $-35^\circ\text{C}$  pour les courants les plus critiques, nous avons obtenu une remarquable diminution de la rugosité, qui peut aller jusqu'à un facteur 6.

Cette diminution de la rugosité nous a permis de réaliser des miroirs de Bragg et microcavités de très bonne qualité optique avec des coefficients de réflectivité de 99.5% et des largeurs de mode de la cavité de 5 nm. La détermination des grands coefficients de réflectivité est rendue difficile avec des techniques standard de réflectivité, nous avons alors réalisé des mesures très précises de spectroscopie « ring down » qui nous ont permis d'atteindre la précision de 0.01%. La caractérisation de ces structures nous a permis de mettre en évidence une différence des propriétés optiques des couches simples et des couches enterrées, la variation de l'indice optique et de la vitesse de formation a été quantifiée par une étude en fonction de l'angle de détection de la luminescence d'une série de microcavité et par la simulation des spectres de réflectivité.

Nous avons montré que les molécules de colorant peuvent imprégner efficacement les couches de silicium poreux, qu'elles aient une faible ou une grande porosité, et que l'imprégnation peut être favorisée par l'oxydation préalable des couches poreuses. Ces résultats montrent que le silicium poreux peut être une très bonne matrice pour les molécules de colorant qui restent suffisamment dispersées pour pouvoir émettre de la lumière. Nous avons montré que l'utilisation de structures de type microcavité permet un rétrécissement et une amplification de l'émission du colorant.

Pour caractériser la modulation latérale d'indice, obtenue par une photodissolution ou photoélectroformation de la couche de silicium poreux, nous avons étudié l'influence de la lumière sur la porosité et les propriétés optiques des monocouches de silicium poreux de type  $p$  et de type  $n^+$ , ce qui a déterminé les conditions de formation des réseaux à modulation latérale d'indice optique. La diffraction de la lumière des échantillons ainsi obtenus a été étudiée. Nous avons mis en évidence l'influence de la périodicité sur la formation des réseaux de type  $n^+$ .

La technique holographique utilisée se présente comme une alternative possible à la lithographie standard pour la réalisation de réseaux de macropores confinés spatialement dans le cas du silicium poreux de type  $n$ .

Ce travail ouvre des nombreuses perspectives : une importante application consiste à combiner la modulation verticale d'indice optique obtenue par électrochimie et la modulation latérale obtenue par photodissolution ou électro-photo-formation de la couche poreuse pour réaliser des structures à gap de photons. Ce type de structure permettrait un contrôle de la propagation de la lumière dans le matériau dans les trois directions de l'espace ou bien de l'émission spontanée du silicium poreux, ou d'un émetteur hôte placé à l'intérieur des ses pores.

Dans le cas d'une microcavité planaire la majeure partie de l'énergie lumineuse part sous forme de fuite ou de mode guidé, parallèlement à la cavité. La réalisation d'une périodicité latérale permettra d'améliorer le rendement d'extraction de l'émission, en éliminant justement ces fuites par modes guidés (*Figure 134*). Ceci serait fait par l'inhibition de l'émission latérale.

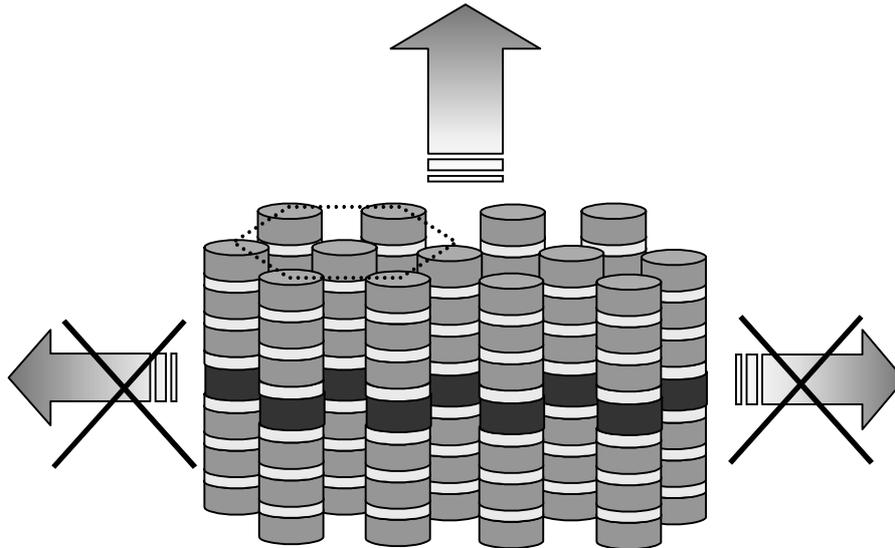


Figure 134 : Schéma de l'influence d'un gap de photons sur l'émission. L'émission dans le plan de la couche est inhibée.

