



HAL
open science

Propagation de la lumière dans le silicium poreux: application à la photonique

Gilles Lerondel

► **To cite this version:**

Gilles Lerondel. Propagation de la lumière dans le silicium poreux: application à la photonique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1997. Français. NNT: . tel-00006258

HAL Id: tel-00006258

<https://theses.hal.science/tel-00006258>

Submitted on 12 Jun 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: Gilles LERONDEL

pour obtenir le titre de docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: PHYSIQUE - Matière et rayonnement

**Propagation de la lumière dans le silicium poreux.
Application à la photonique**

Date de soutenance: 12 Novembre 1997

Composition du jury:

Président: *Roger Maynard*

Rapporteurs: *Jean Claude Pfister*

Jean Yves Marzin

Membres: *Jean Marc Fournier*

Robert Romestain

Thèse préparée au Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier
Grenoble I - CNRS (UMR 5588)

A mes parents Yolande et Daniel

ainsi qu'aux autres membres de ma famille

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire de Spectrométrie Physique et avant d'exprimer mes remerciements, j'aimerais simplement mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler pendant ces années dans un environnement scientifique, humain (et géographique) peu commun.

Que...

Madame Janine Lajzerowicz, Messieurs Marcel Vallade, Marc Chenevier et Robert Legras à titre de directeurs du laboratoire,

Monsieur Yves Merle d'Aubigné pour son accueil dans l'équipe optique du solide,

Monsieur Robert Romestain, mon directeur de thèse qui m'a fait partager ses compétences scientifiques mais aussi pour sa disponibilité et sa gentillesse,

Monsieur Roger Maynard qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury,

Messieurs Jean Claude Pfister et Jean Yves Marzin pour avoir accepté de consacrer leur temps et leurs compétences à juger ce travail,

Monsieur Jean Marc Fournier pour sa participation au jury et m'avoir fait connaître Monsieur Lippmann,

Monsieur Serge Barret sans qui en partie l'électrochimie et la microscopie électronique à balayage seraient restées des mystères,

Madame Mireille Ligeon, Messieurs Jean Claude Vial Fritz Muller et Ahmad Bsiesy pour leur soutien scientifique et les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble,

Mr Fernand Madéore pour son support amical et technique afin de percer les secrets de la photoconduction du silicium,

Markus Thönissen avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à collaborer ainsi que sa famille pour leur accueil chaleureux lors de mon séjour à Jülich,

Messieurs Andréas Kux et Nobushi Koshida pour nos discussions très fructueuses,

Messieurs Eric Geissler et Yannick Guyot qui ont permis expérimentalement l'étude de la diffusion de la lumière optique,

Messieurs Francois Gaspard, Roland Hérino (mon directeur scientifique lors de mon service), Daniel Bellet et Gérard Dolino pour l'intérêt constant qu'ils ont montré pour ce travail,

Susanna Setzu et Patrick Ferrand à qui j'espère avoir transmis mon enthousiasme pour ce matériau,

Sophie Billat pour avoir eu la primeur et surtout la lourde tâche de lire pour la première fois ce manuscrit dans sa totalité,

Régis André, l'ami des microcavités mais également des randonnées à ski,

Mes collègues de bureau (par ordre chronologique), Christophe Serre et Marie-Anne Hory, Eric Vannelle et spécialement Irina Mihalcescu,

Mes collègues de groupe, messieurs André Nahmani, Guy Fishman, Lesi Dang et Henri Mariette pour en outre leur sympathie,

Mes collègues de rédaction, Axel, Bernard, Jérôme et Denis et les plus jeunes, Sonia, Cendrine, Virginie, Michael et Laurent à qui je souhaite une bonne fin de thèse,

et enfin tous les membres du laboratoire pour l'atmosphère très amicale

... trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Table des matières

I. Introduction	5
II. Présentation du silicium poreux	7
A. Silicium monocristallin.....	7
B. Dissolution électrochimique du silicium monocristallin.....	8
1. Condition de formation du silicium poreux	8
a) Régime de formation.....	9
b) Réactions mises en jeu	10
c) Mécanismes de la formation des pores	11
d) Mécanismes de passivation	12
2. Couches minces de silicium poreux	13
a) Porosité et épaisseur	13
b) Surface spécifique.....	14
c) L'oxydation après formation	14
C. Propriétés morphologiques	15
1. Le silicium nanoporeux	15
2. Le silicium macroporeux	19
D. Propriétés optiques.....	20
1. Propriétés de luminescence	20
a) Excitation optique: photoluminescence	20
(1) Le squelette de silicium.....	21
(2) La surface interne	24
(3) Le squelette de silicium pondéré par des effets de surface.....	25
b) Excitation électrique: électroluminescence	26
2. Constante diélectrique.....	27
E. Aspects expérimentaux.....	32
1. Fabrication des couches poreuses.....	32
a) Le substrat.....	32
b) Montage électrochimique d'anodisation.....	33
c) Conditions électrochimiques	34
d) Traitement après formation: oxydation.....	34
2. Caractérisations des couches minces de silicium poreux.....	34
a) Enregistrement de la luminescence	34
b) Microscopie électronique à balayage.....	35
c) Microscopie optique	36
III. Propriétés optiques.....	37

A. Diffusion de la lumière par la rugosité d'interface.....	38
1. Mesure de diffusion.....	39
a) Montages expérimentaux	39
(1) Mesure résolue en angle.....	39
(2) Sphère intégrante	40
2. Mesure de la rugosité d'interface.....	41
a) Détermination mécanique.....	41
(1) Présentation de l'appareillage.....	41
(2) Procédure de mesure de la rugosité	42
(3) Procédure de mesure des ondulations.....	44
(4) Détermination des valeurs quadratiques moyennes.....	45
(5) Effet de la pointe.....	46
b) Détermination optique	46
(1) Loi de Davies-Bennett.....	46
(2) Diffusion et réflexion.....	48
3. Etude de la diffusion optique	49
4. Etude de la rugosité d'interface	57
B. Détermination des constantes optiques.....	76
1. Réflectivité.....	76
a) Rappels théoriques.....	76
(1) Milieu homogène absorbant.....	76
(2) Relation de continuité.....	77
b) Couche simple	79
c) Multicouches	81
d) Dispositif expérimental.....	82
e) Ajustement des spectres de réflectivité	84
(1) Paramètres influant sur la réflectivité	84
(2) Description des méthodes d'ajustement	90
2. Détection de la transmission par photoconduction	92
a) Principe.....	93
b) Description de la technique	94
(1) Définition et caractérisation du système de détection	94
(a) Temps de réponse et linéarité.....	95
(b) Caractérisation photoélectrique	98
(2) Contribution du silicium poreux au courant de photoconduction...	99
(3) Préparation des échantillons	102
c) Dispositif expérimental.....	102
d) Résultats expérimentaux	104
e) Remarques sur la détermination du coefficient d'absorption.....	105
3. Analyse quantitative des effets de la rugosité	105
a) Cas de la réflexion des couches simples de silicium poreux	106
b) Calcul de la transmission par une surface rugueuse.....	107
(1) cas de la polarisation perpendiculaire ($\perp G$).....	108

(2) Cas de la polarisation parallèle ($//$ G).....	110
(3) Cas d'une polarisation quelconque et d'une surface réelle	110
(4) Limite de validité de l'approximation du second ordre.....	111
4. Résultats sur la détermination des constantes optiques.....	111
a) Mesure de l'absorption par photoconduction	112
b) Mesure des constantes optiques par ajustement des spectres de réflectivité.....	115
(1) Ajustement dans la zone de forte absorption (UV)	115
(2) Effet de la rugosité.....	117
(3) Constantes optiques du silicium poreux de type p et de 70% de porosité	120
(4) Influence de la densité de courant de formation.....	121
(5) Influence du temps de dissolution.....	122
IV. Application à la photonique.....	125
A. Introduction	125
B. Systèmes optiques multicouches	127
1. Principe	127
a) Réflecteur de Bragg	128
b) Microcavité	129
c) Emission spontanée.....	131
2. Méthode de fabrication	132
3. Réflecteurs de Bragg et filtres Fabry-Perot	136
4. Microcavités luminescentes	140
5. Optimisations.....	142
a) Oxydation thermique	142
(1) Transparence	142
(2) Stabilisation	143
b) Rugosité des interfaces	143
c) Intensité de la luminescence	145
d) Application aux microcavités luminescentes.....	145
6. Ajustement de la réflectivité dans le cas des multicouches.....	146
C. Holographie appliquée au silicium poreux.....	149
1. Méthode et détails expérimentaux	150
a) Principe	150
b) Montage de photodissolution holographique.....	151
2. Réseaux latéraux.....	152
a) Réseau Simple	152
(1) Silicium microporeux.....	152
(a) type p.....	152
(b) type n.....	155
(2) Silicium macroporeux	157
b) Réseaux multiples.....	160

3. Luminescence localisée.....	162
4. Propriétés de diffraction optique.....	163
a) Figures de diffraction	163
b) Efficacité de la diffraction	165
c) Diffraction in-situ.....	167
5. Optimisations	170
a) Homogénéités	170
b) Périodicité	173
c) Profondeur de la modulation	174
6. Etude du profil des structures.....	174
V. Perspectives.....	179
VI. Conclusion	185
VII. Annexes.....	187
A. Conditions de formation.....	188
B. Compléments sur la partie III.B.3.b)	189
a) Conservation de la puissance:.....	189
b) Calcul des coefficients de transfert:	189
C. Table d'absorption du silicium poreux type p	191
D. Constantes optiques déterminées par ajustement de la réflectivité.....	192
E. Simulation de figures d'interférences.....	198
VIII. Bibliographie	201

I. Introduction

En 1990 il a été observé que le silicium poreux pouvait à température ambiante émettre de la lumière dans le visible. Cette découverte a relancé l'ensemble des recherches sur ce matériau pourtant connu depuis plus de 40 ans. L'enjeu est effectivement de taille. Si les composants de la micro-électronique sont exclusivement à base de silicium, la nature indirecte des transitions optiques du matériau exclut son utilisation en optoélectronique. Or depuis une dizaine d'années on observe un changement important dans la technologie des communications et un développement considérable de l'optoélectronique. Le volume croissant des connections réseaux a amené à réfléchir sur un autre mode de transport de l'information beaucoup plus rapide que celui classique des micro-ondes limitées par la vitesse de modulation. Les fréquences des ondes lumineuses étant 20000 à 200000 fois supérieures à celles des micro-ondes, les chercheurs ont donc pensé à baser les nouveaux dispositifs de communication sur un transport de l'information via les photons. Les exigences sont doubles; obtenir des matériaux émetteurs et pouvoir confiner la lumière. Le silicium poreux remplit-il ces deux conditions?

Nous allons dans ce mémoire tenter de donner des éléments de réponse à cette question.

Plusieurs hypothèses sont apparues pour expliquer le phénomène de luminescence. L'hypothèse la plus souvent invoquée porte sur le confinement quantique des porteurs dans la structure nanométrique du silicium poreux. La manière la plus directe de confirmer cette hypothèse consiste à étudier l'absorption du matériau.

Nous avons initialement axé notre recherche sur les propriétés optiques du silicium poreux avec comme objectif la détermination précise de ses constantes optiques que sont l'indice de réfraction et l'absorption. Une première approche tout à fait originale consiste à mesurer directement l'absorption par photoconduction dans le substrat de silicium. La deuxième plus générale porte sur l'étude de la réflectivité des couches minces de silicium poreux. Cette dernière nous a amené à étudier les propriétés de diffusion de la lumière par le matériau et la planéité des interfaces.

Cette caractérisation nous a permis d'envisager la fabrication et l'étude de structures optiques type: réflecteur de Bragg et microcavités. L'originalité a été de démontrer la faisabilité de telles structures à base de silicium poreux de type p, qui présente le meilleur rendement de luminescence. Finalement afin d'obtenir une modulation latérale de l'indice, nous avons eu l'idée de coupler la propriété de photodissolution du matériau avec l'holographie.

Ce mémoire se divise en trois chapitres principaux:

- une présentation générale du silicium poreux qui servira de référence pour les chapitres ultérieurs (II). Nous développons dans cette partie différents aspects de la formation électrochimique du matériau ainsi que ses propriétés morphologiques et optiques. Les détails expérimentaux de la fabrication des couches minces de silicium poreux ainsi que l'ensemble des outils de caractérisation que nous avons utilisés sont ensuite décrits.

- propriétés optiques du matériau (III): nous présentons dans une première partie la caractérisation des pertes par diffusion dans le cas des couches minces de silicium poreux, incluant à la fois les mesures de diffusion et les caractérisations mécanique et optiques de la rugosité d'interface. La seconde partie sera consacrée à la détermination des constantes optiques par photoconduction et ajustement de la réflectivité. La présence d'interfaces rugueuses nous a contraint à développer un formalisme permettant d'intégrer ce paramètre. Enfin les résultats sur la détermination des constantes optiques seront présentés.

- application à la photonique (IV): après une introduction sur ce domaine récent nous rappelons le principe de la diffraction de Bragg en optique et présentons l'étude de la fabrication des multistruures de type p. La réponse optique et la luminescence des microcavités sont ensuite discutées. L'optimisation des paramètres de formation et la simulation des spectres de réflectivité font l'objet des deux parties suivantes. Nous présentons ensuite les résultats obtenus sur la gravure holographique appliquée au silicium poreux. Avant de présenter une étude du profil de photodissolution, nous décrivons les propriétés de diffraction et une caractérisation par la luminescence des réseaux ainsi obtenus.

Avant de conclure sur ce travail nous présenterons un ensemble de perspectives qu'il nous paraît intéressant de développer.

II. Présentation du silicium poreux

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière générale le matériau servant de base à cette étude. Après une rapide présentation du silicium cristallin une première partie traitera de la dissolution électrochimique de ce matériau aboutissant à la formation du silicium poreux. Les parties suivantes seront consacrées à ces propriétés morphologiques et optiques ainsi qu'aux différents aspects expérimentaux intervenant dans la fabrication et la caractérisation des couches minces de silicium poreux.

A. *Silicium monocristallin*

Le silicium, de symbole chimique Si, est un semi-conducteur de la colonne IV du tableau de la classification périodique. Il possède une structure cristalline de type diamant de périodicité 3,57 Å. Sa structure de bande est assez complexe. Elle se caractérise par un premier gap indirect d'énergie 1,124 eV et par différentes transitions à $k = 0$ correspondant aux points critiques E'_0 et E'_2 d'énergies respectives 3,378 et 4,33 eV à 10 K (voir flèches sur Figure II-1). Ces transitions sont observables expérimentalement par ellipsométrie comme l'illustre la Figure II-1 représentant la constante diélectrique complexe du matériau $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Comme le montre l'augmentation d' ϵ_1 entre 1,5 et 3,5 eV, le silicium cristallin se caractérise également par une courbe de dispersion très importante dans le visible. Sa densité atomique est de 5.10^{22} atomes/cm³.

Deux méthodes de croissance sont principalement pratiquées: Czochralski et « float zone ». La résistivité des substrats est ajustée lors du tirage du lingot de silicium par la concentration des d'atomes de bore ou de phosphore produisant ainsi des substrats de type p et n respectivement.

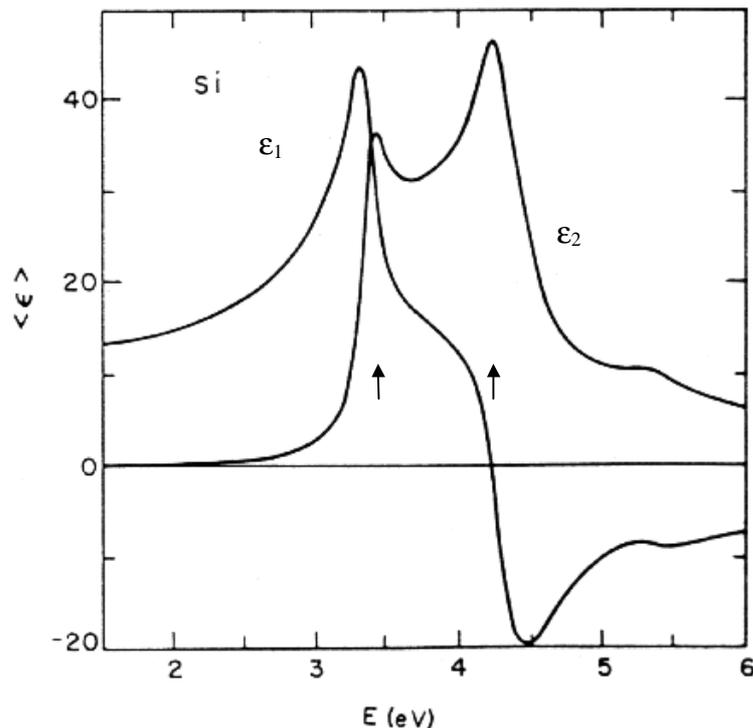


Figure II-1: Constante diélectrique du silicium cristallin du proche infrarouge à l'ultraviolet [Aspnes 83].

Ce matériau se présente dans la micro-électronique sous forme de plaquettes circulaires de diamètre et d'épaisseur variables (cf. E.1.a). C'est à partir de ces plaquettes que le silicium poreux est obtenu.

B. Dissolution électrochimique du silicium monocristallin

Après une présentation des mécanismes de formation du silicium poreux, les paramètres relatifs aux couches minces tels que la porosité et la surface spécifique seront définis.

1. Condition de formation du silicium poreux

Un exemple de procédé électrochimique est donné par l'électropolissage. Il consiste très schématiquement à mettre en contact physique et électrique un matériau cristallin et une solution ionique (voir dessin Figure II-2). La circulation d'un courant anodique élevé aura pour effet par réaction chimique et électrochimique de dissoudre uniformément en surface le matériau. C'est d'ailleurs lors d'une étude de l'électropolissage du silicium cristallin en milieu acide fluorhydrique concentré que le silicium poreux fût découvert en 1956 par Uhler et Turner [Uhler 56, Turner 58]. Les auteurs constatent qu'une faible densité de courant conduit à la formation d'un film uniforme en surface, de couleur plutôt sombre (brun), différent de l'aspect métallique du silicium cristallin après polissage. Les études ultérieures de Memming, Schwandt et enfin Theunissen montreront la nature poreuse de ce film et permettront de conclure qu'il

s'agit d'une dissolution localisée du silicium et non d'une redéposition en surface [Memming 66 4, Theunissen 70]. Cette «couche» a fait depuis l'objet de nombreuses études.

a) *Régime de formation*

L'électrochimie de formation du silicium poreux et donc le matériau lui-même sont gouvernés par trois paramètres essentiels:

- la densité de courant (j)
- la concentration en acide fluorhydrique ($[HF]$) de la solution
- le type et le niveau de dopage du substrat.

La Figure II-2 montre une caractéristique type courant-tension (I-V), obtenue sur un substrat de type p fortement dopé (p^+) [Zhang 89].

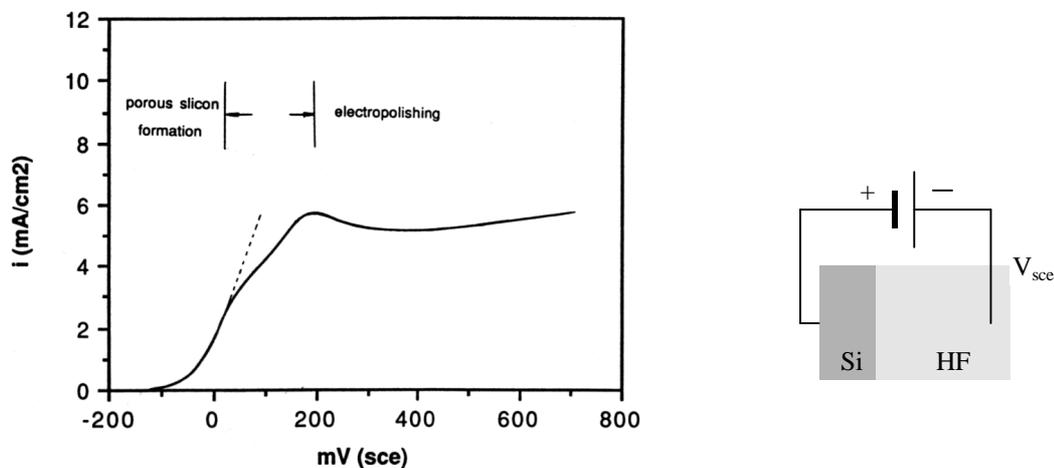


Figure II-2: Caractéristique I-V d'un substrat p^+ pour $[HF] = 1\%$ [Zhang 89]. Schéma du circuit d'anodisation (insert) avec V_{sce} (tension semiconducteur-électrolyte définie par rapport à une électrode de référence).

Le régime de formation du silicium poreux s'obtient pour les faibles courants alors que le régime d'électropolissage est observé pour les courants beaucoup plus élevés. On définit ainsi le courant critique j_c , début d'une phase de transition entre ces 2 régimes. Qualitativement quelle que soit la concentration en HF, les courbes I-V obtenues sont les mêmes. Elles ne se distinguent que par des courants critiques différents comme le montre la Figure II-3 représentant en échelle logarithmique l'augmentation du courant critique en fonction de la concentration en acide fluorhydrique de la solution [Zhang 89]. Plus la concentration en HF est importante et plus le courant critique est élevé. Il en résulte que la plus grande plage de densité de courant de formation est obtenue pour des concentrations élevées, supérieures à 25%. Cette propriété sera utilisée pour la formation de multicouches à base de silicium poreux (cf. IV.B.).

Pour résumer, on remarquera que le régime de formation du silicium poreux correspond plutôt à de faibles densités de courant et à de fortes concentrations en acide fluorhydrique et ce quel que soit le dopage du substrat.

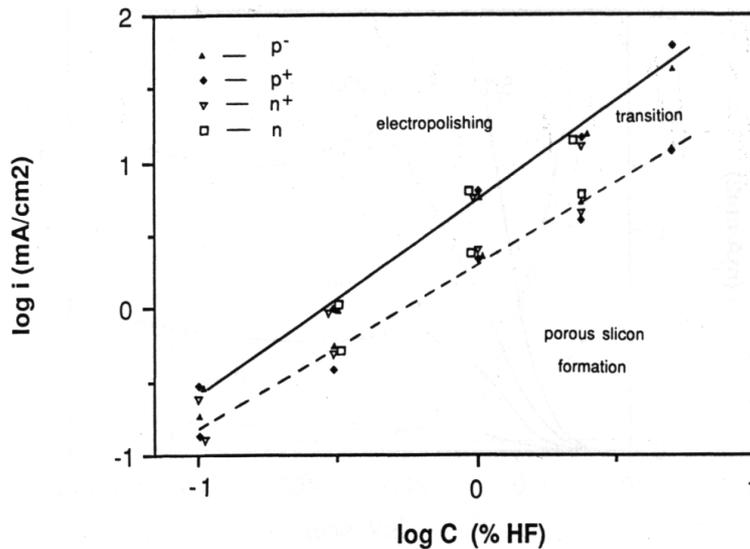


Figure II-3: Courants critiques de formation en fonction de la concentration en acide fluorhydrique de l'électrolyte pour tous les types de substrats utilisés dans la formation du silicium poreux. Des caractéristiques similaires sont observées quel que soit le type de substrat. Les courbes en pointillés et en trait plein correspondent respectivement aux courants caractérisant le début et la fin de la zone de transition [Zhang 89].

L'électrochimie n'est cependant pas le seul moyen de fabriquer du silicium poreux. Citons pour exemple dans le cas de substrat de type p, la dissolution chimique en milieu fluorhydrique contenant des traces d'un fort agent oxydant ou la dissolution photochimique dans les cas de substrats de type p et n [Archer 60, Beale 86, Nogushi 93]. Cependant, dû principalement aux constantes de temps de dissolution très longues, ces méthodes simples restent limitées aux faibles épaisseurs et les couches ainsi obtenues présentent des inhomogénéités de porosité en fonction de l'épaisseur.

b) Réactions mises en jeu

Nous venons de voir dans quelles conditions électrochimiques le silicium poreux était obtenu. Des questions plus fondamentales concernant les réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu se posent alors. Devant la complexité des mécanismes, nous nous contenterons de donner les étapes essentielles. Selon Turner puis Memming et Schwandt la formation du silicium poreux résulte de la compétition entre deux réactions [Turner 58, Memming 66-5].

La première réaction conduit à la formation du composé SiF_2 suivant:



Il y a alors deux possibilités d'évolution chimique de ce composé:

- soit une réaction de dismutation qui conduit à une redéposition de silicium amorphe [Turner 58], mais il sera démontré plus tard que le silicium poreux conserve une structure cristalline [Young 85, Bellet 96].

- soit une réaction avec HF et H_2O suivant la teneur en HF de la solution. Les deux possibilités aboutissant à la formation du composé H_2SiF_6 [Memming 66-4] avec dégagement d'hydrogène, ce qui est effectivement constaté lors de la formation. On

II. Présentation du silicium poreux

courant se fait donc préférentiellement entre le silicium massif et l'électrolyte, soit au fond des pores.

Une autre description est basée sur un modèle de marche aléatoire ou diffusion limitée des porteurs qui conduit à une croissance ramifiée [Smith 89]. Les structures obtenues à partir de simulations numériques aboutissent à une morphologie voisine de celle du silicium poreux [Smith 92]. Il est important de noter que dans ce type de modèle la longueur de diffusion devient la grandeur caractéristique.

La dernière description, plus quantique, tient compte de la structure des niveaux énergétiques de la couche poreuse peu favorable au transfert de porteurs venant du substrat (cf. Figure II-4) [Lehmann 91].

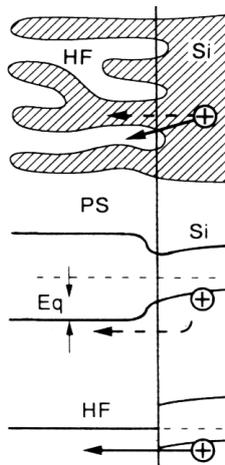


Figure II-4: Schéma de la structure poreuse à l'interface avec le silicium cristallin (haut) et diagrammes de bandes représentant les deux cas possibles pour un porteur de «passer» cette interface (milieu et bas). L'injection d'un trou dans la région poreuse se heurte à une barrière de potentiel, elle est en fait peu probable (bas) [Lehmann 93 L].

Le modèle du confinement quantique rend compte des dimensions des structures nanoporeuses (cf. C.) obtenues sur substrat non dégénéré. Il est important de spécifier que pour des dimensions équivalentes à la taille des cristallites de Si, des effets similaires de confinement de porteurs sont observés dans d'autres semi-conducteurs [Stucky 90]. En revanche, ce modèle ne rend pas compte de l'existence de structures partiellement colonnaires, d'échelle mésoscopique, obtenues avec les substrats dégénérés. Ce modèle du confinement quantique sera précisé dans la partie consacrée au phénomène de luminescence (cf. D.1).

d) Mécanismes de passivation

En présence d'eau, compte tenu des données de la thermodynamique, le silicium devrait se transformer en oxyde. Cependant les premières monocouches formées bloquent la poursuite du processus. Elles sont « passivantes » disent les électrochimistes. En milieu fluorhydrique, les oxydes de silicium sont rapidement dissout mais la passivation est assurée par la formation de liaisons Si-H à la surface du matériau, plus fortes que les liaisons Si-Si. Les liaisons Si-H sont bien visibles en spectroscopie infrarouge et ce sont elles qui confèrent à la couche poreuse son inertie chimique dans la solution fluorhydrique [Kato 89, Lehmann 91]. Cette passivation est toutefois imparfaite et en raison de la très grande surface spécifique du matériau poreux, il apparaît une dissolution chimique lente (de l'ordre de 10 % de la masse poreuse en 15 min. pour une porosité de 65% et une [HF] de 5%) [Halimaoui 94].

2. Couches minces de silicium poreux

a) Porosité et épaisseur

La couche de silicium poreux se caractérise premièrement par sa porosité (P) qui représente le pourcentage de vide. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie. La relation (3) permet d'obtenir la porosité connaissant la masse de l'échantillon avant et après anodisation (m_1 et m_2) ainsi que la masse après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude (m_3):

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (3)$$

Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues. On contrôle la porosité du matériau via les paramètres de formation telle que la densité de courant d'anodisation j ou la concentration en HF. Comme le montre la Figure II-5 à chaque densité de courant est associée une valeur de la porosité pour une concentration de HF donnée. On observe notamment que la porosité augmente en fonction de la densité de courant, ceci pouvant s'expliquer par une dissolution privilégiée en volume plutôt qu'en épaisseur (cf. IV.B.2).

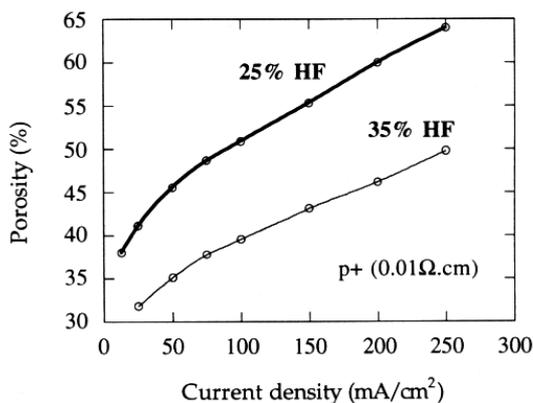


Figure II-5: Variation de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en acide fluorhydrique sur un substrat de type p^+ [Halimaoui 94].

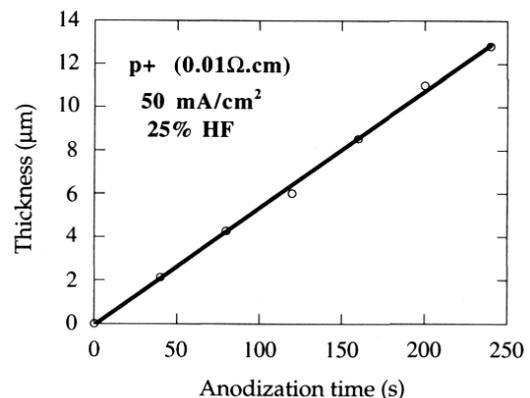


Figure II-6: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type p^+ [Halimaoui 94].

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. On observe une linéarité remarquable entre l'épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant d'anodisation et une concentration en HF donnés. Ceci est illustré sur la Figure II-6. Le nombre d'atomes de silicium dissout est donc directement proportionnel à la quantité de charge échangée ($Q = j \times \text{le temps de dissolution}$) montrant que la valence de dissolution est invariante en temps. Dans la limite du régime de formation du silicium poreux on observe des comportements similaires quels que soient le courant d'anodisation et la concentration en acide fluorhydrique.

D'une manière plus générale les tendances observées sont valables quel que soit le type de substrat utilisé.

b) Surface spécifique

Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche. La Figure II-7 montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité [Halimaoui 94]. Les différentes valeurs de porosité sont obtenues par dissolution chimique à intervalles réguliers d'un même échantillon après sa formation. En effet la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique. On constate que le matériau présente une surface interne très importante de l'ordre de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 75%. Comme nous le verrons ceci s'explique par la dimension nanométrique des pores (cf C.1).

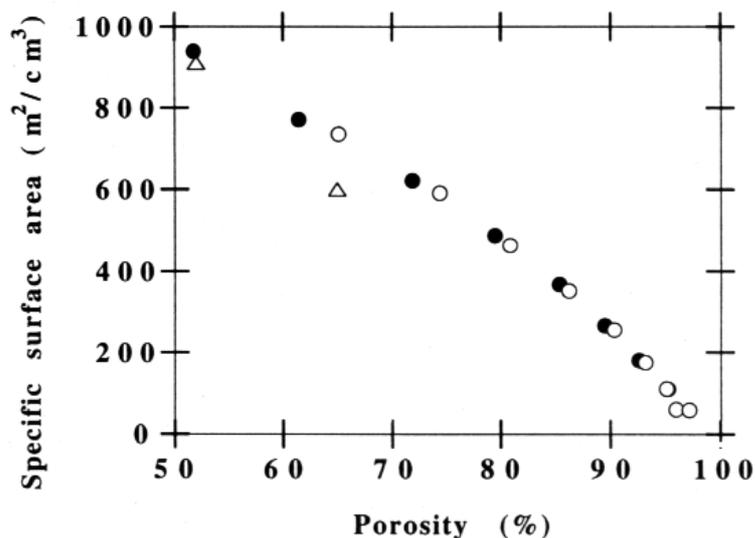


Figure II-7: Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% (●) et 65% (○) [Halimaoui 94].

c) L'oxydation après formation

L'oxydation est le passivant habituel du silicium en micro-électronique. Elle a donc été tout naturellement proposée pour passiver la surface interne du silicium poreux. Il a été montré que ce matériau réagit avec l'air ambiant pour former sur sa surface interne une couche partielle et imparfaite d'oxyde. Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre consacré à la luminescence (cf. D.1). En fait grâce à la structure poreuse du matériau l'oxydation se produit en volume, un effet sur les propriétés diélectriques est donc attendu et notamment celui de rendre la couche plus transparente dans le visible. Trois différents types d'oxydation ont été étudiés dans le cas du silicium poreux: l'oxydation anodique, thermique et thermique rapide.

L'oxydation anodique se fait à l'aide du montage électrochimique servant à la formation du silicium poreux (voir insert Figure II-2). La solution d'acide fluorhydrique est ici remplacée par une solution aqueuse de H_2SO_4 assurant la conductivité [Bsiesy 92]. L'oxydation est contrôlée

par la quantité de charge échangée Q . Concernant des échantillons de type p, une rupture des contacts électriques entre la couche poreuse et le silicium massif est observée pour une charge échangée Q_0 . Une caractéristique principale de ce processus est de conserver en partie la passivation initiale en hydrogène. L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé la présence de liaisons O-Si-H [Theiss 93, Hory 95].

L'oxydation thermique se fait à des températures voisines de 450°C sous atmosphère contrôlée [Bomchil 85]. Les premières études ont montré que l'oxyde formé est alors de mauvaise qualité et que les pores coalescent. Il a alors été proposé de procéder à une pré-oxxydation à une température de 300°C permettant de stabiliser la structure de la couche.

La dernière technique est l'oxydation thermique rapide (RTO). Elle consiste à faire passer l'échantillon de la température ambiante à 700°C en quelques secondes. L'oxyde formé est de très bonne qualité [Petrova-Koch 92]. Au cours de cette phase d'oxydation la structure poreuse du matériau est conservée. Pour des oxydations à des températures supérieures à 1000°C, l'échantillon devient totalement transparent.

D'une manière générale la stabilité chimique de la couche poreuse oxydée est accrue dans le temps quelle que soit la technique utilisée.

C. Propriétés morphologiques

La formation du silicium poreux est un phénomène complexe en raison du nombre élevé de paramètres entrant en jeu. Il existe en fait une grande variété de morphologies de la structure poreuse. Par morphologie nous entendons principalement deux types de caractéristiques que sont la taille et la forme des pores. Le silicium poreux se divise en trois familles dépendant du diamètre moyen (d) des trous: le macroporeux ($d > 50$ nm), le mésoporeux ($2 < d < 50$ nm) et le nanoporeux ($d < 2$ nm). Précisons que cette classification porte sur la taille maximale des pores. Il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse. Aussi nous nous limiterons à ne faire une distinction qu'entre macro- et nanoporeux.

1. Le silicium nanoporeux

Comme le montre la Figure II-8, les deux paramètres essentiels déterminant les différentes morphologies sont le type et le niveau de dopage du substrat utilisé lors de l'anodisation.

Ces quatre photographies réalisées par XTEM montrent de haut en bas et de gauche à droite les morphologies du silicium poreux obtenues respectivement sur substrats de type p, n, p⁺ et n⁺ [Smith 92]. On observe essentiellement trois morphologies différentes.

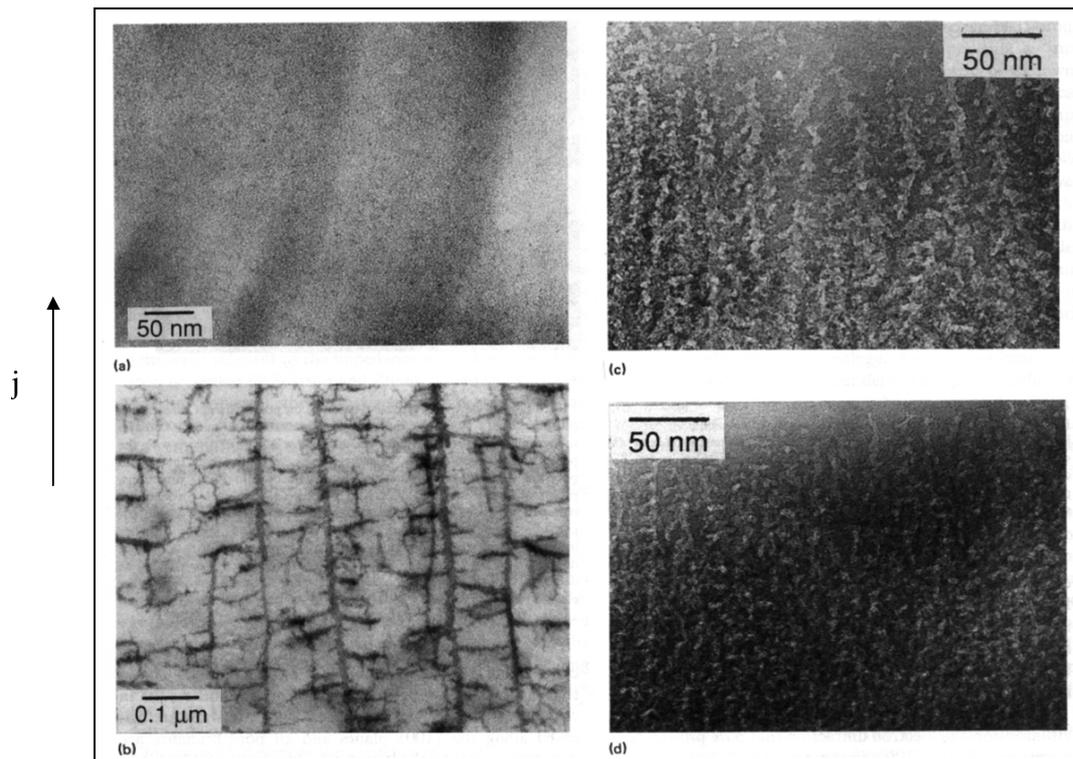


Figure II-8: Photographies XTEM de la structure poreuse obtenues par anodisation de substrats p (a), n (b), p⁺ (c) et n⁺ (d) [Smith 92]. Les conditions d'anodisation furent les mêmes pour tous les types de substrat ([HF] = 49% et j = 10 mA/cm²).

Le type p présente une structure poreuse homogène, isotrope, constituée de pores et de cristallites de taille identique inférieure à 5 nm (Figure II-8 (a)). Dans le cas du p⁺, la taille et l'espacement des pores augmentent et la formation de ces pores se fait sous forme de canaux globalement orientés suivant la direction de dissolution (Figure II-8 (c)). La structure observée dans le cas du type n⁺ est sensiblement identique à celle du type p⁺ (Figure II-8 (d)). En revanche, le cas du substrat de type n est assez singulier. Précisons qu'il s'agit ici de type n de résistivité 0.03 Ω.cm et que l'anodisation a été réalisée dans l'obscurité. Il apparaît sur la Figure II-8 (b) des pores bien définis formant deux réseaux imbriqués; le premier constitué de colonnes orientées de haut en bas et un sous réseau de branchements plutôt orienté dans une direction perpendiculaire au premier. Cet effet directionnel, comme le montre la Figure II-9, est amplifié à mesure que l'on approche du régime d'électropolissage. Lehmann explique la formation de ces mésopores par un claquage dans la zone de charge d'espace résultant de l'application de potentiels élevés (quelques volts) [Lehmann 93].

La direction de formation des pores, quel que soit le type de substrat, ne coïncide pas forcément avec la direction du courant d'anodisation, comme l'a démontré Chuang, mais avec la direction cristallographique [100] [Chuang 89]. Notons que ces deux directions sont les mêmes si le substrat est orienté [100], orientation la plus utilisée. Cet effet rappelle un fait bien connu; la chimie des surfaces est très dépendante de l'orientation cristalline.

Comme le montre la Figure II-9, l'augmentation de la densité de courant équivaut à une augmentation de la taille des pores. Ceci peut être généralisé quel que soit le dopage du substrat utilisé. La Figure II-10 représente la structure poreuse de trois échantillons de type p⁺

de porosité différentes, 31%, 51% et 79%. Augmenter la porosité revient à diminuer la taille des cristallites de silicium.

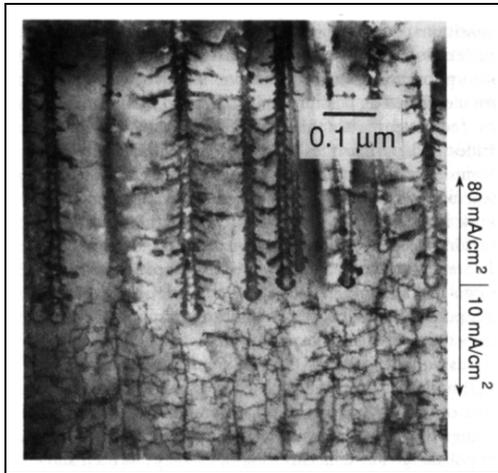


Figure II-9: Photographie en TEM montrant l'effet de la densité de courant sur la structure poreuse dans le cas du substrat de type n [Smith 92].

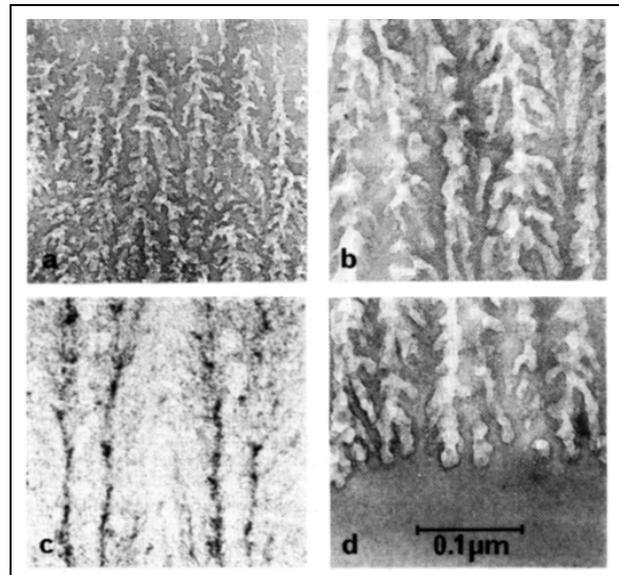


Figure II-10: Photographies en TEM montrant l'effet de la porosité sur la structure poreuse, (a) 31%, (b) 51%, (c) 79%. La figure d) représente l'interface entre le silicium cristallin et poreux (type p^+) [Beale 85].

La Figure II-11 montre une vue en coupe d'une cristallite de silicium noyée dans une matrice d'oxyde, la couche de silicium poreux ayant été fortement oxydée thermiquement après formation. Une idée de l'échelle est donnée par le petit axe de la cristallite 4 nm. La résolution de cette photographie permet également de voir la structure cristalline du matériau, les flèches indiquant les faces $\{111\}$ du cristal. Cette observation est en accord avec les mesures de diffraction des rayons X effectuées sur le matériau montrant clairement la cristallinité du silicium poreux [Young 89, Bellet 96]. La microscopie électronique à haute résolution a donc permis de visualiser les nanoparticules de silicium formant la structure nanoporeuse. Cependant elle se limite à un objet singulier alors qu'il est également nécessaire d'obtenir des données statistiques sur la taille des pores. Principalement deux techniques permettent d'accéder à la fois à la taille moyenne et à la distribution des pores; la diffusion inélastique de la lumière (spectroscopie Raman) et l'étude des isothermes d'adsorption de gaz à basse température (BET). Il est important de spécifier que la distribution de taille des nanoparticules (Raman) et des pores (BET) est obtenue après un ajustement théorique des spectres expérimentaux. La Figure II-12 montre l'intensité Raman en fonction de la taille des particules pour différents niveaux de dopage de substrats de type p [Muender 92]. Un modèle de cristallites sphériques a été utilisé. Dans chaque type de structure on retrouve une taille de cristallite de l'ordre de 12.5 et 30 Å. Le substrat de type p^+ se singularise par une distribution supplémentaire très large correspondant à des cristaux de 60 Å de diamètre. Ceci est qualitativement en accord avec les photographies en microscopie présentées précédemment.

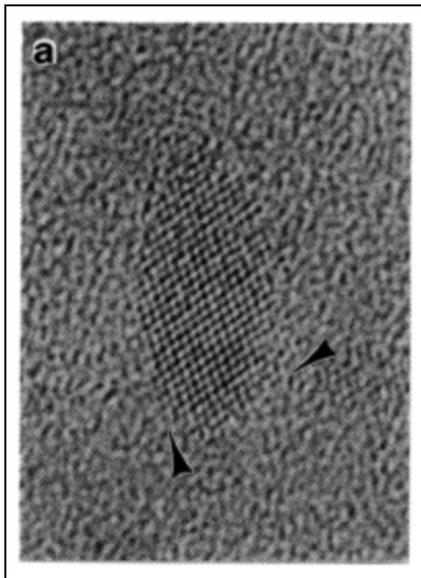


Figure II-11: Photographie en TEM haute résolution montrant une nanoparticule de silicium dans une couche poreuse oxydée par RTO à 1000°C [Cullis 93].

La Figure II-13 montre les distributions de taille de pores obtenues par BET. De la même manière on observe dans le cas du p⁺, à porosité équivalente, des tailles de pores plus élevées. Ces deux techniques présentent une limite inférieure de résolution de l'ordre de la dizaine d'Angströms.

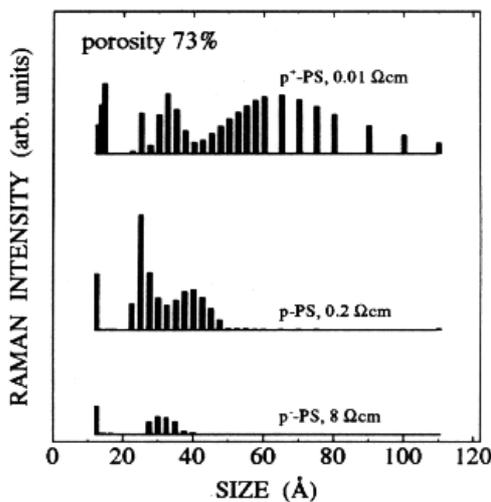


Figure II-12: Intensité Raman obtenue sur couches de silicium poreux formées sur des substrats de type p de résistivités différentes [Muender 92].

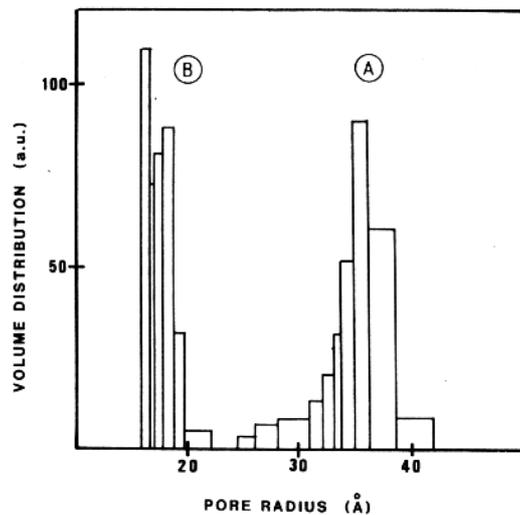


Figure II-13: Spectres BET obtenus à partir de couches formées sur substrat de type p faiblement (1Ω.cm) (B) et fortement dopés (0.01Ω.cm) (A) [Hérino 87].

En résumé, la morphologie du silicium poreux dépend énormément du type et du niveau de dopage du substrat. Le type p présente une structure homogène nanoporeuse. Les types p⁺ et n⁺ présentent une double structure nano- et mésoporeuse anisotrope. Enfin, le type n modérément dopé se caractérise lorsqu'il est formé dans l'obscurité par une structure mésoporeuse fortement anisotrope.

2. Le silicium macroporeux

L'anodisation de substrat de type n non dégénéré se singularise par la variété des morphologies obtenues. A température ambiante, la concentration intrinsèque de 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 un potentiel élevé. On observe alors la formation de pores de taille de l'ordre du micron comme le montre la Figure II-14.

Concernant l'injection de porteurs dans le matériau, elle peut se faire par illumination de la face avant du substrat, côté électrolyte ou de la face arrière, coté électrode solide. Même si ces deux processus conduisent à la formation de macropores, ils ne sont pas équivalents. En effet, dans le premier cas la formation des macropores est précédée de la formation d'une couche nanoporeuse [Levy-Clément 94].

En éclairant par la face arrière, comme le montre l'insert de la Figure II-15 (a), il a été démontré que la dissolution du silicium macroporeux pouvait être gouvernée avec précision par les paramètres électrochimiques de formation et d'illumination [Lehmann 93]. On retrouve dans le mécanisme de formation des macropores des similitudes avec les mécanismes invoqués antérieurement.

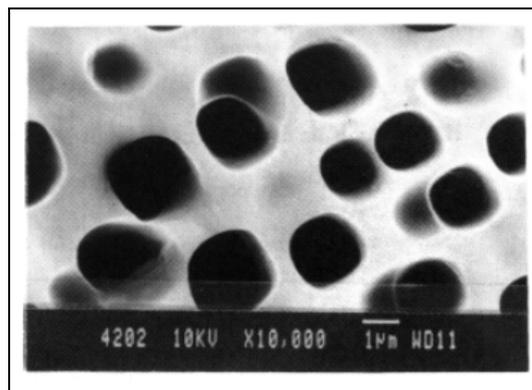


Figure II-14: Vue de dessus en microscopie électronique à balayage de macropores [Lévy-Clement 94].

Les courbes I-V montrent également l'existence d'un courant critique (J_c) délimitant les régimes de formation et d'électropolissage. Pour $j < j_c$, le courant est limité par le transport dans le matériau cristallin, la couche poreuse est alors désertée, la dissolution se produit au fond des pores. Pour $j > j_c$, le facteur limitant devient la diffusion de l'espèce ionique dans l'électrolyte, les trous alors en excès au fond des pores pénètrent la structure poreuse ce qui engendre progressivement la dissolution totale de cette dernière.

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 dissolution se fait à tension constante via le potentiostat et à courant constant via l'intensité d'illumination.

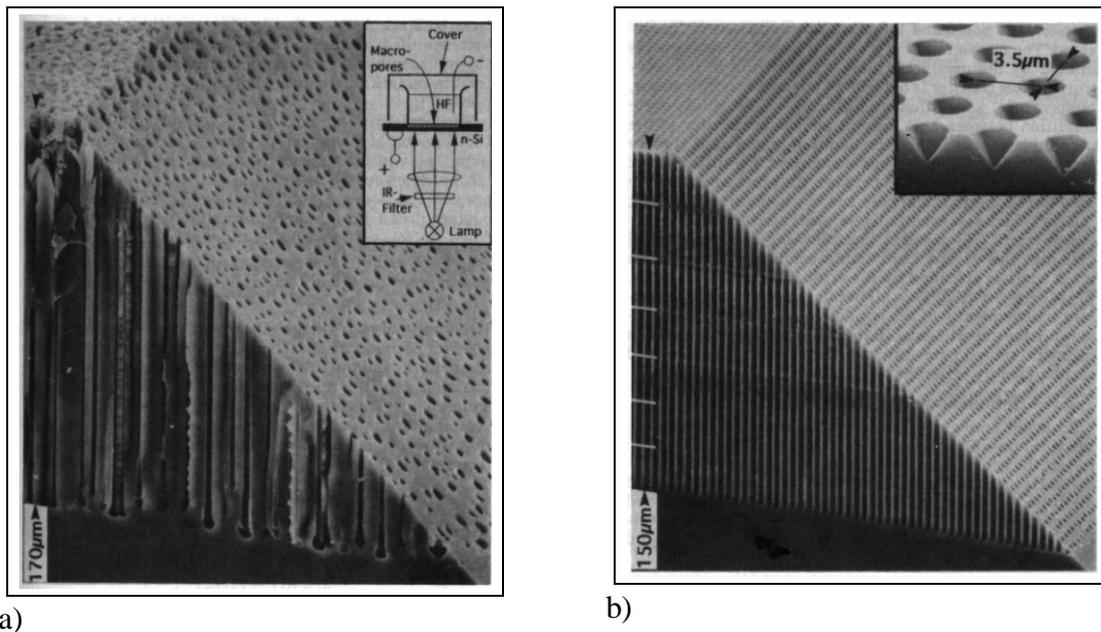


Figure II-15: Vue en MEB de réseaux de macropores sans (a) et avec (b) une étape d'initiation par lithographie [Lehmann 93].