Dans ce manuscrit nous avons principalement parlé de deux types de silicium poreux : le type  $p$  et le type  $n^+$ . Le choix du matériau pour la réalisation de structures tridimensionnelles doit se faire suivant les spécificités de chaque type de substrat.

#### 1) Le silicium poreux de type $p$ .

Il est maintenant bien connu du point de vue des pertes optiques par rugosité. Les sources de pertes optiques sont identifiées et quantifiées et il est possible de réaliser des modulations verticales de l'indice optique par l'utilisation d'un courant d'anodisation modulé dans le temps, permettant un contrôle efficace des épaisseurs et des indices optiques. Comme nous l'avons vu, il est aussi possible de réaliser une modulation latérale de l'indice. Nous pouvons atteindre un contraste d'indice de 0.62 pour la modulation verticale et latérale. Cependant, les temps de photodissolution sont généralement assez longs (de l'ordre de 30 min) et nous pouvons avoir des problèmes au cours de la formation qui peuvent « brouiller » les franges utilisés pour la réalisation des échantillons.

Cependant, ce type de substrat pourrait être utilisé pour la réalisation de miroirs laser de très bonne qualité et à faible coût.

2) Le silicium poreux de type  $n^+$ .

Ce type de matériau nous semble très prometteur pour la photonique grâce à la possibilité d'avoir, la conjugaison de la lumière et du courant, un grand contraste d'indice ( $\Delta n = 1.9$ ). De plus, des études de rugosité que nous avons réalisées récemment sur des couches minces montrent que la rugosité de ce type de silicium poreux, réalisé à température ambiante, est beaucoup plus faible que celle du type  $p$  (200 Å pour une couche de type  $n^+$  de 10 µm et 60% de porosité contre 1100 Å pour une couche de type  $p$  de même épaisseur et porosité réalisée à température ambiante). Pour obtenir un véritable confinement tridimensionnel il est nécessaire d'avoir une modulation à la fois latérale et verticale. Jusqu'à maintenant il n'était pas démontré qu'il était possible d'obtenir une modulation verticale dans ce type de silicium poreux par voie électrochimique. A partir des caractérisations porosité-courant présentés au paragraphe 4.2 du chapitre 7, nous avons récemment réalisé un miroir de Bragg. Le spectre de réflectivité est montré à la *Figure 135*. Comme on peut le voir, il est possible d'obtenir un grand coefficient de réflectivité, ce qui atteste une très grande modulation d'indice et une bonne qualité des interfaces. De plus le temps de formation de ce type de silicium poreux est beaucoup plus court.

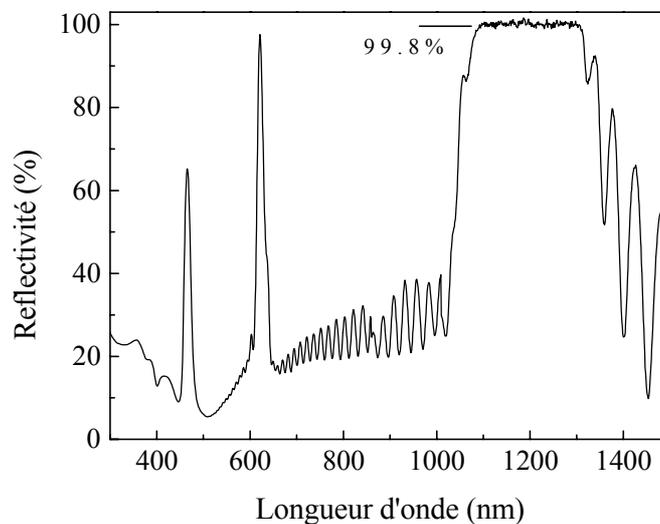


Figure 135 : Spectre d'un miroir de Bragg réalisé sur un substrat de silicium de type  $n^+$ . Courants : 50mA/cm<sup>2</sup> / 2s ; 278 mA/cm<sup>2</sup> / 1.39s. Concentration d'acide fluorhydrique : 15 %HF. Périodes : 24.

Il nous semble intéressant d'étudier plus en détail le mécanisme de formation du silicium poreux de type  $n^+$  électro-photo-formé, notamment la raison de l'existence de deux zones de formation en fonction de la densité de puissance utilisée.

L'étape suivante va être l'étude de « l'ouverture du gap » pour les réseaux latéraux avant de passer à la vraie caractérisation de la structure tridimensionnelle. Cela pourrait être fait soit en injectant la lumière par la tranche de l'échantillon, qui nécessite des plans de clivage très nets pour que la lumière ne soit pas complètement diffusée, soit avec le couplage avec une couche guide d'onde placée sous le réseau à étudier. Un des ordres diffractés par le réseau sera utilisé pour sonder le réseau lui-même (Figure 136).

Pour que la lumière puisse se propager dans le milieu pour des grandes distance il faudra tenir compte des pertes par absorption qui sont présentes dans le matériau. Une façon de réduire ces pertes est d'oxyder la structure poreuse. Il sera donc nécessaire de choisir la technique qui nous permettra d'obtenir un silicium poreux oxydé de bonne qualité optique.

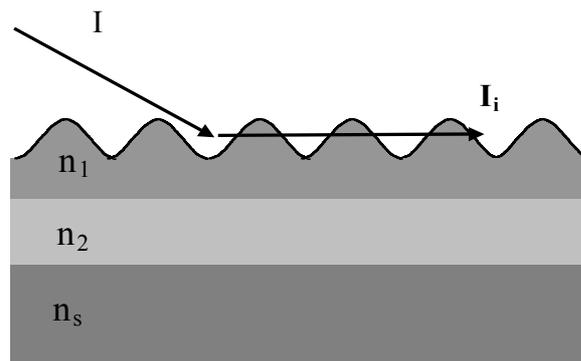


Figure 136 : Configuration d'étude des réseaux latéraux. La couche réseau ( $n_1$ ) est suivie d'une couche d'indice plus faible ( $n_2$ ) et du substrat de silicium d'indice  $n_s$ .

Pour que l'on puisse réaliser des structures à gap de photons tridimensionnel il faut que la périodicité du réseau latéral coïncide avec celle du réseau vertical. Pour ce qui concerne la modulation verticale nous pouvons sans aucun problème réaliser des réseaux verticaux avec des bandes de réflectivité centrées dans tout le visible. Pour les réseaux latéraux, comme nous l'avons vu dans le chapitre 7, nous sommes théoriquement limités à une périodicité égale à la moitié de la longueur d'onde utilisée pour la formation du réseau et donc la longueur d'onde du gap de photons estimée est de  $1.6 \mu\text{m}$  (pour un indice moyen de 1.6). Mais nous avons aussi vu que pratiquement ils peuvent y avoir des problèmes de formation pour des petites

périodicités comme on a pu le voir en étudiant l'efficacité de diffraction du réseau. Pour remédier à cet inconvénient nous proposons de faire correspondre au gap du réseau vertical le deuxième ordre du réseau latéral à la place du premier ce qui nous permettra d'utiliser des périodicités plus grandes.

*La réalisation d'une structure photonique tridimensionnelle serait une révolution scientifique et technologique dans le domaine de l'optique. Cependant on en est encore loin. Plusieurs matériaux sont des candidats pour cette réalisation. Les avantages du silicium poreux sont sans aucun doute son faible coût de fabrication, sa capacité d'avoir un indice optique très facilement modulable, à la fois latéralement et verticalement. De plus il a un très grand facteur d'intégration dans la microélectronique tout silicium.*

## ***ANNEXE***

Comme nous l'avons précisé en fin de chapitre 3, il est possible de réaliser des microcavités luminescentes en silicium poreux. Pour cela, il est nécessaire que la couche microcavité qui sépare les deux miroirs ait une porosité supérieure à 70 %. La photoluminescence du silicium poreux sera alors modifiée par la présence de la structure microcavité. L'effet filtrant de la microcavité est montré à la Figure 137 où le spectre de photoluminescence à température ambiante d'une microcavité en silicium poreux est comparé :

- 1) au spectre de photoluminescence d'une couche simple ayant même épaisseur et même porosité que la couche microcavité qui sépare les deux miroirs ;
- 2) au spectre de photoluminescence d'un miroir de Bragg constitué d'un nombre de périodes égal à la somme des périodes du premier et du deuxième miroir de la microcavité ;
- 3) au spectre de photoluminescence d'un échantillon composé une couche simple, qui a les caractéristiques de l'échantillon du point 1, posé sur un miroir équivalent à celui du point 2.