La Figure II-15 (a) montre un réseau de macropores obtenu après une initiation des pores via l'application d'un potentiel de 10 V pendant les premières secondes de formation de la couche. La Figure II-15 (b) montre un réseau obtenu dans les mêmes conditions, la face avant du substrat ayant été préalablement gravée périodiquement par lithographie comme le montre l'insert. On constate dans ce dernier cas que la croissance des pores est parfaitement initiée par le réseau régulier de cavités. Ces résultats confirment l'importance de la géométrie de la surface dans le processus d'initiation des pores.

D. Propriétés optiques

Nous présentons dans cette partie les propriétés optiques du silicium poreux en commençant par les propriétés de luminescence qui ont été à l'origine du regain d'intérêt pour ce matériau.

1. Propriétés de luminescence

a) Excitation optique: photoluminescence

La Figure II-16 montre les premiers spectres de luminescence observés sur du silicium poreux. Cette émission, observable à l'œil nu et à température ambiante, présente une largeur spectrale importante de 0.3 eV centrée dans le rouge. La structure poreuse luminescente a été obtenue par dissolution électrochimique d'un substrat de type p faiblement dopé suivie d'une dissolution chimique en milieu HF fortement concentré (40%) pendant 1, 2 et 6 heures, dans le noir.

Sachant que le silicium cristallin présente une largeur de bande interdite de 1.1 eV et de surcroît de nature indirecte ce résultat a de quoi surprendre. Canham invoque un effet de confinement des porteurs dans les colonnes nanométriques constituant la structure poreuse. En effet plus le temps de dissolution augmente et plus la porosité augmente. Le rétrécissement de la taille des cristallites peut expliquer le déplacement vers le bleu observé. Précisons que la luminescence pour des porosités élevées de l'ordre de 85% est également observée directement après la formation de la couche poreuse [Bsiesy 91]. Depuis, la luminescence du silicium poreux a donné lieu à de nombreuses études et polémiques sur son origine. Aussi dans les trois parties suivantes nous présenterons les différents mécanismes invoqués dans la littérature.

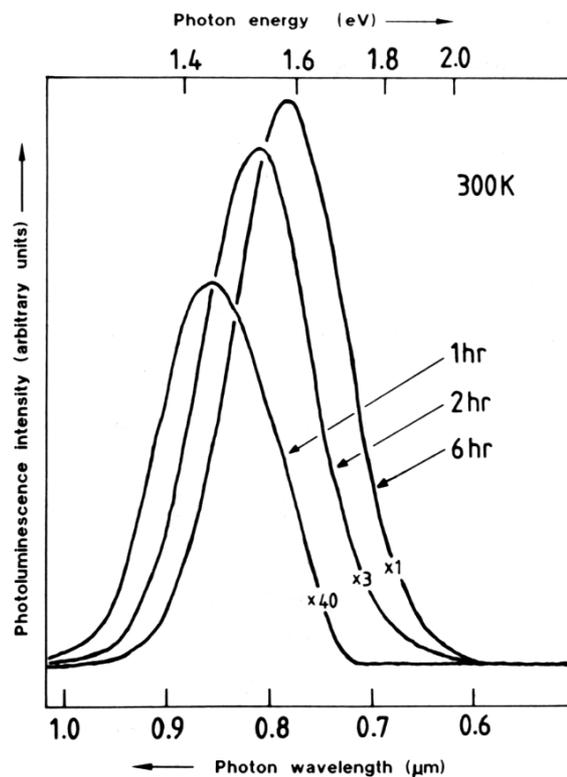


Figure II-16: 1^{ers} spectres de luminescence du silicium poreux [Canham 90].

Trois origines semblent possibles: le squelette de silicium, la surface interne et le squelette de silicium pondéré par des effets de surface.

(1) Le squelette de silicium

La première hypothèse résulte de l'observation de la morphologie même du silicium nanoporeux. En 1984 DiMaria observe une luminescence dans le visible mais à basse température sur des échantillons constitués de nanoparticules de silicium noyées dans une matrice d'oxyde (SiO_2). Il attribue la luminescence à des transitions électroniques entre niveaux d'énergie discrets, conséquence directe du confinement des porteurs dans la cristallite de Si [DiMaria 84].

Comme le montre la Figure II-17, un calcul basé sur l'hypothèse d'un confinement à 3 D et de la masse effective prévoit pour des cristallites sphériques de rayons respectifs 15 et 20 Å, une énergie de recombinaison pour l'orbitale $l = 0$ de 2,78 et 1,64 eV. Un tel modèle appliqué au silicium poreux permettrait donc de rendre compte de la position spectrale de la

II. Présentation du silicium poreux

luminescence. Fishman et al. proposent sur les mêmes hypothèses d'étendre le calcul à une distribution d'énergies de confinement soit à une distribution de tailles de cristallites plus réaliste dans le cas du silicium poreux [Fishman 93]. Quantitativement ils montrent qu'un spectre de luminescence d'un échantillon de 65% de porosité oxydé anodiquement pendant 950s peut s'expliquer par une distribution Gaussienne de tailles de cristallites centrée autour de 28.5Å avec une largeur à mi-hauteur de 5Å, ce qui correspond aux tailles observées par microscopie électronique. Une autre approche théorique LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitale Atomiques) permet notamment de calculer l'énergie de confinement pour le cas d'îlots de silicium constitués d'environ 2000 atomes recouverts en surface par des liaisons SiH [Proot 92].

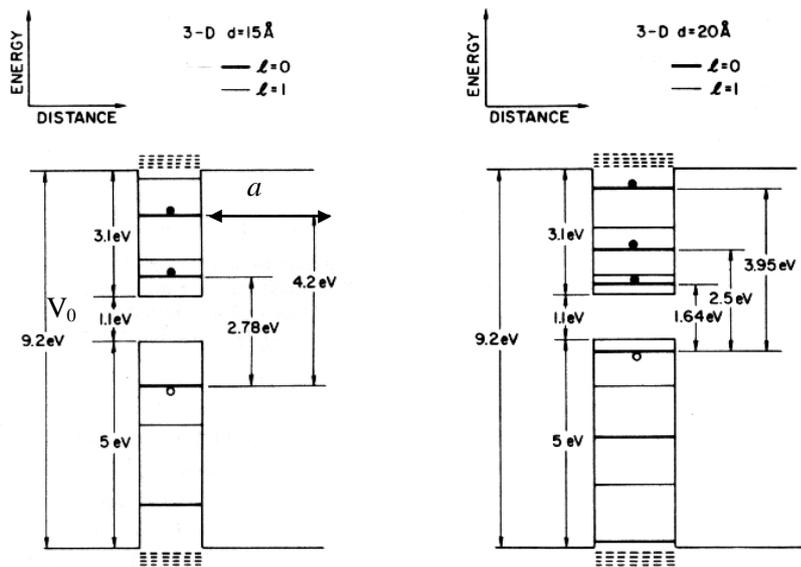


Figure II-17: Diagramme des niveaux d'énergie d'une cristallite de silicium entourée d'une barrière d'oxyde. Suivant le modèle de DiMaria, l'énergie de confinement des trous est $E_h = 2E_c$. La transparence de la barrière est donc donnée dans le cas des électrons par l'expression suivante: $T = \exp(-4\pi a \sqrt{m(V_0 + E_g / 3 - E / 3)} / \hbar)$ [d'après DiMaria 84, Vial 92]

Comme le montre la Figure II-18, dans tous les cas, une diminution de l'énergie de confinement avec la taille des cristallites (L) est observée. Le cas de barrières infinies implique une décroissance en $1/L^2$.

Un ajustement des spectres de luminescence en fonction de la porosité basé sur le confinement quantique permet de déduire la variation correspondante des tailles de cristallites. En faisant l'hypothèse d'un réseau carré de fils de Si de côté a , il est montré qu'une porosité de 80% correspond à une valeur de a de 3 nm [Voos 92].

L'étude résolue en temps de la luminescence a permis de compléter de manière importante ce modèle. Dans le cas le plus général, le temps de vie τ de la luminescence se relie à la probabilité radiative et nonradiative de recombinaison d'une paire électron - trou par la relation $\tau = 1/(W_{nr} + W_r)$, l'intensité de luminescence étant directement proportionnelle à τW_r .

Malgré un processus de relaxation majoritairement non radiatif ($\tau \# 1/W_{nr}$), une efficacité quantique de 3% a été mesurée dans le cas du silicium poreux. Il a été proposé pour interpréter ces résultats que les porteurs pouvaient fuir d'une cristallite pour se recombiner dans une cristallite voisine non luminescente [Vial 92]. La Figure II-17 décrit ce résultat dans le cas d'un échantillon oxydé où les porteurs peuvent s'échapper par effet tunnel à travers la barrière d'oxyde (V_0). La luminescence du silicium poreux ne doit donc pas s'expliquer uniquement à partir d'une cristallite mais au niveau d'un réseau de cristallites reliées entre elles par des zones de plus petites dimensions ou étranglements.

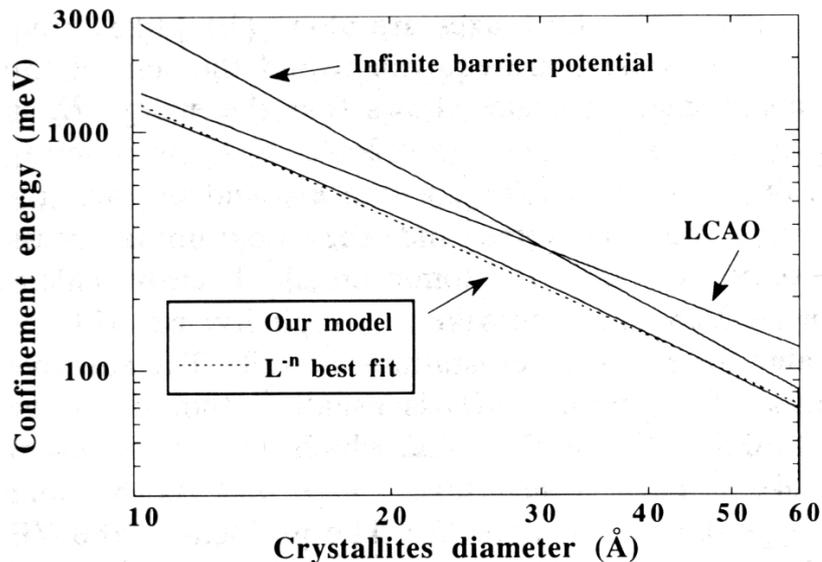


Figure II-18: Evolution de l'énergie de confinement en fonction du diamètre des cristallites de Si pour trois modèles théoriques différents [Fishman 93]. L'énergie d'émission est égale à la somme de l'énergie de bande interdite et de l'énergie de confinement des trous (E_v) et des électrons (E_c).

La Figure II-19 présente le modèle du confinement quantique proposé en 1993 par Canham [Canham 93]. Le silicium poreux peut être représenté sous forme de fils ondulés de silicium de taille nanométrique. En raison du confinement quantique, la paire électron-trou est alors vue comme un exciton fortement localisé. La levée de la dégénérescence de l'état excitonique en un état triplet (rapide) et singulet (lent) permet d'expliquer les différentes constantes de temps de la luminescence mesurées en fonction de la température [Calcott 93, Mauckner 94]. Dans le même article Calcott confirme l'origine de la luminescence observée sur le silicium poreux par une expérience d'excitation résonante à basse température, qui met en évidence une structure dans le spectre de luminescence (Figure II-20). Ceci atteste d'une recombinaison radiative assistée par phonons comme dans le cas du silicium cristallin. Le squelette poreux serait donc bien à l'origine de la luminescence.

Une expérience récente basée sur l'étude de la polarisation de la luminescence montre que la luminescence du silicium poreux conserve en partie la polarisation de l'excitation mais que de plus le degré de mémoire de polarisation s'annule exactement (à 6K) pour une énergie de 1,17 eV soit le gap du silicium cristallin [Koch 96]. Ces résultats s'expliquent par une luminescence

provenant d'états électroniques suffisamment délocalisés à l'échelle de la cristallite pour être sensible à sa forme.

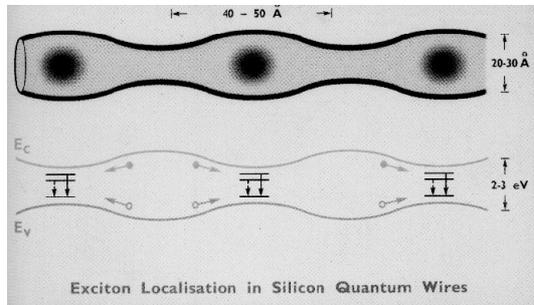


Figure II-19: Représentation schématique du silicium poreux en fils quantiques ondulés (haut) et diagramme d'énergie correspondant (bas).

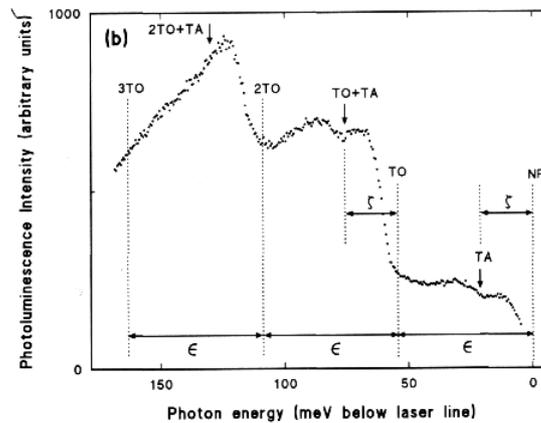


Figure II-20: Spectres de luminescence obtenus par excitation laser résonante (1.611eV) à 2K , mettant en évidence les transitions assistées par phonons [Calcott 93].

Une analogie intéressante peut-être faite avec les nanocristaux de CdSe pour lesquels il existe une corrélation directe entre la position spectrale de la luminescence et le gap du matériau calculé à partir du modèle du confinement quantique [Alivisatos 96].

(2) La surface interne

Comme nous l'avons vu, le silicium nanoporeux possède une surface interne très importante. Il a alors été logiquement proposé d'attribuer la luminescence à des composés présents en surface tel SiH_x ou les composés de type siloxène $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ connus pour présenter une luminescence importante à température ambiante centrée dans le visible [Prokes 92, Brandt 92]. Il a été effectivement montré lors d'une étude sur le rinçage en milieu HF que l'intensité de luminescence était directement liée à la concentration en groupements SiH_2 [Tsai 92]. Deux études ultérieures ont cependant mis en évidence que d'une part la disparition de la luminescence pour les hautes températures précédait la désorption des groupements SiH_2 à la surface du silicium poreux et que d'autre part des échantillons oxydés thermiquement, donc exempts d'hydrogène, conservaient leur luminescence [Gupta 88, Petrova-Koch 92]. L'hypothèse du rôle d'un composé du type siloxène est peu crédible dans la mesure où la luminescence de ce composé se maintient au delà de 400°C alors que celle du silicium poreux disparaît. Il en est de même des effets de surface puisque des mesures d'adsorption montrent une décroissance régulière de la surface spécifique à partir de porosités de l'ordre de 50% jusqu'à 100%, alors que parallèlement on observe une augmentation de la luminescence.

Compte tenu de la quantité importante d'hydrogène à la surface du silicium poreux, certains auteurs attribuent la luminescence à du silicium amorphe hydrogéné qui serait présent dans le silicium poreux [Prokes 93]. En effet il existe de nombreuses similitudes entre les caractéristiques spectrales et de relaxation de la luminescence des deux matériaux [Wolford 83, Bustarret 93]. De plus une étude en TEM révèle la présence dans des couches fortement

poreuses de phases polycristallines, cristallines et amorphes, la partie luminescente du matériau correspondrait aux zones amorphes. Il n'est cependant pas parfaitement certain que la partie amorphe ne soit pas due à la préparation des échantillons pour l'observation en microscopie. Rappelons d'autre part que la présence d'hydrogène n'est pas nécessaire pour observer de la luminescence.

(3) Le squelette de silicium pondéré par des effets de surface

Comme nous venons de le voir il reste difficile d'exclure totalement l'une ou l'autre des hypothèses. En revanche l'ensemble des expériences semble indiquer que les effets de surface et de volume doivent être considérés. Dans cet ordre d'idées, Loch invoque la présence d'états de surface entre les niveaux discrets d'énergie de la cristallite (zone de confinement) [Koch 93]. Ce modèle bien que permettant de concilier les différentes hypothèses fait intervenir la concentration en défauts de surface. Là encore une diminution de la surface interne peut difficilement expliquer une augmentation de la luminescence.

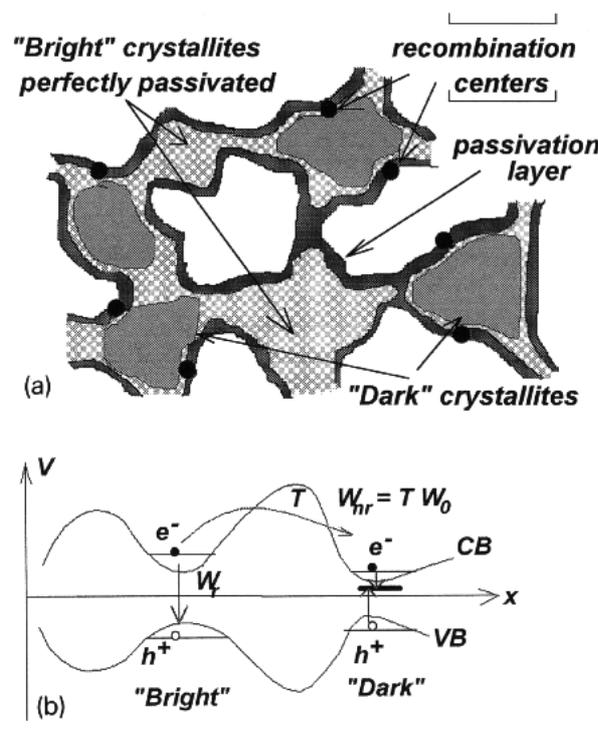


Figure II-21: Représentation schématique de la structure poreuse. Les fluctuations de potentiel dans la direction x permettent un confinement des porteurs. Schématiquement, les cristallites sont qualifiées de non allumables ou allumables suivant qu'elles contiennent ou non un centre de recombinaison non radiatif [Mihalcescu 93].

Le modèle qui semble le plus satisfaisant serait celui du confinement quantique auquel il conviendrait d'associer la passivation de la surface interne, l'état de la surface intervient en effet sur la probabilité de recombinaison non radiative W_{nr} qui est prédominante à température ambiante. Comme le montre la Figure II-21, il existe alors deux sortes de cristallites suivant qu'un défaut de surface est présent ou non. Il a été montré que les évolutions du déclin de la photoluminescence en fonction de la porosité, de l'âge de la couche et du degré d'oxydation anodique peuvent s'interpréter uniquement en terme de localisation. L'efficacité quantique de

la luminescence est donc fortement corrélée à la passivation de la surface interne [Mihalcescu 96]

Précisons de nouveau que dans le cas de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI et III-V, une augmentation de l'efficacité est également observée après passivation de la surface par différents liquides ou solides, polymères par exemple [Alivisatos 96].

b) Excitation électrique: électroluminescence

L'électroluminescence du silicium poreux a d'abord été observée en 1991 par Halimaoui et Bsiesy [Halimaoui 91]. Cette observation revêt un caractère très important. En montrant que le silicium poreux pouvait émettre de la lumière sous excitation électrique, comme le montre la Figure II-22, son application pour l'optoélectronique devenait évidente. Il est toutefois important de préciser que ce spectre a été obtenu en phase liquide, le contact électrique se faisant via une solution aqueuse sans HF contenant un sel inerte KNO_3 .

L'électroluminescence présente des caractéristiques spectrales similaires à celles de la photoluminescence: elle est observable à l'œil nu et à température ambiante. Il apparaît donc, comme pour la photoluminescence, que l'origine de l'émission soit la recombinaison des porteurs dans des cristallites de silicium de taille quantique [Muller 93]. Cependant, à la différence de la photoluminescence, les porteurs ne sont pas directement générés dans la structure poreuse. Comme le montre la Figure II-22, à mesure que la couche poreuse s'oxyde, le courant étant fixé, le potentiel augmente. Cette augmentation a pour effet de permettre aux trous de pénétrer dans la structure poreuse et ainsi de se recombiner radiativement. Plus le potentiel est élevé et plus le nombre de cristallites de silicium excitées est important. Une oxydation complète aboutit à une rupture du contact électrique entre la cristallite et le silicium cristallin, l'injection de porteurs dans la structure poreuse n'est alors plus possible, entraînant la disparition de l'électroluminescence. Si l'injection des trous se fait via le silicium cristallin, celle des électrons depuis l'interface avec le liquide ne peut se faire que par réaction électrochimique et plus précisément par l'oxydation même du matériau (liaisons Si-Si à la surface de la cristallite) [Billat 96].

En fonction du potentiel on observe une sélectivité importante de l'émission. Sur substrat de type n en polarisation cathodique le spectre d'électroluminescence se déplace vers les faibles longueurs d'onde à mesure que la tension diminue ($V < 0$) [Bsiesy 94]. Ce fait est expliqué d'une part par une injection progressive des électrons dans les cristallites de grande puis petite taille et d'autre part par un processus de recombinaison non radiatif de type Auger dans les cristallites contenant au moins un électron [Bsiesy 94, Mihalcescu 95].

Les courbes représentant la position en énergie du maximum d'électroluminescence en fonction de la polarisation montrent que ce phénomène ne peut apparaître que pour des énergies supérieures à 1.1 eV (Gap du Si à basse température) [Bsiesy 95]. Ce résultat renforce l'hypothèse d'une luminescence de volume et non de surface.

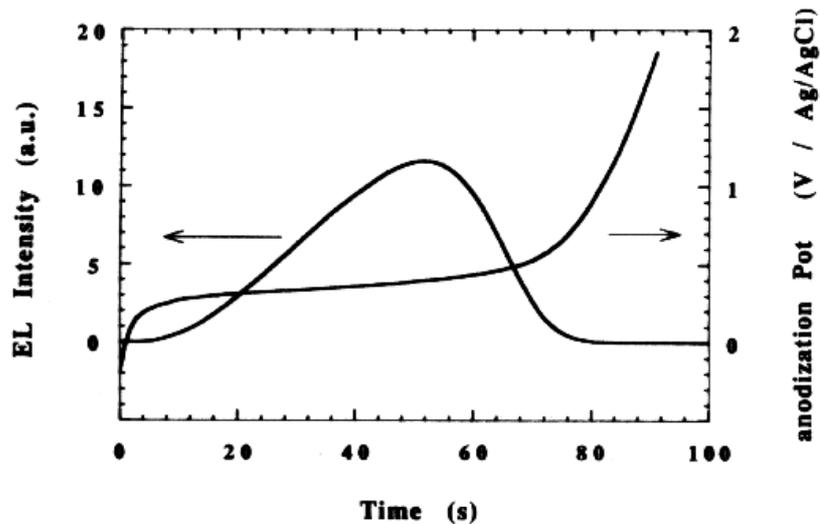


Figure II-22: Evolution de l'intensité d'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse de type p [Halimaoui 91].

L'application de l'électroluminescence ne peut-être effective qu'à la condition que l'injection des porteurs se fasse par un contact électrique solide. La première démonstration de l'électroluminescence en phase solide est donnée en 1991 [Richter 91, Koshida 92]. Le contact électrique est alors réalisé par une évaporation d'un film mince métallique d'or semi-transparent. Pour une densité de courant de 370 mA/cm^2 apparaît une émission dans le visible, centrée à 700 nm, observable à l'œil nu dans l'obscurité. Depuis d'autres exemples d'électroluminescence ont été obtenus, le facteur limitant restait toutefois l'efficacité quantique au mieux de l'ordre de 0.01% [Lang 93]. Une mauvaise injection des porteurs dans la structure poreuse due à un dépôt principalement en surface de la couche pourrait expliquer cette valeur.

2. Constante diélectrique

Les premières mesures de la constante diélectrique du silicium poreux ont été effectuées en 1984, avant la découverte de la luminescence [Pickering 84]. Elles ont permis de mettre en évidence comme le montre la Figure II-23, d'une part une diminution importante de la constante diélectrique résultant de la perte de matière et d'autre part un comportement très différent en fonction du dopage du substrat initial. Dans le cas du silicium de type p^+ on observe, et ce d'autant plus que la porosité est faible, une réminiscence des résonances optiques du silicium massif attestant de la cristallinité du matériau. Dans le cas du type p ces transitions demeurent mais sont très atténuées. Cet effet a été attribué à une oxydation partielle à l'air des couches qui serait beaucoup plus importante pour le type p que le type p^+ . En effet on observe une corrélation nette entre les dépendances spectrales de la partie imaginaire des constantes diélectriques dans le cas de l'échantillon de type p 65% et d'une couche d'oxyde.

Le caractère cristallin du silicium poreux de type p a été confirmé plus tard par une étude optique de la réflectivité à très haute énergie 1 - 20 eV à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron [Koshida 93].

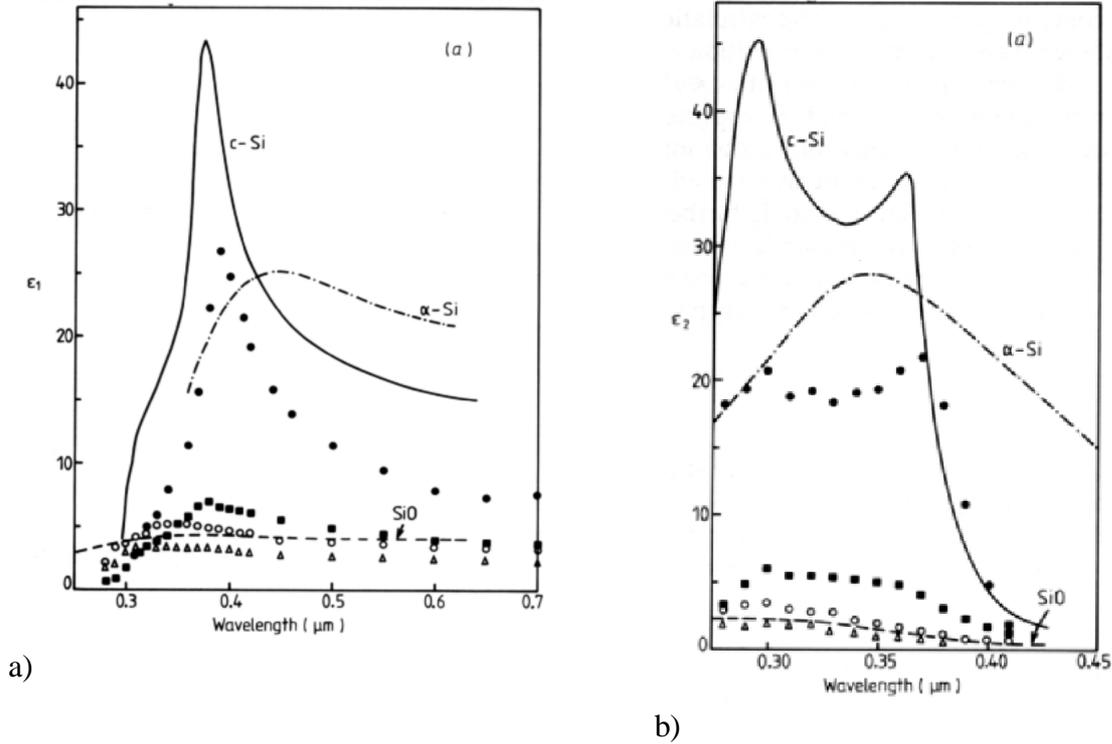


Figure II-23: Comparaison entre les constantes diélectriques réelle (a) et imaginaire (b) du silicium cristallin (trait), silicium amorphe (tirets-points), l'oxyde de silicium (SiO) et le silicium poreux de type; p^+ , 31% (ronds pleins) et 57% (carré) de porosité et de type p , 54% (ronds) et 65% de porosité [Pickering 84]. Ces mesures ont été obtenues par ellipsométrie entre 0,3 et 0,7 μm .

Les mesures de Pickering ont également permis de mettre en évidence que, quel que soit le dopage, les propriétés optiques du silicium nanoporeux qui est à l'échelle microscopique un matériau hétérogène, pouvait être décrites à l'échelle macroscopique par une constante diélectrique dite effective ϵ_{eff} .

Il existe une variété importante de modèles dans le cadre de la théorie du milieu effectif permettant de relier ϵ_{eff} aux constantes diélectriques des différents éléments constituant le matériau (air, silicium, oxyde...). Précisons que ces modèles sont généralement utilisés pour décrire des milieux hétérogènes isotropes dont la taille caractéristique des inhomogénéités (ici la taille des pores) est nettement inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Les trois modèles les plus couramment utilisés, Lorentz-Lorentz (LL), Maxwell Garnet (MG1 et MG2) et Bruggeman (EMA) se regroupent sous la même forme générique [Aspnes 79]:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_h}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_h} = v_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + v_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h} + \dots \quad \text{avec} \quad \sum_i v_i = 1 \quad (1)$$

où $\epsilon_h, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ sont respectivement les constantes diélectriques complexes du milieu hôte et des inclusions (de type 1, 2, ...) dont la proportion en volume est représentée par v_1, v_2, \dots . Les expressions dans le cadre des approximations LL (MG1), MG2 et EMA sont respectivement obtenues pour ϵ_h égal à 1, ϵ_{eff} et ϵ_i . On utilise également le modèle de Sellmeyer qui s'obtient simplement en enlevant les dénominateurs de l'expression (1) et en prenant $\epsilon_h = 1$.

Pickering et al. ont montré que le modèle de Bruggeman permettait de rendre compte des valeurs de l'indice de réfraction, dans la partie proche infrarouge, mesurées sur le silicium poreux de type p⁺. Cependant ce modèle est insuffisant pour rendre compte de la courbe de dispersion sur l'ensemble du spectre et ne tient pas compte de la morphologie du matériau.

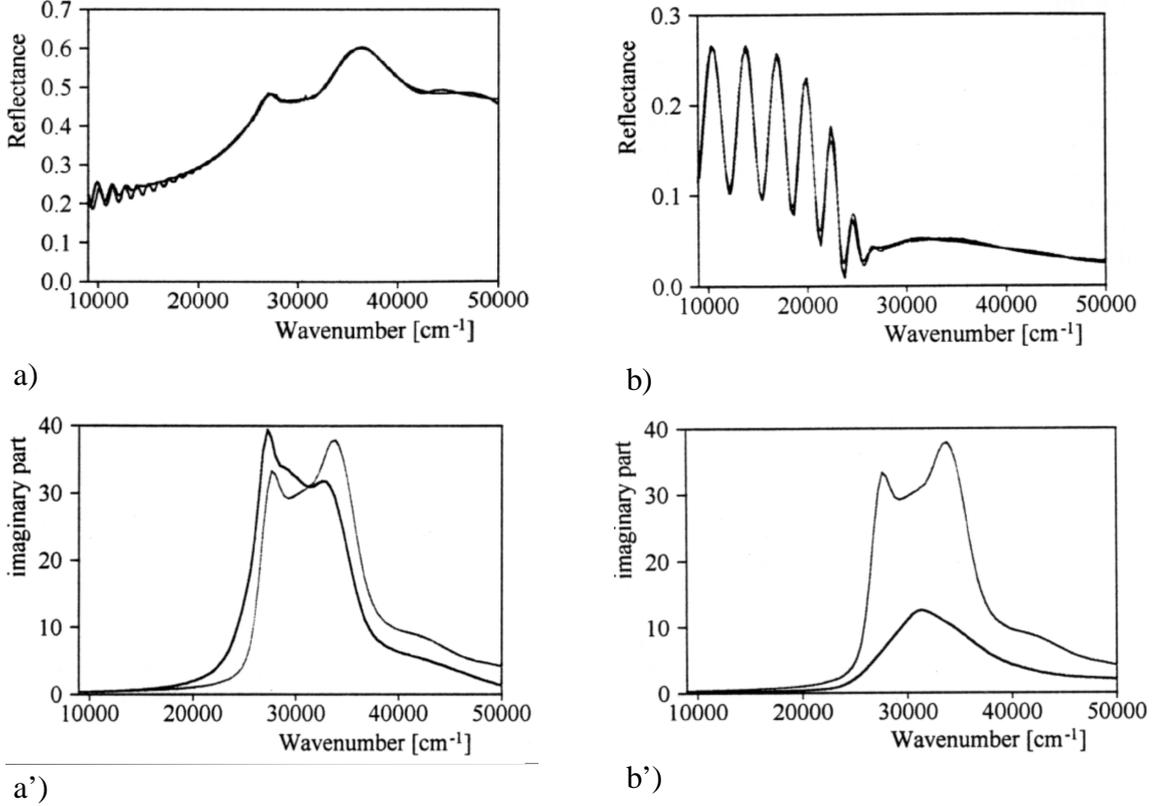


Figure II-24: Comparaison entre les spectres de réflectivité de couches minces de silicium poreux de 1 μm d'épaisseur; (a) de type p⁺ (25% de porosité), (b) de type p⁺ (75% de porosité) et les spectres théoriques obtenus à partir du modèle de Bergman [Theiss 95]. Parties imaginaires de la constante diélectrique du silicium poreux (a') et (b') tirées des ajustements (a) et (b) respectivement.

Une simulation très satisfaisante de la dépendance en énergie de la constante diélectrique a été proposée par Theiss à partir de la représentation de Bergman (Figure II-24 (a') et (b')). Cette dernière fait intervenir comme le montre l'expression (2) une fonction g appelée densité spectrale [Theiss 95, Bergman 78].

$$\epsilon_{eff} = 1 - v \int_0^1 \frac{g(n, f)}{\frac{1}{1 - \epsilon_{si}} - n} dn \quad (2)$$

L'expression est ici donnée dans le cas simple d'un milieu constitué d'air et d'une proportion de silicium cristallin v. La fonction g est indépendante des propriétés diélectriques du matériau et ne dépend que de sa géométrie. Cette représentation a permis de montrer par la théorie que la différence observée entre le type p et p⁺ ne résulte pas d'une oxydation naturelle mais d'une différence de morphologie entre les deux matériaux. Cependant la valeur de la constante diélectrique que l'on détermine par un ajustement d'un spectre expérimental de

réflectivité dépend énormément de g (Figure II-24 (a) et (b)). Ceci nécessite de connaître la morphologie exacte du matériau poreux. De manière plus générale, il semble que ce modèle soit surtout adapté aux fortes porosités (faibles constantes diélectriques) [Theiss 95 H]. En effet on observe clairement dans le cas de la simulation du type p^+ un mauvais ajustement des franges d'interférences résultant d'une absorption théorique trop importante (supérieure au cristallin) à faible énergie (Figure II-24 (a) et (a')).

La découverte de la luminescence a motivé un nombre important d'études de l'absorption (α) du matériau notamment par des mesures directes de transmission optique mais également de photoconduction ou bien encore d'effet mirage, l'intérêt étant d'observer un déplacement de l'absorption vers les hautes énergies en accord avec le modèle du confinement quantique.

La Figure II-25 représente la dépendance en énergie de la racine carré du produit de l'absorption par l'énergie pour des couches auto-supportées de silicium massif et poreux de type p et p^+ [Sagnes 93]. On observe un déplacement du seuil d'absorption comparé au silicium cristallin qui est d'autant plus important que le matériau est dégénéré et que la porosité est élevée. Si dans le cas du type p^+ il semble possible d'extrapoler linéairement une valeur du gap, ceci est en revanche impossible dans le cas du type p . On retrouve ici les résultats obtenus par Pickering montrant une conservation du caractère cristallin plus important dans le cas du type p^+ que p . Les auteurs proposent d'interpréter la forme du spectre d'absorption soit par une distribution de la largeur de la bande interdite soit par une concentration importante d'états dans le gap. Des spectres d'absorption assez voisins ont été également obtenus par des mesures de photoconductivité dans le silicium poreux [Koshida 93 4, Ookubo 93].

En revanche les mesures d'absorption par l'étude des spectres d'excitation de la luminescence (PLE) aboutissent à des valeurs plus faibles que les techniques classiques de transmission [Kux 95, Ookubo 93, Wang 92]. Une explication possible serait que l'absorption dans le silicium poreux résulte à la fois d'une partie confinée (petites cristallites) et d'une seconde partie de type « silicium massif » (grosses cristallites). A faible énergie (<1.5 eV) l'absorption par les grosses cristallites est prédominante. Rappelons que les techniques de transmission sondent l'ensemble du matériau.

Récemment les progrès dans les techniques de séchage des couches minces de silicium poreux comme le séchage hypercritique ont permis d'obtenir des couches autossupportées de faible épaisseur et ainsi de mesurer l'absorption dans le domaine des hautes énergies, ce qui était jusqu'alors limité par une épaisseur de couche trop importante [Canham 93, Von Behren 97].

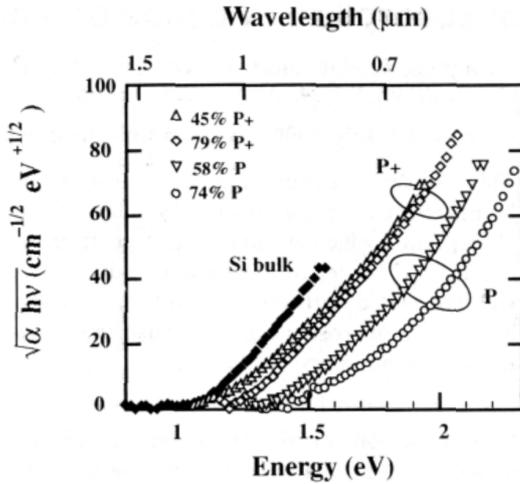


Figure II-25: Racine carrée du produit de l'absorption et de l'énergie (représentation Tauc) pour le silicium massif et poreux de type p, fortement et faiblement dopé. Les courbes sont corrigées par la porosité.

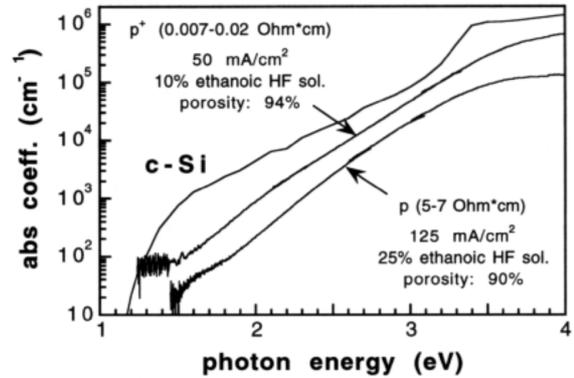


Figure II-26: Spectres d'absorption du silicium poreux de type p et p⁺ obtenus par transmission optique sur des couches auto-supportées [Von Behren 97].

Comme le montre la Figure II-26 les spectres d'absorption quel que soit le type du substrat présentent un comportement linéaire sur une grande plage en énergie (2 à 3 eV). On retrouve par ailleurs que pour une énergie donnée le niveau d'absorption le plus élevé et le plus faible sont respectivement mesurés sur le silicium massif et le silicium poreux de type p. Le comportement linéaire sur une grande plage en énergie et la présence d'une queue d'absorption au voisinage de la bande interdite rappellent les spectres d'absorption observés sur le silicium amorphe [Cody 81]. On définit une énergie E_0 en dessous de laquelle l'absorption est alors décrite par le régime dit de queue d'Urbach:

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{\left(\frac{E-E_0}{E_A(T,X)}\right)} \quad (3)$$

E_0 vaut 2.2 eV dans le cas du silicium amorphe hydrogéné. $E_A(T, X)$, appelée énergie d'Urbach, dépend de la température et du désordre structural représenté par X.

Une étude très récente de l'absorption en fonction de la température dans le cas du silicium poreux a permis d'infirmer l'hypothèse du silicium amorphe comme le montre la Figure II-27 [Kovalev 96].

En effet les spectres d'absorption du silicium poreux pour différentes températures sont parallèles alors que dans le cas du silicium amorphe ils convergent en E_0 . De plus les auteurs mentionnent aucun effet de la couverture en hydrogène sur le spectre d'absorption. En revanche ils interprètent ce comportement à l'aide d'une absorption de type cristalline résultant de transitions optiques assistées par phonons caractéristiques d'un semiconducteur à gap indirect. D'abord prévue théoriquement pour des nanostructures de silicium, la nature indirecte du matériau a été également confirmée par l'observation de structures de type phonons dans les spectres d'excitation [Hybertsen 94, Kux 95].

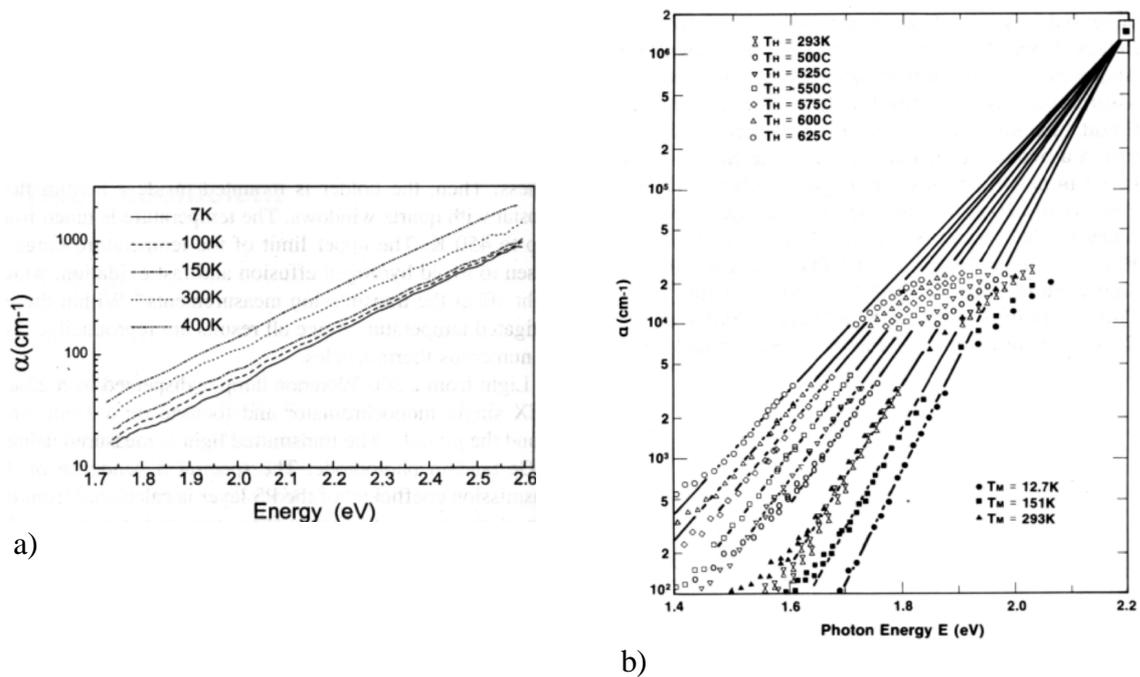


Figure II-27: Spectres d'absorption en fonction de la température dans le cas du silicium poreux (type p 70% de porosité) (a) et du silicium amorphe (b) [Kovalev 96, Cody 81].

E. Détails expérimentaux

Dans cette partie nous présentons le dispositif expérimental servant à la fabrication des couches minces de Si poreux et les techniques de caractérisation les plus courantes, l'enregistrement d'un spectre de luminescence, la microscopie électronique à balayage,...

1. Fabrication des couches poreuses

a) Le substrat

Comme nous l'avons précisé le silicium poreux est obtenu par voie électrochimique à partir de substrats de silicium dopé p ou n. Les plaquettes que nous avons utilisées pour la dissolution présentent une face avant polie, de qualité optique, obtenue par polissage mécanochimique une rugosité quadratique moyenne de 4 Å a été mesurée par profilomètre (cf. III.A.a)). Le rayon de courbure des substrats est typiquement de 50 m pour des plaquettes de 100 mm de diamètre et 500 μm d'épaisseur. Nous présentons dans le tableau suivant les principales caractéristiques des substrats de silicium utilisés lors de cette étude.

Type	dopant	résistivité ($\Omega.cm$)	Orientation cristalline	Diamètre (cm)
p	B	4 - 6	(100)	10 - 7.5
p^+	B	0.01	(100)	10 - 7.5
n	P	3 - 5	(100) - (111)	10
n^+	P	3 - 7.10^{-3}	(100)	10

Tableau II-1: Caractéristiques des différents substrats utilisés lors de cette étude. Substrats dopés par la méthode Czochralski.

Ces propriétés sont recensées par le standard SEMI défini par les fabricants de substrats pour la micro-électronique [SEMI]. L'influence des fluctuations de certains de ces paramètres sur la formation du silicium poreux sera abordée au cours de chapitres ultérieurs.

b) Montage électrochimique d'anodisation

La Figure II-28 représente l'ensemble du dispositif électrochimique servant à l'anodisation du silicium.

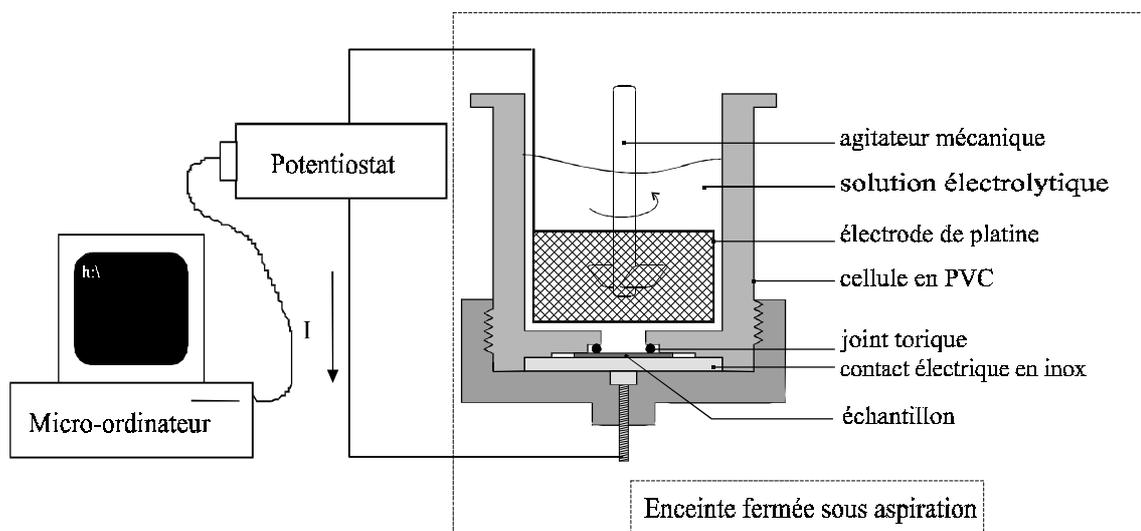


Figure II-28: Montage d'anodisation du silicium cristallin en solution acide.

Un potentiostat est utilisé comme source de courant ou de tension. La dissolution peut se faire soit à tension constante (potentiostatique) soit à courant constant (galvanostatique). Nous avons utilisé la deuxième méthode qui assure un meilleur contrôle des paramètres de formation. Un micro-ordinateur permet un pilotage du potentiostat et ainsi de varier le courant d'anodisation lors de la formation. En effet nous venons de voir que la porosité dépendait de la densité de courant de formation utilisée. Moduler la densité de courant revient à moduler la porosité en profondeur.

II. Présentation du silicium poreux

Ce potentiostat est relié à la cellule d'électrolyse (partie droite de la figure). Dans cette cellule, le substrat est en contact direct avec la solution d'acide fluorhydrique concentré. Une électrode de platine (cathode) assure le contact électrique entre le liquide conducteur et le substrat de silicium (anode).

Un agitateur à vitesse de rotation constante (350 tr/min.) permet un renouvellement de la solution et d'éviter la formation de bulles entraînant une dissolution inhomogène. Nous reviendrons cependant sur les effets de l'agitation plus en détail (cf. IV.B.5). La cellule est placée dans une enceinte fermée assurant à la fois l'obscurité et une isolation chimique, la dissolution se faisant à température ambiante.

c) Conditions électrochimiques

L'électrolyte est constitué en proportion variable d'acide fluorhydrique, d'eau et d'éthanol. L'éthanol confère à la solution une meilleure mouillabilité, le silicium étant hydrophobe et favorise le dégagement de l'hydrogène sous forme gazeuse, qui dans le cas contraire conduirait à une formation inhomogène. En fait il est peu probable que l'hydrogène soit présent sous forme gazeuse à l'intérieur des pores en raison de l'énorme pression que cela impliquerait. Lehmann montre que la dissolution des macropores reste homogène pour des tailles de pores inférieures à 20 μm [Lehmann 93].

L'ensemble des conditions de formation utilisées dans ce mémoire est répertorié sous forme de tableaux dans l'annexe VII-A.

L'illumination dans le cas du type n se fait par la face avant à l'aide d'un laser Ar ou par un laser à colorant Rhodamine 6G pompé à l'aide de ce même laser.

d) Traitement après formation: oxydation

L'oxydation anodique se fait à l'aide du montage présenté sur la Figure II-28. La solution d'acide fluorhydrique est alors remplacée par une solution de H_2SO_4 , 0,4 M ou 0,2 M. On définit dans ce cas les densité de courant par unité d'épaisseur, l'oxydation se produisant de manière homogène dans le volume de la couche [Grosman 93]. Les densités de courant d'anodisation pour des substrat de type p et p⁺ sont respectivement de 0,5 et 0,125 mA/cm² pour un échantillon d'1 μm d'épaisseur.

Un four AET a été utilisé pour l'oxydation thermique qui se fait à 450°C sous atmosphère ambiante contrôlée par flux d'azote.

2. Caractérisations des couches minces de silicium poreux

Nous présentons dans ce chapitre les techniques expérimentales que nous qualifierons de standards utilisées lors de cette étude.

a) Enregistrement de la luminescence

Nous avons utilisé, comme le montre la Figure II-29 deux montages d'observation de la luminescence qui diffèrent par le mode de détection

Dans un premier temps, la luminescence a été enregistrée à l'aide d'un photomultiplicateur AsGa, Hamamatsu R636, couplé à un monochromateur CVI DK120 avec un réseau de 1200 tr/mm blazé à $1\mu\text{m}$ permettant une résolution de 6,7 nm/mm. Un polariseur fût alors ajouté sur le trajet de l'excitation permettant de sélectionner la réponse la plus plate du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.

Dans un deuxième temps, le système a évolué vers une détection par analyseur multicanal optique, Princeton Instruments TE/512 TKB de gamme spectrale 0,4 - 1,1 μm , composé d'une matrice CCD 512*512 ($27\mu\text{m} * 27\mu\text{m}$), refroidie par effet Peltier. Cet analyseur est couplé à un monochromateur Chromex 250SM avec un réseau 1200 tr/mm, à champ plan, permettant une résolution de 3,1 nm/mm. Avec ce montage, l'acquisition d'une ligne de base permet de s'affranchir de la réponse spectrale du système de détection.

Pour l'excitation, nous avons utilisé les raies bleue (457 nm) et verte d'un laser argon (515 nm), de la marque Cohérent. Ces longueurs d'onde permettent une excitation en profondeur du matériau, ce qui est nécessaire pour observer l'émission provenant de couches enterrées comme dans le cas des microcavités. Le faisceau incident est légèrement défocalisé et atténué de manière à réduire la puissance par unité de surface. Dans le cas de puissance supérieure 1 mW/cm^2 , on observe une dépassivation de la surface interne par échauffement entraînant une chute de la luminescence au cours du temps. L'émission est collectée par rapport à la normale à l'échantillon et focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur. Un filtre passe haut permet de s'affranchir de la lumière d'excitation éventuelle provenant des échantillons.