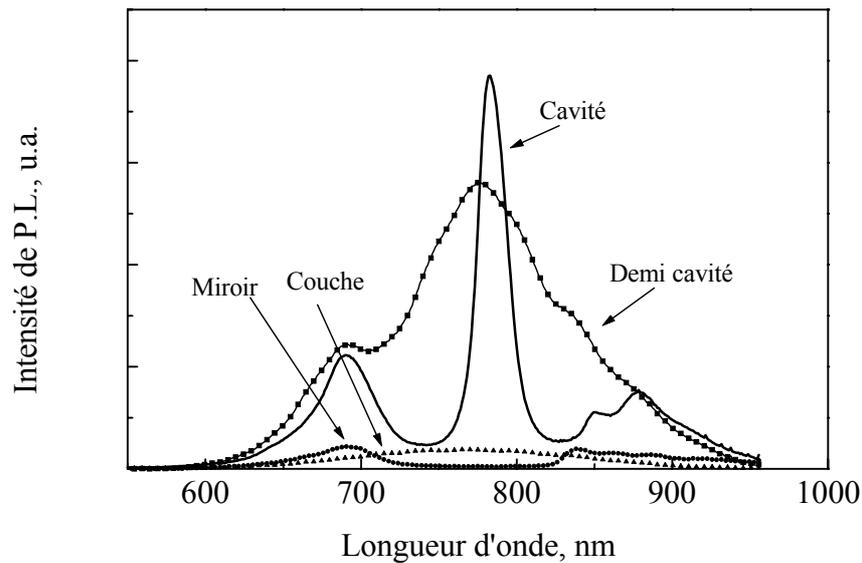


Figure 137 : Comparaison entre les spectres de photoluminescence d'une microcavité, une demi-microcavité, un miroir de Bragg et une couche simple de référence.

Les spectres d'émission ont été collectés le long de la direction normale à la surface des échantillons. Nous pouvons remarquer que la large bande d'émission du silicium poreux est considérablement rétrécie par l'effet de la microcavité. L'influence de la structure microcavité sur le spectre d'émission spontanée du silicium poreux peut être appréciée en comparant le spectre de photoluminescence de la microcavité avec celui de la couche simple de référence. A 780 nm, longueur d'onde de résonance de la microcavité, on peut observer un pic 25 fois plus intense que la photoluminescence de la couche de référence à la même longueur d'onde. Par rapport aux spectres de photoluminescence présentés dans le chapitre 3, on peut voir que pour des longueurs d'ondes différentes de la longueur d'onde de résonance, mais toujours à l'intérieur de la bande d'arrêt de la microcavité, le spectre de luminescence descend presque à zéro, mais il est toujours plus grand que la valeur de la luminescence de la couche simple luminescente. Cette diminution est due à la réduction de la rugosité qui fait augmenter le coefficient de réflexion de la structure et donc son pouvoir filtrant. Mis à part le pic de résonance, on peut voir sur le spectre de la microcavité deux pics, l'un à environ 680 nm et l'autre à 890 nm. Ils sont dus au fait qu'on sort de la bande d'arrêt de la microcavité et la structure n'est plus optimisée pour ces longueurs d'onde ; par conséquent, la lumière émise

par le silicium poreux peut se propager à l'intérieur de la microcavité et être collectée. Cet effet peut être vu aussi sur le spectre du miroir de Bragg seul.

L'intensité d'émission de la microcavité intégrée sur toute la plage spectrale d'émission du silicium poreux (600-950 nm) est augmentée d'un facteur 4 par rapport à celle de la couche de référence. Le miroir de Bragg a un rôle important dans cet incrément. Comme on peut le voir à la Figure 137, l'intensité de photoluminescence d'une couche simple sur un miroir de Bragg est comparable à celle de la microcavité, bien qu'il n'y ait pas d'effet filtrant. Ce résultat n'est pas en accord avec les simulations de la luminescence que nous avons fait qui prévoient un spectre de luminescence semblable à celui d'un miroir seul. Bien que nous connaissions bien nos structures du point de vue de l'indice optique nous avons des difficultés à simuler la photoluminescence.