Enfin un micro-ordinateur permet le pilotage du monochromateur et une acquisition numérique du signal.

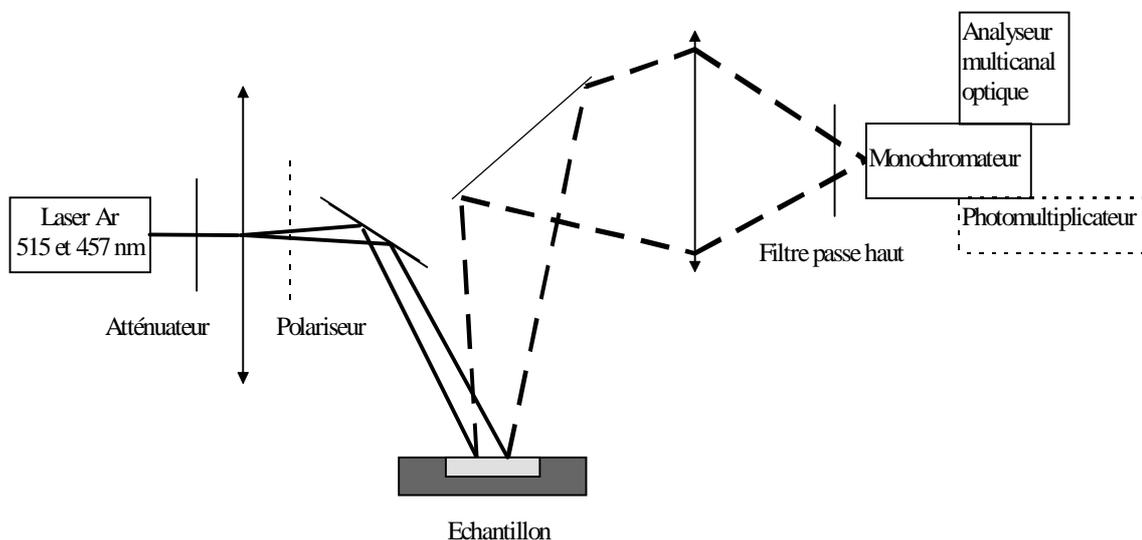


Figure II-29: Représentation schématique du montage d'enregistrement de la luminescence.

b) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le cadre de ce travail pour la visualisation d'objets microscopiques voir mesoscopiques. Nous avons utilisé un microscope

II. Présentation du silicium poreux

électronique JSM-35C de la marque JEOL. Nous avons été régulièrement confronté au problème de l'observation en microscopie électronique des matériaux peu conducteurs, comme le silicium poreux. Ceci se manifeste par une surexposition sur certaines photographies au niveau de la surface de l'échantillon résultant de l'effet de charge. Ne disposant pas d'évaporateur d'or au laboratoire, nous n'avons pu métalliser de manière systématique la surface des échantillons.

c) Microscopie optique

Nous disposons d'un microscope optique Leitz de type Aristomet équipé d'un barillet à 5 objectifs PL Fluotar dont trois sont utilisables, couplés à des oculaires Leitz Wetzlar permettant des grossissements de 100, 200 et 500. Cet appareil est également équipé d'un système de prise de vue photoautomat wild MPS46/52 et d'une caméra Sony CCD/RGB reliée à un moniteur Sony Trinitron. Un processeur de tirage vidéo couleur Mitsubishi CP50E permet une photographie de l'écran. Un dispositif de contraste interférentiel couplé à un éclairage oblique permet une très bonne visualisation des reliefs. Ce système est également équipé d'une lampe à arc de Mercure et d'un module de fluorescence permettant une visualisation de structures luminescentes.

Cet ensemble d'appareillages est parfaitement adapté à l'observation de structures réfléchissantes et luminescentes de la taille du micron (cf. IV.C.3).

III. Propriétés optiques

La Figure III-1 schématise l'ensemble des interactions d'un faisceau lumineux avec une lame mince d'un matériau quelconque. Ces interactions peuvent être divisées en trois groupes suivant qu'elles impliquent les interfaces, le volume ou l'ensemble de la lame.

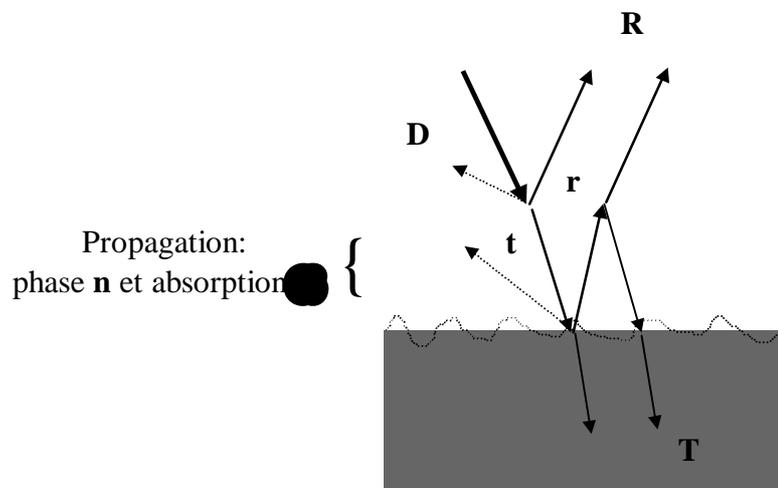


Figure III-1: Interaction faisceau lumineux - lame mince.

Interactions aux interfaces:

- réflexion r et transmission t : le faisceau incident rencontre un premier dioptré correspondant à l'interface air/matériau. Le changement d'indice divise le faisceau selon les lois de Descartes en deux parties l'une réfléchi et l'autre transmise. r et t sont appelés les coefficients de Fresnel (cf. III.B.1. réflectivité).

- diffusion D : dans le cas général d'un dioptré non plan, à la réflexion spéculaire et à la transmission vient s'ajouter la diffusion qui se divise en deux composantes, la diffusion vers

l'avant et la diffusion vers l'arrière (cf. III.A.1. mesure de diffusion). On parle alors d'interface rugueuse qui se caractérise par une rugosité quadratique moyenne σ (cf. III.A.2. mesure de la rugosité d'interfaces). Nous verrons qu'il est possible dans ce cas de définir de nouveaux coefficients r et t faisant intervenir la grandeur σ (cf. III.B.3. Analyse quantitative des effets de la rugosité sur les meures optiques).

Interactions de volume:

- propagation: on distingue deux cas. Soit le matériau peut être décrit par un indice moyen ou effectif, cas du silicium nano- et mesoporeux, on définit alors un indice complexe dont les parties réelle et imaginaire traduisent respectivement le terme de phase et l'absorption de l'énergie lors de la propagation (cf. III.B. détermination des constantes optiques). Soit le matériau est inhomogène à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière, comme par exemple le macroporeux, l'utilisation d'un indice moyen pour décrire le comportement diélectrique n'est alors plus significative.

- diffusion: ce terme de diffusion intervient dans le cas d'un matériau inhomogène ne pouvant pas être décrit par un indice moyen. La propagation de la lumière dans le volume du matériau n'est plus rectiligne. Le schéma est alors beaucoup plus compliqué.

Interaction avec l'ensemble de la lame:

- réflexion R et transmission T : le faisceau lumineux subit alors un ensemble de transmissions et de réflexions multiples conduisant au phénomène d'interférences optiques. Les coefficients R et T s'obtiennent par un calcul d'interférences (cf. III.B.1. réflectivité).

- diffusion D : on distinguera deux types de contributions de la diffusion dans le cas des calculs d'interférences suivant que la rugosité fait intervenir des fluctuations à grande ou petite échelle comparée à la longueur d'onde de la lumière (cf. III.B.3. analyse quantitative des effets de la rugosité sur les meures optiques).

Notons enfin que nous avons considéré en guise d'introduction le cas d'une seule lame mince. Une telle description peut se généraliser au cas de structures multicouches, constituées d'un empilement de lames minces (cf. III.B.1. réflectivité et IV.B. systèmes optiques multicouches).

A. Diffusion de la lumière par la rugosité d'interface

Notre objectif dans ce paragraphe est de quantifier les pertes de lumière par diffusion optique dans le cas de couche mince de silicium poreux. Comme nous venons de le voir ces pertes peuvent à priori provenir des interfaces ou de la structure même du matériau. La première théorie de la diffusion de la lumière a été élaborée par Lord Rayleigh en 1901 [Rayleigh 01]. Les premières théories concernant la diffusion de surface sont plus tardives. Elles ont d'abord porté sur la diffusion des ondes radar à la surface des océans [Davies 46]. La théorie de la réflexion des ondes électromagnétiques par les surfaces rugueuses parfaitement conductrices date des années 50 [Davies 54]. Elle a été ensuite généralisée à un milieu d'indice complexe [Bennett 61, Celli 75].

Dans un premier temps, nous présenterons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées afin de quantifier la diffusion et la rugosité des interfaces. Les résultats obtenus sur le silicium poreux seront ensuite présentés.

1. Mesure de diffusion

Nous avons utilisé deux techniques complémentaires pour la caractérisation de la diffusion: résolue en angle et intégrée.

a) Montages expérimentaux

(1) Mesure résolue en angle

Cette technique était déjà utilisée dans le laboratoire dans le cadre d'étude sur la diffusion inélastique de la lumière par des gels de polymères. Nous l'avons adapté à l'étude des lames minces de silicium poreux. Le principe de cette mesure, détaillé Figure III-2, consiste à enregistrer la quantité de lumière diffusée autour du faisceau spéculaire. Le montage se compose d'une plate-forme goniométrique permettant une rotation indépendante de l'échantillon et du bras de détection. Un laser HeNe, 124A Spectra Physics, de divergence 0,8 mrad et un ensemble photomultiplicateur, EMI 9863KB100, compteur universel, Hewlett Packard 5302 A, ont respectivement servi d'illumination et de détection. Une résolution de 6 mrad a été obtenue à l'aide de deux diaphragmes de rayon respectif 1 et 2 mm séparés par une longueur de 220 mm. Nous avons vérifié cette valeur en mesurant la largeur angulaire à mi-hauteur de la tache spéculaire du laser, obtenue sur un substrat poli (voir Figure 2 partie 3.).

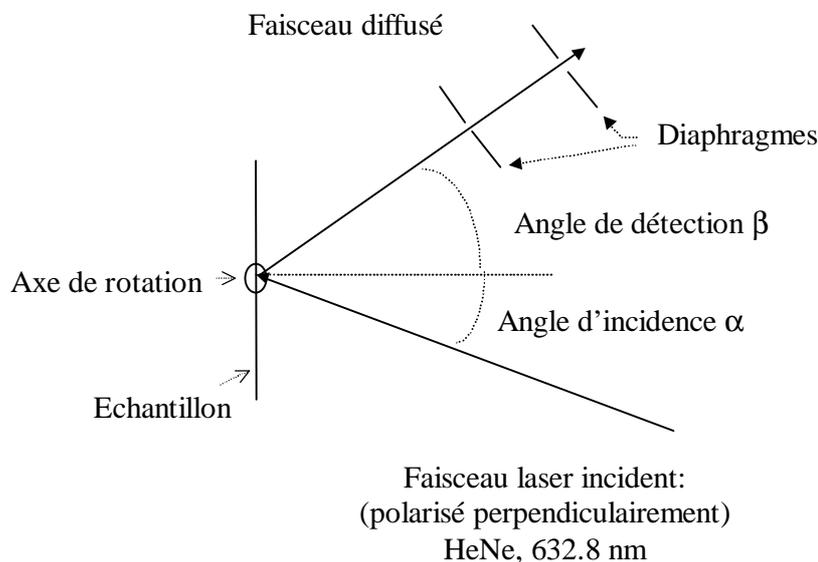


Figure III-2: Schéma simplifié du montage de détection de la diffusion résolue en angle.

L'expérience consiste à enregistrer l'intensité diffusée I_D pour différentes valeurs de l'angle de détection β autour de la réflexion spéculaire α . La contribution de chaque angle à la quantité totale de lumière diffusée est obtenue après correction par un facteur géométrique:

$$I_D = I_{mesurée} * \frac{\cos \beta}{\cos \alpha}$$

Ce terme correctif permet de normaliser en fonction de l'intensité d'illumination ($\cos \alpha$) et du nombre de dipôles de la surface vus par le détecteur ($1/\cos \beta$). Précisons que pour le domaine angulaire étudié la surface vue par le détecteur reste toujours inférieure à la surface illuminée. La courbe I_D obtenue après correction est appelée facteur de forme (cf. 3)

(2) **Sphère intégrante**

Contrairement à la réflexion spéculaire, la mesure de l'intensité totale diffusée nécessite un montage permettant d'intégrrer sur l'ensemble de l'espace la quantité de lumière réfléchi ou transmise. Le schéma d'un tel montage est donné Figure III-3. L'échantillon diffusant est placé au centre d'une sphère intégrante dont la surface intérieure est recouverte d'une substance blanche (non absorbante) et granulaire (diffusante). On obtient ainsi un éclairage homogène à l'intérieur de la sphère. La luminosité ambiante est mesurée par une diode au silicium en série avec une détection synchrone. Dans notre cas le substrat à l'arrière des couches est absorbant dans le rouge de sorte que la seule contribution mesurée correspond à la lumière réfléchi vers l'avant, c'est à dire la réflexion totale R_0 . Cette quantité de lumière correspond à la somme de la réflexion spéculaire R_s et de la rétro-diffusion D . Ces deux grandeurs peuvent être cependant mesurées séparément. En faisant ressortir par le trou d'entrée le faisceau laser réfléchi spéculairement (trait plein), seule la diffusion est mesurée. On obtient R_0 et donc R_s , correspondant à la différence entre la réflexion totale et la diffusion, en pivotant légèrement l'échantillon de manière à conserver le faisceau réfléchi à l'intérieur de la sphère (tirets).

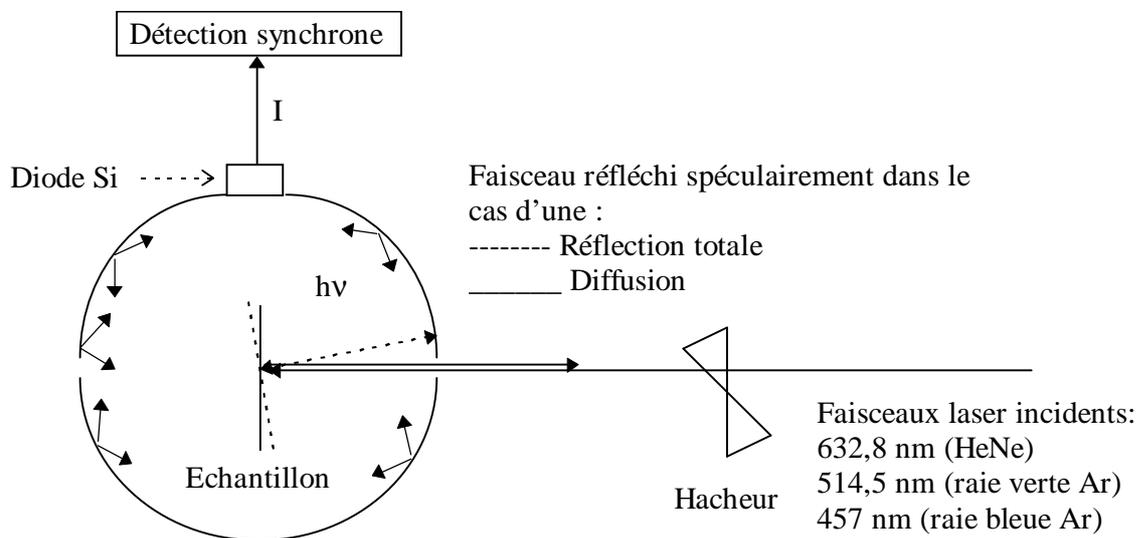


Figure III-3: Montage simplifié de la mesure de la diffusion intégrée.

La référence, minimum de diffusion ou maximum de réflexion spéculaire, est donnée par un substrat de silicium présentant un poli optique. On mesure un R_0 de 33% à 632,8 nm en accord avec les lois de Fresnel.

2. Mesure de la rugosité d'interface

La rugosité de surface se caractérise par une fonction $z(x, y)$, où z représente l'altitude du point situé à l'abscisse x et l'ordonnée y dans le plan de la surface. La fonction z qui dans le cas d'une surface isotrope se ramène à $z(x)$, peut être déterminée de différentes manières. Dans le cas des couches minces de silicium poreux, nous avons entrepris de caractériser la planéité des interfaces par deux techniques. La première est basée sur un enregistrement mécanique du profil de la surface. La seconde consiste à sonder optiquement les aspérités de la surface.

a) Détermination mécanique

La manière la plus directe d'obtenir la fonction $z(x)$ consiste à enregistrer un profil de la surface par le déplacement d'une pointe en contact avec cette dernière. Cette méthode très simple dans son principe nécessite cependant l'utilisation d'appareils techniquement pointus.

(1) Présentation de l'appareillage

Nous avons utilisé un profilomètre Tencor P-10. Cet appareil extrêmement sensible permet de mesurer des variations d'épaisseur de 5 \AA à $300 \text{ }\mu\text{m}$, avec une résolution verticale de l'ordre de l'Angström sur une plage de distance latérale allant de la dizaine de microns à quelques centimètres. Une vue schématique des principaux éléments constituant le profilomètre est donnée Figure III-4.

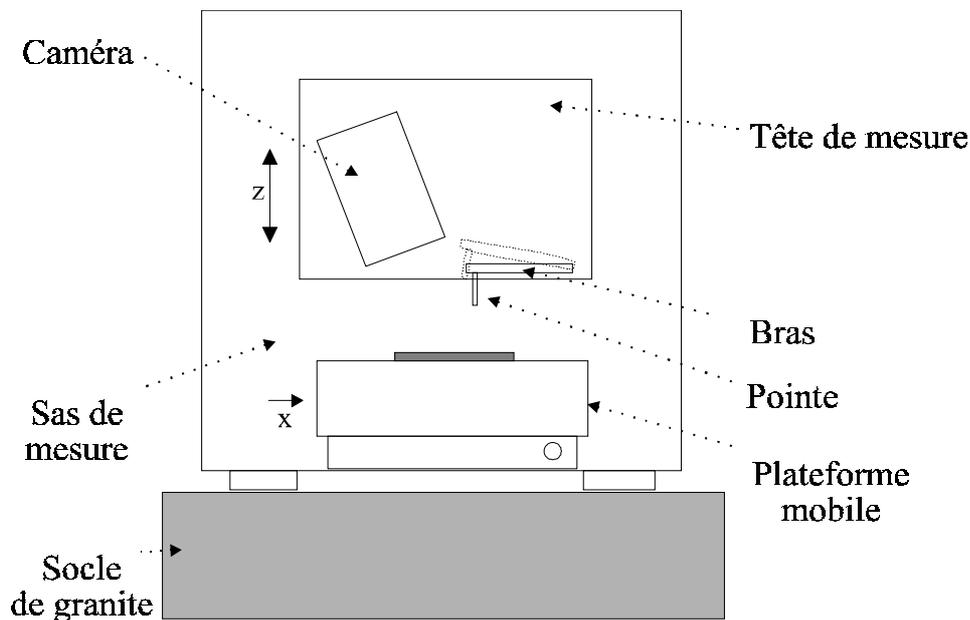


Figure III-4: Mesure mécanique des profils d'épaisseur

L'échantillon est posé sur une plate-forme horizontale mobile dans le plan (x,y) . Une caméra permet de visualiser la surface de l'échantillon et la pointe lorsqu'elle est amenée progressivement en contact avec l'échantillon. L'appareil définit automatiquement, avant de débiter la mesure du profil, le zéro, en se déplaçant sur une distance de 1 mm dans la direction opposée au balayage. Au préalable les paramètres de la mesure auront été définis dans

l'ordinateur qui permet à la fois un pilotage de l'appareil et le stockage des données. L'écran de l'ordinateur permet ensuite de visualiser le profil mesuré.

Si l'obtention d'un profil reste relativement aisée, la difficulté réside tant dans le choix des paramètres de la mesure que dans l'analyse même du profil. Ces paramètres peuvent être classés en cinq groupes. Le premier contient la distance et la direction du balayage, la vitesse de déplacement de la pointe et le taux d'échantillonnage. Ces différents paramètres permettent de définir en outre la résolution horizontale. Le deuxième groupe inclut la force et la vitesse de descente de la pointe, qui seront fonction de la dureté du matériau utilisé mais également de la vitesse de déplacement latéral de la pointe. Le troisième groupe inclut le calibre de la mesure et le type du profil étudié (bosses, creux ou profil indéterminé). Le quatrième groupe contient un ensemble de paramètres intervenant dans une procédure numérique de filtrage de la mesure brute. Le cinquième et dernier groupe permet d'afficher à l'écran les paramètres relatifs à la rugosité et aux ondulations résultant de l'analyse de la surface.

Les appellations rugosité et ondulations permettent de distinguer les irrégularités à petite et à grande échelle. En effet, le nombre de points d'acquisition maximum, bien que très élevé (> 4000), reste limité, ce qui ne permet pas d'avoir une résolution fixe en fonction de la distance de balayage. Le rapport entre les dimensions caractéristiques des composantes rugosité et ondulations est généralement compris entre 30 et 100.

Nous avons effectué une étude préliminaire des interfaces air/silicium poreux silicium poreux/silicium cristallin qui a révélé l'existence de deux types de fluctuations d'épaisseur. Ceci nous a conduits à définir deux procédures systématiques de mesure.

(2) Procédure de mesure de la rugosité

Une première étape consiste à déterminer un profil de la surface de l'échantillon à l'aide des paramètres définis dans le Tableau III-2.

La longueur du balayage, 100 μm , a été choisie comme distance minimale permettant d'une part d'obtenir la meilleure reproductibilité de la mesure et d'autre part de donner une valeur moyenne représentative de l'ensemble de la surface de l'échantillon. La vitesse et le taux d'échantillonnage ont été optimisés pour permettre l'obtention de la meilleure résolution latérale et une minimisation du bruit. L'appareil fournit une valeur théorique de 0.02 μm . Cette valeur ne correspond pas à la résolution réelle, il s'agit d'une valeur calculée ne tenant pas compte des effets dus au rayon de la pointe (cf. (5)).

La force de la pointe a été déterminée en prenant soin d'observer que la surface n'était pas détériorée après le passage de cette dernière. L'expérience donne comme valeur maximale 10 et 8 mg pour des échantillons de type p de porosité respective 50 et 70 %.

La seconde étape consiste à réaliser un premier traitement numérique de la mesure brute par le logiciel fourni par le constructeur. Ce traitement est illustré par la Figure III-5. On obtient alors 3 types de profils différents.

Longueur de balayage: 100 μm	Calibre: 13 μm
Vitesse du balayage: < 0.002 mm/s	Type de profil: indéterminé
Taux d'échantillonnage: 100 Hz	Rugosité: $\lambda_c < 40 \mu\text{m}$
Nombre de points de mesure: 5255	Ondulations: $\lambda_c > 20 \mu\text{m}$
Force de la pointe: 15 mg /Si massif ou 8 mg /Si poreux	Nivelage: $x_1=0 \mu\text{m}$ et $x_2=5254 \mu\text{m}$
Vitesse de contact: 1 (la plus lente)	Paramètres de surface: z_{moyen} et z_{rms}

Tableau III-2: Paramètres utilisés pour la mesure des oscillations à petite échelle.

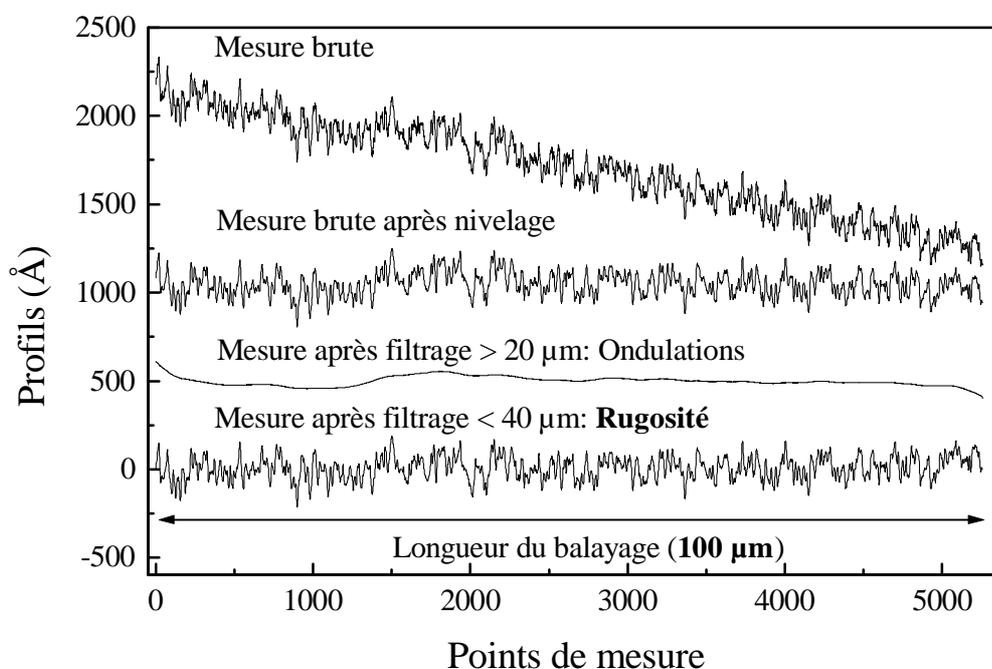


Figure III-5: Profils de l'interface poreux/substrat à l'échelle du micron obtenus sur un échantillon de type p de 1 μm d'épaisseur et de 71% de porosité.

Un premier profil est obtenu après nivelage par soustraction à la mesure brute d'une ligne de base. Cette dernière est déterminée par un ajustement linéaire du spectre entre deux abscisses $x_1 = 0$ et $x_2 = 5255$, correspondant ici à la longueur totale du balayage. Le second profil est obtenu après un filtrage numérique des composantes hautes fréquences du premier profil. Cette composante est appelée ondulations et inclut l'ensemble des modulations supérieures à 20 μm . La longueur de coupure du filtre est définie comme la longueur correspondant à 75% de la transmission. Le dernier profil enfin est obtenu après filtrage des

composantes basse fréquence de la mesure brute. Il prend ici en compte l'ensemble des modulations inférieures à 40 μm (rugosité).

(3) Procédure de mesure des ondulations

Les paramètres utilisés pour la mesure des oscillations sont regroupés dans le Tableau III-3. La longueur et la vitesse du balayage sont dans ce cas respectivement de 2 mm et 0.05 mm/s. La résolution calculée est de l'ordre du micron. Le profil des ondulations, comme le montre la Figure III-6 est obtenu après un filtrage des composantes haute fréquence. La longueur d'onde de coupure est de 80 μm .

Longueur de balayage: 2 mm	Calibre: 13 μm
Vitesse du balayage: 0,05 mm/s	Type de profil: indéterminé
Taux d'échantillonnage: 100 Hz	Rugosité: $\lambda_c < 80 \mu\text{m}$
Nombre de points de mesure: 4009	Ondulations: $\lambda_c > 80 \mu\text{m}$
Force de la pointe: 15 mg /Si massif ou 8 mg /Si poreux	Nivelage: $x_1 = 0$ et $x_2 = 4008$ mm
Vitesse de contact: 1 (la plus lente)	Paramètres de surface: z_{moyen} et z_{rms}

Tableau III-3: Paramètres utilisés pour la mesure des oscillations à grande échelle

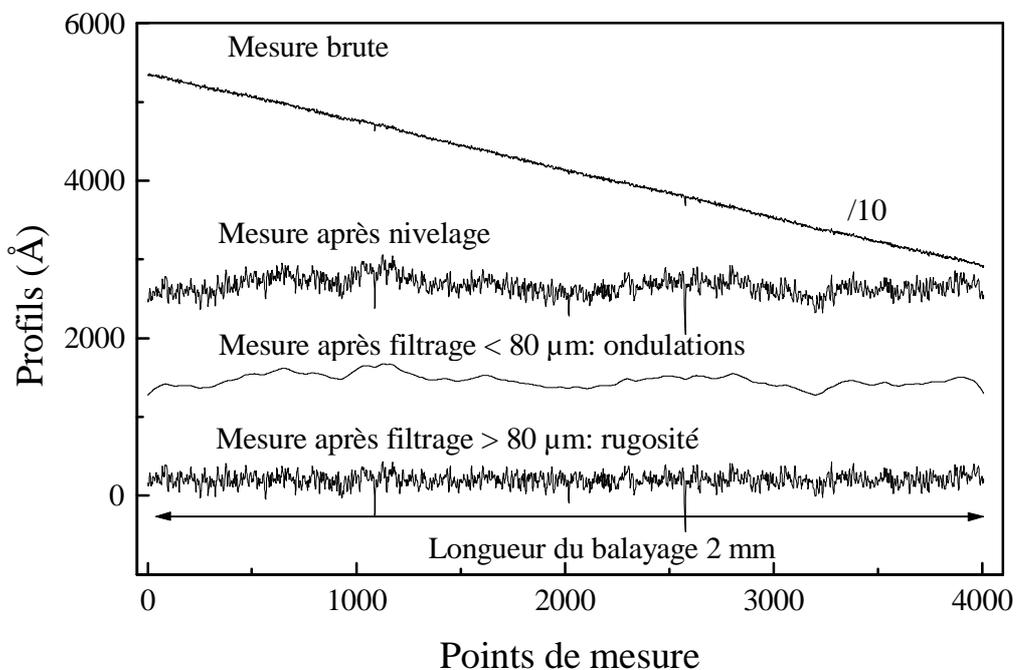


Figure III-6: Profils de l'interface silicium poreux/substrat à l'échelle du millimètre obtenus sur un échantillon de type p.

Après avoir effectué ce premier filtrage on constate dans le cas des faibles amplitudes une composante à très longue échelle comme le montre la Figure III-7. Il s'agit en fait du rayon de courbure du substrat. On s'affranchit de cette composante qui ne correspond pas à un processus relatif à la formation du silicium poreux, en soustrayant au profil d'ondulations une composante quadratique. On mesure des rayons de courbure de l'ordre de la centaine de mètres pour des substrats de 500 μm d'épaisseur, ce qui correspond effectivement aux normes de qualité définies par les fabricants [SEMI].

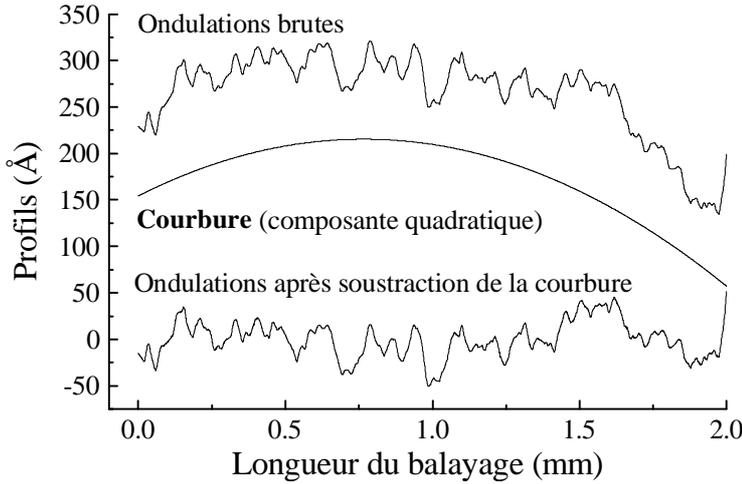


Figure III-7: Rayon de courbure et ondulations. On notera la différence d'échelle avec la Figure III-6.

(4) Détermination des valeurs quadratiques moyennes

Pour les deux types de procédures, les mesures sont sauvegardées dans un fichier informatique de type ascii. Ce fichier permet d'effectuer un second traitement numérique des données que nous avons défini. Ce traitement consiste à calculer pour chaque profil l'amplitude z_{rms} et la périodicité quadratique moyenne ($\lambda_{rms}=1/f_{rms}$) à partir de la transformée de Fourier du profil correspondant soit à la rugosité soit aux ondulations. Ces grandeurs sont définies dans le cas d'un ensemble de N valeurs discrètes par:

$$z_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i)^2}{N}}$$

$$f_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N/2} |A_i|^2 f_i^2}{\sum_{i=1}^{N/2} |A_i|^2}}$$

où A_i représente l'amplitude de la composante f_i de la décomposition en séries de Fourier de la fonction z . Le mode de calcul numérique implique que la somme sur les fréquences s'arrête à $N/2$. Ces expressions sont calculées à partir d'un fichier modifié dans lequel les valeurs z_i sont remplacées par $z_i - z_{moyen}$. La valeur moyenne de l'amplitude dans le nouveau fichier est alors nulle.

Pour chaque surface étudiée nous prenons quatre points de mesure à des endroits différents sur l'échantillon. La valeur z_{rms} finale correspond à la valeur moyenne de ces quatre mesures.

(5) Effet de la pointe

Nous avons utilisé la plus petite pointe à notre disposition dont le rayon de courbure (R) et l'angle au sommet garantis par le constructeur sont respectivement de $2\ \mu\text{m}$ et de 60° (Figure III-8 (a)). Si dans le cas des mesures d'ondulations on peut imaginer que l'effet de la pointe soit négligeable la question se pose dans le cas des mesures de rugosité. L'effet de la pointe a été simulé dans le cas simple d'une mesure de marche, comme l'illustre la Figure III-8 (b). On constate que l'effet de la pointe dépend de la géométrie de l'irrégularité. La déformation sur la largeur sera moindre dans le cas d'une marche triangulaire. Le programme a été conçu pour évaluer la déformation dans le cas de profil de la surface réelle. Son principe consiste à simuler le passage de la pointe sur le spectre obtenu au Tencor. On définit un tableau à deux dimensions (z,x) permettant de « visualiser » le profil de la surface et de la pointe. Autour de chaque position du balayage (x) on recherche sur une distance R , le point de contact le plus haut (z) entre la surface de la pointe et le profil. La position de la pointe est alors donnée par $z+R$. Précisons que ceci n'est valable que si z est inférieur à R ce qui est ici le cas. Un exemple de simulation d'un profil réel est donné Figure 2 partie 4). Dans le cas de faible amplitude quadratique moyenne (typiquement de l'ordre de $30\ \text{\AA}$) aucune déformation due à la pointe n'est observée. En revanche, comme le montre la figure, si on multiplie l'amplitude par un facteur 10 on observe une diminution de l'amplitude après passage de la pointe et la disparition de composantes rapides en fréquence. Si on continue d'augmenter artificiellement l'amplitude par un facteur multiplicatif on démontre que l'amplitude simulée du spectre continue d'augmenter comme le montre la Figure 4 du 3.. L'objectif de cette simulation était de démontrer que l'effet de la pointe ne se traduisait pas par une saturation de l'amplitude.

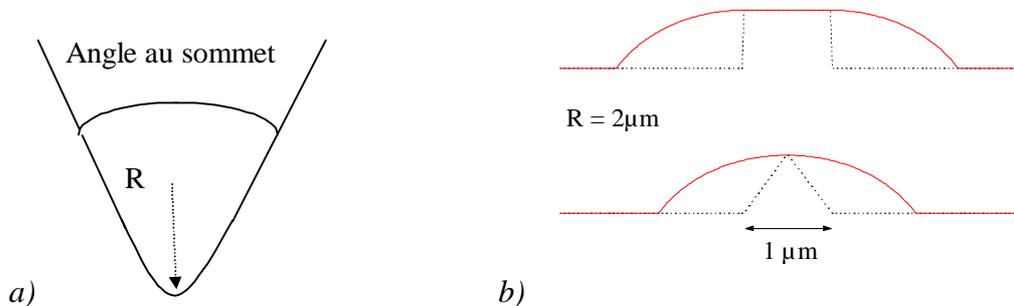


Figure III-8: Forme de la pointe a). Effet du rayon de courbure de la pointe sur deux géométries de marche, rectangulaire et triangulaire (b). Le profil donné par la pointe est en trait plein.

b) Détermination optique

La méthode présentée consiste à sonder la planéité d'une surface à partir des mesures optiques de la réflexion et de la diffusion.

(1) Loi de Davies-Bennett

Sur le plan théorique la détermination du lien entre les paramètres de rugosité et les grandeurs optiques est basé sur le modèle de Davies valable dans le cas de surfaces métalliques

qui fût généralisé au cas de surfaces partiellement réfléchissantes par Bennett [Davies 54, Bennett 61]. Considérons une surface représentée par la fonction $z(x, y)$ où z est une fonction continue dépendant aléatoirement de la position. Nous supposons de plus une distribution Gaussienne de ces hauteurs, dont σ est la largeur à mi-hauteur. Dans le cas où σ est petit devant λ , la longueur d'onde du faisceau incident interagissant avec la surface, on montre que l'atténuation de la réflexion spéculaire sur la surface rugueuse s'exprime par la relation suivante:

$$R_s = R_0 e^{-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2} \quad (4)$$

où R_0 correspond au coefficient de réflexion de Fresnel calculé pour un dioptre plan. La Figure III-9 illustre cette relation dans le cas d'une surface de silicium massif rugueuse, dont on augmente progressivement le niveau de rugosité.

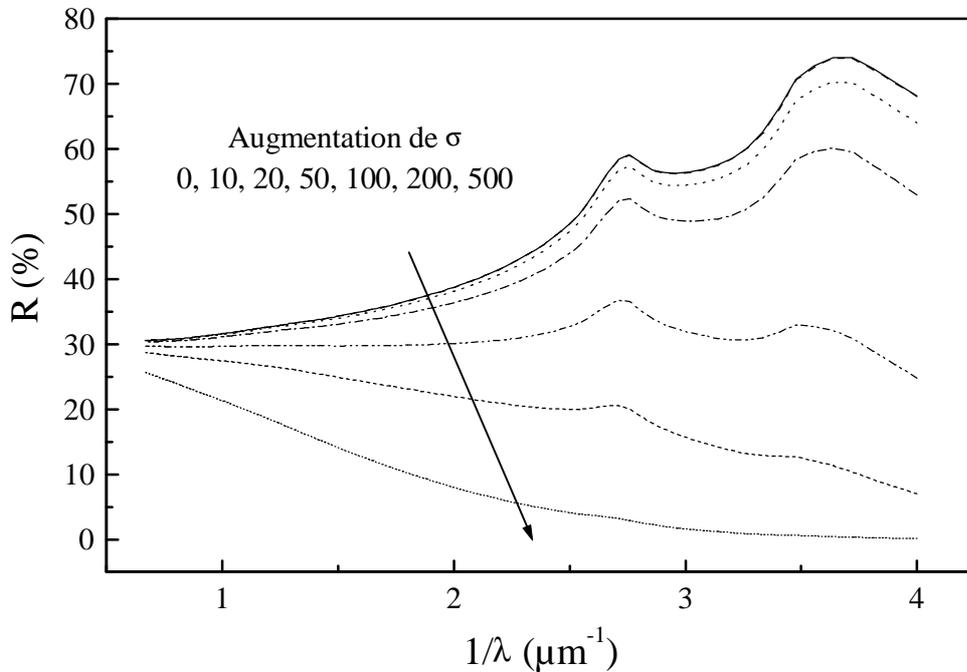


Figure III-9: Atténuation de la réflexion spéculaire dans le cas d'une surface rugueuse de Si massif d'après le modèle de Davies-Bennett.

On constate que pour une rugosité de l'ordre de la dizaine d'Angströms l'effet est presque négligeable. A titre d'exemple la rugosité initiale des substrats est de l'ordre de 5 Å. En revanche l'effet devient très important pour des rugosités de l'ordre de quelques centaines d'Angströms. On peut considérer que la valeur limite de validité du modèle se situe vers 1000 Å.

Dans la réalité, on doit également tenir compte de l'ouverture angulaire du montage de réflectivité. Ceci a pour conséquence d'introduire une composante de diffusion. L'énergie diffusée dans un angle $\Delta\theta$ autour de l'angle de mesure (θ) doit être prise en compte. On montre alors que la formule (4) devient:

$$R_{\text{exp}} = R_0 e^{-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2} + R_0 \frac{2^5 \pi^4}{m^2} \left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)^4 (\Delta\theta)^2 \quad (5)$$

m représente la pente quadratique moyenne de la rugosité qui se relie à la périodicité quadratique moyenne (cf 4.). Notons que le terme correctif décroît très rapidement en fonction de λ de sorte que pour des longueurs d'onde suffisamment élevées il pourra être négligé.

(2) Diffusion et réflexion

D'après le modèle de Davies-Bennett il est donc possible de caractériser l'état de rugosité d'une surface par une mesure de la réflexion spéculaire. La figure 10 partie 4. représente des ajustements par la formule (4) de spectres de réflectivité obtenus sur des fonds de couche de silicium poreux. Si on compare le niveau de rugosité déduit de ces ajustements avec ceux mesurés par le profilomètre on constate un très bon accord. Spécifions toutefois que cette technique est d'autant plus précise que la surface est réfléchissante.

Pour des σ élevés le niveau de réflexion spéculaire devient très faible. Nous avons utilisé dans ce cas une autre technique de détermination de la rugosité basée sur la quantité de lumière diffusée vers l'arrière D. Toujours suivant le modèle de Davies-Bennett, la quantité de lumière diffusée se relie à la rugosité quadratique moyenne selon:

$$D = R_t \left(1 - e^{-\left(\frac{4\sigma\pi}{\lambda}\right)^2}\right)$$

où R_t correspond à la réflexion totale soit $R_t = R_s + D$. On suppose ici que $R_t = R_0$. On constate donc que si R_t et D sont connus on en déduit la rugosité quadratique moyenne. Ceci est possible grâce au montage présenté Figure III-3 qui permet une mesure de la diffusion et de la réflexion totale.

La figure 11 partie 4. présente une comparaison des différentes techniques optiques et mécanique que nous avons utilisées pour caractériser la rugosité d'interface. On constate que ces différentes méthodes sont très complémentaires et permettent de couvrir une large gamme de niveaux de rugosité.

3. Etude de la diffusion optique

Les résultats obtenus sur l'étude de la diffusion sont présentés dans l'article suivant dont la version originale a été publiée en 1996 dans la revue « Thin Solid Films », volume 276, page 80.

Light scattering from Porous Silicon

G. Léron del, R. Romestain, F. Madéore and F. Muller

Laboratoire de Spectrométrie Physique associé CNRS (URA 08),

Université J. Fourier, B.P. 87,

38402 St. Martin d'Hères cedex France

Abstract

Light scattering from porous silicon layers has been investigated. It reveals that scattering depends strongly first, on the layer thickness, and secondly on the doping level of the substrate. During the formation of PS on p-type Si material, the bottom of the PS layer develops a roughness which is responsible for the observed scattered light. The two other possible contributions to the scattering, the bulk PS and the interface between PS and air were found to be negligible ($< 1\%$) compared to the first one and independent of the layer thickness. Mechanical roughness and optical scattering measurements give a bottom interface flatness of the order of 100 \AA per micron of layer and a mean lateral spatial frequency of the oscillations of $1 \text{ }\mu\text{m}$, independent of the sample thickness. In contrast the back interface of layers from heavily doped p+ substrate remains almost flat and the level of scattering is low.

I. Introduction

As a tool to justify the hypotheses of quantum confinement in porous silicon [1][2], the study of the optical absorption was first proposed by Lehman [1]. Transmission measurements using free-standing layers actually seem to confirm this hypothesis [3]. But they are limited to low absorption levels because of the use of thick layers. In order to determine precisely absorption, two other optical characteristics have to be taken into account. One of them, the reflection has already been studied [4,5]. On the contrary, the other one, the scattering, was in most cases neglected. To quantify the amount of scattered light we have performed a study of integrated and angularly resolved scattering measurements.

There might be three contributions to the scattering, originating from the first interface, the volume of the porous layer and the second interface between PS and the supporting silicon wafer. We investigate also the mechanical roughness of these interfaces. For the bulk-PS one, measurements are done after dissolution of the porous layer. Finally we compare the results of these two types of measurements and discuss correlation with the growth mechanism of porous silicon.

II. Experimental details

PS samples were anodically etched from p and p+ type silicon wafers with resistivity respectively around $6 \Omega \cdot \text{cm}$ and $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$. In case of p-type, aluminium was evaporated onto the backside of the wafer to allow ohmic contact. The anodisation current was 20 mA/cm^2 for p and 80 mA/cm^2 for p+ type substrates. The HF was mixed with ethanol in a 1:1 ratio and its concentration was adjusted to obtain 51% and 71% porosity for p-type and 60% and 80% for p+ samples [6]. Layer thicknesses ranging from $0.1 \mu\text{m}$ to $77 \mu\text{m}$ were obtained with dissolution time in a range of several seconds up to one hour.

To study the deep interface between porous and bulk silicon, the PS layer was dissolved in a 0.1 mole/l. NaOH solution, after dipping it in a HF solution to dissolve the native oxide covering the porous silicon surface.

The integrated scattering measurements were obtained by setting the PS layer at the centre of a Macam integrating sphere covered on the inside by a white scattering coating. HeNe and several Ar+ ion laser lines were used as illumination and a Si diode as detection. To determine the amount of scattered light we must use normal incidence of the laser beam onto the sample to ensure that the reflected light goes out through the same hole in the sphere we use for entering the beam. To obtain the total amount of light that is not absorbed by the sample, i.e. the sum of reflected and scattered light, the sample is slightly tilted to keep the reflected beam inside the sphere.

For the angle resolved study, a HeNe laser with a polarisation perpendicular to the plane of incidence was used as a light source. The detection was done by a PM assembled with a goniometer. The instrumental angle resolution was of the order of 30 minutes.

Roughness measurements were obtained with a Tencor P10 profilometer with a tip radius of $2 \mu\text{m}$. The used scan length was $100 \mu\text{m}$. The raw spectra were Fourier transformed by computer to filter out the noise and the longest wavelength components. This allows the root mean square of the amplitude and of the spatial frequency of the oscillations to be determined.

III. Results

Fig.1 shows typical dependence of light scattering intensity as a function of the PS layer thickness. Two regimes are observed : a rise of almost three order of magnitude up to layer thicknesses of about $5\mu\text{m}$ and saturation above. Using different wavelengths we have found that, shorter wavelengths show larger signals corresponding about to a $1/\lambda^2$ dependence. In order to compare p and p+ material and to determine where scattering takes place, we plot data of p+ samples, before and after dissolution of PS layer. Although there is a small increase in amplitude for the contribution due to the interface to the substrate, even for highest thicknesses the signal remains two orders of magnitude below that of p samples.

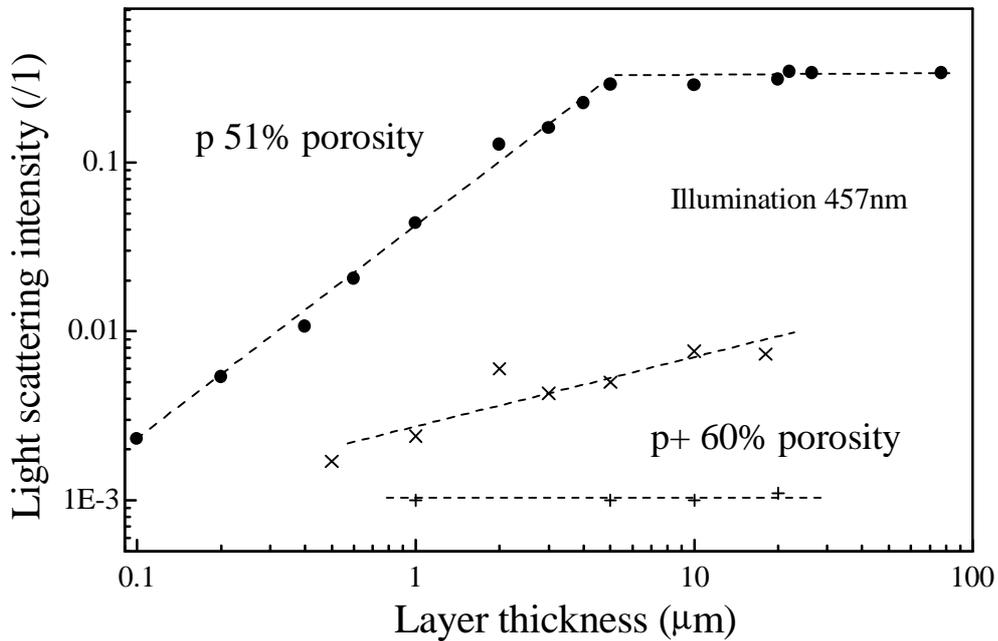


Fig.1: Log Scale representation of light scattering of p type of 51% porosity porous layer at the bulk-PS interface for 457 nm Ar+ ion laser line. The lowest curves show for comparison the scattering level of p+ PS samples of 60% porosity, before (straight crosses) and after (tilted crosses) dissolution of the PS layer. The broken lines are drawn as a guide to the eye.

The scattered light level from the PS layer itself is even lower and is independent of the thickness. For p material, this experiment can be done only for thick samples. In this case, a scattering level lower than 0.001 was measured.

The Fig.2 shows the dependence of the total reflection, including specular reflection and scattered light, as a function of the porous layer thickness, using linear representation. In the range of small thickness a linear dependence of the scattered light is observed.

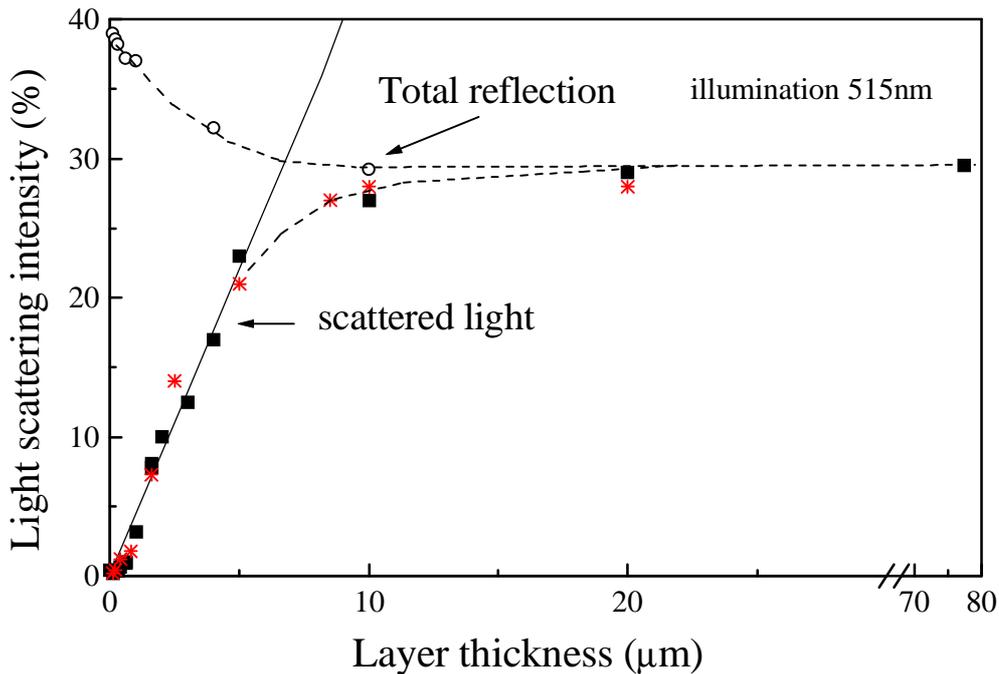


Fig.2: Linear scale representation of light scattering showing that linear behaviour can be found in a thickness range of 0.1 to 5 μm before saturation regime. Total reflection, including specular reflection and scattered light, is also presented (open circle). The same scattering amplitudes were found for p-type samples of 51% (bold square) and 71% (stars) porosity. Again, the broken lines are drawn as a guide to the eye.