Des études dans ce domaine sont actuellement réalisées au sein de notre équipe.



## **BIBLIOGRAPHIE**

---

- 1 A. Uhlir, *Electronics Shaping of Germanium and Silicon*, Bell Syst. Tech. J. **35**, 333 (1956)
- 2 D. R. Turner, *Journal of Electrochemical Society*, **105**, 402 (1958)
- 3 Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Ygarashi, *Journal of Electrochemical Society* (1975)
- 4 L. T. Cahnam, *Applied Physics Letters*, **57** (10), 1046 (1990)
- 5 G. Zhang, S. D. Collins, R. L. Smith, *Journal of Electrochemical Society* **136** (5), 1561 (1989)
- 6 V. Lehmann et U. Gosele, *Applied Physics Letters*, **58**, 856 (1991)
- 7 M.I.J. Beale, N.G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, J. D. Benjamin, *Applied Physics Letters*, **46** (1), 86 (1985)
- 8 A. Halimaoui , *Porous silicon science and technology*, **lecture 3**, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, 1994
- 9 R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux, *Journal of Electrochemical Society*, 134, 1994, (1987)
- 10 L. T. Cahnam, A. J. Goszeck, *Journal of Applied Physics Letters*, 72, 1558 (1992)
- 11 K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister, A. Freund, *Journal Crystal Growth* **68**, 727 (1984)
- 12 I. M. Young, M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, *Applied Physics Letters* **46**, 1133 (1985)
- 13 H. Sugiyama, O. Nittono, *Journal of Crystal Growth*, **103**, 156 (1990)
- 14 R. L. Smith, S.D.Collins, *Journal of Applied Physics*, **71** (8), R1 (1992)
- 15 I. Ronga Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (1993)
- 16 V. Lehman, *Journal of Electrochemical Society*, **140**, 2836 (1993)

- 17 C. Levy -Clement, *Porous silicon science and technology*, **lecture 20**, 327-344, Les Editions de Physique-Springer, 1994
- 18 S. F. Chuang, S.D. Collins, R.L Smith, *Applied Physics Letters*, **55** (7), 675 (1989)
- 19 V. Lehmann, H. Föll, *Journal of Electrochemical Society*, **137**, 653 (1990)
- 20 S. Ottow, V. Lehmann, H. Foll, *Applied Physics Letters*, **A63**, 153 (1996)
- 21 V. Lehmann, dans *Optical properties of low dimensional structures* édité par D. C. Bensahel, Kluwer Academic Publishers, 1, (1993)
- 22 H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, U Klemradt, H. Lüth, R. Hérino, M. Ligeon, *Thin Solid Films*, **221**, 27 (1992)
- 23 R. Hérino, G. Bonchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux, *Journal of Electrochemical Society*, **134**, 8 (1987)
- 24 L.T. Cahnam, *Applied Physics Letters* **57** (10), 1046 (1990)
- 25 G. Fishman, I. Mihalcescu, R. Romestain, *Physical Review B*. **48**, (3), 1464, (1993)
- 26 A.G. Cullis, L.T. Canham, *Nature* **353**, 335 (1991)
- 27 R. L. Smith, S.D. Collins, *Journal of Applied Physics* , **71**, R1, 1992
- 28 F. Koch, V. Petrova-Koch, *Journal of non-crystalline Solids*. **198**, 840 (1996)
- 29 P. M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng, S.P. Duttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J.V. Vandyshev, K.D.Hirscham, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, **1**, 1 (1995)
- 30 P.M. Fauchet, *Journal of Luminescence*, **70**, 294 (1996)
- 31 J.F. Harvey, H. Shen, R. A. Lux, M. Dutta, J. Pamulapati, R. Tsu, *Materials Reserch Society Symposium Proceedings* **256**, 175 (1992)
- 32 D.T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham, J.W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng, R.A. Rosemberg, *Journal of Applied Physics*, **74** (10), 6335 (1993)
- 33 L. Tsybeskov, J.V. Vandyshev, P.M. Fauchet, *Phys. Rev. B*, **49**, 7821 (1994)
- 34 D. I. Kovalev, I.D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch, F. Koch, *Applied Physics Letters*, **64**, 214 (1994)
- 35 P.M. Fauchet, E. Ettegui, A. Raisanen, L. J. Brillson, F. Seiferth, S. K. Kurinec, Y. Gao, C. Peng, L. Tsybeskov, *Materials Reserch Society Symposium Proceedings*, **298**, 271 (1993)
- 36 I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. A Badoz, *Applied Physics Letters*, **62**, 1155 (1993)
- 37 A. Halimaoui, G.Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, *Applied Physics Letters.*, **59**, 304 (1991)