In the saturation limit, the specular reflection decreases to zero so that scattered light approaches the curve of totally reflected light, which slightly decreases from the specular reflection value measured for low thickness. The features are very similar for both 51% and 71% porosities samples prepared for p substrate. So from now on we don't distinguish between the two porosities.

In Fig.3 angularly resolved measurements for two different surfaces, Si substrate and PS-bulk Si interface of a 30 μm thick PS layer are shown. In both cases the large peak observed is due to the specular reflection. For the first one, no scattering effect is visible. On the contrary, as expected, for the second one, a much broader angular response is observed. We can notice that the specular reflection component, around $q = 0$, has a relative high amplitude, although its 2D integrated value would be much smaller than the scattering. Also it has been found, by rotating the sample around the axis normal to the surface that scattering effect is isotropic. Moreover, the polarisation level remains larger than 95%.

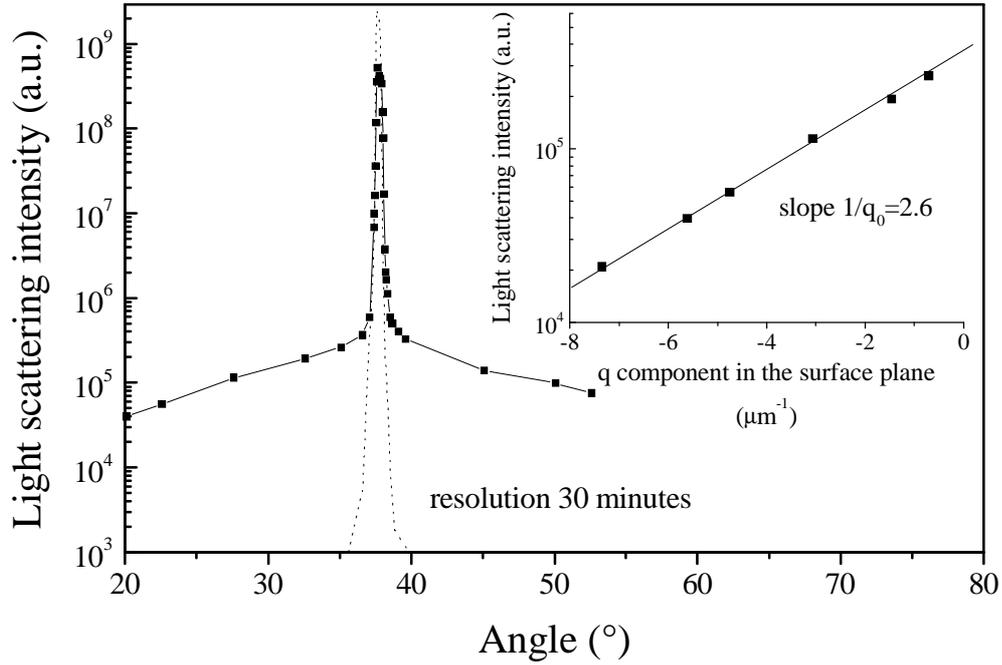


Fig.3: Angularly resolved measurements obtained with a 30 μm thick p-type sample of 51% porosity (straight line) and Si substrate (dot line). Experimental resolution is of the order of 30 minutes. The inset shows the exponential dependence of the scattered intensity as a function of q the projection of the scattering vector on the surface plane: $q = (2\pi/\lambda) * (\sin\alpha - \sin\beta)$, where α and β are respectively, the incident and scattering angle.

The inset shows the dependence of the scattered intensity as a function of the q vector projection in the surface plane. An exponential behaviour is observed which is due to a structure factor:

$$f(q) = \exp(-q/q_0)$$

The q_0 value was found to be $2.6 \mu\text{m}^{-1}$. One can define a q_{rms} value:

$$q_{\text{rms}}^2 = \iint f(q) q^2 d^2q / \iint f(q) d^2q$$

which gives a value of $q_{\text{rms}}/2\pi = 1 \mu\text{m}^{-1}$.

The other way to describe bulk-PS interface was to perform mechanical roughness measurements. The results are shown in the following figure 4. Here also, two regimes are observed for the root mean square amplitude Y_{rms} of the roughness as a function of the layer thickness after dissolution of the PS layer.

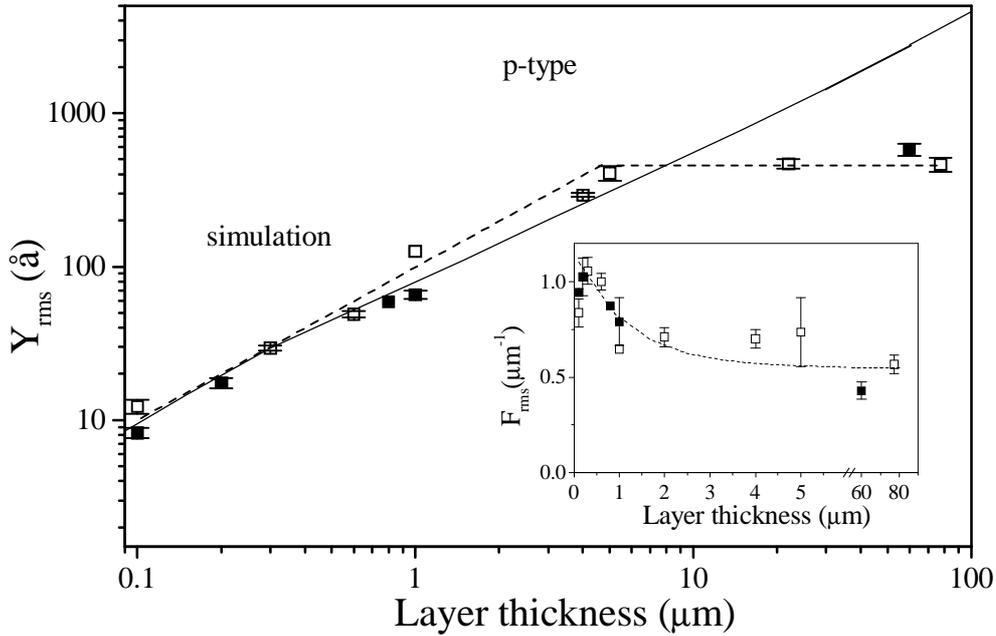


Fig.4: Roughness root mean square amplitude (a) and frequency (b) dependence as versus the layer thickness. For each sample an average over about five $100\mu\text{m}$ scans is given. The dispersion in the data can be accounted for by the reproducibility of the samples and not by actual scans performed. The same behaviour is also observed for data corresponding to 71% (solid square) and 51% (open square) of porosity samples. The broken line are equally drawn as a guide to the eye. The simulation curve (solid line) is explained in the text.

We observe first a linear behaviour and then a saturation above $20\mu\text{m}$. In order to appreciate the effect of the finite size ($2\mu\text{m}$ radius) of the tip, we tried to simulate the experimental response using the profile measured for a thin layer. If this profile is multiplied by a factor proportional to the thickness of the layer, we can numerically simulate the tip motion following this new profile. The result shown by the solid line of fig.4 shows no saturation of the Y_{rms} contrary to what is observed for the samples. The frequency distribution of the profile as determined by Fourier transform is too noisy to analyse as we did for the light scattering experiment. However we can extract a r.m.s. frequency. It is interesting to note that this value does not change too much with sample thickness. The slight decrease can be accounted for by a cutting of the high frequency part due to the tip. For example, no effect due to tip radius was observed for a $0.3\mu\text{m}$ layer and the corresponding spatial frequency F_{rms} value is $1\mu\text{m}^{-1}$, which compares well to the light scattering determination.

IV. Discussion

These results show that the second interface roughness increases linearly with the layer thickness. In the case where PS layers are opaque to the incident light, only effects of the upper interface or the volume of the layer itself are visible. The experiment clearly shows that

these contributions are small indicating a flat upper interface for both p and p+ type material. The first series of measurements presents a saturation regime when light scattering becomes larger than the specular reflection. This is not surprising in view of continuity equations of electric fields across the interface. However the mechanical roughness measurements confirm the linear increase but display a real saturation. It is well known that the growth front of porous silicon is remarkably flat. In fact measurements give a flatness of the order of 100 Å per micron.

The observed linearity for both scattering and roughness measurements seems to show that the appearance of the roughness is not a random process but could be due to growth velocity variations along the surface, which are here of the order of one percent. In the case of p+ material such variations are at least 30 times smaller. One can expect resistivity fluctuations larger for p than p+ material and consequently fluctuations in the current density, which might be responsible for growth velocity variations. However one should not forget that the p and p+ type porous structures are very different.

Concerning the roughness saturation, similar phenomena have been predicted for molecular beam epitaxy growth [7]. In this case diffusion of atoms on the interface is implied. For porous silicon an equivalent process could be the diffusion of HF in the liquid through the structure or of holes through the bulk Si. This interpretation should be tested by varying the current density and consequently the growth velocity.

Appropriate corrections for the roughness of the PS - bulk Si interface will be calculated using the bulk Si - air interface measurements but should take into account the relative index n of the two media. It has been postulated in [8] to scale with R_0 the Fresnel coefficient of reflection.

V. Conclusion

To conclude we observed that fluctuations in growth velocity induce a roughness of the PS - Bulk Si interface which increases with the thickness of the PS layer and saturate for thick samples. The amplitude of these oscillations depends strongly on the doping level of the substrate.

More generally, the importance of the scattering phenomena disturbs analysis of absorption and reflection measurements for thick layers of p-type PS and not for p+ type for which growth interface remains flat. It appears that the right correction procedure has to take into account the total reflection, including specular reflection and scattering. Finally, these experimental methods seem to be a sensitive way to check the growth characteristics of the PS layers and could although be generalised to other types of interfaces.

Acknowledgements

Erik Geissler and Andreas Kux are here gratefully acknowledged respectively for his help concerning angularly resolved measurements and for interesting discussions.

References

- [1]V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 856 (1990).
- [2]L.Canham, *Appl Phys Lett.* 57 1046 (1990).
- [3]I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P.A. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* 61(10) 1155 (1993).
- [4]C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C (Solid State Physics)* (17) 6335 (1984).
- [5]W. Theiss, *Porous Silicon Science and Technology*, Winter School les Houches, p 189, Springer Verlag 1995.
- [6]M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, J.C. Vial, R. Romestain, S. Billat and A. Bsiesy, *J. Appl. Phys.* 74 (2) 1265 (1993).
- [7]S. Pal and D. P. Landau, *Phys. Rev. B*, 49 10597 (1994).
- [8]H. E. Bennett and J.O. Porteus, *J. Opt. Soc. Am.*, 51 (2) 123 (1961)

4. Etude de la rugosité d'interface

L'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude de la rugosité d'interface a fait l'objet d'un article dont la version originale a été publiée en 1997 dans la revue *Journal of Applied Physics*, vol 81, page 6171.

Roughness of the Porous Silicon dissolution interface

G. Lérondel, R. Romestain and S. Barret

Laboratoire de Spectrométrie Physique

Université J. Fourier - CNRS (UMR 5588), B.P. 87,

38402 St. Martin d'Hères cedex France

Abstract

We present a study of the fluctuations in the dissolution front observed during the formation of porous silicon (PS), leading finally to layer thickness inhomogeneities. Two types of fluctuations were revealed, one at the millimeter scale (waviness) and the other one at the micrometer scale (roughness). Root mean square amplitudes are comparable. In both cases fluctuations of the dissolution velocity can be invoked and we discuss their dependence on the current density and viscosity of the solution. The large scale fluctuations are attributed to planar resistivity fluctuations in the wafer. The second type of fluctuation displays a typical spatial periodicity comparable to the wavelength of the light so that a statistical characterisation can be performed by optical measurements. The Davies-Bennett model quantitatively describes the induced light scattering. Remarkably, these fluctuations increase linearly with the layer thickness up to a critical value where a saturation regime is observed. In order to explain this behaviour, we show the importance of the initial surface state of the wafer and of the porous medium.

I) Introduction

Since the discovery of efficient visible luminescence at room temperature [1] porous silicon (PS) has given rise to many investigations. The current main explanation for this phenomenon lies in the quantum confinement model [1,2]. Compared to the bulk material, a wider gap is expected due to the nanometric size of the Si crystallites that form the skeleton of the porous structure. In order to confirm this hypothesis, not only the luminescence itself but also classical optical properties of the material have to be well known. Transmission and reflection measurements have been successively performed to obtain the absorption spectra and invoked as evidence for the confinement [3,4]. In later reflection measurements, effects due to porosity or substrate doping level were observed [5]. In order to improve the analysis one needs to know the effect of the light scattering phenomenon which has until now been neglected. Recently, we have shown that behind the mirror aspect of the PS thin layer surface, light scattering occurs from the roughness of the dissolution interface [6]. By varying the porosity, PS offers the rare possibility of covering a broad range of refractive index values. Losses due to interface scattering are a limiting factor for using PS as a basis material for optical superstructures.

In this paper, roughness of the porous-bulk Si interface is investigated. We first recall statistical definitions and present the mechanical and optical techniques we used as well as the Davies-Bennett light scattering model [7][8]. After showing the results, we discuss the origins of thickness inhomogeneities and the influence of the dissolution parameters. Finally, we compare mechanical and optical determinations of roughness.

II) Statistical definitions

Before describing the three techniques we use to characterise the interface, some definitions have to be given. The first is the height function $z(x,y)$ which represents the coordinate of the interface in the direction of dissolution. If we assume that the surface is isotropic (all scan directions are equivalent), the mean value of z , a , is given by:

$$a = \frac{1}{L} \int_0^L z(x)dx \quad (1)$$

Some condensed information can be obtained from the root mean square (rms) value σ :

$$\sigma = \left(\frac{1}{L} \int_0^L (z(x) - a)^2 dx \right)^{1/2} \quad (2)$$

It is also informative to use the Fourier transform $A(f)$ of $z(x)$ so that we can define a root mean square spatial frequency F ,

$$F = \left(\frac{\int_0^{f_{\max}} f^2 |A(f)|^2 df}{\int_0^{f_{\max}} |A(f)|^2 df} \right)^{1/2} \quad (3)$$

The integral is usually restricted to a range of physically available frequencies starting from 0 to f_{\max} (see figure n°1). From $z(x)$ one can also derive the autocovariance function

$B(\tau)$, which is a measure of the degree of correlation between the surface profile at a given position (x) and a shifted position ($x + \tau$).

$$B(\tau) = \frac{1}{L} \int_0^L (z(x) - a)(z(x + \tau) - a) dx \quad (4)$$

It can be seen that $B(0)$ is equal to σ^2 . We also use the so-called height difference function $H(\tau)$ defined by:

$$H(\tau) = \frac{1}{L} \int_0^L (z(x + \tau) - z(x))^2 dx \quad (5)$$

which is related to $B(\tau)$ by the following relation:

$$H(\tau) = 2 (\sigma^2 - B(\tau)) \quad (6)$$

These functions are useful for describing quantitatively the nature of the surface roughness. For an isotropic surface and small values of τ , the height difference function can often be approximated by a power law [8].

$$H(\tau) = \tau^{2\alpha} \quad (7)$$

In this case, small and high (close to 1) values of the roughness exponent, α , corresponds to a jagged and smooth surface, respectively. The following section is devoted to the roughness characterisation techniques.

III) Determination of waviness and roughness

We investigated interface inhomogeneities in two different ways. The first is the standard mechanical measurement. The second consists of measuring the light scattered by the high frequency components of fluctuations in layer thickness.

a. Mechanical

The most direct way to characterise surface inhomogeneities consists in using a profilometer, which provides a direct measurement of the $z(x)$ function. To extract statistical information, the spectra have to be treated numerically. The first step of the procedure consists of separating the waviness and roughness components of the layer thickness. The waviness component is obtained by filtering the raw data by a short wave cut-off of 80 μm . This value was chosen in the light of experimental observations explained in paragraph V). In the millimeter range, due to the relatively small value of the amplitude, spectra are also sensitive to the curvature of the initial substrate. This effect was taken into account by subtracting a quadratic baseline from the raw spectra. Typical curvatures of 30-40 m were found, in a good agreement with the microelectronics standard [9].

The roughness component is the raw data at the scale of micrometers filtered by a long wave cut-off of 45 μm . This value follows the previous observations of the waviness. Fourier transform analysis of the roughness and waviness components were also performed to find the root mean square spatial frequency of these oscillations. To evaluate the effect of the tip

radius, we performed a simulation, that artificially reproduced the scan of the spherical tip in the measured spectrum. When the two spectra (artificial and measured) are in good agreement one can infer that no perturbation by the tip occurs. The roughness profile of figure n°2 shows clearly that the effect of the tip for the largest roughness amplitude is to filter out the highest spatial frequencies.

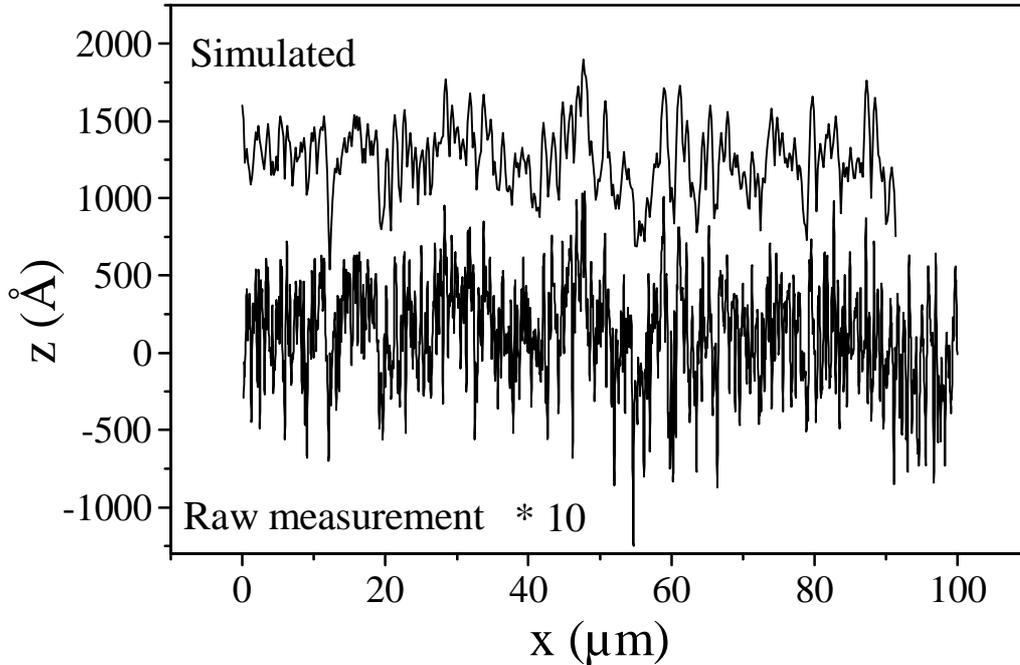


Fig. 2: Influence of the tip radius ($2\mu\text{m}$). The raw measurement corresponding to a $0.3\mu\text{m}$ thick PS p-type layer (small roughness amplitude) was multiplied by ten to generate a larger amplitude. The simulated curve was obtained by scanning the tip on the artificial profile. The faster components of the frequency distribution have disappeared.

Such simulations are used later, first to confirm a real saturation observed for the roughness and secondly to explain the slow decrease of the spatial frequency with increasing layer thickness. As expected, no perturbation was observed in the waviness spectra owing to the large size of the inhomogeneities compared to the tip radius.

b. Optical

It is well known that a rough surface scatters light and that the roughness can therefore be determined by measuring the decrease of specular reflection or the increase of scattered intensity. Nevertheless, to be more quantitative a model is needed. Davies first derived a model for metals [7], which was later extended by Bennett [10] to dielectric or more generally to incompletely reflecting surfaces. With the assumption that the rms amplitude of roughness is much smaller than the incident wavelength λ and that $z(x)$ has a Gaussian distribution, the reflection R_s at normal incidence is directly linked to σ by:

$$R_s = R_0 \exp(-(4\pi\sigma / \lambda)^2) \quad (8)$$

R_0 is the reflection coefficient of a perfectly flat surface given by the standard Fresnel relation. A correction to this formula arises if one takes into account that the instrumental acceptance angle, $\Delta\theta$, allows small angle scattering to be added to the measured quantity R_{exp} :

$$R_{\text{exp}} = R_s + R_0 2^5 \pi^4 / m^2 (\sigma / \lambda)^4 (\Delta\theta)^2 \quad (9)$$

In this formula, m is the ratio between σ and the correlation length. A plot of R_s/R_0 on a logarithmic scale as a function of $1/\lambda^2$ yields for equation 8 a straight line with a slope proportional to σ^2 . The Davies-Bennett model also assumes that the scattered intensity D is related to the total reflection intensity, R_0 , through $D + R_s = R_0$:

$$1 - D / R_0 = \exp(-(4\pi\sigma / \lambda)^2) \quad (10)$$

It can be seen that the reflection varies exponentially with roughness. For a wavelength at the centre of the visible range (500 nm), the scattered intensities corresponding to $\sigma = 100 \text{ \AA}$ and $\sigma = 500 \text{ \AA}$ amount to 5% and 75% of the reflection predicted by the Fresnel relations, respectively.

According to this theory, three different measurements appear to be possible. The first technique, we used, was standard specular reflection. The second one is called total reflection. Using an integrating sphere, we measure D by eliminating the specular reflection or $D + R_s$ to check for consistency of the model. The last and most elaborate technique we used is angle resolved measurement, which consists in measuring the scattered light as a function of the angle with respect to specularly reflected beam.

At this point it is important to define the range of frequencies present in the roughness spectrum which can interact with the light (see figure 1).

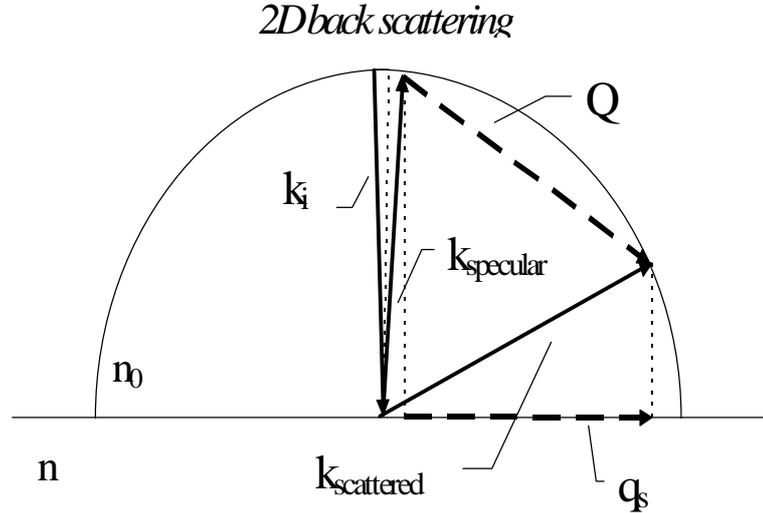


Fig. 1: Momentum conservation for 2D back scattering. Only the component q_s , of the scattering vector Q parallel to the surface is conserved. At normal incidence the highest frequency of the roughness playing a role in the light scattering corresponds to $q_s = |k_i|$.

The main interaction expected will take place on the scale of micrometers. Because of momentum conservation, we filtered out all components in the roughness spectra for which the momentum q_s of the surface fluctuations is smaller than the incident light k_i which corresponds

to the blue line of Ar laser (457 nm). The relatively large roughness range that we observed implies the use of different techniques. For small values of roughness the losses measured by the specular reflection are weak. In this case, the integrated measurement was used. On the other hand, in the case of very rough surfaces the losses observed in the specular reflection are very large. They can be determined by comparing rough and mirror specular reflection spectra. The third technique is very important, not for a quantitative point of view, but to obtain information on the scattering objects and their spatial frequencies in the scattering plane.

IV) Experimental

Measurements were made on p type substrates having three different doping levels currently used in PS formation. The three corresponding resistivities are 4-6 (low doped), 0.1 and 0.01 ohm.cm (highly doped). PS samples were anodically etched. In the case of p and p+- types, aluminium was evaporated on the back of the wafer to provide an ohmic contact. The initial anodisation current was 20 mA/cm² for p, 39.6 mA/cm² for p+- and 80 mA/cm² for p+ type substrates. HF and ethanol concentrations were adjusted to obtain porosities (% of void in the material) of 51 - 80% depending on the doping [11] (see also table I). Layer thicknesses from 0.1 μm to 77 μm were used, which corresponds to dissolution times in the range of several seconds up to one hour.

To study the deep interface between porous and bulk silicon, the PS layer was removed by dissolution in a 0.1 mole/l NaOH solution, after dipping it in a HF solution to dissolve the native oxide covering the porous silicon surface. This procedure is very fast and could be accelerated using an ultra-sound technique. The dissolution time was about thirty seconds for the thickest layers.

The mechanical characterisation of the surface was made using a Tencor P10 profilometer with a tip radius of 2 μm and a scanning force of 15 mg (on bulk Si). Roughness spectra were performed with the smallest scan length (100 μm) in order to maximise the resolution of the mechanical measurements. For the optical characterisation described before we used two different experimental set-ups. The integrated light scattering measurements involved a Macam integrating sphere. The detector was a standard Si diode and to illuminate the surface, two lines of an Ar laser (457 and 515 nm) and HeNe laser (632.8 nm) were used. Reflectivity spectra were measured with a double beam Lambda 9 UV/VIS/NIR. Perkin Elmer spectrometer. Finally, the cross-sectional images of the interfaces were made using a JSM35C JEOL Scanning Electron Microscope.

V) Results and discussion

a. Large scale

When we look at the surface of a thin PS layer, some rings at the rim of the sample are visible. This effect is well known and is due to a variation in layer thickness resulting from a current density inhomogeneity in the fabrication cell. Typically, for a 5 μm thick sample, the region where the layer thickness does not vary significantly covers about 70% of the sample

diameter. In addition, the flatness also depends on the curvature of the initial substrate and in the case of a PS layer, it has been shown that the stress due to the PS layer induces a curvature in the sample [12]. For optical measurements, we avoided these very large thickness inhomogeneity by using only the central part of the layer, and focused our study on smaller irregularities of the PS dissolution interface, by distinguishing between two components: waviness and roughness.

b. Waviness

Striations with wavelengths of the order of a millimeter are sometimes visible on PS samples. They remain after the dissolution of the porous layer. These slow variations in thickness are called here waviness since their spatial periodicity is larger than the visible light wavelength.

Figure 3 shows a profile in the millimeter range for a heavily doped substrate. Two spectra have been recorded in two mutually perpendicular directions. The inset shows a diagrammatic view of the surface. On the scale of the sample, the observed striations can be described as parallel straight lines.

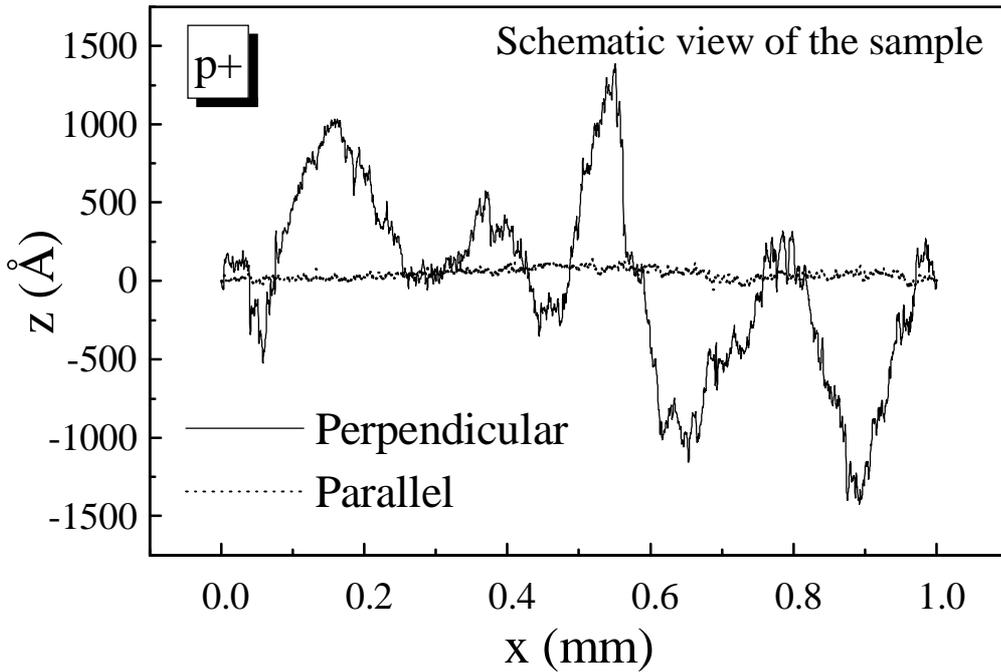


Fig. 3: Waviness spectra obtained for highly doped p-type layer in the parallel and perpendicular direction respectively line (—) and dots (....). A strong anisotropy is observed. The large period obtained in the parallel direction is due to striations which are schematically represented in the inset.

In the parallel direction only small fluctuations compared to the scan length are observed. In the perpendicular direction only large fluctuations are visible. The rms amplitude measured in

the perpendicular and parallel scan directions are 52 nm and 3.4 nm, respectively. As expected from the observations the rms frequency is much smaller for the parallel than for the perpendicular direction. After filtering out the small components, the value of the large fluctuation periodicity is estimated to be 250 μm .

Similar effects could also be observed for the lower doped p-type PS layers. Figure 4 shows a typical spectrum of a 4 - 6 ohm.cm, 70% porosity and 4.5 μm thick PS layer.

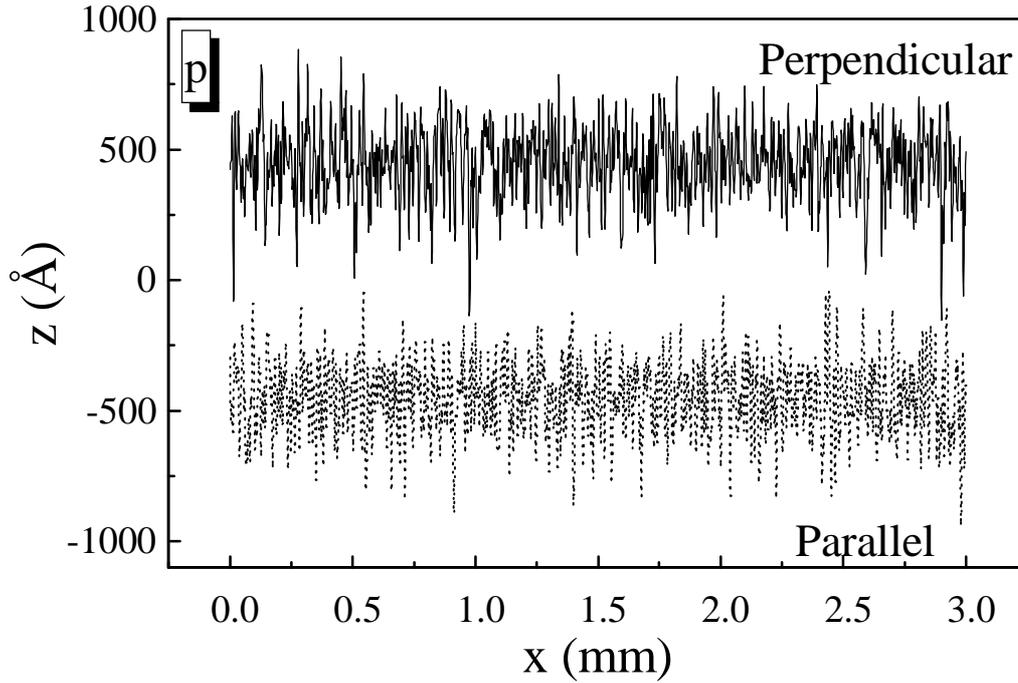


Fig. 4: Same representation as for the figure n°3 but for weakly doped p-type 4.5 μm thick layer. The anisotropy in the surface plane is not as strong as for highly doped PS layer. Low frequency fluctuations are hidden by the large amplitude of the high frequency component.

In this case we also observed large and small fluctuations in the surface profile. Nevertheless, the difference between the rms amplitude obtained in the perpendicular and parallel directions, 17 nm and 13.4 nm, respectively, is much smaller than for the most heavily doped substrate. This is confirmed by their comparable rms frequencies, 18 μm and 16 μm , respectively. The periodicity of the large fluctuations, which is more difficult to distinguish owing to the comparable amplitude of the two types of fluctuations, was estimated to be 200 μm . These first observations of the large fluctuations reveal spatial anisotropy with a radial symmetry that is centred on the wafer. In addition, the anisotropy occurs whatever the doping level of the substrate used in PS formation

More systematic results from the scans at the millimetre scale for the radial direction are given in Table I. For all the spectra, spatial components under 80 μm were filtered out.

Table I: Typical values of the waviness characteristics for 5 representative samples. e , P and λ_{rms} are the thickness, porosity of the PS layer and the rms spatial periodicity of the waviness, respectively.

resistivity (ohm.cm)	e (μm)	P (%)	λ_{rms} . (μm)	σ (nm)
0.01	3.37	60	250	8.4
0.01	9.67	60	175	16.8
0.01	18	60	243	50.9
4 - 6	45	71	193	11.0
4 - 6	4	80	276	8.66

We can see that the rms amplitude increases quasi-linearly with layer thickness, or for a given anodisation current with time dissolution. These two variables are remarkably proportional. For the lower doping substrates the spatial periodicity of the large fluctuations are comparable. The data scatter would probably be lowered by taking the average value over a large number of scans on the same surface. Nevertheless, for any thickness, a typical spatial periodicity could be extracted, the value of which is about 220 μm . According to reference [13], resistivity inhomogeneities pre-exist the formation of PS. They are revealed by preferential etching that shows the same symmetry (radial anisotropy) and characteristic frequency. Moreover since the resistivity fluctuations are much larger at the edges of the substrate, a simple experiment can be performed. Two different PS layers were formed, one at the centre of the wafer and the other at the outer edge. Large fluctuations do not appear in the first case. These results clearly show that waviness is significant.

c. Roughness

c.1. Statistical characterisation

Figure 5 shows a typical height difference function, $H(\tau)$ obtained for a roughness spectrum from a 0.2 μm layers. Similar dependences were measured for different thicknesses. At first, up to 100 nm, a linear regime in a log-log scale is typically obtained, indicating a strong coherence in the height inhomogeneities. For the coherent region (linear regime) an exponent of 0.66 is obtained. Secondly, after 1 μm , a saturation is observed. As expected from the statistical definitions, the saturation level corresponds to the value of σ calculated for each spectrum. The autocorrelation length could also be obtained by fitting the whole curve with a saturation law [8]. For all substrate types, comparable values were found.

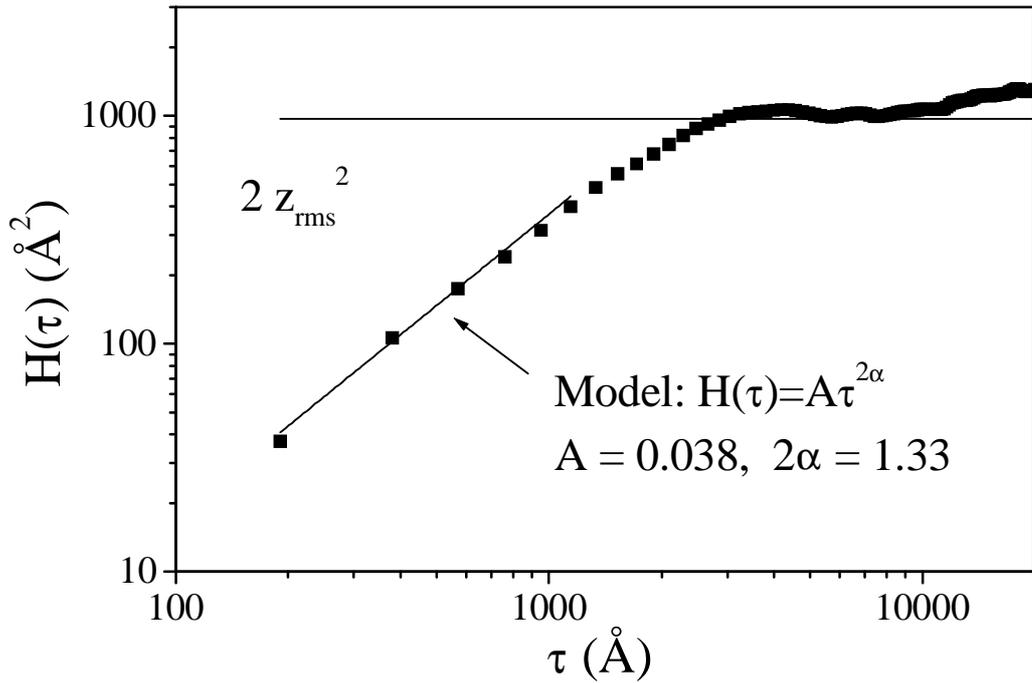


Fig. 5: Height functions for two layer thicknesses of 0.1 ohm.cm p-type PS/bulk interface. A linear behaviour in a log-log representation is observed for small τ . The derived surface exponent α is 0.66.

We now compare our results with those of C. Teichert and al. [14]. These authors studied the influence of chemo-mechanical polishing on Si (001) wafers. They observed a lateral correlation length of 1 μm , as we did. This value was measured whether the substrate was chemomechanically polished or not. For this reason they proposed that this characteristic dimension is probably introduced at an earlier stage of the polishing. The height dependence fit gives a roughness exponent value of 0.71 which is remarkably comparable with the value calculated from the spectra shown in the figure 5. This value of the roughness exponent is evidence for the self-affine fractal character of the correlation function [8], which is expected for an ideal polishing procedure. In this case no preferential enhancement of any structure size is expected. To summarise, the roughness characteristics (correlation length and roughness exponent) observed after electrochemical etching of the substrate, is comparable with the initial surface state of the wafer.

To complete the characterisation, as mentioned in the paragraph III), we performed a Fourier Transform analysis of the measured roughness spectra. The results are shown in the figure 6.

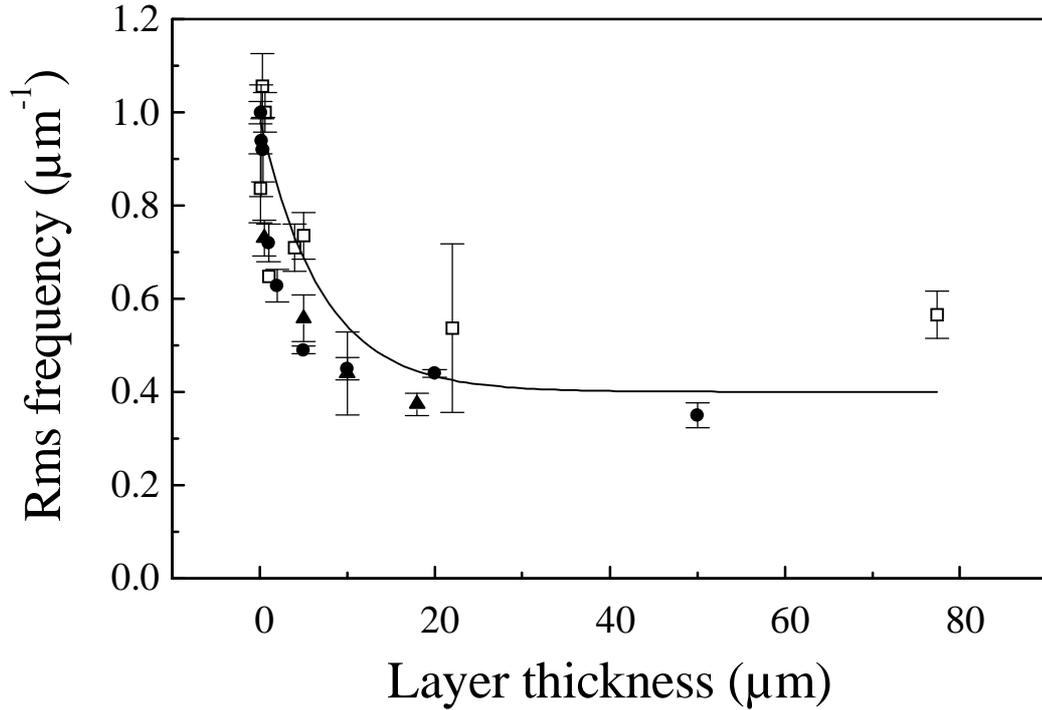


Fig. 6: Roughness rms frequency as a function of the layer thickness determined mechanically. Open squares, solid circles and solid up triangles correspond to substrate resistivities of 4-6, 0.1 and 0.01 ohm.cm, respectively. The decrease is attributed to the effect of the tip radius.

The rms frequency of the surface height fluctuations is plotted as a function of layer thickness for the three substrate doping levels. In this, and in all following figures, the error bar represents the reproducibility of the measured data on the surface for a given sample. Compared to the amplitude, the rms frequency remains relatively constant as a function of the layer thickness. The small decrease is due to the effect of the tip radius as explained in III)a. The angle resolved measurement confirmed this explanation. Indeed, the spatial frequency determined by this technique for a 30 μm thick layer is 1 μm⁻¹, which is the same value obtained for the thinnest layers using the profilometer data [6]. These observations emphasise the complementary role of the optical and mechanical roughness determination. Coming back to the figure 6, it is important to note that there is no big difference in the characteristic fluctuation frequency observed for the three substrate doping levels.

Figure 7 shows the dependence of the roughness rms amplitude upon the layer thickness and the doping level.

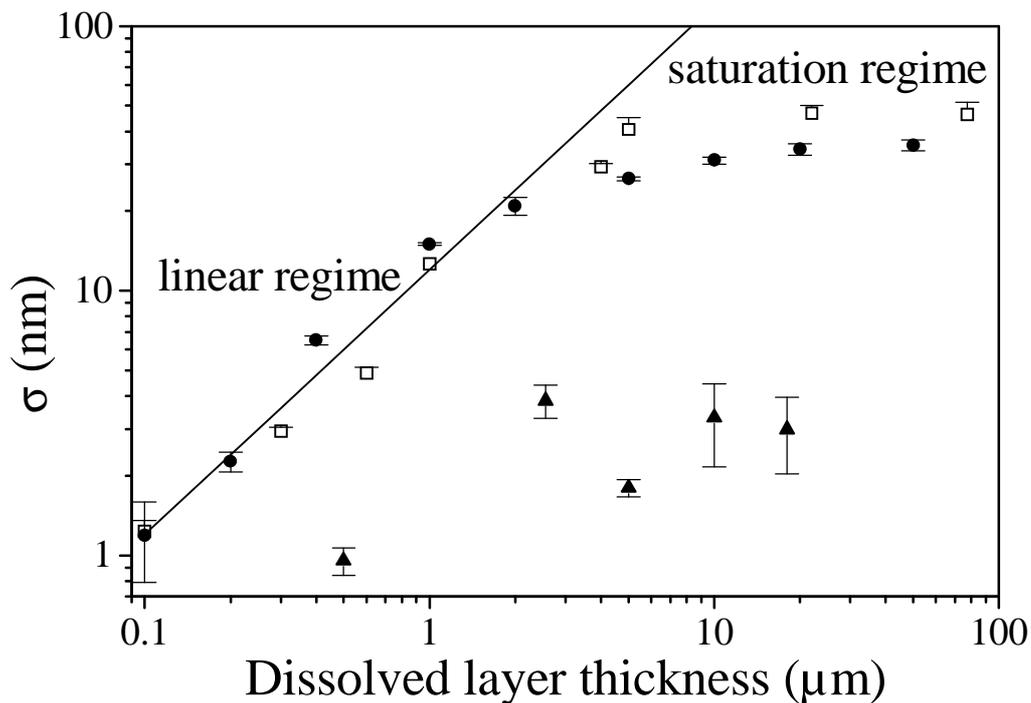


Fig. 7: Rms roughness plotted as a function of layer thickness, for the three types of substrate mainly used in PS formation. The error bar corresponds to an average of different scans on the same surface. Same symbols as fig. 6.

For the most heavily doped PS layers the dependence of σ is not clear. Fluctuations of the measured parameters are due to the low degree of roughness. In contrast, for PS layers obtained with lower doping substrates, a strong dependence of σ as a function of the dissolved layer thickness is observed. In this case we observe a linear regime followed by a saturation. The influence of the formation parameters on this behaviour will be now discussed.

c.2. Influence of PS formation parameters

c.2.1. Concentration of HF

No effect of the hydrofluoric acid concentration was observed. Comparable roughnesses were measured for PS layers of 51% and 70% porosity which correspond to [HF] of 45% and 25% per unit volume, respectively. It is important to note that the size (<10 nm) of the pores in microporous silicon is much smaller than the typical dimension of these fluctuations ($1\mu\text{m}$) for all doping levels of the substrate. It appears that the roughness is not directly induced by the porous nature of the material. The effect of the porous medium on the motion of the species in the electrolyte will, however, be considered in the paragraph V.d.

c.2.2. Current density of formation

The different current densities were chosen to remain in the PS formation regime. Figure 8 shows the effect of the current density used for low doped PS layer formation on the

roughness amplitude for two layer thicknesses. In both cases, the rms amplitude first strongly decreases with increasing current density while above 70 mA/cm² no further variation is observed.

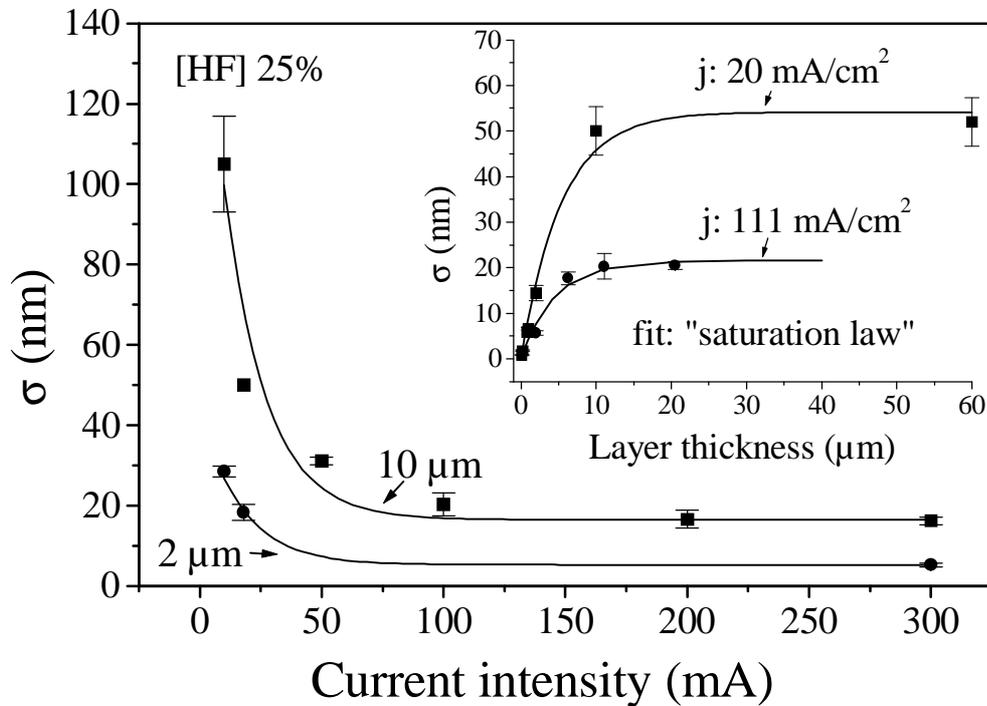


Fig. 8: Rms roughness as a function of the current intensity used in PS formation. The lines are a guide for the eye. Comparable decreases for the two layer thicknesses are observed. The inset shows the rms roughness but as a function of the layer thickness for two different current densities of formation. Although a saturation law is obtained in both cases, the limiting value is reduced by a factor of three at high current density

The inset shows the roughness amplitude as a function of the layer thickness for two current densities, 100 and 20 mA. As before, for the two cases we observe a linear regime followed by a saturation. The decrease of the rms amplitude observed for higher current density applied could be interpreted in terms of electropolishing. However two observations contradict such a hypothesis. First, the saturation of the current density is observed before reaching the so called electropolishing regime (typically 500 mA/cm²). Second, for the highest current an increase in roughness as a function of the dissolution time is still observed. In fact, it is well known that electropolishing of silicon is not a true polishing procedure [15].

c.2.3. Viscosity of the solution

The viscosity of the solution could play an important role. In the case of porous silicon formation we change the viscosity of the electrolyte by using a heavy alcohol, such as octanol. A significant reduction of the root mean square (by a factor of 2.5) was observed while other layer characteristics were not changed.

d. Origins of the roughness and waviness

As it has been previously shown, two types of inhomogeneity are present at the dissolution interface of porous silicon layers. For both kinds of inhomogeneity, the increase of oscillation amplitude with dissolution time is linear. They appear as systematic spatial fluctuations of the velocity at the dissolution interface. For the waviness, we suggest that such fluctuations are due to the resistivity oscillations initially present in the bulk material, since the typical periodicity of the thickness and the resistivity oscillations are comparable.

The origin of the current density fluctuations at the micrometer scale is certainly different. As mentioned before, the statistical characterisation seems to indicate that the roughness is induced by the initial state of the wafer. In this case, a local variation in current density can be induced by the point effect or disordered surface. Such phenomena have already been used in the literature to explain macroporous Si formation [16]. If the fluctuations of growth velocity as we showed are the cause of the thickness oscillations both at the millimeter and micrometer scale, what is the origin of the observed amplitude saturation as a function of the layer thickness or time dissolution? Two regimes may be involved. When the formation of the layer is controlled by the hole density in the substrate the rms amplitude of the oscillations increases linearly with time, as expected for an arbitrary growth velocity distribution. But when the porous layer thickness increases, the limiting parameter for formation is probably the diffusion of the species in the electrolyte. At the interface, the porous layer induces the viscous layer necessary to electropolish a surface. In this case the development of the roughness is stopped and then a saturation regime appears. This interpretation is confirmed by observations made after using two electrolytes with different viscosities. The interface obtained with the more viscous electrolyte was less rough. It is probably for the same reason that porous silicon superlattices formed at 0°C have a better optical quality [17]. This can be understood in term of interface roughness, which decreases due to the larger viscosity of the solution at lower temperatures.

In order to confirm the influence of the porous silicon layer and the importance of the initial surface state of the wafer we made the following experiment. We etched a 20 μm thick layer (sample 1). With the same conditions, we first etched a 10 μm thick layer. This first layer was dissolved and then on the same wafer, a new 10 μm thick layer was anodised (sample 2). We can clearly see on the figure 9 that first, due to the saturation, the interfaces of the figure 9-a) and 9-b) are comparable. Second, the roughness amplitude of the PS- bulk interface is lower for sample 1 (figure 9-a)) than for sample 2 (figure 9-c)).