- 38 F. Muller, R. Hérino, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Romestain, J. C. Vial, A. Bsiesy, *Journal of Luminescence*, **57**, 283, (1993)
- 39 S. Billat, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, J. C. Vial, *Material Reasearch Society Proceedings*, **256**, 215 (1991)
- 40 P. M. M. C. Bressers, J. W. J. Knapen, E. A. Meulenkamp, J. J. Kelly, *Applied Physics Letters*, **61**, 1, 108 (1992)
- 41 A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller, R. Romestain, *Journal of the Electrochemical Society*, **141**, 11, 3071, (1994)
- 42 M. A. Hory, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1995)
- 43 A. Richter, P. Steiner, F. Koslowski, W. Lang, *IEEE on Electron Letters*, **12**, 12, 691-692 (1992)
- 44 N. Koshida, H. Koyama, *Applied Physics Letters* **60**, 3, 347-349, (1992)
- 45 K. H. Li, D. C. Diaz, Y. He, J. Campbell, *Applied Physics Letters* **64**, 18, 2394-2396 (1994)
- 46 L. Montes, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1999)
- 47 M. Gros-Jean, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1999)
- 48 J. Linnros, N. Lalic, *Applied Physics Letters*, **66**, 22, 3048-3050 (1995)
- 49 J. D.Joannopoulos, P. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **386** (1997)
- 50 E. Yablonovitch, *Physical Review Letters*, **58**, 2059 (1987)
- 51 R. P. Stanley, R. Houdre, U. Oesterle, M. Gailhanou, M. Ilegems, *Applied Physics Letters*, **65** (15), 1883 (1994)
- 52 C. Pickering, M.J. Beale, D.J. Robinson, P.J. Pearson and R. Greef, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **17**, 6535, (1984).
- 53 G. Vincent, *Applied Physics Letters*, **64**, 2367, (1994).
- 54 L. Pavesi, C. Mazzoleni, A. Tredicucci, V. Pellegrini, *Applied Physics Letters*, **67**, 3280 (1995).
- 55 M.G. Berger, R. Arens-Fischer, M. Thönissen, M. Krüger, S. Billat, H. Lüth, S. Hilbrich, W. Theiss, P. Grosse, *Thin Solid Films*, **297**, 237 (1997).
- 56 M. Araki, H. Koyama, N. Koshida, *Proceedings of International Symposium Advanced Luminescent Materials*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA 495 (1996).
- 57 I. Mihalcescu, G. Léronnel, R. Romestain, *Thin Solid Films*, **297**, 245 (1996)
- 58 E. Yablonovitch, *Physical Review Letters*, **58**, 2059 (1987)