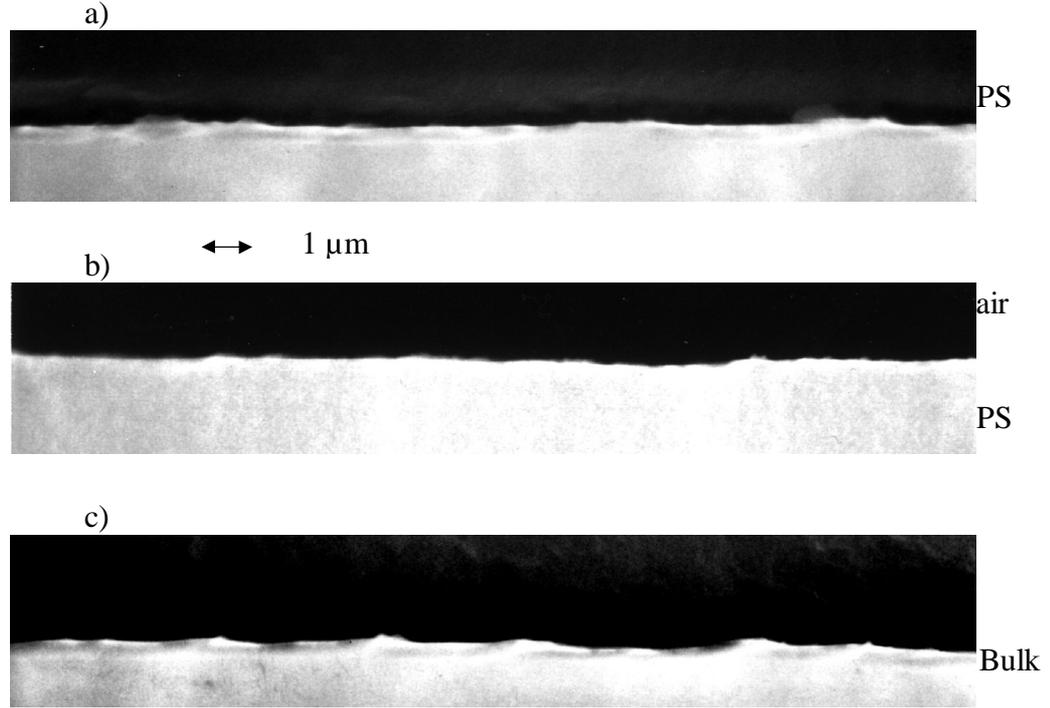


Fig. 9: S.E.M. pictures of PS layer edges illustrating the influence of the porous silicon layer and of the initial surface state on the development of the fluctuations. The figure 9-a) shows the deepest interface of sample 1, a 20 μm thick layer. The corresponding rms amplitude is 450 \AA . For sample 2 we first etched a 10 μm thick layer which was directly dissolved. Then, on the same wafer we etched a second 10 μm layer. Figures 9-b) and 9-c) show both interfaces of the second layer. The roughness amplitude of the PS/bulk Si interface is 900 \AA (9-c)). This value corresponds to the sum of the initial (9-b)) roughness (450 \AA) and the roughness amplitude of a 10 μm thick sample.

This corroborates that the observed saturation is due to the porous silicon layer which limits the diffusion of the electrolyte. Moreover quantitative characterisations show that σ_2 is equal to $2\sigma_1$. This result confirms that the fluctuations are correlated. If they were statistically independent, $\sqrt{2}\sigma_1$ would be expected in the second case.

e. Comparison between optical and mechanical roughness

Finally, we present a comparison between the optical and mechanical determination of roughness, which allows us to characterise and quantify its effects on the optical properties of PS thin layers. Figure 10 shows scattering losses measured by specular reflection from different rough interfaces obtained after the PS layer dissolution. The logarithm of the ratio between the two reflection spectra obtained on a flat and different rough interfaces is plotted as a function of the inverse of the squared wavelength.

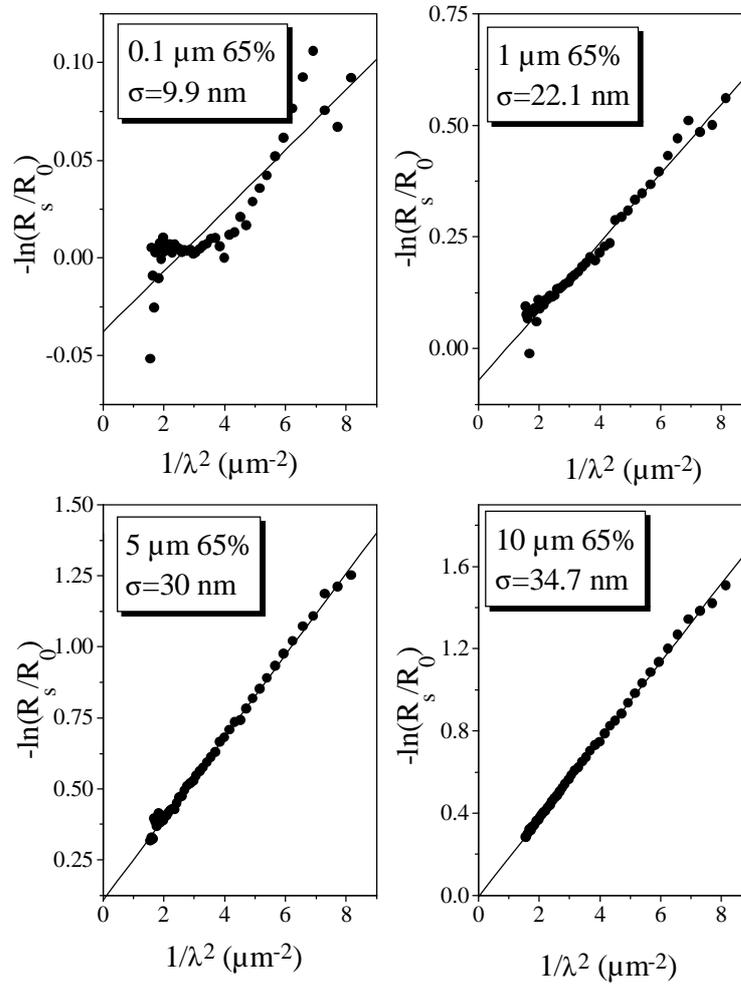


Fig. 10: Determination of optical roughness using the Davies-Bennett theory. The logarithm of the ratio between the specular reflections of the flat and rough Si surfaces, versus the inverse square of the wavelength, is fitted using equation 8. The parameter values obtained compare well with the mechanical study of the surface roughnesses especially for the large amplitudes (lower graphs). The limit of this determination is reached for amplitudes smaller than 10 nm (upper graphs).

Comparison with the Davies-Bennett theory described above enables the root mean square amplitude to be determined. It is evident that for small layer thicknesses or small roughness levels the ratio R_s/R_0 is very noisy, so that we can only determine the order of magnitude of σ . In contrast, for larger amplitudes, the agreement is much better as it is shown by the two graphs at the bottom of the figure.

To validate this model we make a comparison between the results of the three techniques used. This is shown in figure 11, where the rms amplitude determined optically or mechanically is plotted as a function of the layer thickness. The thickness variation makes it possible to test the model for a large range of roughness amplitudes.

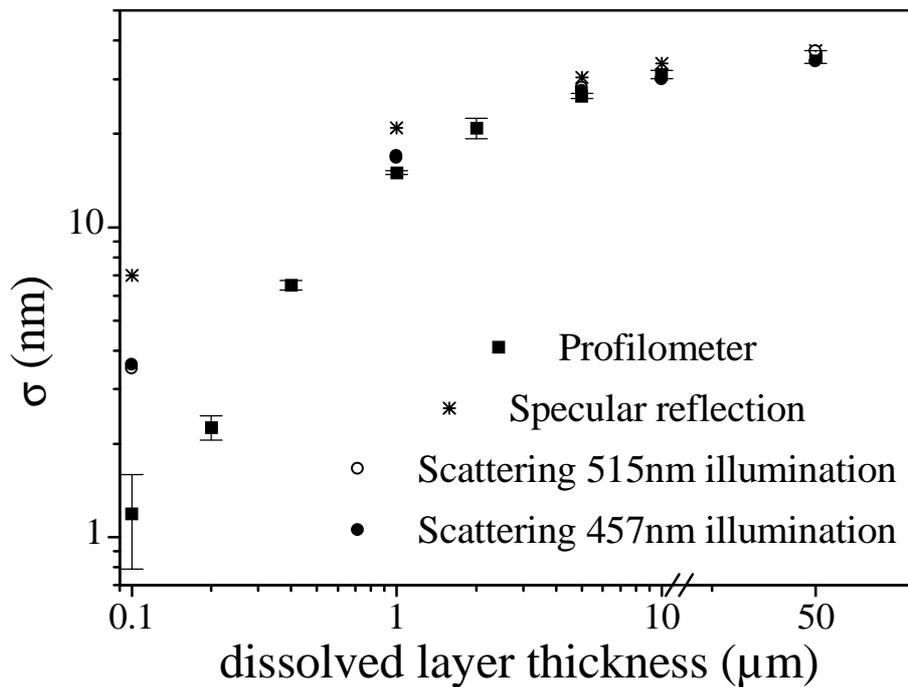


Fig n°11: Comparison between mechanical and optical determination of the roughness. The comparison is made over a large range of layer thicknesses or equivalently for different roughness amplitudes. For rms amplitudes of 15 nm or larger the three techniques give similar results.

As can be seen, for the largest amplitude the determinations by the three techniques are very similar. However, as the rms amplitude decreases a discrepancy appears between specular reflection and integrated scattering. As explained above, the specular measurement is not precise in this range and we can estimate a lower limit, 100 Å, below which roughness is no longer detectable by specular reflection. For still smaller amplitudes, a difference also appears between integrated scattering and mechanical measurements. An rms amplitude of 30 Å could be given as the lower limit for roughness determination by integrated scattering measurements. It is to be noted that the corresponding scattering coefficient for such an interface is very low, of the order of 10^{-3} and is hardly detectable since the surface must be very clean, independently of the roughness. To summarise, mechanical and optical roughness determinations overlap for 95% percent of the measured rms amplitude range.

The Davies-Bennett theory provides a very good description of the light scattering effects due to the roughness developed on the dissolution interface. We show that the determination of the rms amplitude is sufficient to estimate scattering losses. We propose to insert this model in any theoretical description of classical optical measurements such as reflection or transmission [18]. To take into account the effect of long range fluctuations (waviness), calculations have to be performed on the intensity (incoherent contribution) and this is the case in heavily doped samples. On the other hand, the effect of the roughness has to be calculated on the amplitudes (coherent contribution). In the case of weakly doped PS layers, both contributions have to be involved.

VI) Conclusion

One of the main features of PS formation is linked to a mechanism that is active only at the interface between bulk Si and PS. The flatness of this interface is particularly remarkable and is well known to be fundamental at the pore size i.e. nanometer scale. This study was devoted to the characterisation of the dissolution interface of thin porous silicon layers, at larger scales. We have shown that during PS formation, spatial fluctuations of the dissolution velocity give rise to thickness oscillations both at the millimeter and micrometer scale. Local current density fluctuations have been invoked to explain this effect. Although in the case of highly doped substrates the roughness could be neglected, the two components, roughness and waviness, are present for the p and p+- doping levels. It has been shown that these effects can be minimised. For instance, the use of high current densities or viscous electrolyte to prepare the porous silicon strongly reduces the rms amplitude of the fluctuations.

The layer thickness fluctuations have important consequences for the optical properties of thin porous silicon layers. Nevertheless, light scattering induced by the relatively high amplitude of the roughness is well described by the Davies-Bennett model, which would make possible to take into account this effect in further optical analysis.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge F. Muller and N. Koshida for useful discussions in this work. We also thank M. Thönissen for preparing the 0.1 ohm.cm p-type samples.

References:

- [1] L. Canham, *Appl Phys Lett.* **57** 1046 (1990).
- [2] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58** 856 (1990).
- [3] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C (Solid State Physics)* **17** 6335 (1984).
- [4] G. Vincent, I. Sagnes, P.A. Badoz and A. Halimaoui *J. of Lumi.* **57** 217 (1993).
- [5] W. Theiss, *Porous Silicon Science and Technology*, Winter School les Houches, p 189, Springer Verlag (1995).
- [6] G. Léron del, R. Romestain, F. Madéore, F. Muller, *Thin Solids films* **27 b**,.80 (1996).
- [7] H. Davies, *Proc. Inst. Elec. Engrs.* **101** 209 (1954).
- [8] S. K. Sina, E. B. Sirota and S. Garoff *Phys. Rev. B* **38** 2297 (1988).
- [9] SEMI: international standards, *MI.* **5**-89 (1991).
- [10] H. E. Bennett and J. O. Porteus *J. Opt. Soc. Am.* **51** 123 (1960).
- [11] M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, J.C. Vial, R. Romestain, S. Billat and A. Bsiesy, *J. Appl. Phys.* **74** 1265 (1993).
- [12] K. Karla, R Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister and A. Freund, *J. Crystal Growth* **68** 727 (1984).
- [13] Landolt - Börnstein, new series **III/22b** chap. 4.2 398.
- [14] C. Teichert, J. F. Mackay, D. E. Savage, M. G. Lagally, M. Brohl and P. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **66** 18 (1995).
- [15] C. Serre, S. Barret and R. Hérino, *J. of Electrochem. Soc.* **141** 2049 (1994).

[16]A. Valance, Phys. Rev. B **52** 8323 (1995).

[17]M. Araki, H. Koyama and N. Koshida, Jpn. J. Appl. Phys. **35** 557 (1996).

[18]G. Léron del and R. Romestain, Thin solid films in press.

Ce paragraphe conclut la première partie de ce chapitre consacré en partie à une étude de la diffusion de la lumière par le silicium microporeux. On observe une diffusion provenant exclusivement de l'interface silicium poreux/silicium cristallin. Bien que l'épaisseur des couches poreuses soit bien définie on observe des fluctuations de la vitesse de dissolution. Une étude systématique mécanique et optique a permis de mettre en évidence des comportements très différents en fonction des paramètres de formation et du dopage du matériau. La possibilité de déterminer optiquement par le formalisme de Davies-Bennett les effets de la rugosité devrait permettre d'intégrer la diffusion dans l'analyse des mesures optiques.

B. Détermination des constantes optiques

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus sur les mesures des constantes optiques du silicium poreux. Nous avons pour cela utilisé deux approches. La première utilise la mesure de la réflectivité. Cette technique, assez simple à mettre en œuvre, permet de déterminer les parties imaginaire et réelle de l'indice de réfraction. Elle nécessite cependant une modélisation des spectres expérimentaux. La seconde technique porte quant à elle sur la mesure de la transmission par photoconduction. Si l'analyse des résultats est ici plus directe, cette technique est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre sur le plan expérimental. En outre elle permet uniquement une détermination de la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

Ces deux approches et l'ensemble des résultats obtenus font l'objet de cette partie.

1. Réflectivité

Après un rappel de la théorie de la propagation des ondes électromagnétiques dans le cas des milieux absorbants, nous présenterons le formalisme et l'ensemble des procédures intervenant dans la simulation numérique du coefficient de réflexion d'une couche mince que nous généraliserons au cas des multicouches. Le dernier paragraphe sera consacré au dispositif expérimental de mesure de la réflectivité.

a) Rappels théoriques

La réflectivité dans le cas de surfaces semi-conductrices présente une complexité certaine. En effet, la réflexion d'un matériau semi-conducteur suivant la longueur d'onde de l'illumination, sera analogue à une réflexion de type vitreux ou métallique. Ce comportement s'explique par une variation importante du coefficient d'absorption du matériau. Dans le cas par exemple du silicium massif l'absorption varie de trois ordres de grandeur entre le rouge et le violet.

(1) Milieu homogène absorbant

Le problème de la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu absorbant se traite en introduisant des grandeurs complexes. La solution physique du problème sera obtenue en prenant la partie réelle de la solution.

Considérons une onde plane électromagnétique monochromatique (E.M.) se propageant dans un milieu homogène absorbant. On définit alors un indice de réfraction complexe (\tilde{n}) par analogie au cas des milieux transparents. Il se relie aux constantes diélectrique et magnétique du matériau (définie par rapport au vide) respectivement ϵ et μ par la relation suivante:

$$\tilde{n} = \sqrt{\epsilon\mu} = n + i\chi \quad (6)$$

La grandeur χ est reliée au coefficient d'absorption α du matériau:

$$\chi = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (7)$$

L'inverse de α représente la longueur de pénétration de la lumière dans le matériau. On introduit l'onde plane homogène complexe qui se définit par:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (8)$$

où le module du vecteur d'onde \mathbf{k} est donné par:

$$\mathbf{k} = \sqrt{\epsilon\mu} \frac{\omega}{c} = (n + i\chi) \frac{\omega}{c} \quad (9)$$

L'amplitude de l'onde A se décompose alors en trois facteurs distincts:

$$A \propto \underbrace{e^{-i\omega t}}_{\text{temporel}} \cdot \underbrace{e^{i n \frac{\omega}{c} \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}}}_{\text{propagation}} \cdot \underbrace{e^{-\chi \frac{\omega}{c} \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}}}_{\text{absorption}} \quad (10)$$

Dans le cas d'un milieu transparent le terme d'absorption disparaît. Le milieu est alors parfaitement décrit par l'indice de réfraction réel n .

Les amplitudes des champs électrique E et magnétique H sont obtenues en cherchant une solution complexe aux relations de Maxwell dans le cas particulier d'une onde plane:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu\omega} \mathbf{k} \wedge \mathbf{E} \quad (11) \qquad \mathbf{E} = -\frac{1}{\epsilon\omega} \mathbf{k} \wedge \mathbf{H} \quad (11) \text{ bis}$$

On constate que la propagation d'une onde plane électromagnétique dans le cas d'un milieu absorbant revient à résoudre les relations de Maxwell dans le cas d'une constante diélectrique et d'un vecteur d'onde complexes.

Précisons enfin que pour un matériau non magnétique comme par exemple le silicium, la constante μ est égale à 1. la constante diélectrique se relie alors à l'indice complexe par la relation suivante:

$$\epsilon = \underbrace{n^2}_{\epsilon_r} - \underbrace{\chi^2}_{\epsilon_i} + i2n\chi \quad (12)$$

ϵ_r et ϵ_i sont respectivement les partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique

(2) Relation de continuité

Considérons maintenant une onde k_i se propageant dans un milieu de constante diélectrique ϵ_1 rencontrant un milieu de constante diélectrique ϵ_2 . Nous nous limitons dans cette partie au cas du dioptré plan. Comme le montre la Figure III-10 les relations de Descartes aboutissent suivant les deux directions x et z définissant le plan d'incidence à:

$$\begin{array}{ll} \text{suivant } x & \text{suivant } z \\ k_{i_x} = k_{1_x} = k_{2_x} & (13) \quad k_{1_z} = -k_{i_z} = -\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1 \cos^2 \theta_i}, \\ & k_{2_z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2 \theta_i} \quad (13) \text{ bis} \end{array}$$

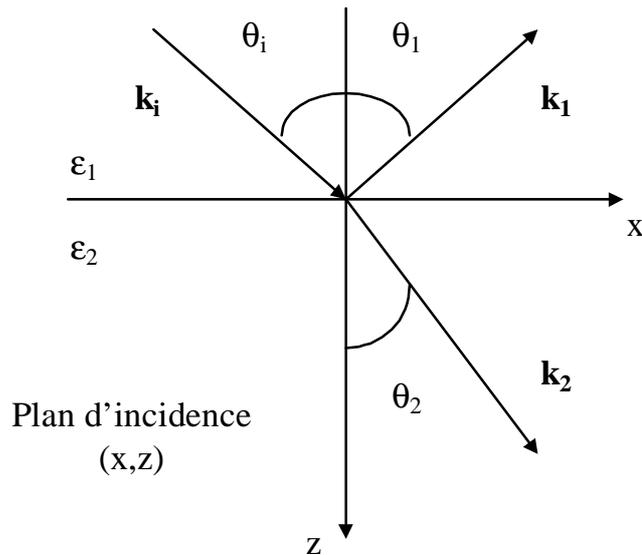


Figure III-10: Représentation schématique des relations de Descartes à l'interface entre deux milieux d'indices différents dans le cas où $\epsilon_2 > \epsilon_1$.

La conservation des composantes tangentielles du champ électromagnétique se traduit par un couple d'équations suivant que le champ E est polarisé perpendiculairement (\perp) ou parallèlement (\parallel) au plan d'incidence. On obtient donc suivant la polarisation du champ:

(\perp)

$$E_i + E_1 = E_2 \quad (14)$$

$$H_{i_x} - H_{1_x} = H_{2_x} \quad (15)$$

(\parallel)

$$H_i + H_1 = H_2 \quad (14 \text{ bis})$$

$$E_{i_x} - E_{1_x} = E_{2_x} \quad (15 \text{ bis})$$

Pour simplifier le calcul des coefficients de transmission t et de réflexion r du dioptre on choisit comme variable E dans le cas de la polarisation \perp et H dans le cas de la polarisation \parallel . En projetant les équations (11) et (11) bis suivant x et z, on obtient dans chaque milieu respectivement H_x en fonction de E et E_x en fonction de H que l'on remplace dans les équations de continuité (14) et (15). On aboutit finalement à:

(\perp)

$$E_1 = \underbrace{\left(\frac{k_{0z} - k_{2z}}{k_{0z} + k_{2z}} \right)}_{r_{\perp}} E_0 \quad (16)$$

$$E_2 = \underbrace{\left(\frac{2k_{0z}}{k_{0z} + k_{2z}} \right)}_{t_{\perp}} E_0 \quad (17)$$

(\parallel)

$$H_1 = \underbrace{\left(\frac{\epsilon_2 k_{0z} - \epsilon_1 k_{2z}}{\epsilon_2 k_{0z} + \epsilon_1 k_{2z}} \right)}_{r_{\parallel}} H_0 \quad (16 \text{ bis})$$

$$H_2 = \underbrace{\left(\frac{2\epsilon_2 k_{0z}}{\epsilon_1 k_{2z} + \epsilon_2 k_{0z}} \right)}_{t_{\parallel}} H_0 \quad (17 \text{ bis})$$

Les relations (16) et (17) permettent d'obtenir r et t quelle que soit la polarisation. Les mesures donnent le module carré de r et t.

b) Couche simple

Nous allons maintenant déterminer les coefficients de réflexion et de transmission d'une lame mince d'épaisseur h . Comme le montre la partie gauche de la Figure III-11, la lame se caractérise par deux dioptries I et II correspondant respectivement au passage du milieu 1 vers le milieu 2 et du milieu 2 vers le milieu 3. Dans le cas le plus général, les réflexions multiples sur ces interfaces conduisent au phénomène bien connu d'interférences optiques. Le calcul se fait alors par une sommation de l'ensemble des amplitudes (1, 2 etc...).

Le formalisme à « 4 ondes » permet de simplifier l'ensemble des calculs en remarquant que les deux situations de la Figure III-11 sont équivalentes [Landau]. Il consiste à associer à chacune des directions de propagation une onde d'amplitude A . A titre d'exemple, A_0 correspond à l'onde incidente et A'_0 à la somme des ondes réfléchies par le système.

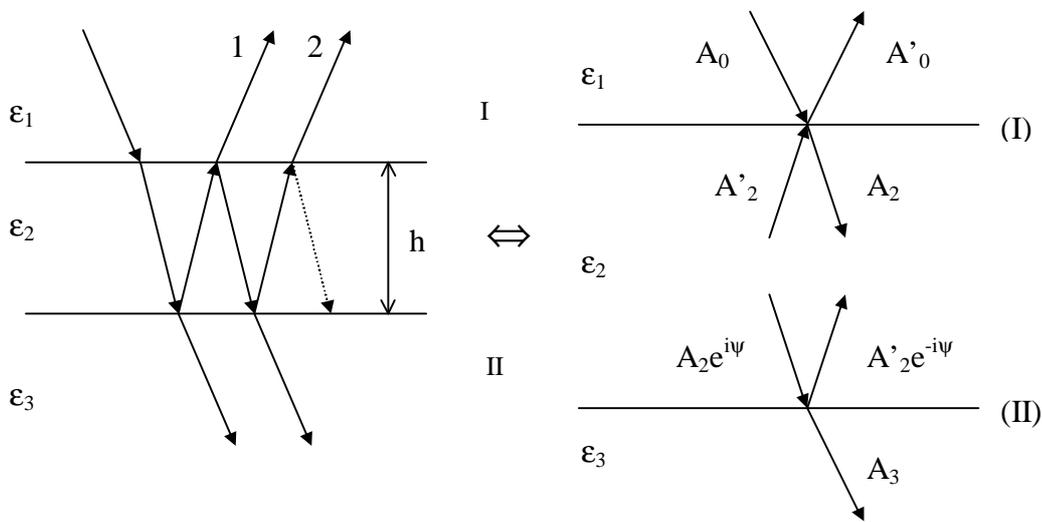


Figure III-11: Représentation schématique du formalisme à « 4 ondes ».

La propagation des ondes A_2 et A'_2 dans le milieu 2 se traduit par un facteur multiplicatif au niveau du dioptré II respectivement $e^{iψ}$ et $e^{-iψ}$, où $ψ = k_z h$. Ce terme tient compte à la fois du terme de phase (n) et des pertes par absorption ($χ$).

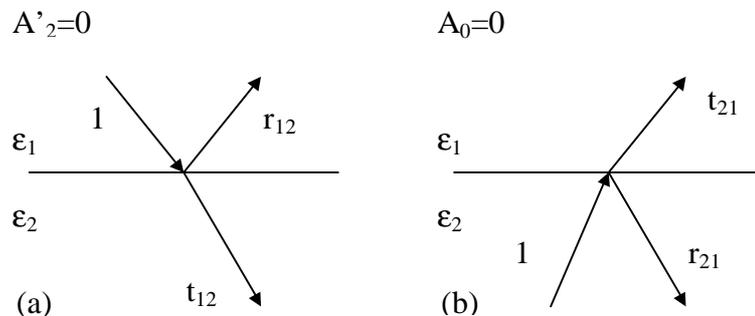


Figure III-12: Représentation schématique des deux configurations élémentaires a) et b) intervenant dans le formalisme à « 4 ondes ».

Nous nous proposons de détailler uniquement le calcul du coefficient de réflexion. La mise en équation du problème se fait en remarquant que le cas général impliquant 4 ondes, correspond à une combinaison linéaire des deux cas particuliers représentés sur la Figure III-12. Ces deux cas correspondent respectivement au cas d'une propagation d'un milieu 1 vers un milieu 2 et d'une propagation d'un milieu 2 vers un milieu 1. Les deux milieux sont supposés semi-finis.

Considérons le cas de la première interface 1/2, il peut se décomposer en $\alpha(a) + \beta(b)$. On obtient alors par identification:

$$A_0 = \alpha, \quad A'_0 = \alpha r_{12} + \beta t_{21} \qquad A'_2 = \beta, \quad A_2 = \alpha t_{12} + \beta r_{21}$$

Si on procède de la même manière pour la seconde interface, on obtient un système à quatre équations:

$$A'_0 = r_{12}A_0 + t_{21}A'_2 \qquad (18) \qquad A_2 = t_{12}A_0 + r_{21}A'_2 \qquad (18) \text{ bis}$$

$$A_3 = t_{23}A_2 e^{i\psi} \qquad (18) \text{ ter} \qquad A'_2 e^{-i\psi} = r_{23}A_2 e^{i\psi} \qquad (18) \text{ quater}$$

A partir de ces équations, on obtient aisément le rapport A'_0 sur A_0 soit r et le rapport A_3 sur A_0 soit t .

$$r = \frac{r_{12} - r_{23}e^{2i\psi}}{1 - r_{12}r_{23}e^{2i\psi}} \qquad (19) \qquad t = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\psi}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2i\psi}} \qquad (20)$$

Le coefficient de réflexion de la lame mince sera donné par:

$$R_{\text{lame mince}} = |r|^2 \qquad (21)$$

On remarquera que dans le cas d'un indice réel constant en fonction de λ , ψ se résume à $2\pi n_2 \cos\theta_2 / \lambda$, ce qui correspond au déphasage élémentaire introduit lors du passage dans la couche. Dans le cas le plus général, l'indice de réfraction et l'absorption présentent une dépendance en fonction de λ et de surcroît différente. Ces courbes de dispersion compliquent la détermination de n et χ à partir du coefficient de réflexion.

La fonction R étant une fonction oscillante, on définit le contraste:

$$C = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\max} + R_{\min}} \qquad (22)$$

où R_{\max} et R_{\min} sont les maxima et minima de la fonction R . R_{\max} et R_{\min} sont obtenus respectivement pour $e^{2i\psi}$ égal à -1 et 1. La fonction C est explicitée dans la partie 1. pour quelques cas simples. On définit pour chaque maximum de la fonction R un nombre k (ordre) tel que la position de ce maximum en fonction de λ vérifie:

$$\frac{1}{\lambda_k} = \frac{k}{2n_2 h \cos(\theta_2)} \qquad (23)$$

où θ_2 est l'angle de réfraction. Si l'indice est indépendant de la longueur d'onde les franges sont régulièrement espacées en fonction du nombre d'onde $1/\lambda_k$. La distance caractéristique vaut alors $1/2n_2 h \cos\theta_2$. Suivant la plage de longueurs d'onde observée la première frange

visible ne correspond pas forcément à $k = 1$. Il peut donc être nécessaire de décaler l'ensemble des franges d'une ou plusieurs unités. On constate alors que pour obtenir la même position pour l'ensemble des franges il faut changer l'indice qui devient n_2' tel que:

$$\frac{2n_2'h\cos(\theta_2')}{\lambda} = \frac{2n_2h\cos(\theta_2)}{\lambda} + \Delta k \quad (24)$$

L'angle de réfraction dans le milieu 2 a du être modifié pour tenir compte de la variation d'indice et devient θ_2' . Δk représente l'incrément de l'ordre. Si l'indice dépend de la longueur d'onde, décaler l'ordre des franges revient à modifier complètement la courbe de dispersion. Notons que dans ce cas si la position des franges reste identique le contraste des franges sera lui modifié.

c) **Multicouches**

Nous avons généralisé la procédure de calcul au cas d'un système constitué d'un empilement de N couches diélectriques. La méthode est décrite par la Figure III-13.

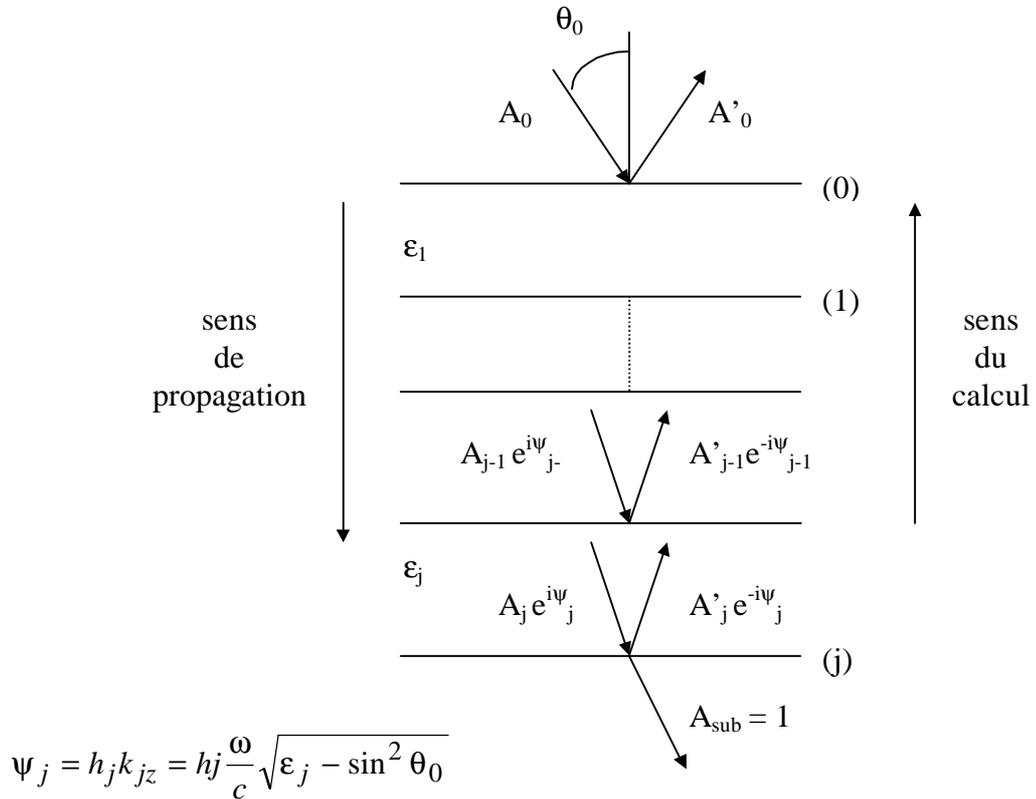


Figure III-13: Représentation schématique d'un système de multicouches.

Elle consiste à « remonter » la structure de bas en haut. En choisissant arbitrairement l'amplitude de l'onde dans le substrat (A_{sub}) égale à 1, on obtient aisément A_j et A'_j à l'aide des relations de continuité. Ces relations sont explicitées pour une interface quelconque entre les milieux $j-1$ et j où $1 < j < N$:

$$\begin{array}{ll}
 (\perp) & (//) \\
 A_{j-1} e^{-i\psi_{j-1}} + A'_{j-1} e^{i\psi_{j-1}} = A_j + A'_j & A_{j-1} e^{-i\psi_{j-1}} + A'_{j-1} e^{i\psi_{j-1}} = A_j + A'_j \\
 -k_{z_{j-1}} (A_{j-1} e^{-i\psi_{j-1}} - A'_{j-1} e^{i\psi_{j-1}}) & -\frac{k_{z_{j-1}}}{\epsilon_{z_{j-1}}} (A_{j-1} e^{-i\psi_{j-1}} - A'_{j-1} e^{i\psi_{j-1}}) \\
 = -k_z (A_j + A'_j) & = -\frac{k_z}{\epsilon_{z_j}} (A_j - A'_j)
 \end{array}$$

On obtient en résolvant le système de deux équations pour chaque polarisation, les expressions des amplitudes A_{j-1} et A'_{j-1} en fonction des amplitudes A_j et A'_j . En procédant par incrémentation successive sur chaque interface, on aboutit à l'expression de A_0 et A'_0 en fonction de A_{sub} . Les coefficients de réflexion et de transmission du système de multicouches sont alors donnés par:

$$T = \left| \frac{k_{\text{sub}}}{k_0} t \right|^2 = \left| \frac{k_{\text{sub}}}{k_0} \frac{1}{A_0} \right|^2 \quad (25) \qquad R = |r|^2 = \left| \frac{A'_0}{A_0} \right|^2 \quad (25) \text{ bis}$$

Ce type de calcul est parfaitement adapté à l'informatique. L'intérêt de développer de telles procédures est illustré sur les Figure IV-1 et Figure IV-2 qui présentent deux exemples de structures optiques réelles: les réflecteurs de Bragg et les microcavités. Ces deux exemples correspondent à une variation discrète de l'indice par empilement périodique de couches diélectriques différentes. Un autre exemple consiste à utiliser une représentation « multicouches » pour discrétiser une courbe d'indice continue comme une dépendance sinusoïdale en fonction de l'épaisseur. D'autres exemples peuvent être également pris en compte telle une dépendance Gaussienne dans le cas de couche antireflet. Ce type de calcul a été développé dans le cadre de l'étude « application à la photonique » qui constitue le dernier chapitre de ce mémoire. Dans ce chapitre nous reviendrons sur les propriétés optiques de ces systèmes.

d) Dispositif expérimental

Les spectres de réflectivité ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre, Lambda 9, à deux faisceaux, de la marque Perkin Elmer équipé d'un module de réflectivité absolue.

L'utilisation de lampes deutérium et halogène pour l'excitation permet de couvrir un domaine spectral allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Un photomultiplicateur et un détecteur PbS sont utilisés respectivement pour la détection dans le visible et le proche infrarouge. La mesure de réflectivité nécessite un module additionnel, représenté Figure III-14, qui consiste en deux assemblages optiques équivalents, l'un pour le faisceau sonde et l'autre pour le faisceau de référence. Ce double arrangement, connu sous le nom V-W, permet une mesure absolue du coefficient de réflexion de l'échantillon. Un premier passage sans échantillon (trajet en pointillés sur la figure) permet « d'égaliser » les faisceaux sonde et de référence. On s'affranchit alors de la réponse des miroirs m_1 , m'_2 et m_3 . Les miroirs m_2 et m'_2 étant supposés équivalents on s'affranchit également de la réponse de m_2 . Après avoir mis en place l'échantillon et le miroir auxiliaire on effectue un second passage. On obtient alors un

premier spectre correspondant à $R_{ech}R_{miroir\ aux.}$. Un troisième passage consiste à remplacer l'échantillon par un double du miroir auxiliaire, on obtient alors un second spectre correspondant à $R_{miroir\ aux.}^2$. La réponse de l'échantillon en absolu s'obtient ensuite en divisant le premier spectre par la racine carré du second.

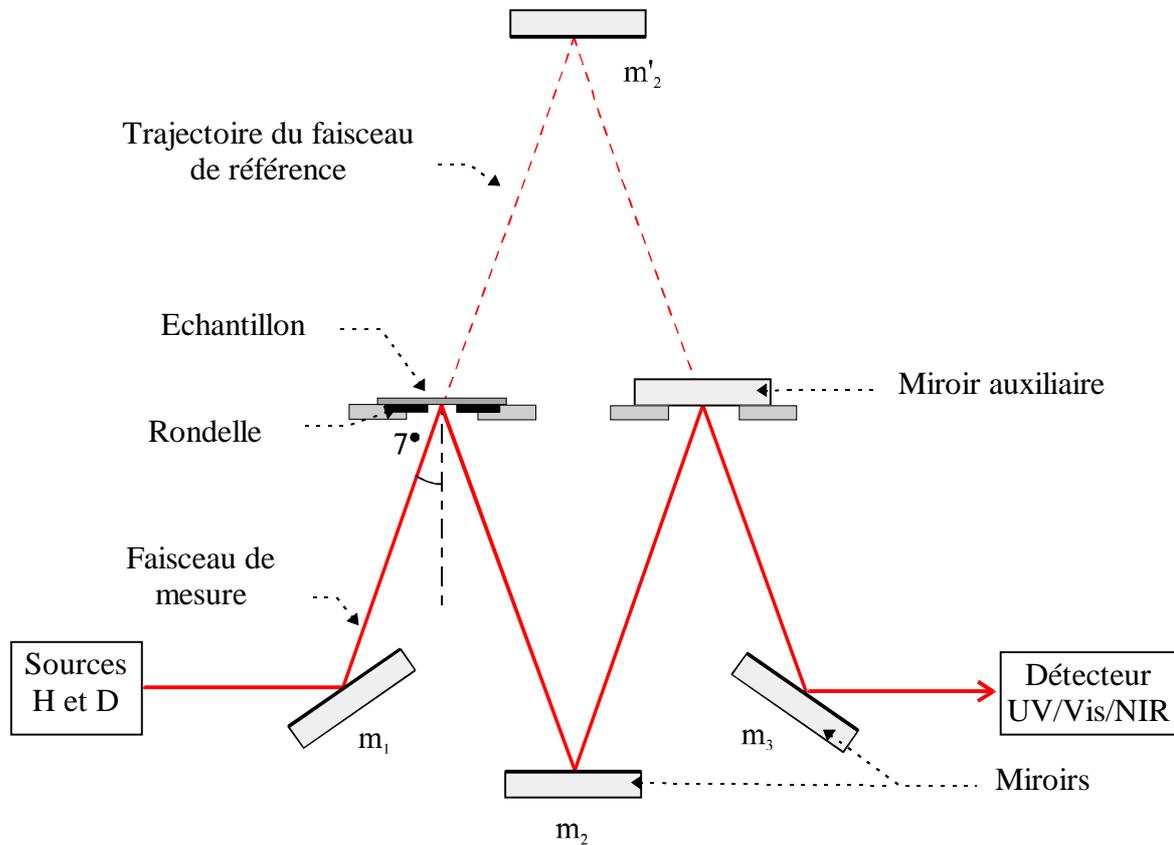


Figure III-14: Schéma du dispositif de mesure de la réflectivité à 2 faisceaux. Les sources H et D correspondent respectivement aux lampes halogène et deutérium.

Un exemple de la précision de la mesure est donné par la Figure III-15 dans le cas d'un substrat de silicium de type p^+ . Précisons que la réflectivité dans cette zone ne dépend pas du dopage du substrat. L'accident à $1,16\mu\text{m}^{-1}$ est purement instrumental il résulte du mauvais placement du miroir interne au spectromètre permettant de permuter entre le détecteur proche infrarouge et visible. On constate que pour le visible, la mesure de la réflexion du substrat constitue un bon test du dispositif. Nous avons donc enregistré pour chaque série de mesure le spectre d'un substrat de silicium.

La taille typique du faisceau dans le plan de travail est de 4.5 mm pour des fentes de 5 nm. Comme le montre la Figure III-14, l'échantillon repose sur une rondelle dont le diamètre peut être ajusté, typiquement 2 mm, ceci permet de sélectionner la partie centrale de l'échantillon et donc d'éviter les effets de bord constatés sur les profils d'épaisseur (cf. A.4).

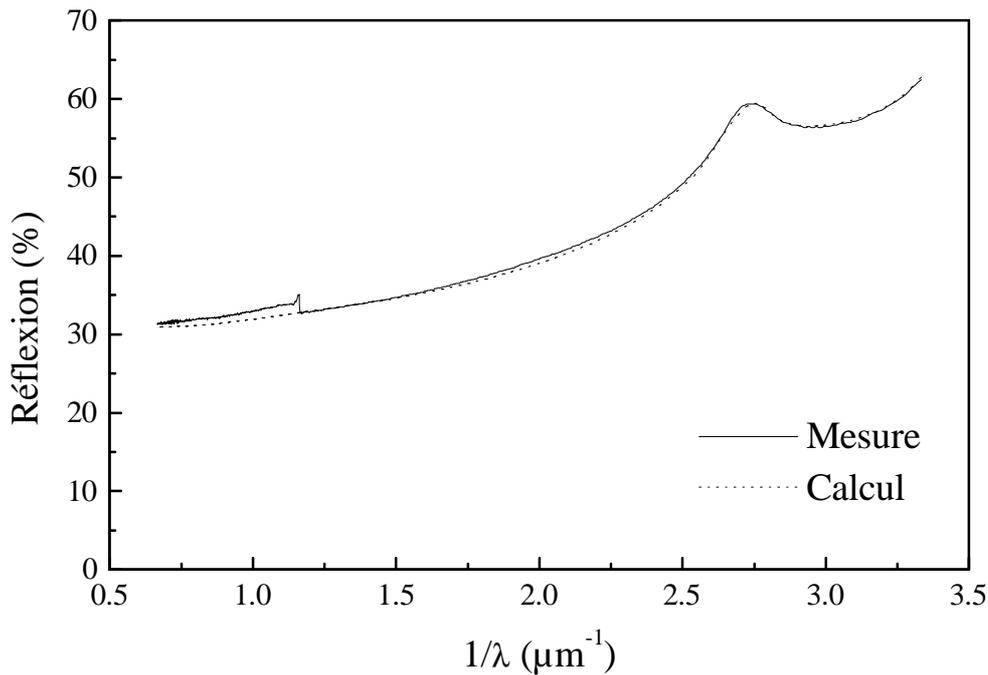


Figure III-15: Comparaison entre un spectre de réflectivité mesuré sur un substrat de silicium de type p^+ et un spectre calculé à partir de la constante diélectrique du silicium cristallin tirée de la référence [Aspnes 83].

e) Ajustement des spectres de réflectivité

(1) Paramètres influant sur la réflectivité

Nous allons dans cette partie présenter des résultats de simulation dans l'objectif de décrire l'ensemble des paramètres qui interviennent dans la détermination de la réflectivité d'une couche mince d'un matériau semi-conducteur.

Considérons le cas élémentaire d'une couche d'indice réel constant (n) et d'épaisseur (e). La formule (13) se réduit alors à:

$$R = \frac{2r^2(1 + \cos 2\psi)}{1 + r^2(r^2 + 2 \cos 2\psi)}, \text{ où } r = (1-n)/(1+n)$$

On obtient comme le montre la Figure III-16, représentant le coefficient de réflexion en fonction du nombre d'onde, une série de franges régulièrement espacées. Chaque frange est repérée en son maximum (λ_{\max}) par un nombre entier k tel que: $k = 2ne / \lambda_{\max}$. Le contraste des franges (cf. l'équation 16) est dans ce cas constant. La valeur maximale du coefficient de réflexion vaut $4r$ et sa valeur minimale est nulle.

Influence du substrat:

Reprenons le cas précédent en plaçant la lame mince sur un substrat de silicium. Comme le montre la Figure III-17 le spectre de réflectivité de la lame est modifié. Les maxima de réflectivité ne dépendent plus de l'indice de la couche mais de celui du substrat.

$$R_{\max} = \left(\frac{n_0 - n_{\text{sub}}(\lambda)}{n_0 + n_{\text{sub}}(\lambda)} \right)^2, \text{ avec ici } n_0=1 \text{ et } n_{\text{sub}} = n_{\text{silicium}}.$$

En effet les maxima des franges sont tangents à la courbe de réflectivité calculée pour un substrat nu. La dépendance du R_{\max} en fonction de l'inverse de la longueur d'onde s'explique par la courbe de dispersion du silicium (Figure II-1).

Influence de l'indice et de l'épaisseur de la couche:

Considérons maintenant le cas où l'indice de la couche est supérieur au cas précédent mais reste constant en fonction de lambda. En comparant la Figure III-17 et la Figure III-18 on constate que les franges se resserrent avec l'indice. On observe également le même effet en augmentant l'épaisseur. Concernant l'interfrange si l'indice est constant, épaisseur et indice jouent alors des rôles identiques. En revanche si le contraste ne dépend pas de l'épaisseur il dépend fortement de l'indice de la couche. On montre que:

$$R_{\min} = \left(\frac{n_{\text{sub}}n_0 - n_2^2}{n_{\text{sub}}n_0 + n_2^2} \right)^2$$

On voit que le contraste maximal ($R_{\min} = 0$) sera obtenu pour $n_2 = \sqrt{n_0 n_{\text{sub}}}$. Il est donc important de noter que l'analyse détaillée de l'amplitude des franges permet de lever l'indétermination sur le produit ne . On peut donc à la fois déterminer n et e en ajustant simultanément la position et le contraste des franges. Spécifions que ceci n'est vrai que dans le cas d'indices réels. En effet si le matériau est absorbant le contraste dépend également de l'épaisseur de la couche. Précisons que pour des valeurs élevées d'indice de la couche, $n_2 > n_{\text{sub}}$, les franges d'interférences sont alors déphasées de $\pi/2$ ($R_{\min} \leftrightarrow R_{\max}$), ce qui n'est pas le cas du silicium poreux.

Effet de l'absorption:

Considérons maintenant le cas d'une couche mince d'indice complexe. Comme le montre la Figure III-19 l'effet de l'absorption n'est pas monotone. Dans le cas considéré le système optique est asymétrique; $r_{n/\text{silicium}} > r_{\text{air}/n}$, l'indice du silicium étant supérieur à l'indice de l'air. R_{\min} est donc différent de zéro. L'absorption, en atténuant les ondes transmises par la première interface et réfléchies par la seconde, a pour effet de rendre symétrique le système ce qui permet en annulant R_{\min} d'obtenir le meilleur contraste. On constate donc que dans ce cas une légère absorption permet d'améliorer le contraste. En revanche si l'absorption continue d'augmenter le contraste diminue jusqu'à devenir nul lorsque la longueur de pénétration de la lumière devient inférieure à l'épaisseur de la couche. Cet effet sera illustré expérimentalement (Figure III-23).

Une observation précise du spectre révèle également un léger déplacement des franges en fonction du nombre d'onde. Cet effet reste cependant très faible. Il provient d'un déphasage introduit par la réflexion aux interfaces.

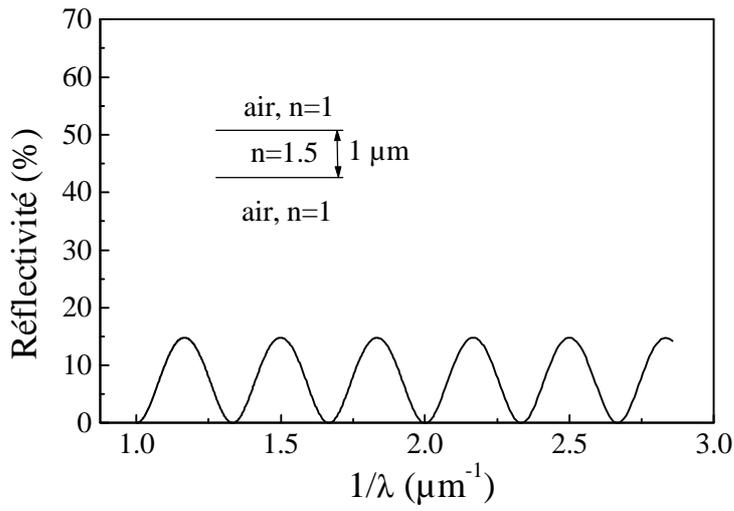


Figure III-16: Cas d'une lame mince dans l'air

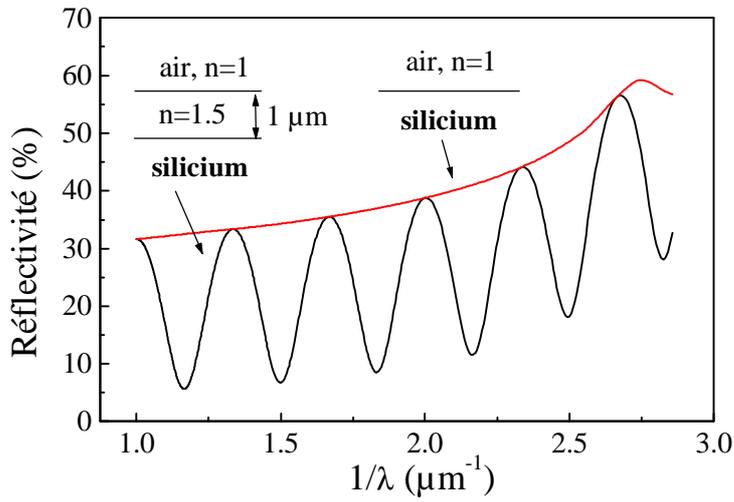


Figure III-17: Cas d'une lame sur substrat silicium

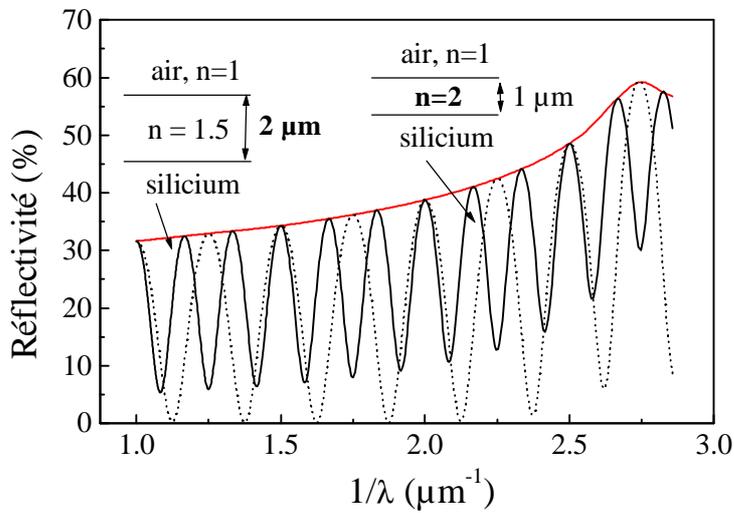


Figure III-18: Effet de l'indice et de l'épaisseur

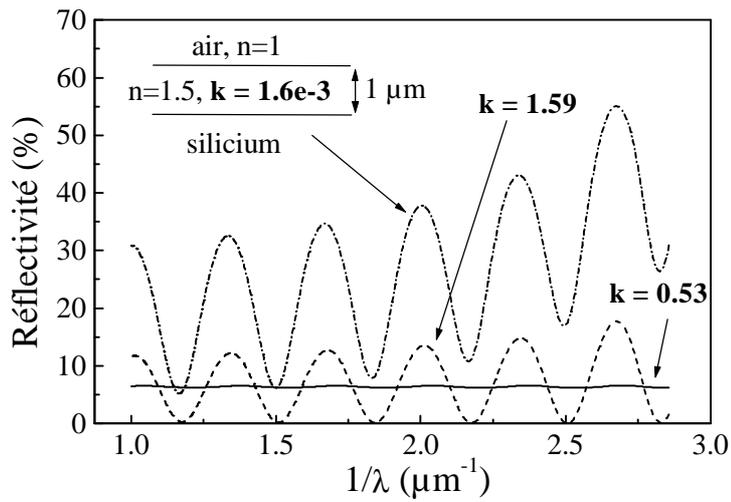


Figure III-19: Effet de l'absorption.

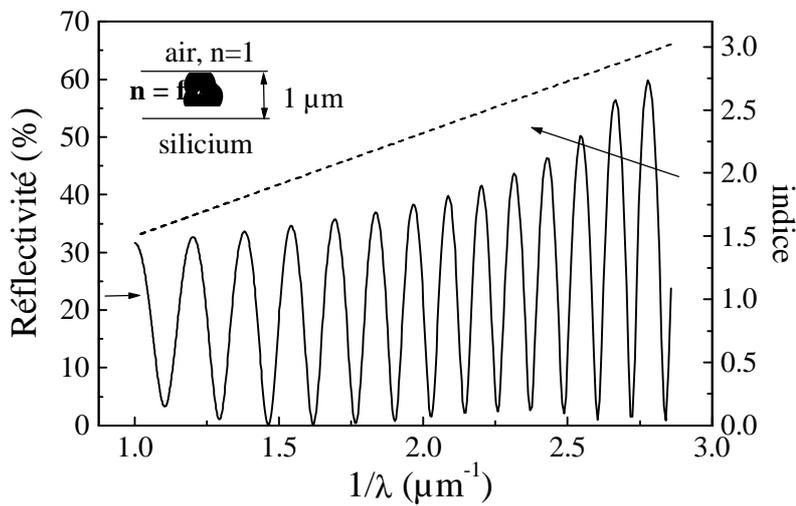


Figure III-20: Effet de la dispersion de l'indice sans absorption

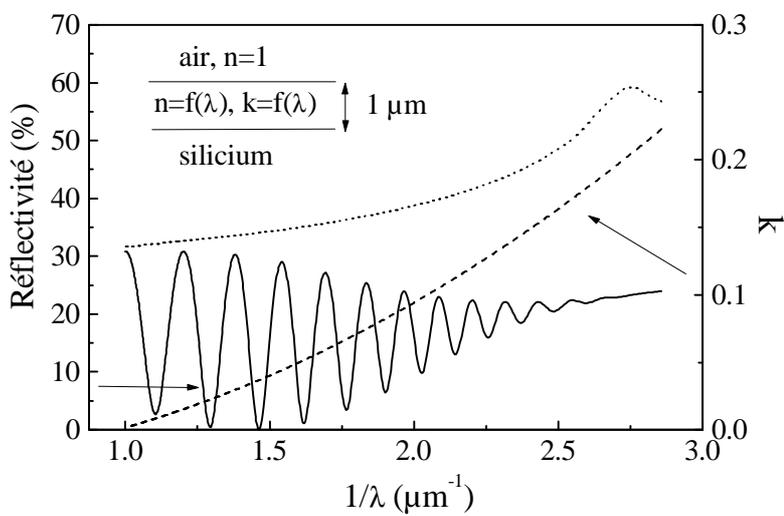


Figure III-21: Effet de la dispersion de l'indice et de l'absorption

On démontre par exemple que l'avance de l'onde réfléchi par rapport à l'onde incidente φ dans le cas du passage d'un milieu d'indice 1 vers un milieu d'indice \tilde{n} , est donnée par la relation suivante:

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{2k}{1 - n^2 - \chi^2}$$

A mesure que l'absorption diminue, φ varie de manière continue de $\pi/2$ à π . Si $\chi = 0$, on trouve un déphasage de π , ce qui correspond au cas de la réflexion vitreuse. Dans le cas d'une absorption très élevée ($\chi = 0.4$) le niveau de réflexion dépend à la fois de la partie imaginaire et réelle de l'indice de la lame. Le pouvoir réflecteur en incidence normale dans le vide est alors simplement donné par la relation (13) qui devient ici:

$$R = 1 - \frac{4n}{(1+n)^2 + \chi^2}$$

Ce pouvoir réflecteur atteint dans le cas des métaux des valeurs très voisines de 1. En effet, n est généralement inférieur à l'unité et χ compris entre 1.5 et 6 (Ag: 0,18, 3,67 à 5893 Å). Dans le cas des semi-conducteurs une idée de la valeur du pouvoir réflecteur s'obtient en inversant les valeurs de n et χ obtenues pour les métaux. L'effet de l'absorption est donc amoindri mais reste cependant non négligeable.

Effet de la dispersion de l'indice:

Considérons maintenant le cas où $\chi = 0$ et la partie réelle de l'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde comme le montre la Figure III-20. La simulation a été réalisée avec une loi de dispersion typique où l'indice augmente linéairement en fonction de $1/\lambda$:

$$n = a + \frac{b}{\lambda}, \text{ avec } n=1,5 \text{ à } 1 \mu\text{m}^{-1} \text{ et } 2,9 \text{ à } 2,86 \mu\text{m}^{-1}.$$

Dans ce cas on observe que les franges se resserrent à mesure que l'on se déplace vers le bleu (λ faibles), ce qui est en accord avec une augmentation de l'indice. Parallèlement au resserrement des franges on observe une amélioration du contraste. Cet effet s'explique par une augmentation de R_{\max} due à la courbe de dispersion de l'indice du silicium et au fait que R_{\min} reste constant en fonction de λ . En effet l'indice de la couche et du substrat augmentent parallèlement.

Effet de la dispersion de l'indice et de l'absorption:

Considérons maintenant que n et χ varient en fonction de λ . Il s'agit en fait du cas le plus général et le plus souvent rencontré. Nous avons pris pour la dispersion de l'indice une fonction identique au cas précédent et pour la variation de l'absorption une augmentation quadratique en fonction de $1/\lambda$:

$$\chi = c + \frac{d}{\lambda^2}, \text{ avec } \chi = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ à } 1 \mu\text{m}^{-1} \text{ et } 2,23 \cdot 10^{-1} \text{ à } 2,86 \mu\text{m}^{-1}.$$

La valeur de χ à $1 \mu\text{m}^{-1}$ correspond à 32% de la valeur du silicium cristallin. Cette forme de dispersion est commune à tous les semi-conducteurs au voisinage du gap indirect. Comme le montre la Figure III-21, on observe deux régions distinctes suivant le nombre d'onde. Pour les

faibles nombres d'onde on observe des franges d'interférence. La position et le contraste des franges correspondent assez bien à la courbe de la Figure III-20 obtenue sans absorption. Puis à mesure que le nombre d'onde augmente le contraste diminue jusqu'à la disparition totale de ces franges. Cet effet résulte de l'augmentation de l'absorption en fonction de $1/\lambda$. A $2.75 \mu\text{m}^{-1}$ la longueur de pénétration de la lumière est de $0.145 \mu\text{m}$ ce qui représente 14% de l'épaisseur de la couche. Le pouvoir réflecteur dans la partie bleu-UV ne dépend plus de l'indice du substrat mais uniquement de l'indice complexe de la couche. Il s'agit alors d'une réflexion de type métallique.

Effet des fluctuations d'épaisseur:

Considérons enfin l'effet de la planéité des interfaces sur le spectre de réflectivité. Nous avons vu dans la partie II qu'il existait en fait deux types de fluctuations d'épaisseur suivant leur périodicité quadratique moyenne. Nous présentons ici les effets des fluctuations à grande échelle en comparaison avec la longueur d'onde de la lumière (ondulations d'épaisseur), la contribution des fluctuations à petite échelle (rugosité) faisant l'objet d'un chapitre spécial (3.a).

Une fluctuation d'épaisseur se traduit par une indétermination sur la position des franges. Afin de rendre compte de cet effet on calcule les coefficients de réflexion obtenus pour cinq valeurs d'épaisseur régulièrement distribuées autour de l'épaisseur supposée. La valeur du coefficient de réflexion dans le cas d'une fluctuation d'épaisseur Δe est alors donnée par la relation suivante:

$$R_{\Delta e}(e) = \frac{1}{\text{norme}} \sum_{i=-2}^2 R(e + i\Delta e)P(i)$$

où $P(i)$ et la norme représentent respectivement le poids de l'épaisseur $(e + i\Delta e)$ et la somme des $P(i)$. Nous avons utilisé pour la fonction P des valeurs respectives de 1,3,5,3 et 1 pour i variant de -2 à 2.

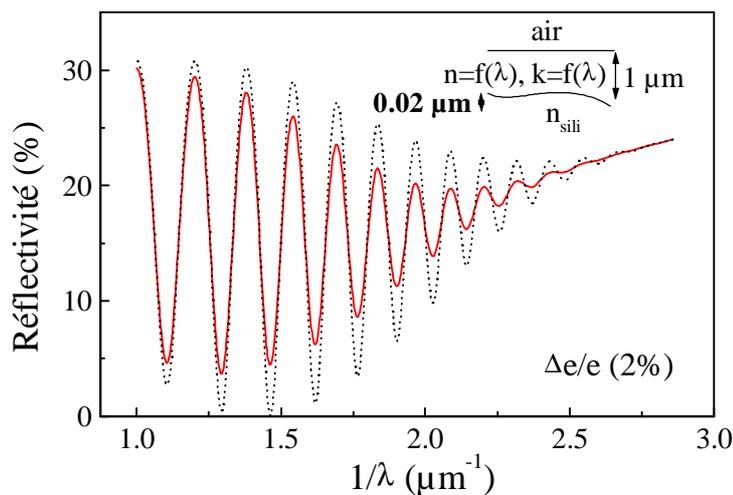


Figure III-22: Effet des ondulations d'épaisseur.

Dans le cas de la simulation présentée sur la Figure III-22 la fluctuation est seulement de 2% mais on peut observer un effet très important sur le contraste des franges. Le calcul à partir des intensités réfléchies suppose que les deux faisceaux voyant une épaisseur e et $e + \Delta e$ ne

peuvent interférer. Ceci est vrai si les fluctuations observées impliquent des dimensions plus grandes que la largeur de cohérence de la source lumineuse utilisée.

Nous allons dans la partie suivante présenter la méthode qui s'appuyant sur l'ensemble de ces considérations permet d'ajuster un spectre de réflectivité d'une couche mince de silicium poreux.

(2) Description des méthodes d'ajustement

Comme nous l'avons vu précédemment, il n'existe pas de modèle simple permettant de rendre compte de la réflectivité d'une couche mince de silicium poreux sur un domaine spectral allant de l'ultraviolet au proche infrarouge (cf. II.D.2). En revanche il semble que l'approximation de l'indice moyen soit bien appropriée dans le cas de ce matériau. Il existe alors deux approches. La première consiste à essayer différents modèles basés sur l'approximation du milieu effectif en les adaptant au cas du silicium poreux. On réalise dans ce cas une simulation de la réflectivité. Nous avons vu que le modèle de Bergman qui est un modèle à trois paramètres effectifs, plus la forme de la densité spectrale, permettait d'obtenir un résultat satisfaisant principalement dans le cas des faibles porosités. La deuxième approche que nous avons adoptée consiste à ajuster le spectre de réflectivité en supposant inconnue la courbe de dispersion de l'indice.

Nous allons décrire la procédure d'ajustement à partir de l'exemple donné par la Figure III-23.

On peut remarquer que parmi les figures présentées dans la partie (1), la Figure III-21 permet de rendre compte au mieux qualitativement du spectre expérimental présenté Figure III-22. Il semble donc nécessaire d'introduire un ensemble de paramètres qui sont répertoriés dans le tableau suivant.

$n = f(\lambda)$	$\chi = f(\lambda)$	rugosité: σ	l'épaisseur: e	ondulation: Δe
------------------	---------------------	--------------------	------------------	------------------------

Tableau III-4: Paramètres servant à l'ajustement d'un spectre de réflectivité.

Nous venons de voir comment ces paramètres influencent le spectre de réflectivité. La démarche consiste à utiliser l'ensemble de ces observations pour faire converger l'ajustement. Vu le nombre de paramètres une méthode d'ajustement numérique automatique ne paraissait pas envisageable. Nous avons donc décidé de procéder par un ajustement interactif.

La convergence de l'ajustement sera d'autant plus aisée que la région spectrale étudiée sera grande, typiquement nous mesurons la réflectivité de 250 nm à 1000 nm, 1500 nm et 2000 nm. Cette condition permet de dissocier plus facilement l'influence des différents paramètres.

La simulation peut se diviser en deux parties, comme le montre la Figure III-23; une région de faible absorption I où l'on observe des franges et une région de forte absorption II exempte de franges.

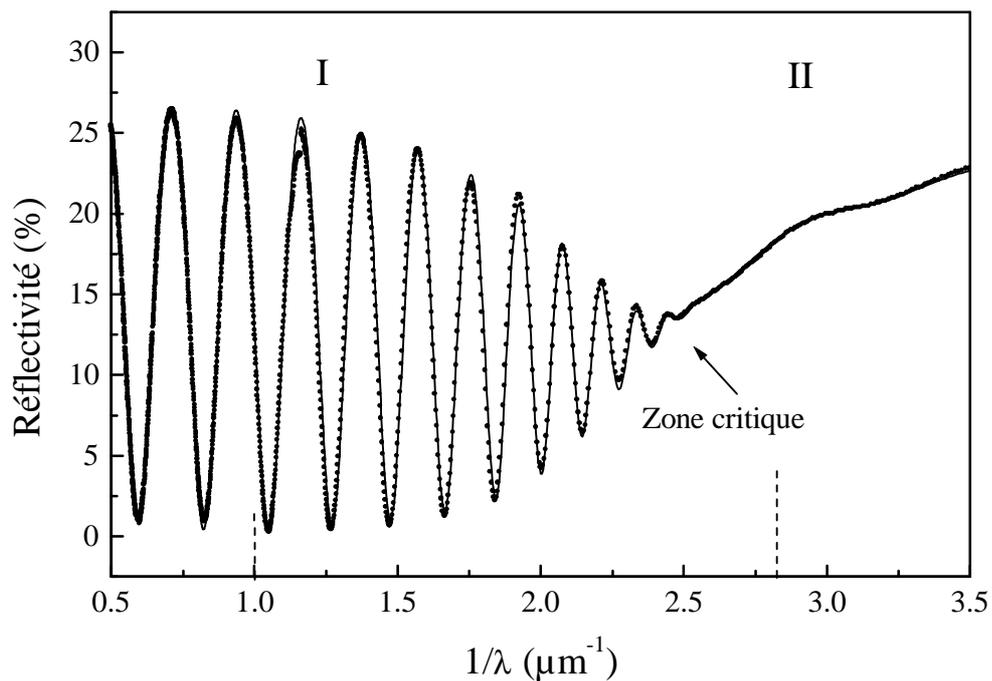


Figure III-23: Spectre de réflectivité d'une couche mince de silicium poreux de 1,18 μm d'épaisseur et 58% de porosité. Les points et la ligne représentent respectivement la mesure et l'ajustement. Les tirets indiquent le domaine spectral de la simulation réalisée dans la partie (1).

Région I:

La première étape consiste à rendre compte de la position des franges. Pour se faire on débutera l'ajustement avec une absorption nulle et un indice de la couche (n) constant. La vitesse de formation étant connue e sera pris égal à l'épaisseur supposée de l'échantillon. L'indice sera choisi afin de rendre compte de la position de la première frange. La deuxième étape consiste à introduire la dispersion de l'indice. La première frange étant fixée on augmentera progressivement l'indice en fonction de λ de manière à ajuster la frange suivante. La courbe de dispersion est calculée par une interpolation par « spline » cubique entre huit valeurs de n correspondant à des λ s différents, ces valeurs étant choisies par l'utilisateur. Cette étape permet d'obtenir une première courbe de dispersion.

La position des franges étant déterminée l'étape suivante consiste à rendre compte de l'amplitude dans la région I. En général le contraste dépend à la fois de l'indice, de l'absorption, de l'épaisseur, de la rugosité ainsi que des fluctuations d'épaisseur. A ce stade nous supposons l'épaisseur, la rugosité et la courbe de dispersion fixées. On peut s'affranchir de la rugosité à partir des courbes de calibration qui montrent l'évolution de σ en fonction de l'épaisseur et de la densité de courant utilisée pour la formation du poreux (cf. III.A.4). Il reste alors pour ajuster le contraste l'absorption et le $\Delta\epsilon$. On fixera dans un premier temps $\Delta\epsilon$ nul. L'ajustement du contraste se fait alors en augmentant progressivement la valeur de l'absorption en fonction du nombre d'onde jusqu'au point de disparition des franges. On pourra comme paramètres initiaux de l'absorption utiliser les valeurs connues pour le silicium

massif. On ajustera alors le contraste en diminuant progressivement pour chaque λ la valeur du silicium massif. En effet on peut difficilement concevoir que dans la partie proche infrarouge-UV l'absorption du silicium poreux soit supérieure à celle du silicium massif. Cependant il est possible que pour rendre compte du contraste le niveau d'absorption du silicium cristallin ne soit pas suffisant. Il est alors nécessaire d'introduire une fluctuation d'épaisseur. Typiquement on observe un $\Delta e/e$ de 2%.

A ce stade si l'épaisseur introduite initialement est la bonne, l'ajustement doit être correct sur le domaine spectral où les franges sont observées. L'expérience montre que si l'ajustement rend compte de la partie faiblement contrastée une différence existe au niveau de la zone critique indiquée sur la Figure III-23. En effet, en ce point le niveau de réflexion dépend principalement de l'indice de la couche. Désignons par $n(\lambda)$ et e la courbe de dispersion et l'épaisseur obtenues.

Suivant le niveau atteint par la simulation il sera nécessaire d'augmenter ou de baisser le niveau de réflexion en augmentant ou diminuant la valeur de l'indice au point précis de disparition des franges (A). Inévitablement la position des franges dans cette zone se trouvera changée. Il sera nécessaire de recalibrer la frange la plus proche du point A en ajustant l'épaisseur qui devient e' . Le produit $2ne'/\lambda_{\max}$ ne sera plus un nombre entier pour tous les maxima. Il faut alors reprendre la courbe de dispersion de l'indice en se déplaçant cette fois-ci vers les petits nombres d'onde. La modification de l'indice peut impliquer une modification du contraste qui sera réajusté en influant sur la variation de l'absorption en fonction du nombre d'onde.

Un ajustement précis nécessite de répéter un certain nombre de fois cet ensemble d'opération. L'étape suivante consiste à rendre compte du pouvoir réflecteur du matériau dans la partie spectrale où l'absorption est élevée.

Région II:

On se trouve en principe dans cette région devant une indétermination. En effet le pouvoir réflecteur du matériau sera décrit, comme dans le cas d'un métal, à la fois par la partie réelle et imaginaire de l'indice. Cependant dans le cas du silicium cristallin on montre que le pouvoir réflecteur jusqu'à environ $2,74 \mu\text{m}^{-1}$ reste principalement déterminé par la partie réelle de l'indice. En effet, le rapport n/χ vaut 0,41 à $2,74 \mu\text{m}^{-1}$. Ceci permet de donner une limite supérieure en deçà de laquelle une détermination indépendante de n et χ est possible. Le manque de précision sur la partie imaginaire de l'indice à partir du point critique peut être comblé en utilisant une série d'échantillons d'épaisseurs différentes. On joue alors sur la position de ce point. Plus l'épaisseur est faible et plus ce point se trouve décalé vers les grands nombres d'onde, le facteur traduisant l'atténuation de l'amplitude faisant intervenir le produit χe . Nous verrons cependant dans la partie 2 qu'il est finalement possible de trouver une procédure de convergence y compris pour les faibles longueurs d'onde ($4 - 1 \mu\text{m}^{-1}$) et de lever ainsi l'indétermination entre n et χ .

La méthode présentée ici doit permettre de converger assez rapidement dans l'ajustement.

2. Détection de la transmission par photoconduction

Les différentes techniques de mesure d'absorption nécessitent en général des couches auto-supportées. Mais la fragilité de la texture du silicium poreux impose d'utiliser des couches

épaisses et de porosité intermédiaire (<70%) ce qui limite l'étude au domaine spectral où l'absorption est faible. Pour contourner ce problème, nous avons proposé de détecter l'intensité transmise par la couche poreuse en utilisant la photoconductivité du silicium massif. Le développement de cette technique a été motivé par l'étude de l'origine de la luminescence. En effet l'hypothèse du confinement des porteurs dans la structure poreuse doit se traduire par un déplacement du seuil d'absorption avec la porosité.

La première étape a consisté à mettre au point cette technique en déterminant des conditions expérimentales permettant la mesure du coefficient d'absorption.

a) Principe

Le principe de l'expérience est schématisé sur la Figure III-24. La couche de silicium poreux absorbe une partie de l'intensité lumineuse incidente I_0 . Le reste de la lumière, transmis dans le substrat, génère des porteurs et modifie ainsi sa résistivité que l'on mesure à basse température (4,2 K). Cet effet est d'autant plus marqué que le dopage du substrat est faible.

Pour mesurer le signal transmis on utilise la technique suivante:

une différence de potentiel continue V_c est appliquée en face arrière sur le silicium massif entre deux contacts d'aluminium (Figure III-24).

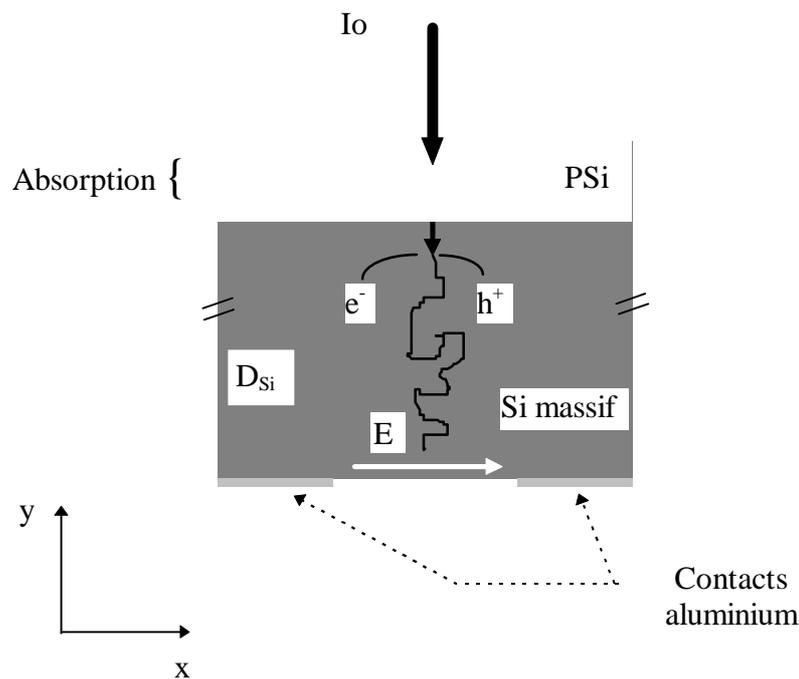


Figure III-24: Principe de la mesure de transmission par photoconduction.

Le substrat est alors parcouru par un courant I . Une modulation de l'illumination entraîne une modulation de l'intensité I_{ph} via la variation de la résistance du silicium dR_{Si} . L'amplitude de cette modulation dépend du nombre de photons absorbés dans le silicium massif ou, ce qui est équivalent, à la quantité de lumière transmise par la couche poreuse $\exp(-\alpha d)$ où d est l'épaisseur de la couche. La détermination du coefficient d'absorption α se déduit alors par

comparaison de deux signaux de photoconduction, I_{ph1} et I_{ph2} obtenus pour deux épaisseurs connues d_1 et d_2 de silicium poreux:

$$\alpha = -\frac{1}{(d_1 - d_2)} \ln\left(\frac{I_{ph1}}{I_{ph2}}\right) \quad (26)$$

Cette formule n'est cependant valable que si le signal photogénéré est proportionnel à l'intensité du faisceau incident. Nous verrons dans le chapitre suivant que dans notre cas, des conditions expérimentales particulières ont dû être trouvées pour remplir cette condition.

Cette expérience se distingue toutefois des expériences classiques de photoconduction par la géométrie coplanaire des contacts. Ce type de géométrie contrairement à la structure « sandwich » plus couramment utilisée permet de s'affranchir d'un contact solide en face avant (côté silicium poreux). Les faibles rendements des dispositifs électroluminescents montrent en effet à quel point il est difficile d'obtenir un bon contact solide électrique sur le silicium poreux. En revanche une telle géométrie implique un mécanisme de transport par diffusion suivant la direction y .

b) Description de la technique

(1) Définition et caractérisation du système de détection

La Figure III-25 présente un schéma du système de détection. L'échantillon comporte deux jonctions métal/semi-conducteur, semi-conducteur/métal, servant d'électrodes de contact, en série avec le silicium massif. Il est mis en série avec une résistance de $1M\Omega$ aux bornes de laquelle on mesure la variation de l'intensité induite par la modulation de lumière.

Précisons que le système ne se comporte pas comme un générateur de courant. Il est donc nécessaire d'imposer un champ électrique extérieur afin de séparer les paires électron-trou générées dans le silicium massif. Nous avons choisi de travailler à tension constante pour la raison suivante. On constate qu'à basse température la résistance de l'échantillon n'est pas négligeable devant celle de l'oscilloscope. En effet on mesure à température ambiante et à 4,2 K une résistance respectivement de 120Ω et de $1 G\Omega$. Ceci est en accord avec la géométrie des échantillons et la variation de résistivité du silicium massif en fonction de la température. Comme nous le verrons par la suite, il a été nécessaire de diminuer la résistance du substrat, en éclairant par l'arrière. On mesure alors une résistance de $1M\Omega$ ($R_{osc}/R_{ech} \sim 1/2$).

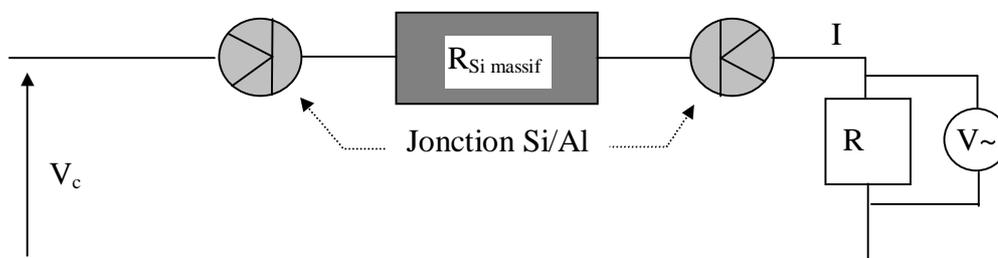


Figure III-25: Schéma électrique du système de détection: système Al-Si-Al en série avec une résistance R .

V_c est appliquée à l'ensemble du système. L'intensité du courant circulant dans le substrat est alors simplement donnée par:

$$I = \frac{V_c}{R_{Si} + R_{osc}} \quad (27)$$

La modulation de la résistance dR_{Si} se traduit par une modulation de l'intensité I , I_{ph} suivant la relation:

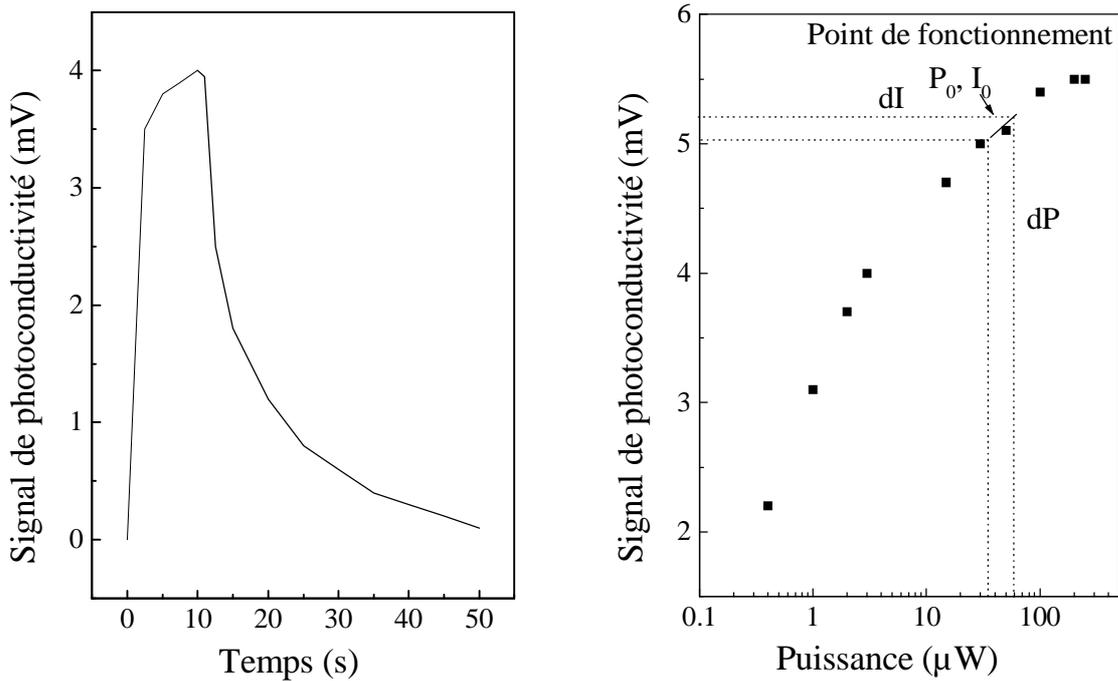
$$I_{ph} \propto \delta I = - \frac{V_c}{(R_{Si} + R_{osc})^2} dR_{Si} \quad (28)$$

Sous illumination la diminution de la résistance du silicium a bien pour effet d'augmenter le signal de photoconduction. Le signal enregistré aux bornes de la détection synchrone correspond en fait au produit $R_{osc} I_{ph}(V)$.

Nous précisons que notre objectif n' est pas d' étudier la photoconductivité du silicium massif ni la jonction Al/Si à basse température, mais simplement de définir des conditions expérimentales permettant la mesure du coefficient d'absorption. Aussi nous nous limiterons à commenter les différentes caractéristiques présentées dans les deux paragraphes suivants.

(a) Temps de réponse et linéarité

Une première étude réalisée à température ambiante a mis en évidence deux points faibles comme le montre les graphes de la Figure III-26 [Burgard 92]:



a) b)
 Figure III-26: Temps de réponse du signal de photoconductivité (a) et courbe de réponse en fonction de la puissance d'excitation (b) du signal de photoconductivité continu à 300 K. La faible intensité du signal de photoconductivité à température ambiante nécessite un montage plus élaboré (pont de Wheastone).

Le signal photogénéré présente une constante de temps typiquement de l'ordre de la dizaine de secondes ainsi qu'une forte non-linéarité en fonction de la puissance incidente. Ces deux problèmes ont été résolus en travaillant à la température de l'hélium liquide et en éclairant par une source continue la face arrière de l'échantillon.

Effet de l'abaissement de la température à 4,2 K:

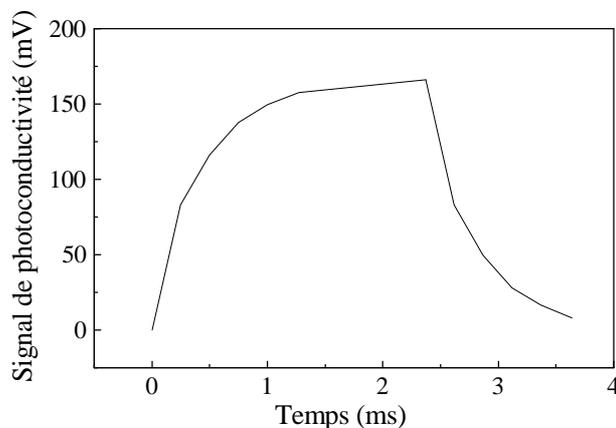


Figure III-27: Temps de réponse du signal de photoconductivité mesurée à 4,2 K.

La principale amélioration obtenue en travaillant à basse température concerne le temps de réponse du système. En effet comme le montre la Figure III-27, à 4,2 K la constante de temps du signal devient de l'ordre de la milliseconde. En revanche, la courbe du signal de

photoconductivité, I_{ph} en fonction de la puissance du faisceau incident P , reste non linéaire comme le montre la courbe en croix de la Figure III-28. Dans ces conditions la détermination du coefficient d'absorption nécessite toujours de connaître la courbe d'étalonnage $I_{ph} = f(P)$.

Effet de l'éclairage continu en face arrière:

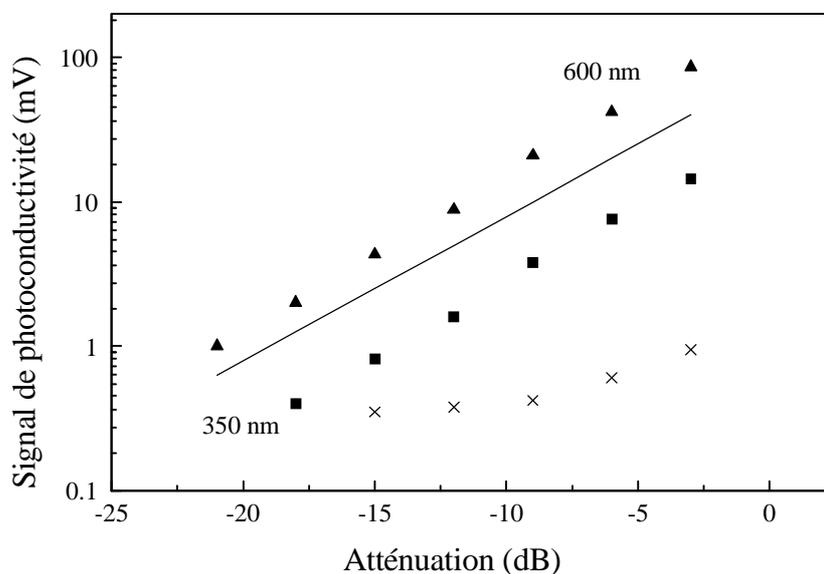


Figure III-28: Courbe de réponse du signal de photoconductivité en fonction de la puissance de l'excitation à 4,2 K avec (carrés et triangles) et sans éclairage arrière (croix). La droite représente une pente de 1.

En ajoutant un éclairage continu en face arrière de l'échantillon, on constate que la réponse du détecteur devient linéaire. Ceci est vérifié quelle que soit la longueur d'onde d'illumination (cf. Figure III-28). On constate également une augmentation du signal.

Le comportement fortement non-linéaire et la grande constante de temps observée à l'ambiante peuvent s'expliquer par l'existence de niveaux pièges présents dans le silicium cristallin ou aux interfaces Al/Si et silicium poreux/Si. Suivant cette hypothèse la diminution de la constante de temps constatée à 4,2 K montre que la probabilité de capturer un porteur libre photogénéré est plus faible à basse température, en accord avec une diminution de l'agitation thermique. L'éclairage continu aurait comme effet supplémentaire de saturer les états pièges ionisés. L'augmentation du signal observée conforte également cette hypothèse. Sans éclairage continu, les porteurs photogénérés ne participent pas tous à la conduction, une partie étant capturée. Nous précisons cette hypothèse des états pièges dans le paragraphe suivant.

L'éclairage arrière a également pour effet de diminuer la résistivité du silicium cristallin, ce qui, comme le montre l'équation (28) implique une augmentation du signal de photoconductivité. Dans ce cas la linéarité serait obtenue en déplaçant le point de fonctionnement (I_0 , P_0) du système. La définition du point de fonctionnement est insérée dans la Figure III-26.

(b) Caractérisation photoélectrique

La jonction Al/Si est couramment utilisée comme contact dans la microélectronique.

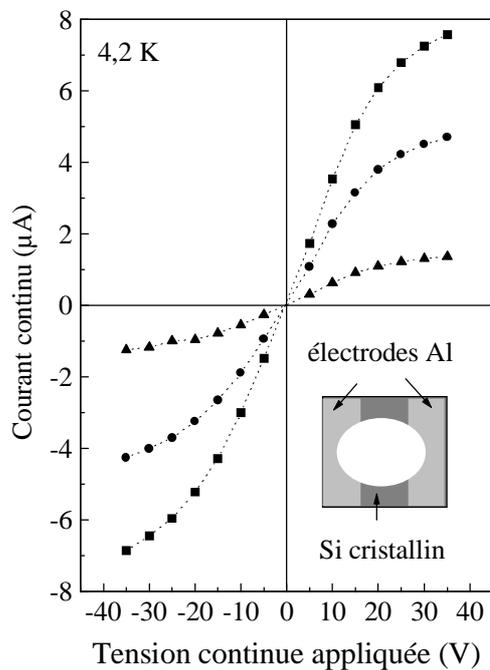


Figure III-29: Signal de photoconductivité continu en fonction de V_c .

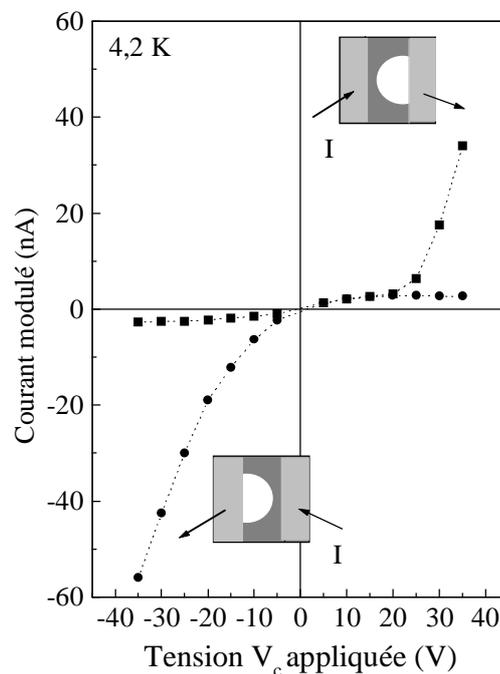


Figure III-30: Signal de photoconductivité modulé. Influence de la position du spot avant (tâche blanche) par rapport aux électrodes et au sens de polarisation.

Sur un substrat de type p après recuit de 30 minutes à 450°C, elle présente à température ambiante un caractère ohmique. Les porteurs libres peuvent en effet par simple agitation thermique passer la barrière de potentiel dont la hauteur n'est pas fixée par le potentiel de contact mais par le phénomène de "pinning" dû à la présence d'états de surface à l'interface semi-conducteur/métal. Dans le cas de notre dispositif, bien que travaillant à basse température on observe un comportement quasi-ohmique sans effet de redressement à condition que les électrodes soient éclairées. La Figure III-29 présente les caractéristiques courant tension continue I-V pour différentes valeurs de R_{Sj} . Ces dernières sont obtenues en variant l'intensité de l'éclairage continu face arrière. En revanche si on reporte l'amplitude du signal photomodulé en fonction de V_c , un comportement de type Schottky est observé, comme l'illustre la Figure III-30. La comparaison entre ces deux caractéristiques ne peut être toutefois que qualitative. Il existe un facteur 100 entre les amplitudes des deux signaux photogénérés résultants de la différence de puissance entre le faisceau incident modulé et l'éclairage continu face arrière. Il semble que nous ayons à faire à deux régimes d'excitation différents. Comme le montre la Figure III-30, l'amplitude du signal photogénéré dépend aussi fortement de la position du spot modulé par rapport aux électrodes. Vu la géométrie du système, il existe toujours une des deux jonctions polarisée en sens bloquant. Faire coïncider le spot modulé avec cette électrode revient à la court-circuiter, permettant ainsi le passage du courant. On constate qu'il est déterminant d'éclairer l'électrode de sortie du courant.

Même si l'ensemble des phénomènes de photoconduction n'est pas encore compris, ces quelques observations nous ont cependant permis de déterminer des conditions expérimentales telle que la réponse du détecteur soit une fonction linéaire de la puissance incidente. Ces conditions sont répertoriées dans la Tableau III-5.

4,2 K	Eclairage arrière continu	$V_c = 30 V$	Ecart entre les électrodes = 5 mm
-------	---------------------------	--------------	-----------------------------------

Tableau III-5: Conditions expérimentales

(2) Contribution du silicium poreux au courant de photoconduction

Les premiers enregistrements ont montré à haute énergie une saturation du signal de photoconductivité, ce qui pouvait s'interpréter par une saturation de l'absorption. Cependant nous avons simultanément observé un changement de phase du signal. Comme le montre la Figure III-31, une analyse systématique a permis de montrer que la phase dépendait à la fois de l'épaisseur et de la longueur d'onde d'illumination. Pour une épaisseur de $1\mu\text{m}$ par exemple (carrés pleins), la phase varie de 4° à 86° à mesure que l'on se déplace vers les petites longueurs d'onde. En supposant une réponse linéaire du système à l'excitation, la phase du signal de photoconduction est reliée à la constante de temps par la relation:

$$\text{tg}\varphi = \omega\tau \quad (29)$$

On constate que l'augmentation de phase observée pour les faibles longueurs d'onde a pour origine une augmentation importante de la constante de temps du signal, nous expliquons ce retard par l'apparition d'un signal supplémentaire provenant du silicium poreux. En effet ce retard est observé pour les énergies d'excitation élevées correspondant au domaine de forte absorption du matériau.

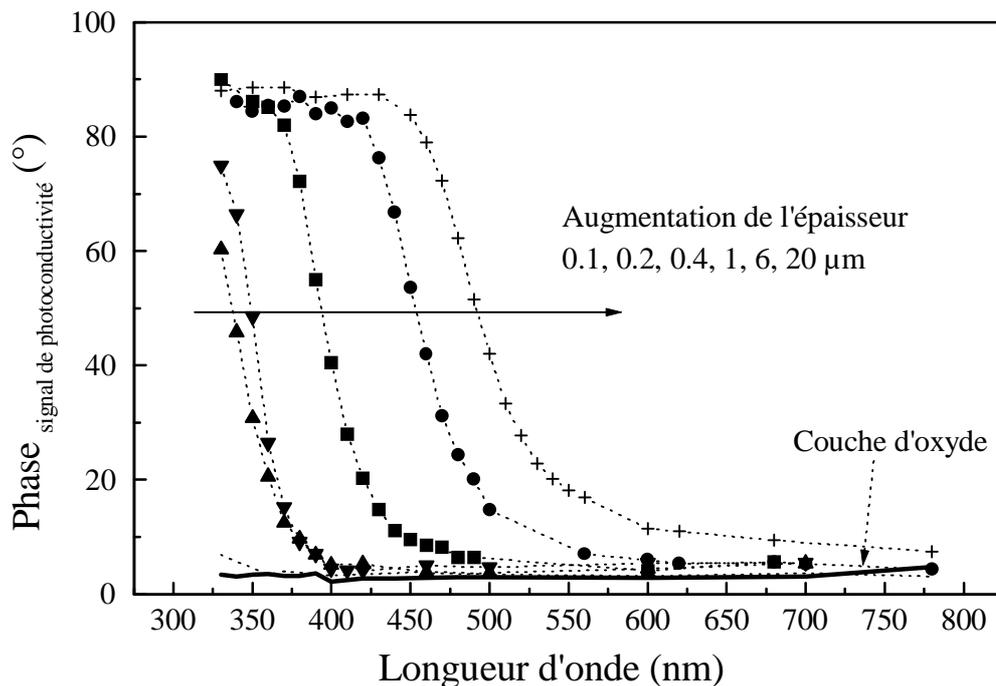


Figure III-31: Evolution de la phase du signal de photoconductivité en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour différentes épaisseurs de la couche poreuse. Il s'agit d'une valeur relative de la phase.

Deux mécanismes différents peuvent être à l'origine de ce phénomène. Le premier ferait intervenir la diffusion des porteurs dans le silicium poreux. Comme illustré Figure III-24, l'éclairage se fait en face avant et les porteurs photoinduits sont collectés sur la face arrière de l'échantillon, étant donnée la géométrie coplanaire des contacts. L'absence de champ électrique dans la direction normale implique un processus de transport par diffusion des porteurs. Ces derniers sont générés à la fois dans le silicium poreux et massif. Le courant détecté résulte donc de deux contributions dont les proportions varient l'une par rapport à l'autre en fonction de l'absorption. A basse énergie la majorité des porteurs est créée dans le massif: la phase du signal est faible et correspond à une constante de diffusion rapide (D_{Si}). D'après la Figure III-31, on constate que toutes les courbes convergent vers cette valeur de phase indépendante de l'épaisseur de la couche, cela correspond bien à un signal provenant uniquement du silicium cristallin. Aux hautes énergies, l'absorption augmente, la proportion des porteurs créés dans le silicium poreux augmente donc également pour devenir prédominante: la phase du signal est alors maximale et correspondrait au temps de diffusion des porteurs dans le silicium poreux. La seconde hypothèse fait intervenir la luminescence du silicium poreux. Le retard serait dans ce cas attribué à un processus d'absorption et de réémission.

Comme le montre la Figure III-32, le photon incident de haute énergie est absorbé par le silicium poreux en générant une paire électron - trou. La recombinaison radiative entraîne l'émission d'un photon d'énergie plus faible correspondant au maximum de la luminescence soit typiquement une énergie de 1,6 eV. Ce photon a une faible probabilité d'être absorbé, il traverse donc la couche poreuse pour générer une paire électron-trou dans le substrat,

contribuant ainsi à une modulation de l'intensité. La disparition de la composante lente pour un éclairage dans le rouge s'explique par la forte diminution de la luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

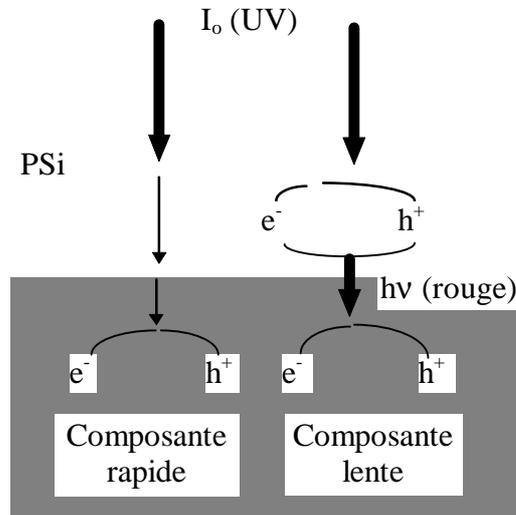


Figure III-32: Représentation schématique des deux composantes observées dans le cas d'une excitation dans l'ultraviolet.

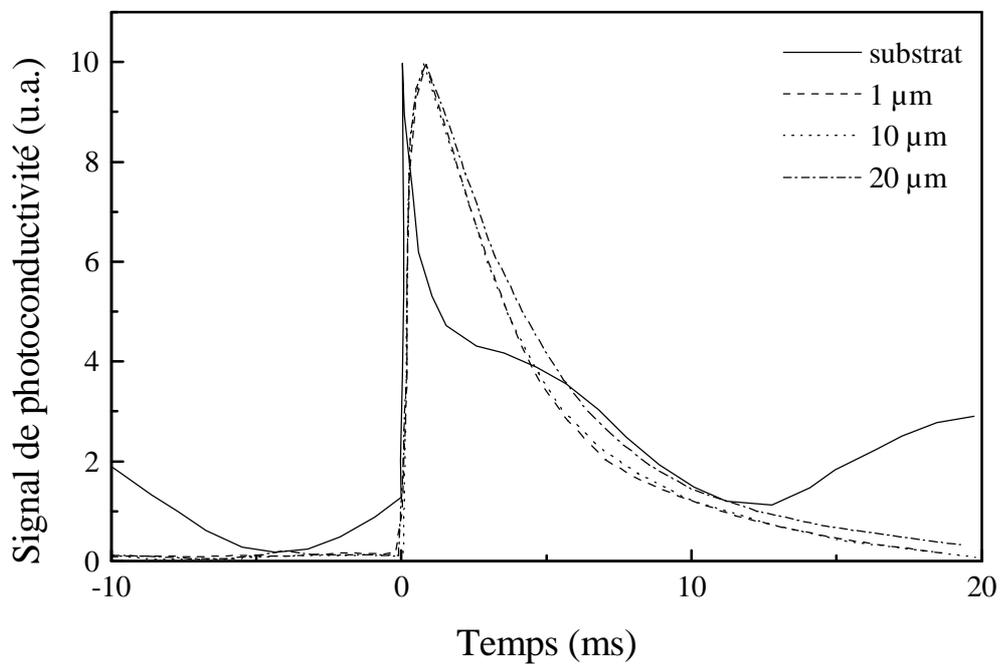


Figure III-33: Temps de réponse du signal de photoconductivité à 337 nm, en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse. Mesures réalisées à l'aide d'un laser azote pulsé.

L'indétermination sur l'origine de la composante lente a pu être levée en analysant la réponse du système après une excitation laser pulsé à haute énergie 337 nm. Nous avons enregistré la réponse temporelle d'échantillons d'épaisseurs différentes. Comme le montre la Figure III-33, on constate que la constante de temps du signal est indépendante de l'épaisseur. Cette observation permet d'infirmer l'hypothèse d'un signal de diffusion et ainsi de confirmer l'hypothèse de la luminescence.

Il semble donc exister une contribution du silicium poreux au signal qui augmente avec l'énergie d'excitation. Ceci devrait remettre en cause le principe de l'expérience. Cependant, les dynamiques des deux signaux étant très différentes, on peut s'affranchir de la contribution du silicium poreux en travaillant avec une valeur de la phase de la détection synchrone qui annule ce signal en l'occurrence 5° ce qui correspond à la valeur mesurée à basse énergie. Les mesures ont donc été effectuées dans cette condition.

(3) Préparation des échantillons

Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de silicium poreux obtenus à partir de substrat de type p non-dégénéré de résistivité 4-6 Ω .cm. Les conditions d'anodisation sont données dans l'annexe VII.A. La couche d'aluminium déposée auparavant sur la face arrière des échantillons pour la formation du silicium poreux est utilisée pour créer les deux contacts électriques. On recouvre la face arrière de l'échantillon par une résine (Apiezon) en laissant dégagée une bande centrale de 5 mm, ce qui correspond à la distance entre les deux électrodes d'Al. La face arrière de l'échantillon est alors placée au contact d'une solution à base d'acide phosphorique concentrée permettant une dissolution rapide de l'aluminium. Seule la partie centrale non protégée est dissoute. Cette valeur de l'écartement entre les électrodes permet de détecter l'ensemble du faisceau transmis comme le montre la Figure III-34 en conservant une bonne sensibilité pour une tension appliquée de 30 V. L'échantillon est plaqué par aspiration sur un support en PVC permettant d'isoler sa face avant et donc le silicium poreux, des vapeurs d'acide phosphorique. Nous avons vérifié par une mesure de réflectivité que cette étape n'altérerait pas le matériau poreux. La Figure III-34 présente la géométrie des échantillons.

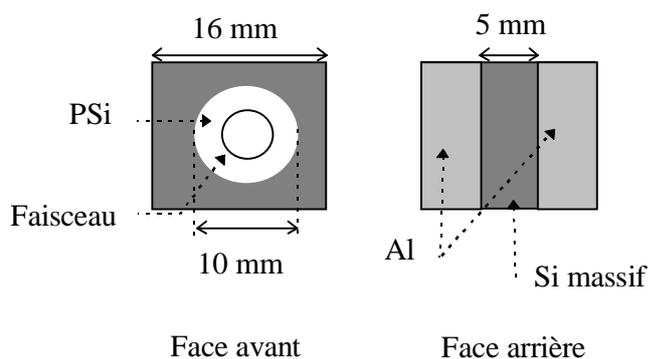


Figure III-34: Géométrie des échantillons utilisés pour la technique de photoconduction.

c) Dispositif expérimental

Le détail du dispositif expérimental est donné par la Figure III-35. La partie excitation est constituée d'une lampe XBO, Oriol, couplée à un double monochromateur Jobin Yvon H10D UV. Ce système permet une excitation sur l'ensemble du visible particulièrement intense dans

la partie UV-bleu comme le montre la Figure III-36. Un montage antérieur utilisant un simple monochromateur présentait une lumière parasite dont la composante rouge non absorbée par le silicium poreux contribuait de manière importante au signal de photoconduction quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. L'utilisation d'un double monochromateur a permis de s'affranchir de cette composante.