- 59 Yeh, édité par John Wiley, chapitre 5, (1984)
- 60 V. Savona, L. C. Andreani, P. Schwendimann, A. Quattropani, *Solid State Communication*, **93**, 733, (1995)
- 61 L. C. Andreani, V. Savona, P. Schwendimann, A. Quattropani, *Superlattices Microstructures*, **15**, 453, (1994)
- 62 G. Panzarini, L. C. Andreani, A. Armitage, D. Baxter, M. S. Skolnick, V. N. Astratov, J. S. Roberts, A. V. Kavokin, M. R. Vladimirova, M. A. Kaliteevski, *Physical Review B*, **59**, 7, 5082 (1999)
- 63 E. M. Purcell, *Physical Review*, **69**, 681 (1946)
- 64 G. Bjork, Y. Yamamoto, *Spontaneous Emission and laser oscillations in microcavities*, édité par Yokoyama, K. Ujihara (CRC Press, London) 189, (1995).
- 65 W. Theiß, *Surf. Sci. Rep.* (Dec. 1997)
- 66 C. Pickering, *Porous Silicon*, édité par Zhe Chuan Feng, R. Tsu, 3, (1994)
- 67 G. Léron del, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1997)
- 68 G. Léron del, P. Ferrand, R. Romestain, *Materials Research Society symposium proceedings*, **452**, 711 (1996)
- 69 M.G. Berger, C. Dieker, M. Thonissen, L. Verscan, H. Luth, H. Munder, W. Theiß, M. Wernenke, P. Grosse, *J. Phys. D.*, **27**, 1333, (1994)
- 70 M.G. Berger, R. Arens-Fisher, S. Frohnhoff, C. Dieker, K. Winz, H. Munder, H. Luth, M. Artzen, W. Theiß, , *Materials Research Society symposium proceedings*, **358**, 327, (1995)
- 71 G. Léron del, R. Romestain, F. Madéore, F. Muller, *Thin Solid Films*, **276**, 80, (1996)
- 72 S. Billat, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1994)
- 73 G. Léron del, R. Romestain, S. Barret, *Journal of Applied Physics*, **81**, 6171, (1997).
- 74 Dennis R. Turner, *Journal of the electrochemical Society*, Vol.105, N°7, 402, June 57
- 75 L. M. Sander, *Solids far from equilibrium*, édité par C. Godrèche, Aléa Saclay collection, Cambridge, chapitre **5**, 449, (1992)
- 76 J. P. Gaspard, *Non linear phenomena in materials science*, édité par L. Kubin et G. Martin, Trans Tech Publications, 101, (1987)
- 77 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78<sup>th</sup> edition , CRC press, **6-200**, (1998)
- 78 H. Ono and al., *Journal of the Electrochemical Society*, **140**, (12), (1993)
- 79 R. B. Wehrspohn, Thèse de l'école polytechnique, Paris (1997)
- 80 H. Davies, *Proc. Inst. Elec. Engrs.* **101**, 209 (1954)

- 81 H. E. Bennett and J. O. Porteus, *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 123 (1960)
- 82 G. Léron del, R. Romestain, F. Madéore and F. Muller, *Thin Solid Films*, **276**, 80-83 (1996)
- 83 G. Léron del, R. Romestain, *Thin Solid Films*, **297**, 114-117 (1996)
- 84 A. O'Keefe, D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544, (1988)
- 85 D. Romanini, A. A. Kachanov, F. Stoeckel, *Chemical Physics Letters*, **270**, 538, (1997)
- 86 D. Romanini, K. K. Lehmann, *Journal of Chemical Physics*, **99**, 6287, (1993)
- 87 C. Mazzoleni, L. Pavesi, *Applied Physics Letters*, **67** (20), 2983 (1995)
- 88 S. Letant, J.C. Vial, *Journal of Applied Physics*, **82** (1), 397, (1997)
- 89 A. Halimaoui, *Porous silicon : material processing, properties and applications*, Porous silicon science and technology, édité par J.C. Vial et J. Derrien, Les édition de physique Springer, 33 (1994)
- 90 Ulrich Brakmann, *Lambdachrome Laser Dye*, *Lambda Physik Lasertechnik*, p. III-179
- 91 S. Létant, *Transfert d'excitation dans les nanocomposites à base de silicium poreux*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, septembre 1998.
- 92 *Topics in Applied Physics, Dye Laser*, Edited by F.P. Schäfer, Springer-Verlag, Berlin, p. 49, 1997
- 93 O. Gorbounova, A. Mejiristski, A. Torres-Filho, *Journal of Applied Physics*, **77** (9), 4643 (1995)
- 94 Nobuaki Noguchi, Ikuo Suemune, *Applied Physics Letters*, **62** (12), 1429 (1993)
- 95 S. Létant, J. C. Vial, *Journal Applied Physics*, **80**, (12) 7018 (1996)
- 96 T. R. Guilinger, M. J. Kelly, E. H. Chason, T. J. Headley, A. J. Howard, *Materials Research Society Proceedings*, **358**, 321, (1995)
- 97 A. Halimaoui, *Porous silicon science and technology*, **lecture 3**, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, 1994
- 98 *Principles of Optics*, Born & Wolf, Pergamon press, pag ; 597, (1993)
- 99 V. Celli, A. Marvin, F. Toigo, *Physical Review B*, **11** (4), 1779, (1975)
- 100 C. Levy-Clement, *Porous silicon science and technology*, Editeurs : J. C. Vial, J. Derrien, Editions Springer, **Lecture 20**, 329 (1994)
- 101 V. Lehmann, U. Gruening, *Thin Solid Films*, **297**, 13, (1997)