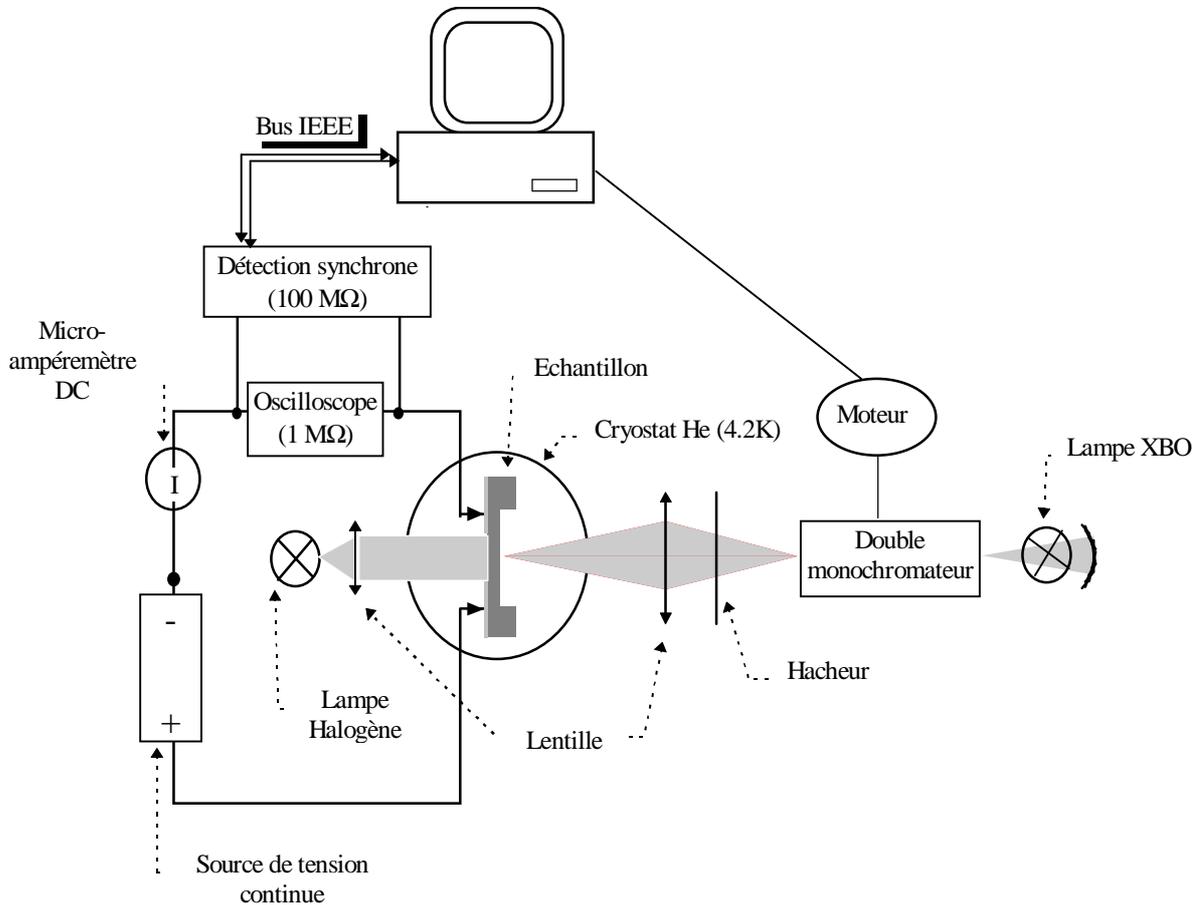


Figure III-35: Dispositif expérimental de mesure de transmission par photoconduction à basse température

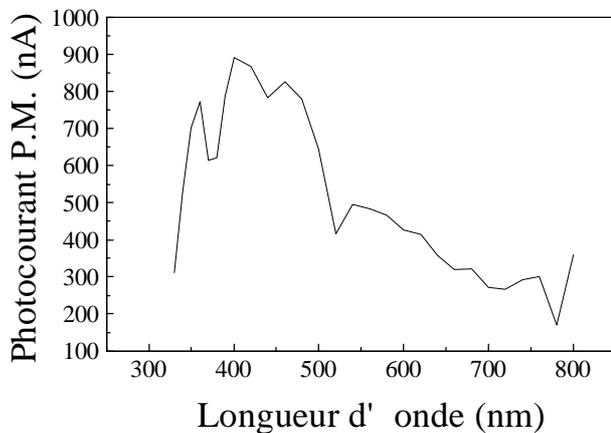


Figure III-36: Dépendance spectrale de l'excitation: Lampe XBO + monochromateur J.Y. H10D, enregistré par un photomultiplicateur Hamamatsu 943 02.

Le faisceau incident à la sortie du double monochromateur est modulé à 233 Hz. L'échantillon est placé dans un cryostat à hélium liquide (4,2 K) équipé de fenêtres en quartz. Une lampe halogène est utilisée comme éclairage arrière continu.

La partie détection est constituée d'une alimentation continue 0 - 40 V, d'un oscilloscope numérique (Hewlett-Packart 54510A) et d'une détection synchrone (Princeton Applied Research 5210).

d) Résultats expérimentaux

La Figure III-37 montre un ensemble de spectres de photoconductivité mesurés pour une série d'échantillons de même porosité (71%) et d'épaisseurs différentes. On constate que pour les grandes longueurs d'onde les courbes convergent. En revanche on observe une nette diminution voir une disparition du signal de photoconductivité en fonction de l'épaisseur aux faibles longueurs d'onde. Ces résultats mettent en évidence d'une part la variation de la transmission de la couche poreuse en fonction de son épaisseur et d'autre part une variation importante de la courbe d'absorption dans le domaine du visible. Rappelons que la détermination du coefficient d'absorption se fait par comparaison des spectres obtenus pour deux épaisseurs différentes.

L'ensemble des résultats obtenus à l'aide de cette technique sera présenté en 4.a.

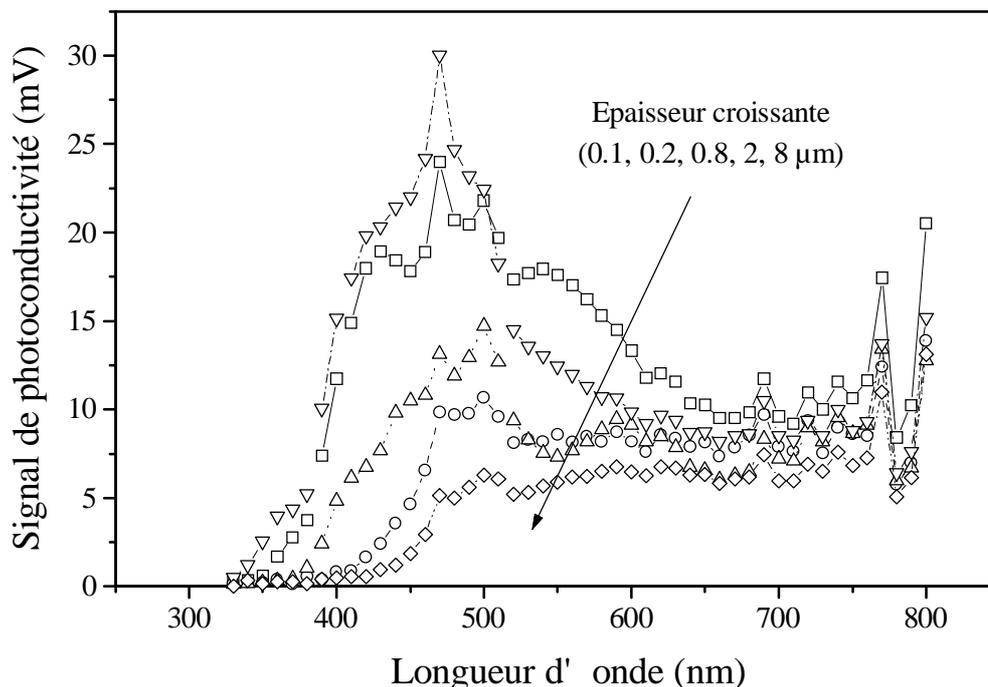


Figure III-37: Spectres bruts de photoconduction obtenus pour différentes épaisseurs de silicium.

e) Remarques sur la détermination du coefficient d'absorption

Nous allons ici préciser les conditions d'application de la relation (26) permettant de calculer le coefficient d'absorption en fonction du signal de photoconductivité obtenu pour deux épaisseurs différentes d_1 et d_2 de silicium poreux (PSi).

Premièrement, cette formule ne tient pas compte des réflexions au niveau des interfaces limitant la couche poreuse, R_1 et R_2 correspondant respectivement au changement de milieu air/PSi et PSi/Si massif. La comparaison de deux échantillons de même porosité permet de s'affranchir de cette correction. Cette affirmation résulte de deux observations expérimentales. La porosité des couches étant la même les coefficients de Fresnel des deux interfaces seront identiques pour les deux échantillons.

Deuxièmement, on peut se poser la question des effets dus à la diffusion de la lumière. Nous avons montré que des pertes par diffusion apparaissent à l'interface de dissolution et qu'elles dépendaient fortement de l'épaisseur. Cependant nous avons également montré que l'ensemble de la réflexion, correspondant à la somme de la réflexion spéculaire et de la diffusion, restait constant ne dépendant que des indices relatifs des deux milieux. Les pertes par réflexion au niveau de chaque interface sont donc identiques pour les deux échantillons.

Nous venons de considérer le cas particulier où les pertes par réflexion de la couche sont égales à la somme des pertes au niveau des deux interfaces. Ceci n'est plus vrai si la longueur de pénétration de la lumière est typiquement supérieure à deux fois l'épaisseur de la couche. On calcule un coefficient de réflexion et de transmission global prenant en compte le phénomène d'interférences optiques (cf. 1). La formule (26) n'est alors plus valable. En effet la distance $d_2 - d_1$ n'est plus représentative de la distance optique parcourue par la lumière dans le matériau. Dans ce cas la réflectivité nous permet de définir pour chaque échantillon (point de disparition des franges) une limite inférieure en dessous de laquelle l'absorption déterminée par la formule (26) n'est plus significative. On constate donc que pour couvrir le spectre du visible, il est nécessaire d'utiliser plusieurs couples d'échantillons d'épaisseurs relatives variables, comme par exemple: 0,1/0,2, 0,4/0,8 et 4/8 μm .

Un des avantages de cette technique comparée aux mesures classiques de transmission provient de la position relative du détecteur (le substrat) et de la couche. Ceci permet d'intégrer dans l'espace l'ensemble de la lumière transmise y compris la diffusion vers l'avant. Dans le cas d'interfaces rugueuses cette condition est nécessaire pour déterminer le coefficient d'absorption.

L'ensemble de ces considérations optiques sur la détermination du coefficient d'absorption est repris et généralisé en 3.

3. Analyse quantitative des effets de la rugosité

Au vu des résultats précédents on constate un effet important de la rugosité qui se caractérise notamment en optique par une atténuation de la réflexion spéculaire. L'idée dans cette partie est de quantifier cet effet sur la réponse optique de systèmes interférentiels: lame mince, réflecteur de Bragg et filtre Fabry-Perot. Parler de système optique interférentiel revient à considérer que les faisceaux réfléchis sur l'interface rugueuse peuvent interférer. On peut considérer que cela est vrai si les dimensions caractéristiques de la rugosité (périodicité et

amplitude quadratique moyenne) restent petites devant la longueur de cohérence de la source lumineuse. De ce fait le calcul doit se faire à partir des amplitudes.

On montre que le problème nécessite deux approches théoriques différentes suivant qu'il s'agisse de la réflexion ou de la transmission.

a) *Cas de la réflexion des couches simples de silicium poreux*

Rappelons que la diffusion optique est observée uniquement sur l'interface de dissolution (silicium poreux/silicium massif). En conservant les notations de la partie B.1.b) (cas de la réflectivité d'une lame mince avec interfaces planes), le problème se ramène à définir les coefficients en amplitude de réflexion (r'_{23}) et de transmission (t'_{23}) dans le cas du second dioptré non plan.

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il était possible via la relation de Davies-Bennett de rendre compte de l'atténuation de la réflexion spéculaire due à la rugosité d'interface (voir Figure III-10 partie 2.b.1). Cette expression porte sur l'intensité de l'onde réfléchie. En généralisant cette expression dans le cas des amplitudes on montre que pour tenir compte de la rugosité il suffit d'introduire un facteur correctif $\exp(-S)$ où S , le facteur de diffusion, est donné par la relation suivante:

$$S = 8 \left(\frac{\pi \cos \theta \sigma n}{\lambda} \right)^2 \quad (30)$$

n et θ sont respectivement l'indice de la couche et l'angle de réfraction. Rappelons que σ est la rugosité quadratique moyenne. Notons que, dans le cas d'une rugosité nulle le terme correctif disparaît et qu'il sera d'autant plus important que l'indice de la couche sera élevé.

Le problème est en fait analogue à celui d'une couche mince avec deux interfaces planes où le coefficient de réflexion en amplitude de la seconde interface, r_{23} est remplacé par $r_{23}' = r_{23} \exp(-S)$. Le coefficient de réflexion de la lame devient d'après (13):

$$r = \frac{r_{12} - r_{23}' e^{-S} e^{2i\phi}}{1 - r_{12} r_{23}' e^{-S} e^{2i\phi}} \quad (31)$$

Cette expression montre clairement que l'effet de la rugosité peut être très important. Dans le cas d'une interface très rugueuse, la réflexion de la lame devient r_{12} . Il y a alors brouillage total des franges.

A ce stade on constate que le modèle développé permet de calculer la réflectivité dans le cas d'une couche mince présentant une seconde interface (par rapport à la direction de propagation) rugueuse. Ce modèle est donc bien adapté aux couches minces de silicium poreux. L'effet de la rugosité sur la détermination de la constante diélectrique du matériau est développé en 4.b.2.

Nous n'avons pas encore mentionné l'effet de la rugosité sur l'amplitude de l'onde transmise. Si on appliquait directement au coefficient t_{23} le terme correctif $\exp(-S)$ on obtiendrait également une diminution de l'amplitude. Or dans le cas d'une adaptation d'indice ($n_2 = n_3$) on ne s'attend pas à un effet de la rugosité alors que cette formule aboutit à une transmission différente de 1, ce qui est impossible.

Le problème de la transmission restant posé, il était impossible d'évaluer la réflectivité dans le cas de systèmes optiques multicouches présentant des interfaces non planes (cas des structures réelles).

b) Calcul de la transmission par une surface rugueuse

Nous présentons dans cette partie un calcul au second ordre permettant précisément de quantifier l'effet de la rugosité sur l'amplitude de l'onde transmise.

Nous avons reconsidéré le calcul de Celli et Marvin sur la diffusion de la lumière dans le cas d'une interface rugueuse, la rugosité étant traitée comme une perturbation de la surface plane [Celli 75].

Ce modèle est basé sur une représentation statistique de la surface par une fonction $\xi(x,y)$:

$$\xi(x,y) = \sum_{\mathbf{G}} \xi_{\mathbf{G}} (e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}) = \sum_{\mathbf{G}} \xi_{\mathbf{G}} 2 \cos(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})$$

Dans le cadre de l'approximation linéaire, chaque composante, \mathbf{G} peut être traitée indépendamment. Précisons qu'à la différence de l'article de base le développement au second ordre nécessite de faire intervenir les composantes de Fourier \mathbf{G} et $-\mathbf{G}$ de la diffusion. On obtient alors la configuration représentée par la Figure III-38.

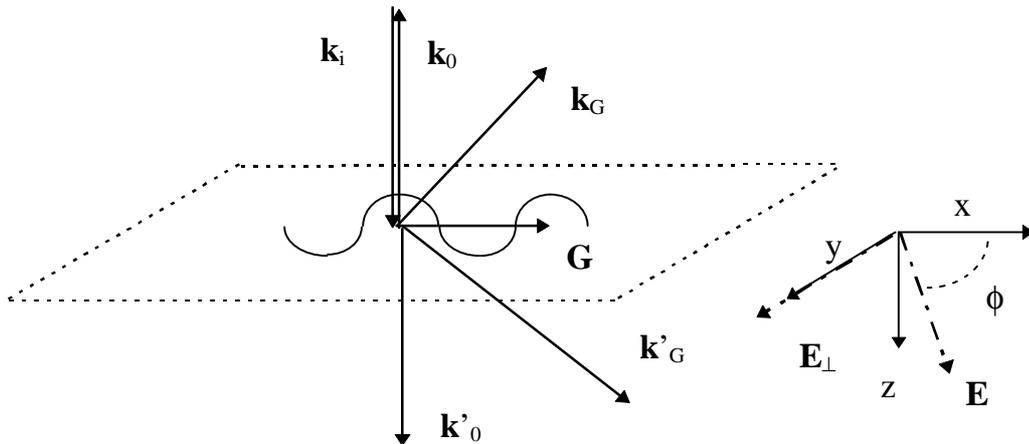


Figure III-38: Représentation schématique des relations de conservation du vecteur k dans le cas d'un dioptre non plan. La rugosité est schématisée par une sinusoïde de vecteur dans l'espace réciproque \mathbf{G} . A chaque vecteur k est associée une onde d'amplitude A . La polarisation est définie par rapport au plan de diffusion (\mathbf{G}, z)

Nous nous limitons ici au cas de l'incidence nulle. L'onde incidente de vecteur d'onde k_i et d'amplitude A_i se décompose en:

- une onde réfléchi de vecteur d'onde k_0 et d'amplitude A_0 .
- une onde diffusée vers l'arrière de vecteur d'onde k_G et d'amplitude:

$$\sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}} e^{(-ik_g \cdot z)} 2 \cos(\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \quad \text{avec: } k_{\mathbf{G}}^2 = k_0^2 - G^2$$

- une onde transmise de vecteur d'onde k'_0 et d'amplitude A'_0 .
- une onde diffusée vers l'avant, de vecteur d'onde k'_G et d'amplitude:

$$\sum_{\mathbf{G}} \mathbf{A}'_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}'_{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{z})} 2 \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \text{ avec: } k'_{\mathbf{G}}{}^2 = k'_0{}^2 - \mathbf{G}^2$$

Il est intéressant de décomposer le champ électrique suivant la direction de polarisation ϕ définie par rapport au plan de diffusion (\mathbf{G}, \mathbf{z}) . On utilisera S pour la polarisation perpendiculaire et P pour la polarisation parallèle.

(1) cas de la polarisation perpendiculaire (S) \perp \mathbf{G}

Dans le cas de la polarisation perpendiculaire et en tenant compte de la partie diffusée les équations de continuité deviennent:

$$A_i e^{ik_0 \xi} + A_0 e^{-ik_0 \xi} + A_G e^{-ik_G \xi} 2 \cos(Gy) = A'_0 e^{ik'_0 \xi} + A'_G e^{ik'_G \xi} 2 \cos(Gy)$$

$$ik_0 A_i e^{ik_0 \xi} - ik_0 A_0 e^{-ik_0 \xi} - ik_G A_G e^{-ik_G \xi} 2 \cos(Gy) = ik'_0 A'_0 e^{ik'_0 \xi} + ik'_G A'_G e^{ik'_G \xi} 2 \cos(Gy)$$

où $\xi = \xi_G 2 \cos(Gy)$.

On se propose de résoudre ces équations par un développement limité du second ordre en ξ :

$$A_0 = A_0^{(0)} + A_0^{(1)} \xi_G + A_0^{(2)} \xi_G^2 \quad (32) \quad e^{-ik_0 \xi} = 1 - ik_0 \xi - k_0^2 \xi^2 \quad (32) \text{ bis}$$

Après substitution des amplitudes on obtient:

à l'ordre 0:

$$A_i + A_0^{(0)} = A'_0^{(0)}$$

$$ik_0 (A_i - A_0^{(0)}) = ik'_0 A'_0^{(0)}$$

On retrouve bien les relations de continuité du dioptré plan (cf. équation (8) et (9) du 1.a.(2)).

à l'ordre 1:

En moyennant sur y et en tenant compte de l'ordre 0 on obtient que $A_0^{(1)} = A'_0^{(1)} = 0$. Ce qui permet d'aboutir à:

$$ik_0 (A_i - A_0^{(0)}) + A_G = ik'_0 A'_0^{(0)} + A'_G$$

$$-k_0^2 \xi_G (A_i - A_0^{(0)}) - ik_G A_G = -k'_0{}^2 \xi_G A'_0^{(0)} + ik'_G A'_G$$

On montre aisément en résolvant ce système que:

$$A_G = A'_G \quad (33)$$

$$A_G = -\frac{2iA_i k_0 (k'_0 - k_0)}{(k_G - k'_G)} \xi_G \quad (33) \text{ bis}$$

On constate donc que l'amplitude de l'onde est identique pour la diffusion vers l'avant et l'arrière.

à l'ordre 2:

$$-2k_0(k'_0 - k_0)A_i = A'_0{}^{(2)} - A_0{}^{(2)} \quad (34)$$

$$2k_0(k'_0 - k_0)[k'_0 - 2(k'_G - k_G)]A_i = k'_0 A_0{}^{(2)} + k_0 A_0{}^{(2)} \quad (34) \text{ bis}$$

dont on en déduit:

$$A_0{}^{(2)} = \frac{2k_0(k'_0 - k_0)}{(k_0 + k'_0)} [2k'_0 - 2(k'_G - k_G)]A_i \quad (35)$$

$$A'_0{}^{(2)} = \frac{2k_0(k'_0 - k_0)}{(k_0 + k'_0)} [(k'_0 - k_0) - 2(k'_G - k_G)]A_i \quad (35) \text{ bis}$$

Les relations (35) et (35) bis ont été respectivement obtenues à partir de (34) - k'_0 (34) bis et (34) bis + k_0 (34).

Les expressions obtenues (33, 33 bis, 35 et 35 bis) doivent alors vérifier (conservation de la puissance):

$$k_0|A_i|^2 = k_0|A_0 + A_0{}^{(2)}\xi_G{}^2|^2 + k'_0|A'_0 + A_0{}^{(2)}\xi_G{}^2|^2 + 2(k_G + k'_G)|A_G|^2$$

Précisons que le facteur 2 devant l'amplitude de l'onde diffusée provient de la diffusion par \mathbf{G} et $-\mathbf{G}$. Le détail du calcul est donné en annexe VII.B. Précisons que seule la puissance globale est conservée.

L'étape suivante consiste à calculer les coefficients de réflexion en amplitude r_0 et t_0 à l'aide des relations (35) et (35) bis et en remarquant que dans le cas de l'approximation au second ordre:

$$r_0 = \frac{A_0}{A_i} = \frac{A_0^{(0)} + A_0^{(2)}\xi_G{}^2}{A_i} \quad \text{et} \quad t_0 = \frac{A'_0}{A_i} = \frac{A'_0{}^{(0)} + A_0^{(2)}\xi_G{}^2}{A_i}$$

soit:

$$r_0 = \frac{(k_0 - k'_0)}{(k_0 + k'_0)} \left[1 - 2k_0(2k'_0 - 2(k'_G - k_G))\xi_G{}^2 \right] \quad (36)$$

$$t_0 = \frac{2k_0}{(k_0 + k'_0)} \left[1 + (k'_0 - k_0)(k'_0 - k_0) - 2(k'_G - k_G)\xi_G{}^2 \right] \quad (36) \text{ bis}$$

Dans le cas où $\xi_G = 0$, on retrouve bien les coefficients de Fresnel pour une interface plane.

Dans le cas de la diffusion aux petits angles (G petit) les expressions se simplifient pour donner:

$$r_0 = \frac{(k_0 - k'_0)}{(k_0 + k'_0)} (1 - 4k_0^2 \xi_G{}^2)$$

$$t_0 = \frac{2k_0}{(k_0 + k'_0)} (1 - (k'_0 - k_0)^2 \xi_G{}^2)$$

On retrouve pour r_0 , après avoir remarqué que $\sigma^2 = 2 \xi_G^2$, le développement au premier ordre de la relation de Davies-Bennett. On montre ici clairement que l'expression de t_0 s'annule dans le cas de l'adaptation d'indice entre les deux milieux ($k'_0 = k_0$).

Les coefficients de réflexion et de transmission, r_1 et t_1 correspondant à une propagation du milieu 2 vers 1, s'obtiennent simplement en permutant k'_0 et k_0 .

Calcul des coefficients de transfert:

Rappelons que l'on cherche ici à calculer les expressions des amplitudes A_{l-1} et A'_{l-1} de l'onde dans le milieu $l-1$ en fonction des amplitudes A_l et A'_l de l'onde dans le milieu l . Ces coefficients permettent en remontant la structure de calculer le coefficient de réflectivité (cf. 1.c). On utilise le formalisme à quatre ondes présenté dans la partie 1.c). Le détail du calcul est donné l'annexe VII.B. On obtient:

$$A_{l-1} = \frac{(k_0 + k'_0)}{2k_0} \left[1 + (k_0 - k'_0)^2 \xi_G^2 \right] A_l + \frac{(k_0 - k'_0)}{2k_0} \left[1 + ((k_0 - k'_0)^2 - 4k_0^2) \xi_G^2 \right] A'_l$$

$$A'_{l-1} = \frac{(k_0 - k'_0)}{2k_0} \left[1 + ((k_0 - k'_0)^2 - 4k_0^2) \xi_G^2 \right] A_l + \frac{(k_0 + k'_0)}{2k_0} \left[1 - 3(k_0 - k'_0)^2 \xi_G^2 \right] A'_l$$

Le problème se traite alors numériquement de la même manière que pour une structure multiple à interfaces planes, avec de plus le paramètre $\sigma = \xi_G / \sqrt{2}$.

Notons que dans le cas le plus général σ peut varier en fonction de la profondeur de l'interface dans la structure. On définit alors un profil de rugosité. Les différents niveaux de rugosité de chaque interface sont alors indexés et regroupés dans un tableau.

(2) Cas de la polarisation parallèle ($\parallel \mathbf{G}$)

En analysant les expressions publiées ultérieurement par Marvin et al. concernant l'intensité de lumière diffusée dans le cas d'une incidence et d'une polarisation quelconques, on montre que les contributions des polarisations parallèle et perpendiculaire sont identiques sous deux hypothèses (relations 2.14 a, b, c et d [Marvin 75]):

- une incidence nulle
- une contribution à l'intensité diffractée des petits angles prédominante (angle entre les vecteurs \mathbf{k}_0 et \mathbf{k}_G).

Dans le cas de la diffusion sur l'interface de dissolution du silicium poreux on observe effectivement comme le montre la Figure 3 partie A.1.b), une décroissance rapide de l'intensité diffractée à mesure que l'angle entre la réflexion spéculaire et le faisceau diffracté augmente. D'une manière plus générale, cette hypothèse est valable dans le cas d'une rugosité dite douce.

(3) Cas d'une polarisation quelconque et d'une surface réelle

On montre également que dans le cadre des hypothèses du paragraphe précédent il n'existe pas de contribution croisée des polarisations ($S \rightarrow P$ et $P \rightarrow S$). De sorte que les coefficients de transfert trouvés précédemment permettent de rendre compte du cas plus général d'une orientation quelconque du champ électrique \mathbf{E} par rapport au vecteur \mathbf{G} .

Enfin, le cas d'une surface réelle, avec une somme de contributions \mathbf{G} , se traite également de la même manière, σ correspondant dans ce cas à la somme des coefficients de Fourier de chaque contribution ξ_G .

(4) Limite de validité de l'approximation du second ordre

La limite de validité est illustrée par la Figure III-39 qui compare le coefficient de réflexion calculé à partir de la relation de Davies Bennett et de la relation (36). Dans le cas I, d'une surface de silicium massif, on montre que pour une amplitude rms de rugosité de 100 Å, l'approximation est valable sur l'ensemble de la plage du visible. En revanche pour un σ de 300 Å le désaccord intervient dès 0,8 μm . Il est en fait fonction de l'écart d'indice entre les deux milieux. Effectivement dans le cas I, le désaccord augmente régulièrement à mesure que λ diminue soit que l'indice du silicium cristallin augmente. De plus dans le cas II représentant le cas simple où l'indice est constant et vaut 2, on observe dans ce cas pour la même valeur de la rugosité, un très bon accord entre les deux expressions sur l'ensemble de la plage du visible.

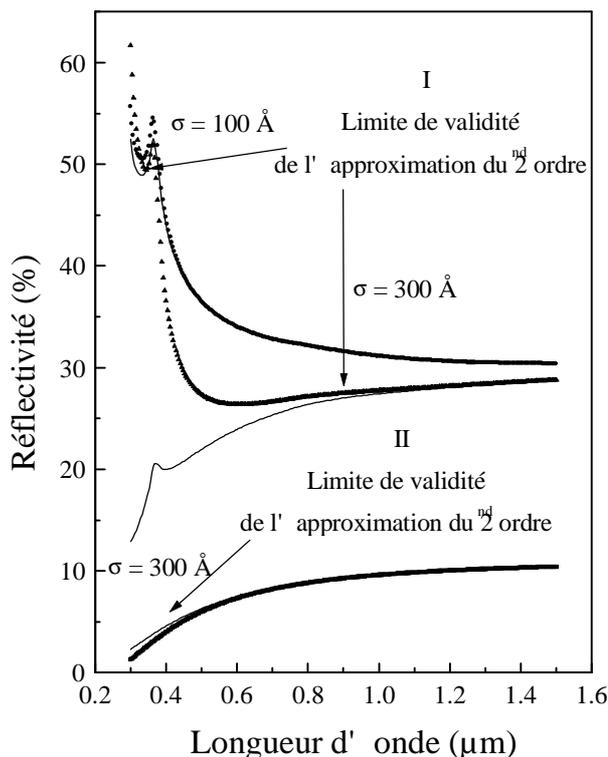


Figure III-39: Comparaison entre la réflectivité calculée par la formule de Davies (ligne) et l'approximation du second ordre (symboles). I Cas d'une surface de silicium massif présentant une amplitude rms de 100 et 300 Å. II Cas d'une surface d'un milieu d'indice optique 2. Le désaccord important observé (Cas I, $\sigma = 300 \text{ \AA}$) résulte d'une augmentation importante de la différence d'indice entre les deux milieux.

Précisons que les niveaux de rugosité des structures optiques réelles sont généralement inférieures à 100 Å pour une interface et que la différence d'indice entre les deux milieux constituant l'interface est de l'ordre de 1. Il semble donc que le calcul développé puisse rendre compte de la perte d'intensité réfléchi et transmise due à la rugosité dans une majeure partie des structures réelles.

4. Résultats sur la détermination des constantes optiques

Notre objectif dans ce chapitre était de déterminer de manière précise les constantes optiques du silicium poreux: indice de réfraction et absorption. Nous présenterons dans un premier temps les mesures du coefficient d'absorption obtenues par la technique de photoconduction à basse température sur le silicium poreux de type p non dégénéré. Puis les mesures de l'indice complexe par ajustement des spectres de réflectivité seront présentées.

L'ensemble des résultats (constantes optiques et diélectriques) est également répertorié sous forme de tableaux dans les annexes VII.C et VII.D.

a) *Mesure de l'absorption par photoconduction*

Les Figure III-40 et Figure III-41 représentent les spectres d'absorption du silicium poreux de type p pour deux porosité différentes, respectivement 51% et 71%. Ces mesures ont été réalisées à basse température par la technique de photoconduction (cf. B.2). Chaque courbe est une compilation de valeurs obtenues sur une famille de couples d'échantillons (indiquée dans la légende), ce qui permet de mesurer l'absorption avec un produit αd de l'ordre de 1 sur l'ensemble du domaine spectral. On s'affranchit de cette manière d'une part des franges d'interférences (αd petit) et d'autre part des problèmes de sensibilité de la mesure (αd grand).

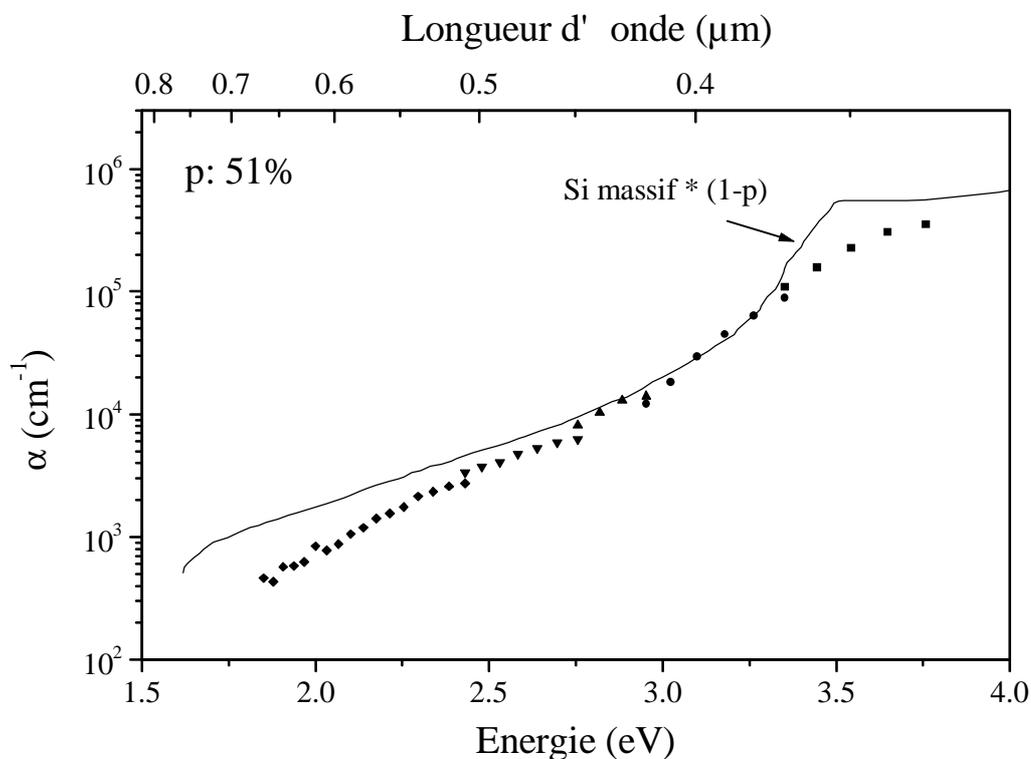


Figure III-40: Spectre d'absorption du silicium poreux de type p mesuré à 4 K. A titre de comparaison figurent les valeurs du silicium massif mesurées à 10 K, pondérées par la porosité [Jellison 82]. Les accidents dans la courbe expérimentale correspondent aux points de raccordement entre les différents couples d'épaisseurs utilisés: substrat/0,1 μm (carrés), 0,1/0,4 μm (ronds), 0,6/1,6 μm (triangles), 1/4 μm (triangles inversés) et 4/8 μm (losanges).

La Figure III-40 montre une dépendance exponentielle de l'absorption sur une majeure partie de la plage de mesure, 1,7 à 3,5 eV. Au delà de 3,5 eV on observe un début de saturation beaucoup moins marqué que pour le silicium massif et à un niveau plus faible (~ 1,6 fois inférieur).

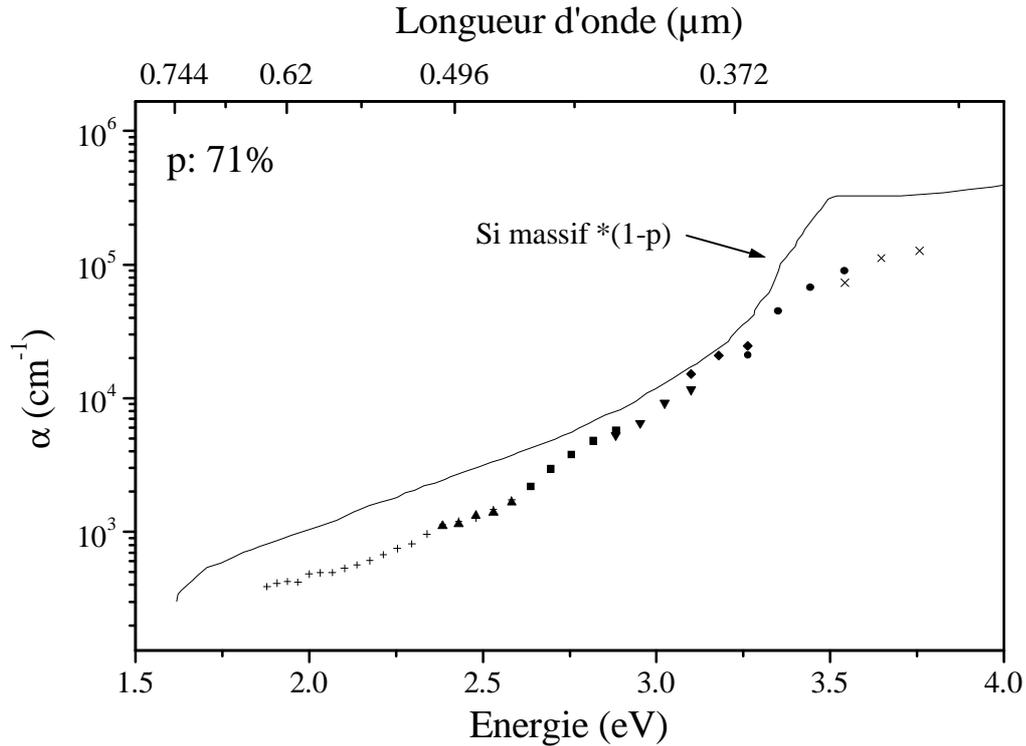


Figure III-41: Spectre d'absorption du silicium poreux de type p luminescent mesuré à 4.2K. Les couples d'épaisseurs utilisés sont 0,1/0,2 μm (étoiles) 0,2/0,4 μm (ronds), 0,4/0,8 μm (losanges), 0,8/2 μm (triangles renversés), 2,5/5 μm (carrés), 4/8 μm (triangles) et 10/20 μm (croix).

La Figure III-41 montre un même comportement exponentiel sur un domaine en énergie cependant plus faible (2,5 à 3,5 eV) ainsi qu'un début de saturation vers 3,5 eV (~ 3 fois inférieur à celui du Si massif). En dessous de 2,5 eV on observe un changement de pente.

La comparaison de ces mesures à basse énergie (2 eV), sans tenir compte de la variation du gap (E_G) en température ($\Delta E_{G,\text{ind}}(T) = 0,046$ eV), avec celles déjà publiées dans la littérature montrent un très bon accord avec les techniques de mesure de la transmission par photoconduction dans le silicium poreux et d'effet mirage (PDS) [Koshida 93, Ookubo 93, Rosenbauer 95]. En revanche on mesure un coefficient environ d'un ordre de grandeur supérieur aux techniques telles que la PLE, basée sur la détection de la luminescence du matériau [Kux 95]. Dans l'hypothèse du confinement quantique à l'origine de la luminescence, cette différence pourrait s'expliquer par une proportion non négligeable du matériau qui ne serait pas observée par PLE.

Dans cette même gamme d'énergie on observe une absorption deux fois supérieure à celle mesurée par transmission sur couches décollées [Sagnes 93]. Cette différence peut s'expliquer par un effet d'accroissement de la porosité dû à la fois à la dissolution chimique et à l'appauvrissement de la solution pendant la formation [Billat 96]. En effet pour des raisons de stabilité mécanique des couches décollées, cette technique nécessite d'utiliser des couches

épaisseurs typiquement comprises entre 20 et 100 μm ce qui correspond à des temps de formation relativement élevés.

Le comportement linéaire de l'absorption en fonction de l'énergie rappelle le régime de « queue » d'Urbach généralement observé dans les matériaux amorphes [Cody 81]. Des mesures récentes sur des couches auto-supportées de faible épaisseur obtenues par séchage hypercritique, montrent également un comportement de type exponentiel sur plus d'un ordre de grandeur entre 2 et 3 eV [Von Behren 97]. Ce comportement peut se relier en partie à l'absorption par des états de surface qui dans le cas du silicium poreux sont effectivement en quantité importante. Le rapport atomes de surface/ atomes de volume pour un échantillon de 70% de porosité reste cependant inférieur à 1/5, on peut donc s'attendre à une faible contribution des états de surface. Il a été récemment montré par une étude sur l'absorption en fonction de la température qu'il n'existait pas de relation entre la proportion d'atomes d'hydrogène à la surface du silicium poreux et l'absorption de la couche [Kovalev 96]. De plus les spectres d'absorption pour différentes températures sont simplement décalés par la variation de $E_{G,\text{dir}}$ (0,1 eV) alors que l'absorption de type « queue » d'Urbach prévoit une convergence de ces spectres. Les auteurs expliquent ce comportement à l'aide d'un modèle d'absorption bande à bande valable également au delà du gap énergétique. Cette dernière hypothèse peut s'expliquer par une distribution de taille des cristallites.

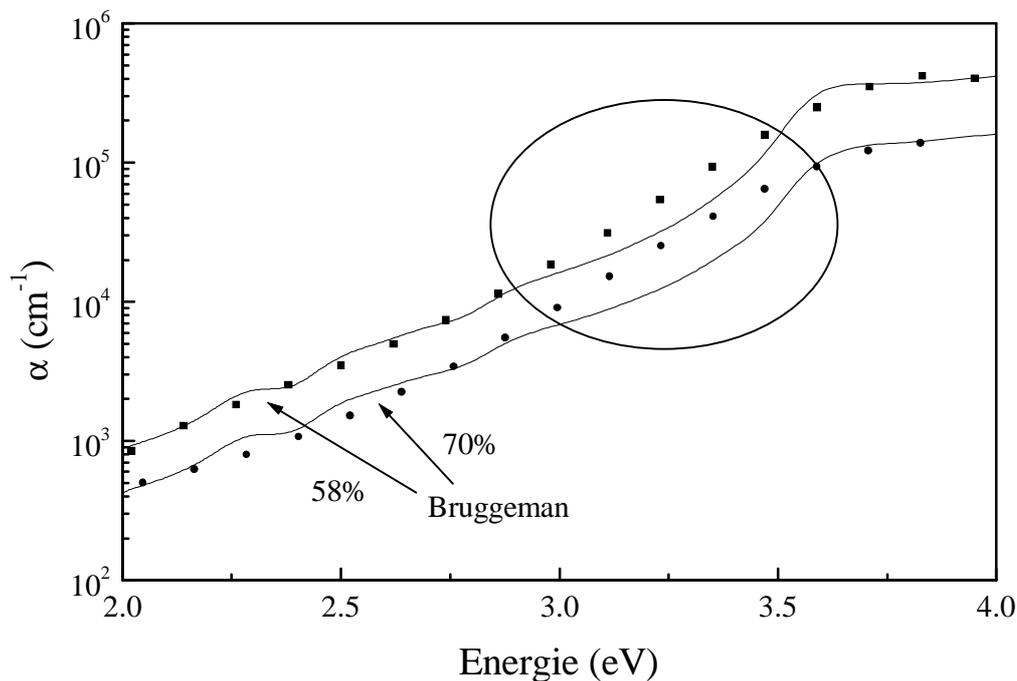


Figure III-42: Comparaison entre les coefficients d'absorption mesurés dans le cas du silicium poreux de type p de 53% (carrés) et de 70% (ronds) de porosité avec les coefficients calculés par le modèle de Bruggeman pour des porosités de 58% et 70%.

On constate au vu de ces mesures qu'il n'existe pas de relation simple entre la proportion de matière et l'absorption dans le cas du silicium poreux de type p. En revanche, comme le

montre la Figure III-42, si l'on compare les coefficients mesurés avec ceux calculés par le modèle de Bruggeman (cf. II.D.2) pour des porosités de 58% et 70% on observe un bon accord pour les hautes ($> 3,5$ eV) et basses énergies (< 3 eV). On constate un désaccord dans une zone intermédiaire comprise entre 3 et 3,5 eV au voisinage du gap direct du silicium.

Il est donc impossible de rendre compte de la dépendance en énergie par un simple déplacement de l'absorption dû à une augmentation du gap du matériau comme le suggère un modèle frustré du confinement quantique. Cependant la saturation à haute énergie, l'absence de transition optique directe bien marquée (seuil) et le comportement exponentiel sur une plage importante en énergie semblent conforter l'image habituelle du matériau: éponge nanométrique de silicium cristallin, c'est à dire un matériau ordonné à courte distance et désordonné à longue distance.

b) Mesure des constantes optiques par ajustement des spectres de réflectivité

L'ensemble des valeurs obtenues sur la détermination des constantes optiques fait l'objet d'une annexe VI.D dans laquelle on trouvera les grandeurs relatives au silicium poreux de type p:

p: 57%, 58%, 68% et 71% de porosité.

p: 65% et 71% oxydés anodiquement.

p⁺: 78%.

Dans cette partie, après avoir présenté la méthode utilisée pour ajuster les spectres de réflectivité dans le domaine spectral de forte absorption, nous montrerons l'importance de la rugosité sur la détermination de l'absorption. Puis nous décrirons de manière qualitative la dépendance spectrale de l'indice complexe de réfraction à partir d'un exemple: le silicium poreux de type p 70%. Enfin l'effet sur la constante optique du matériau de différents paramètres de formation tels que la densité de courant, le temps de formation seront présentés.

(1) Ajustement dans la zone de forte absorption (UV)

La réflectivité dans la partie forte absorption se caractérise par l'absence de franges. Le niveau de réflexion est alors simplement obtenu par la relation (20), connaissant la partie réelle (n) et imaginaire (χ) de l'indice. Il existe théoriquement une infinité de valeurs de l'indice complexe aboutissant à une même valeur de réflectivité. Il est cependant bien connu que les parties imaginaire et réelle de l'indice ne sont pas complètement indépendantes et doivent vérifier les relations de Kramers-Kronig (K.K.). Ces relations faisant intervenir des intégrales nécessitent une mesure du coefficient de réflexion sur une grande plage en énergie et plus particulièrement dans le cas du silicium (1-20 eV) [Koshida 93]. Un spectromètre classique ne permet pas de couvrir un domaine suffisant pour permettre une détermination absolue via ce formalisme. Expérimentalement il est possible de lever l'indétermination entre n et χ par la technique de l'ellipsométrie qui consiste à mesurer le changement de polarisation d'ondes planes réfléchies par la surface de l'échantillon [Archer 62]. Cette technique très précise reste cependant assez lourde sur le plan expérimental (réflectivité à angles variables) si l'on cherche à déterminer à la fois l'épaisseur et l'indice complexe de la couche [Bied-Charreton 71].

Bien que notre objectif initial était de déterminer via la réflectivité l'indice complexe du silicium poreux dans la partie visible, on montre à partir de deux observations essentielles qu'il est cependant possible d'étendre la méthode d'ajustement à la partie de forte absorption :

- on retrouve dans le spectre de réflectivité du silicium poreux la marque des transitions électroniques du silicium cristallin (cf. II.C.2.), ces transitions étant de moins en moins marquées à mesure que la porosité augmente et que le niveau de dopage du matériau diminue.
- comme le montre la Figure III-43, les deux bosses caractéristiques du spectre de réflectivité du silicium cristallin observées à 3,4 et 4,6 eV peuvent être essentiellement attribuées l'une à l'indice (n) et l'autre à l'absorption (χ).

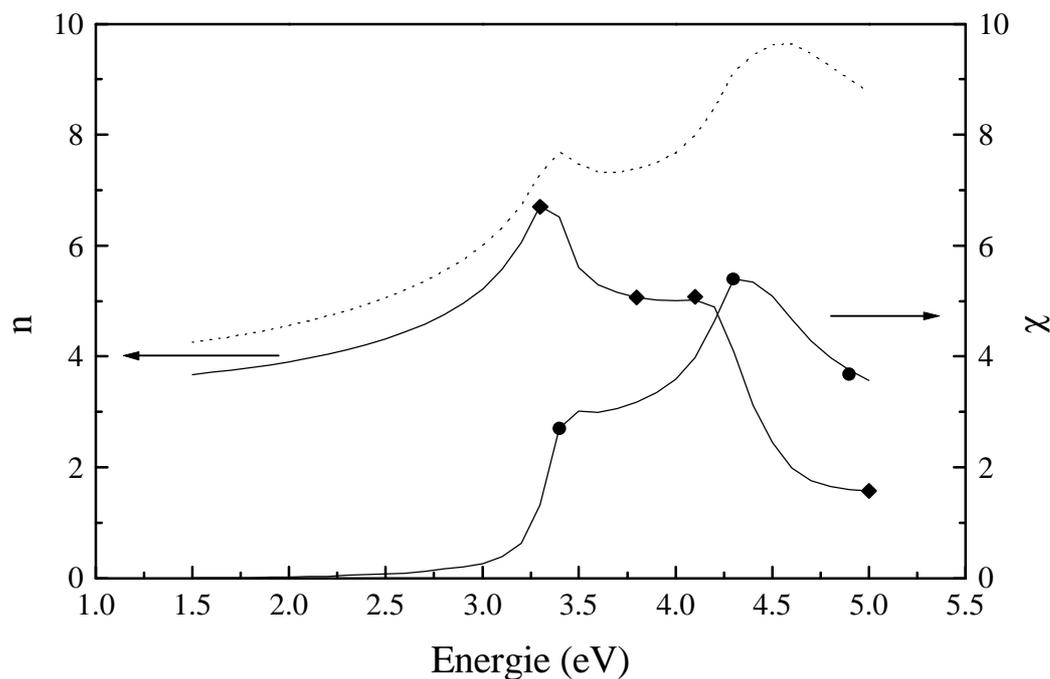


Figure III-43: Corrélation entre la réflectivité du silicium cristallin (pointillés) et ses constantes optiques n et χ . Energies critiques utilisées pour le « spline » de l'indice (losanges) et de l'absorption (cercles).

En tenant compte de ces deux remarques, la méthode consiste à définir un ensemble d'énergies critiques (3 pour l'absorption et 4 pour l'indice) corrélées avec la réflectivité du silicium cristallin, comme indiqué sur la Figure III-43. L'ajustement est ensuite réalisé en influant à la fois sur la position de ces énergies et sur l'amplitude de l'indice et de l'absorption en ces points (Tableau III-6).

Comme le montre la Figure III-44 cette procédure permet de rendre compte pour les hautes énergies de manière très satisfaisante de la réflectivité observée sur différents types d'échantillons. Précisons cependant que la détermination de n et χ dans cette gamme spectrale dépend également des valeurs obtenues dans la partie visible résultant de l'ajustement des franges. La méthode faisant l'objet de ce paragraphe n'est donc pas une méthode en soi et doit être utilisée en complément de la précédente.

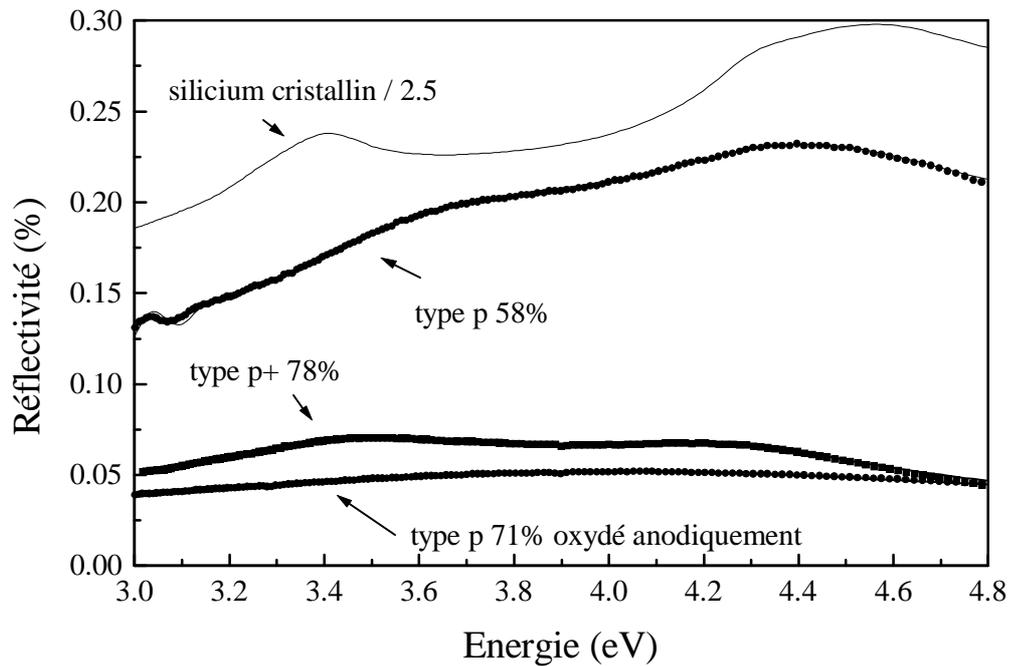


Figure III-44: Exemples d'ajustements de spectres de réflectivité dans la partie hautes énergies, réalisés avec la méthode décrite ci-dessus pour différents types d'échantillons. Le spectre du silicium cristallin figure à titre de comparaison.

	E_1/n_1	E_2/n_2	E_3/n_3	E_4/n_4	E_1/χ_1	E_2/χ_2	E_3/χ_3
type p 58%	4,96/2,3	4,5/2,375	3,65/2,55	3,35/2,34	4,77/0,858	4,43/0,95	3,7/0,28
type p 71% oxydé	4,96/1,5	4,13/1,56	3,54/1,545	3,1/1,498	4,77/0,124	4,13/0,15	3,26/0,06
type p ⁺ 78%	4,96/1,165	4,77/1,445	3,6/1,685	3,1/1,61	4,77/0,426	4,725/0,49	3,26/0,06

Tableau III-6: Paramètres des ajustements présentés sur la Figure III-44; positions (énergies critiques en eV) et valeurs de la partie réelle et imaginaire de l'indice.

Précisons qu'il ne s'agit pas ici de reconstituer la structure exacte de la constante diélectrique du silicium cristallin. Il est uniquement possible de déterminer une forme simple de constante diélectrique. Cependant, cette approche apparaît suffisante pour rendre compte de la réflectivité dans le cas du silicium poreux de type p et de faible porosité (matériau luminescent).

(2) Effet de la rugosité

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente a)), les pertes par diffusion au niveau de l'interface silicium poreux/silicium cristallin sont introduites dans l'ajustement de la réflectivité

des couches minces via le formalisme de Davies-Bennett généralisé au cas du calcul interférentiel.

La Figure III-45 montre l'effet de la rugosité sur l'amplitude et le niveau moyen de la réflexion dans le cas d'une lame mince de silicium poreux. La courbe en trait plein représente la simulation effectuée en tenant compte de l'ensemble des pertes dans le matériau lors de la propagation (absorption en volume et diffusion des interfaces). On observe une très bonne concordance entre cette courbe et le spectre expérimental représenté par les points. En revanche cet accord disparaît si on néglige la rugosité (courbe en pointillés). Son effet est double. Il porte à la fois sur l'amplitude des franges mais également sur le niveau moyen de la courbe de réflectivité. Précisons que pour la partie du spectre où les franges disparaissent les trois courbes convergent. Dans ce domaine la longueur de pénétration de la lumière dans le matériau est inférieure à l'épaisseur de la couche. L'interface silicium poreux/silicium cristallin n'est alors plus vue par la lumière.

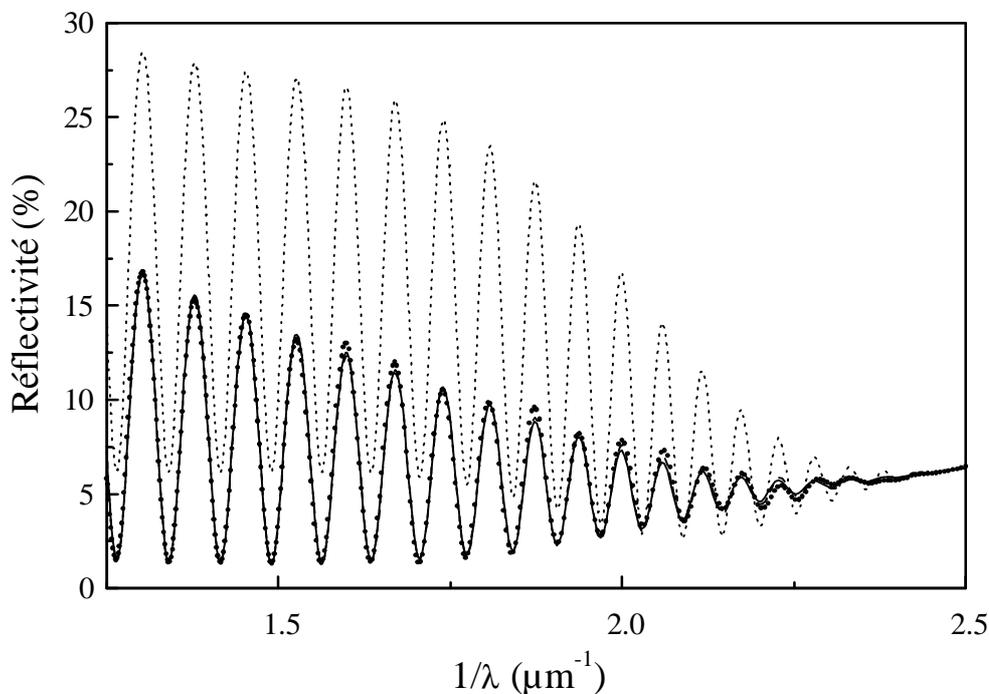


Figure III-45: Effet de la rugosité sur l'amplitude des franges de réflectivité par comparaison d'un spectre expérimental (points) avec trois ajustements différents:

- en tenant compte de la rugosité et de l'absorption (trait), $\sigma = 400 \text{ \AA}$
- sans tenir compte de la rugosité (pointillés), $\sigma = 0 \text{ \AA}$
- sans tenir compte de la rugosité mais en compensant par l'absorption (tirets). Cette courbe correspond exactement à la courbe en trait plein.
- Cas d'un échantillon de type p 71% et $4,4 \text{ \mu m}$ d'épaisseur. Une composante incohérente induite par des fluctuations d'épaisseur de 0,4% a été de plus introduite dans tous les cas.

Afin de préciser l'importance de l'effet de la rugosité sur la détermination de l'absorption, nous avons également effectué un ajustement où l'effet de la rugosité serait artificiellement

attribué à l'absorption (Figure III-45). Les deux courbes d'absorption ainsi obtenues sont représentées Figure III-46. On constate une différence qui s'amplifie pour les petits nombres d'onde. En dessous de $1,25 \mu\text{m}^{-1}$ la seconde simulation prévoit une absorption du silicium poreux supérieure à celle du cristallin, ce qui pour des énergies au dessus du gap à de quoi surprendre.

Le niveau de rugosité déduit de l'ajustement de la réflectivité (400 \AA) est en bon accord avec celui prévu par les courbes de calibration rugosité-épaisseur (370 \AA) (cf. Fig. 7 partie A.4.). L'expérience montre qu'un bon ajustement permet effectivement de distinguer l'effet de l'absorption de celui de la rugosité. Pour les faibles σ , cet effet intervient de manière monotone en $1/\lambda^2$, ce qui n'est pas le cas de l'absorption. Précisons tout de même que nous n'obtenons ainsi qu'une estimation de la rugosité qui doit être précisée par la mesure du profil de la surface.

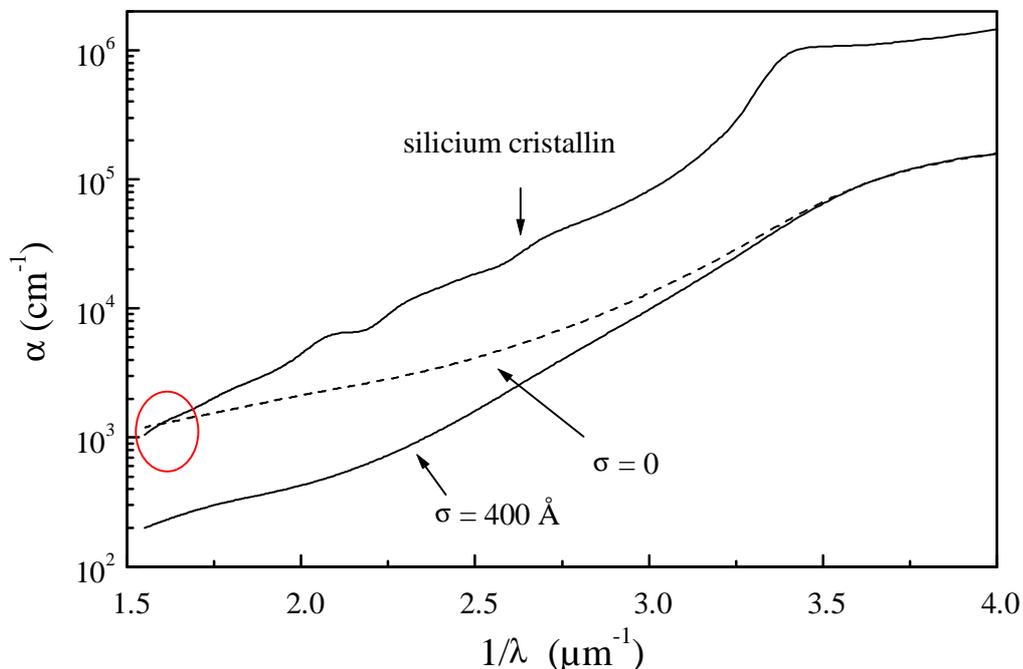


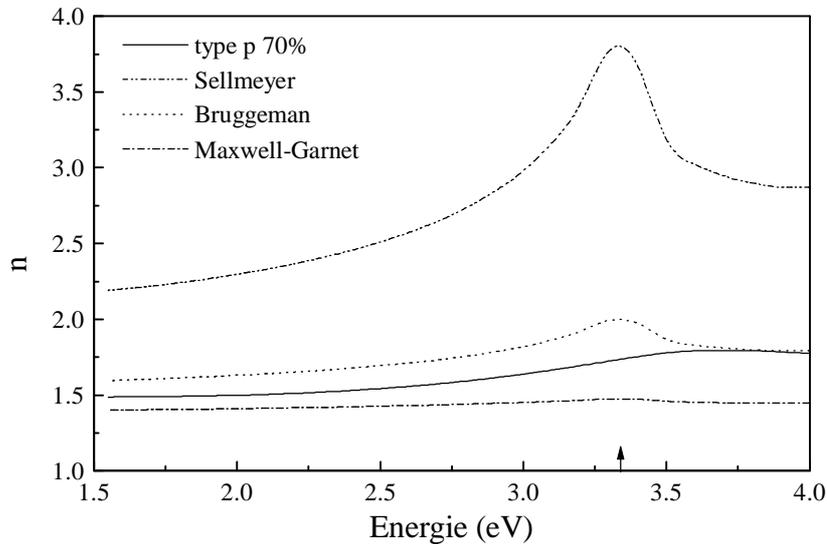
Figure III-46: Effet de la rugosité sur la détermination de l'absorption par ajustement de la réflectivité (cas de la Figure III-45). On observe clairement un croisement des courbes relatives au silicium cristallin et au silicium poreux obtenue en compensant la rugosité par de l'absorption.

Le spectre d'absorption obtenu en tenant compte de la rugosité se compare très bien avec celui obtenu par photoconduction à basse température y compris en ce qui concerne l'amplitude.

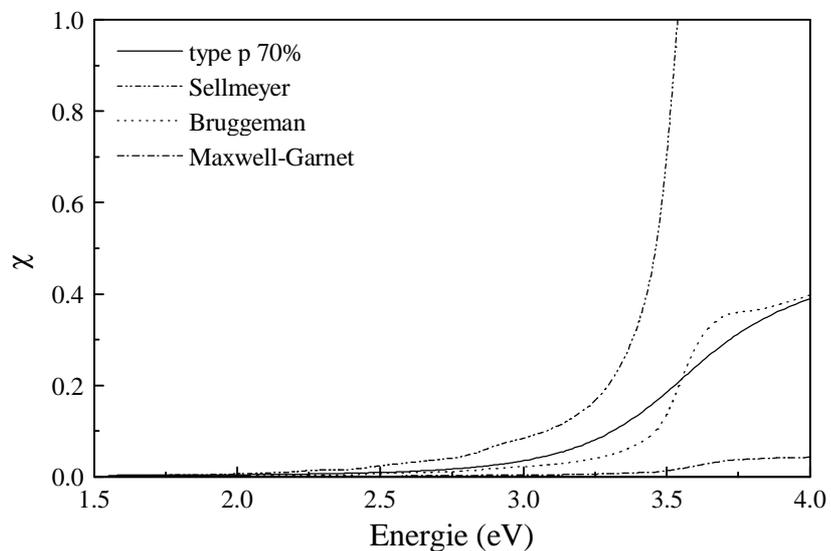
Les Figure III-45 et Figure III-46 montrent clairement que l'effet de la rugosité d'interface est très important. Sur une grande partie du spectre ($E < 2,5 \text{ eV}$), il constitue en fait la principale source de pertes optiques dans le matériau. La conséquence directe de ceci est que la caractérisation précise de la réflectivité, dans le cas du silicium poreux de type p, nécessite de connaître parfaitement la rugosité de l'interface silicium poreux/silicium cristallin.

(3) Constantes optiques du silicium poreux de type p et de 70% de porosité

La Figure III-47 représente les constantes optiques, indice de réfraction (a) et coefficient d'extinction (b) du silicium poreux comparées aux valeurs obtenues à partir des trois modèles du milieu effectif les plus courants (Sellmeyer, Bruggeman et Maxwell-Garnet).



a)



b)

Figure III-47: Constantes optiques (a) n et (b) χ ajustées pour le silicium poreux de type p 71% et théoriques d'après trois modèles du milieu effectif, Sellmeyer, Bruggeman (EMA) et Maxwell-Garnet (MG1) (cf. II.D.4.). A titre de comparaison la position du maximum de l'indice de réfraction du silicium cristallin est indiquée par une flèche sur la figure (a).

Le silicium poreux se caractérise par une courbe de dispersion et une variation importante de l'absorption en fonction de la longueur d'onde. On observe que les différents modèles pour une même valeur de la porosité donnent des résultats très différents mais néanmoins ne prévoient pas de déplacement des fréquences de résonance. Il existe un facteur 1.6 entre les valeurs d'indice de réfraction calculées à 1,5 eV par les modèles de Sellmeyer et Maxwell-Garnet, ce rapport devenant 2,58 à 3,3 eV. On constate qu'aucun de ces modèles ne permet de reproduire exactement les spectres observés sur le silicium poreux. On retrouve néanmoins, comme pour les mesures par photoconduction, un accord qualitatif de l'amplitude du coefficient d'extinction avec le modèle de Bruggeman. Il semble ici qu'il soit nécessaire de prendre en compte dans la modélisation un déplacement des fréquences de résonance.

(4) Influence de la densité de courant de formation

La Figure III-48 montre l'effet de la densité de courant de formation sur la constante optique du silicium de type p. On observe une diminution importante à la fois de l'indice et du coefficient d'extinction qui s'accompagne d'un étalement de la courbe de dispersion.

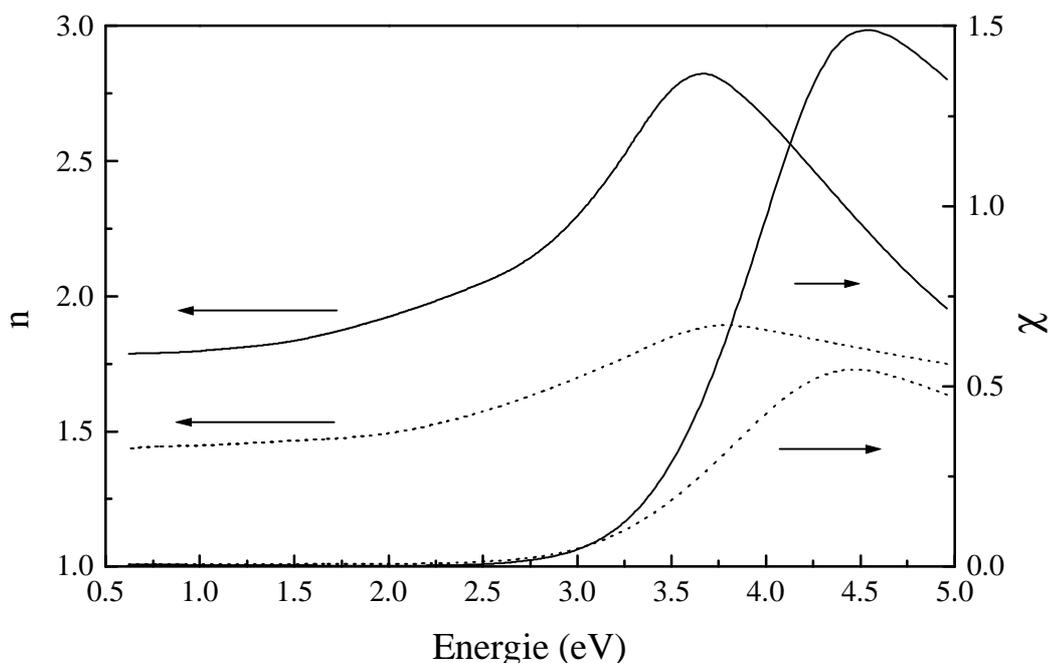


Figure III-48: Influence de la densité de courant de formation, j sur les constantes optiques du matériau en trait plein $j = 1,5$ mA et en pointillés $j = 150$ mA pour une concentration en acide fluorhydrique de 35 %.

On retrouve les caractéristiques énumérées précédemment. Ces effets sont attribués à une dispersion des fréquences de résonances résultant d'une augmentation de la porosité, confirmée par mesure de gravimétrie (56,5% et 68% respectivement pour $j = 1,5$ et 150 mA). On observe ici que cette variation de la densité de courant permet d'obtenir une modulation d'indice de 0,36 à 1 eV. Cet effet sera ultérieurement utilisé pour la fabrication de superréseaux de type p.

(5) Influence du temps de dissolution

Nous nous sommes ici intéressé à l'homogénéité des échantillons en profondeur. Ceci constitue une donnée essentielle afin d'utiliser le silicium poreux comme un matériau de base pour l'optique.

Une façon de tester cet aspect consiste à comparer les spectres de réflectivité obtenus sur une série d'échantillons correspondant à des temps de formation différents. Nous avons réalisé une simulation d'un spectre correspondant à un échantillon épais. Puis avec ces paramètres on essaie de reproduire les spectres de réflectivité d'échantillons d'épaisseurs plus faibles. Les seuls paramètres ajustables sont alors l'épaisseur et l'incrément d'épaisseur (cf. 1.e)(2)). La variation de la rugosité en fonction du temps de formation étant connue par ailleurs. On teste ainsi les inhomogénéités de formation aux temps courts (couches fines). La Figure III-49 présente le résultat de ces simulations comparées aux spectres expérimentaux.

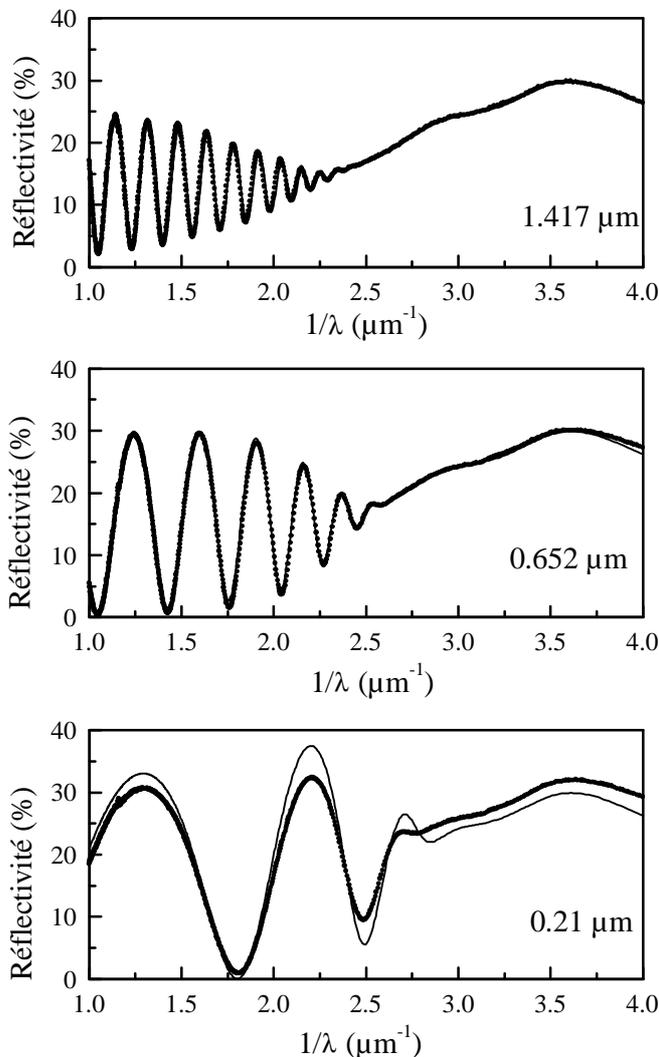


Figure III-49: Homogénéité des couches minces en épaisseur. Comparaison des spectres de réflectivité théoriques et expérimentaux pour trois échantillons d'épaisseur différente obtenus en diminuant le temps de formation (de haut en bas) 672, 278 et 92,7s, la concentration en HF de l'électrolyte (35%) et la densité de courant (1,66 mA/cm²) restant constantes par ailleurs.

On observe clairement que l'on peut reproduire la position des franges quelle que soit l'épaisseur. En revanche on constate dans le cas de l'échantillon le plus fin une différence entre

la simulation et l'expérience à la fois sur l'amplitude et le niveau de réflexion dans la partie UV.

Il existe principalement trois causes pouvant entraîner des inhomogénéités lors de la formation. La première porte sur l'initialisation des pores. On observe dans le cas du type p⁺ une couche de nucléation [Buttard 96]. Cette couche d'indice plus élevé pourrait expliquer l'augmentation du niveau de réflexion dans l'UV. En revanche on montre par la simulation (bicouches) qu'elle aurait pour effet d'augmenter l'amplitude des franges dans le visible, ce qui est contraire à l'observation. Il est en fait impossible d'expliquer la différence observée sur l'ensemble du spectre par une couche de transition. Les deux autres causes d'inhomogénéité sont l'appauvrissement en HF de la solution en fond de pores et la dissolution chimique. Elles aboutissent toutes deux à une diminution de l'indice moyen au cours du temps. Dans ce cas l'indice des échantillons serait d'autant plus élevé que le temps de formation est court. Il semble à ce stade nécessaire de distinguer entre l'effet de l'absorption et celui de l'indice. Un indice de réfraction plus élevé permet effectivement d'expliquer une augmentation de la réflexion dans le visible mais aurait en revanche également pour effet d'augmenter le contraste des franges. Par contre une augmentation de l'absorption impliquerait une augmentation de la réflexion dans le visible et surtout une diminution du contraste. Le fait que le spectre intermédiaire corresponde parfaitement avec la simulation semble indiquer une saturation rapide de l'effet donnant naissance aux inhomogénéités. Ceci permet de distinguer entre l'effet de la dissolution chimique et de l'appauvrissement de la solution. Il est effectivement bien connu que la dissolution chimique présente une saturation relativement rapide (typiquement 15 min. pour [HF] = 5%) [Halimaoui 94].

Pour résumer nous observons que la dissolution est homogène au cours du temps pour toutes les épaisseurs. En revanche pour les temps de dissolution très courts on observe une absorption plus importante. Précisons que nous observons des effets similaires quelle que soit la densité de courant de formation. Ce résultat est important. Bien que l'on observe une augmentation des pertes par absorption dans les couches très minces, il montre qu'il est possible d'obtenir un matériau d'épaisseur modulable sans modification importante de l'indice de réfraction y compris pour les très faibles épaisseurs.

Notre objectif était ici de déterminer avec précisions les constantes optiques du matériau. Deux approches ont été utilisées. Nous avons dans un premier temps obtenu une mesure directe du coefficient d'absorption par photoconduction dans le substrat. La seconde approche basée sur la simulation des spectres de réflectivité a nécessité de définir une procédure d'ajustement et de développer un formalisme permettant de prendre en compte le cas d'interfaces rugueuses. A cette condition nous obtenons un bon accord entre ces deux approches. Bien qu'il n'existe pas de modélisation simple de la dépendance spectrale de l'indice complexe du matériau, la possibilité de moduler aisément l'épaisseur et l'indice va permettre la fabrication de structures optiques.

IV. Application à la photonique

A. Introduction

La propagation des ondes dans un milieu homogène, quel que soit leur 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 (confinement de photon). Un exemple simple est donné par le guide d'onde planaire qui est constitué d'une structure sandwich comprenant une couche d'un matériau transparent d'indice élevé entourée de deux couches d'indice faible. Pour un angle supérieur à l'angle critique, déterminé par l'écart d'indice, la réflexion sur les interfaces est alors totale. Le faisceau se propage ainsi par réflexions successives.

Un autre exemple de structure plus élaborée permettant également un confinement de photon (en énergie) consiste à utiliser la réflexion optique de Bragg. Ce terme est utilisé par analogie avec la diffraction des rayons X par les plans réticulaires cristallins. Un réflecteur de Bragg est un milieu constitué d'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 pouvoir réflecteur quasiment de 100% sur un large domaine spectral.

Plus récemment est apparu le concept du cristal photonique [Joannopoulos 97, Yablonovich 97]. Il s'agit ici d'obtenir une bande interdite quelle que soit la direction de propagation de la lumière (3D). 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 [Yablonovich 87]. On peut ainsi envisager de modifier de manière considérable les temps de vie d'états excités de molécules ou atomes présents dans la structure.

Contrairement aux cristaux de telles structures n'existent quasiment pas dans la nature. Les seuls exemples connus concernent quelques animaux, poissons et papillons dont les couleurs magnifiques sont définies par interférences entre la lumière ambiante et la structure périodique (1D) des ailes ou des écailles. Il est donc nécessaire de les produire artificiellement en utilisant des techniques variées tels l'épithaxie par jet moléculaire (MBE), la déposition par phase chimique gazeuse (MOCVD), l'épithaxie par couche atomique ou encore le « spin coating » et l'holographie.

A la fin des années 70, la technologie des semi-conducteurs a permis d'obtenir à partir de matériaux transparents tel que l'arseniure de gallium/aluminium ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) des réflecteurs de Bragg de très haute qualité [Denton 71]. La modulation d'indice est alors obtenue en variant les concentrations respectives de Ga et d'Al. La technologie de croissance de couches minces par MBE permet une grande maîtrise de l'épaisseur des couches et de leur indice de réfraction. On a obtenu aujourd'hui des finesses de mode Fabry-Perot supérieures à 3000 [Stanley 94].

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 [Weisbuch 92]. Sur le plan des applications elles sont très prometteuses pour la réalisation de structures émettrices à faible seuil d'émission stimulée.

Les semi-conducteurs ne sont pas les seuls matériaux utilisés dans la photonique. Des réflecteurs de Bragg ont également été obtenus dans des matériaux très différents, comme le polystyrène/collodion ou encore le polystyrène/polyvinyle [Kimura 79]. L'intérêt de ces structures provient de leur élasticité qui permet une adaptation du mode Fabry-Perot par simple pression. On peut actuellement trouver de nombreux filtres holographiques à base de photopolymère.

On constate qu'il existe un nombre important de techniques permettant d'obtenir une modulation verticale de l'indice (technologie des couches minces). La lithographie est généralement utilisée pour obtenir une modulation latérale. Cette technique parfaitement adaptée à des dimensions supérieures au micron devient plus difficile à mettre en oeuvre dans le domaine submicronique (réalisation de masque régulier). Une façon de définir un « masquage » de la surface consiste à utiliser la combinaison de l'illumination interférentielle et d'une laque photosensible recouvrant l'échantillon (gravure holographique).

L'holographie, découverte en 1948 par Gabor est une technique à part entière dont nous ne ferons pas ici de présentation détaillée [Gabor 48]. Outre la création d'images virtuelles d'objets aussi petits que les atomes (diffraction holographique des électrons à basse énergie) ou de taille à l'échelle humaine (hologrammes géants), elle permet lorsqu'elle est appliquée à la photonique la fabrication de structures périodiques en volume (illumination par trois faisceaux laser) [Saldin 96]. Par ailleurs, il est également possible par établissement d'ondes stationnaires dans une lame mince constituée d'un matériau photosensible d'obtenir une variation périodique de l'indice en profondeur. Cet effet est à l'origine des premières photographies couleurs réalisées par Lippmann en 1891 [Lippmann 1891, Fournier 94].

Dans cette partie nous présentons le résultat de nos travaux sur la modulation d'indice dans le silicium poreux, qui ont portés à la fois sur une modulation latérale et verticale.

B. Systèmes optiques multicouches

La photonique dans le silicium poreux est apparue en 1994 avec la réalisation d'une première structure à modulation d'indice obtenue sur un substrat de type p faiblement dopé, présentant une réflexion maximale de 50 % dans l'infrarouge [Vincent 94]. Depuis l'intérêt n'a cessé de croître. Ce matériau a été abandonné au profit de matériaux plus dégénérés, p^+ et p^+ , permettant une modulation d'indice plus importante [Berger 94]. L'optimisation des conditions de formation a permis la fabrication de réflecteurs de Bragg de très bonne qualité (> 95%) permettant la réalisation de senseurs optiques [Hilbrich 96]. Parallèlement il a été démontré par la réalisation d'un guide d'onde optique planaire que le silicium poreux pouvait également guider la lumière dans le domaine de l'infrarouge [Loni 95]. Les applications optiques du silicium poreux ne sont pas uniquement passives, la modulation de porosité entraîne également une modification des propriétés émettrices. En 1995 un groupe italien a réalisé une microcavité luminescente tout silicium poreux [Pellegrini 95]. Le principe consiste à placer au centre d'une structure Fabry-Perot une couche luminescente. Un filtrage et une augmentation de l'émission sont alors observés. De tels effets ont été également observés sur des structures mixtes métal/silicium poreux qui ont permis la réalisation d'une diode électroluminescente [Araki 96 58/59].

Nous avons entrepris de réaliser des structures optiques à base de silicium poreux faiblement dégénéré. Bien qu'apparemment peu adapté du à la rugosité des interfaces, ce matériau se caractérise en revanche par une efficacité de luminescence (5%) nettement supérieure à celle du silicium poreux de type p^+ et p^+ (Figure IV-1).

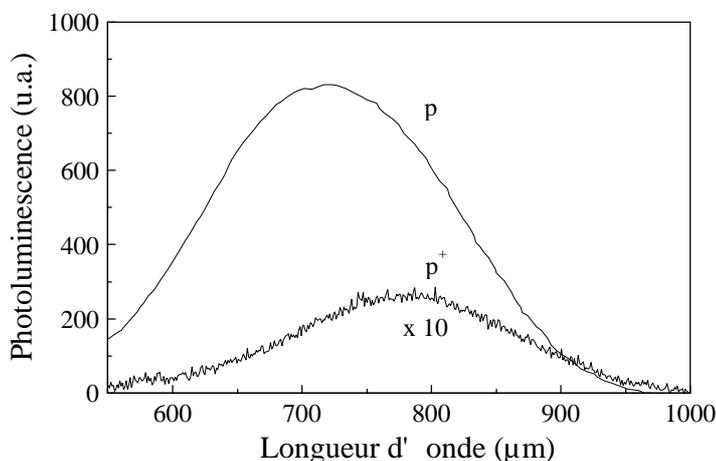


Figure IV-1:
Comparaison des
spectres de luminescence
d'échantillons de type p
et p^+ de même porosité et
épaisseur respectivement
70 % et $4 \mu\text{m}$ [Billat 94].

La première étape a donc consisté à définir des conditions de formation permettant la fabrication de superréseaux de type p. Ces conditions définies, nous les avons utilisées pour la fabrication de microcavités luminescentes.

1. Principe

Nous rappelons dans cette partie le principe du réflecteur de Bragg et de la microcavité en optique.

a) **Réflecteur de Bragg**

Le schéma d'un réflecteur de Bragg ou DBR est donné par la Figure IV-2. Il se constitue d'un empilement périodique de couches d'épaisseur optique $\lambda/4$.

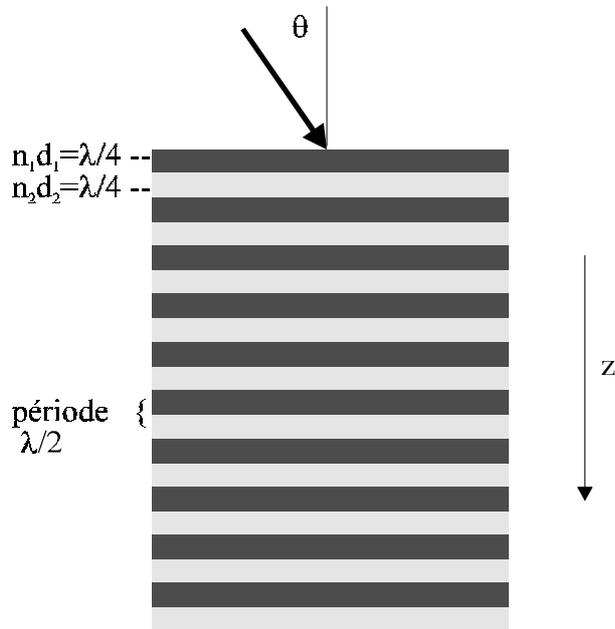


Figure IV-2: Schéma de principe du réflecteur de Bragg en optique.

Une telle structure présente en réflexion des propriétés remarquables comme le montre la Figure IV-3.

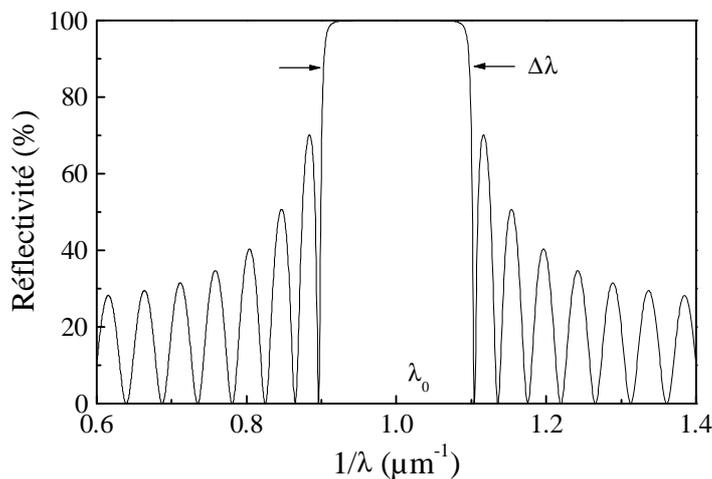


Figure IV-3: Simulation de la réponse optique d'un réflecteur de Bragg quart d'onde: $n_1=2$, $n_2=1,5$ et $N = 20$. La simulation a été effectuée suivant le formalisme présenté dans la partie III.1.c.

Soit d la période de la structure, N le nombre de période et n l'indice moyen $(n_1+n_2)/2$. On observe un maximum de réflexion pour la longueur d'onde λ_0 vérifiant la condition de Bragg:

$$2nd \cos(\theta) = \lambda_0 \tag{37}$$

où θ est l'angle d'incidence et sera pris égal à zéro par la suite. Un tel effet s'explique par des interférences constructives dans la structure. Dans le cas de la simulation présentée Figure IV-3, seulement 14 % de l'amplitude incidente est réfléchié à chaque interface. Les ondes étant en

caractéristiques d'une structure vérifiant les conditions $\lambda_0/4$ pour les DBR et $\lambda_0/2$ pour la microcavité.

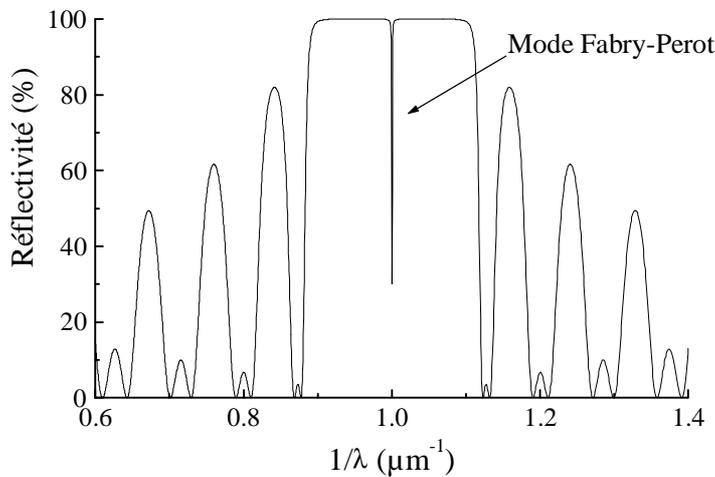


Figure IV-5:
Simulation de la réflectivité d'un filtre Fabry-Perot. Les paramètres des DBR sont identiques à ceux de la Figure IV-3 avec de plus $n_c = n_l$ et $d_c = 2 d_l$.

Afin de mieux comprendre le mécanisme des microcavités, nous revenons sur la formule (13) en (III.B.1.b) permettant de calculer la transmission T et la réflexion R d'une lame mince transparente, d'épaisseur e et d'indice n . On montre que T et R peuvent également s'écrire sous la forme d'une fonction d'Airy:

$$T = \frac{A}{1 + B \sin^2(\psi)} \quad R = \frac{1 - A + B \sin^2(\psi)}{1 + B \sin^2(\psi)}$$

avec:

$$A = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2} \quad B = \frac{4R_1 R_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2}$$

où R_1 et R_2 représentent respectivement les coefficients de réflexion en énergie de chaque interface de la lame. Nous rappelons que les minima de réflexion (maxima de transmission) sont obtenus pour $\psi = k\pi$, soit en incidence nulle:

$$\lambda_k = \frac{2ne}{k}$$

On retrouve ici la condition de Bragg. La réflectivité d'une telle lame pour R élevé est représentée par la Figure IV-6. On parle alors de résonateur Fabry-Perot; les minima de réflexion correspondant aux modes de résonance.

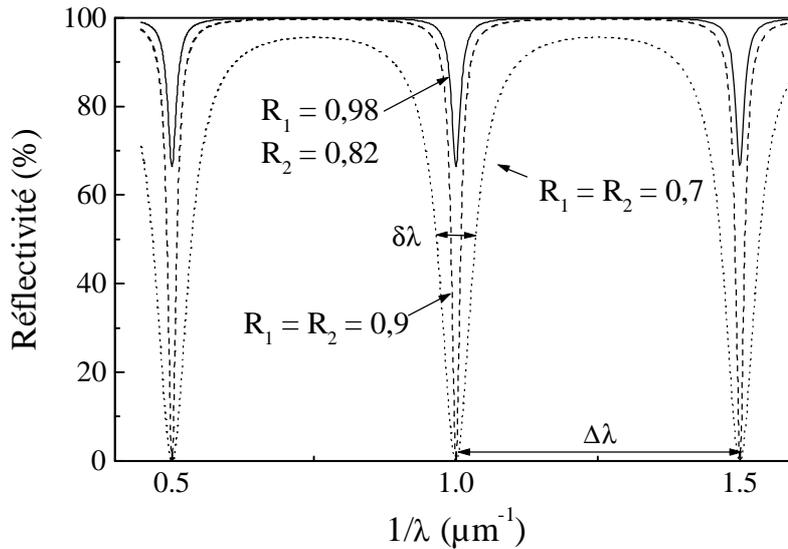


Figure IV-6:
Résonateur Fabry-
Perot.

La finesse du résonateur (F) est définie par le rapport $\Delta\lambda/\delta\lambda$ soit $\lambda_0/(2\delta\lambda)$ qui dans ce cas simple ne dépend que de la qualité des miroirs (R_1 et R_2):

$$F = \frac{\pi(R_1 R_2)^{1/4}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}}$$

On peut noter l'importance de la symétrie entre les réflexions R_1 et R_2 . Comme le montre la comparaison des courbes en trait plein et en tirets, une asymétrie (R_{moyen} constant) diminue le couplage du mode (R_{min}) sans pour autant modifier sa finesse.

Les principales propriétés optiques d'un résonateur Fabry-Perot multicouches peuvent être décrites simplement à l'aide d'une lame mince. Nous verrons cependant que du fait de la pénétration de la lumière dans les DBR, le traitement des pertes dans la microcavité nécessite de calculer la réponse optique de la structure dans son ensemble selon le formalisme introduit en III.B.1.c) et 3.b).

c) *Emission spontanée*

L'intérêt de développer de telles structures ne concerne pas uniquement les propriétés passives de réflexion et de transmission. En plaçant au centre d'une cavité un matériau émetteur on peut espérer, en influant sur la géométrie du système, inhiber ou au contraire amplifier ces propriétés émettrices [Hulet 85].

Parallèlement à ce travail, a été développé dans notre groupe un calcul de l'émission spontanée dans le cas de systèmes optiques tels que les microcavités, l'idée étant de rendre compte de l'effet de l'environnement diélectrique sur le taux d'émission. Sans entrer dans les détails de ce calcul basé sur les fluctuations dites de point zéro du champ électromagnétique on retiendra le résultat de la simulation présenté Figure IV-7 qui montre l'amplification de l'émission spontanée dans le cas d'une microcavité $\lambda/2$. Cette simulation a été réalisée à partir de valeurs d'indices réels représentatives des valeurs mesurées sur le silicium poreux de type p,

comme nous le verrons par la suite ($n_1 = 1,7$, $n_2 = 1,4$ et $n_c = 1,3$). Les épaisseurs des couches sont ajustées pour obtenir une fréquence de résonance de la cavité à 800 nm.

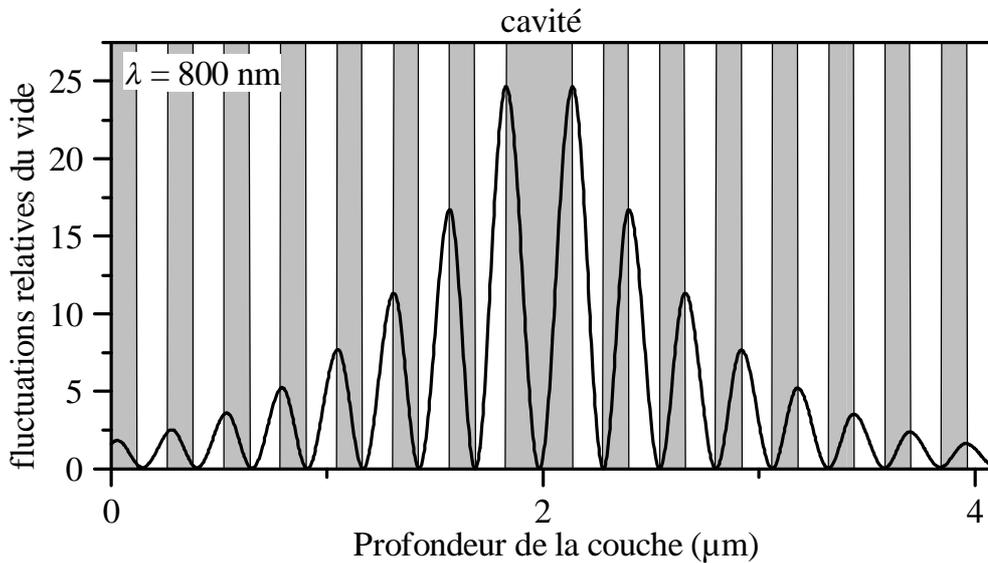


Figure IV-7: Taux d'émission spontané en fonction de la position en profondeur à la longueur d'onde de résonance d'une microcavité $\lambda/2$ [Ferrand 97].

On observe clairement une amplification importante du champ électrique, principalement sur les bords de la microcavité (cavité $\lambda/2$). On observe également une amplification importante du champ électrique dans les miroirs de Bragg. On peut calculer à l'aide de la relation (39) une longueur de pénétration de l'amplification dans la structure ou ce que l'on appelle l'épaisseur effective de la cavité. On trouve ici environ 600 nm soit une pénétration sur deux périodes et demie à l'intérieur de chaque Bragg.

2. Méthode de fabrication

Comme le montre la Figure IV-8, il est possible en changeant la densité de courant de formation d'obtenir une variation de la porosité. Nous avons utilisé cette propriété dans le cas du silicium poreux de type p faiblement dopé ($4-8 \Omega \cdot \text{cm}$). Une première étude électrochimique a été nécessaire afin de définir les paramètres de formation. Ils ont été choisis de manière à couvrir la plus grande plage de porosités possible. Pour une concentration en HF constante (35%) et des densités de courant variant de 1,66 à 333 mA/cm² on obtient des porosités comprises entre 56,5% et 72%.

Ces conditions de formation permettent comme l'illustre la Figure IV-8 une variation maximale de l'indice de réfraction Δn de 0,47. Les valeurs de l'indice ont été obtenues après une étude de la réflectivité de couches minces cf. III.B.1.e) et 4.b).

La variation de l'indice en fonction de la densité de courant est de type exponentiel:

$$n(j) = n_0 + \Delta n e^{-\frac{j}{j_c}}, \text{ avec } n_0 = 1,305, \Delta n = 0,51 \text{ et } j_c = 121,4 \text{ mA/cm}^2.$$

Bien que purement empirique cette loi a également été observée dans le cas de substrats de type p⁺ et p⁺ [Berger 96].

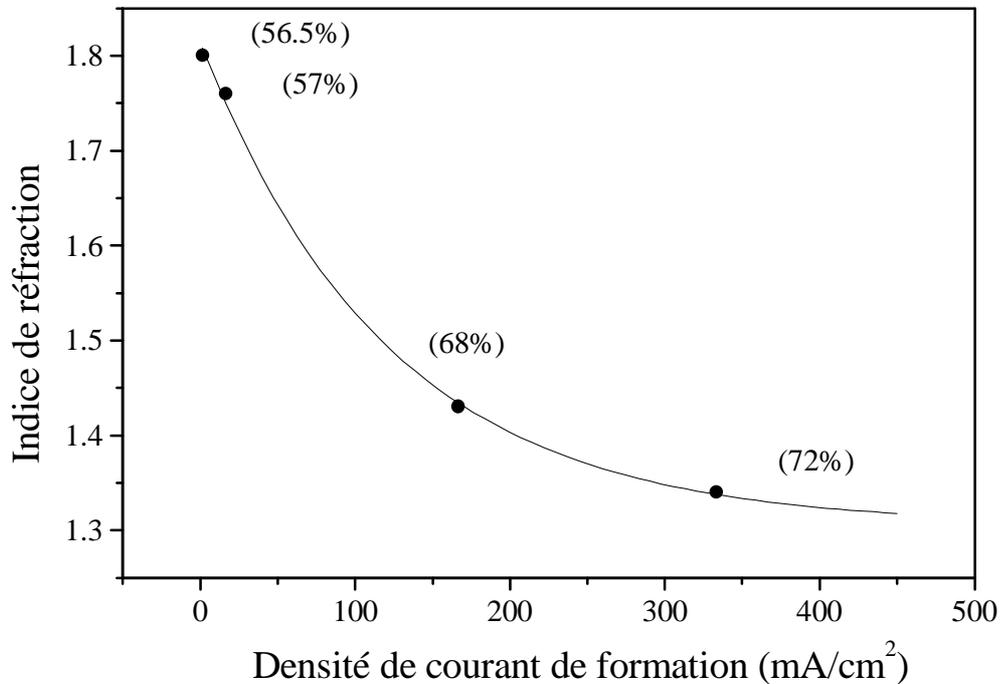


Figure IV-8: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la densité de courant pour une concentration en HF de 35%. Les valeurs de l'indice sont données à 1120 nm et ont été obtenues après ajustement de spectres de réflectivité d'échantillons de 1 à 2 μm d'épaisseur.

La Figure IV-8 montre une fois de plus la complexité du modèle permettant de relier la porosité et l'indice de réfraction dans le cas du silicium poreux. On observe effectivement qu'une saturation de la porosité n'entraîne pas nécessairement une saturation de l'indice et vice versa.

La Figure IV-9 représente la dépendance de la vitesse de formation (v) en fonction de j . On observe dans un premier temps un régime d'augmentation linéaire puis un début de saturation. Ce comportement est à relier aux valeurs de la porosité indiquées sur la Figure IV-8. Si la porosité reste quasi constante pour les faibles densités de courant elle augmente de manière importante pour les fortes densités. Cette augmentation de la porosité est observée pour une valence de dissolution constante comme le montre l'insert. Il existe une compensation entre la vitesse et la porosité. On observe une valence de dissolution moyenne de l'ordre de 2,16 caractéristique du régime de formation du silicium poreux. Cependant on constate pour les valeurs extrêmes de j des valeurs légèrement différentes (1,93 et 2,3). Ceci s'explique pour les faibles densités de courant par l'effet de dissolution chimique ($V = 0$) qui devient non

négligeable (temps de formation élevé). Pour les densités de courants élevées, à mesure que j augmente on se rapproche du régime d'électropolissage ($V = 4$).

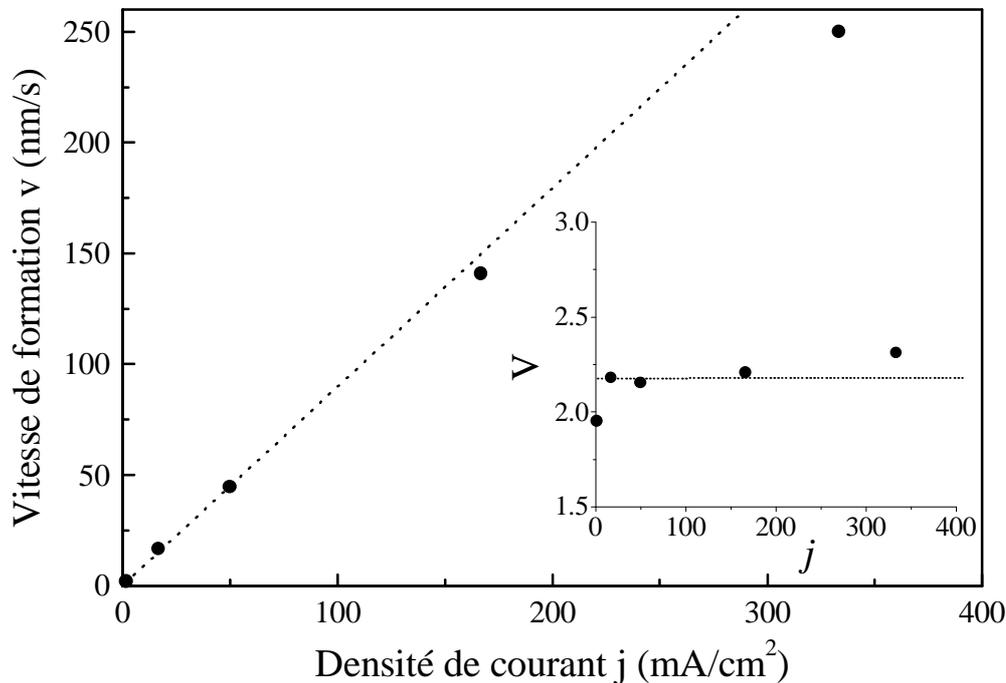


Figure IV-9: Dépendance de la vitesse de formation en fonction de j . L'insert représente la dépendance de la valence de dissolution V en fonction de j ($V = j/(v \cdot d_{\text{atomique}} \cdot P)$).

Le choix de la concentration en HF (35%) résulte des critères suivants:

- obtenir la plus grande plage de variation d'indice possible en fonction de j ; plus la concentration en HF est élevée plus la plage de formation du silicium poreux en fonction de la densité de courant est grande (cf. II.2.a)(3)).
- homogénéité des échantillons; il est nécessaire d'ajouter dans l'électrolyte une concentration minimale d'éthanol permettant une meilleure mouillabilité et donc une meilleure homogénéité des échantillons. Nous avons constaté que 15% était cette valeur minimale.
- éviter les effets de la dissolution chimique; parallèlement à la dissolution électrochimique se produit une dissolution chimique. Bien que la cinétique de cette réaction soit nettement inférieure, on observe dans le cas du silicium poreux des modifications notables de la porosité moyenne de la couche pour des temps de formation de l'ordre de 15 à 20 minutes [Halimaoui 94]. On a observé que l'efficacité de la vitesse d'attaque chimique diminue avec la concentration en HF.

Il est bien connu que la variation de la porosité se traduit également par un changement des propriétés de luminescence du matériau. Comme le montre la Figure IV-10, on observe l'apparition de la luminescence pour des densités de courant élevées (300 mA). Les spectres ont été enregistrés à partir d'échantillons d'épaisseurs voisines de celles qui seront utilisées lors de la formation des superréseaux. Il est important de noter que la plage de variation de la

densité de courant définie précédemment permet d'obtenir un matériau luminescent ($j > 300$ mA) ou non.

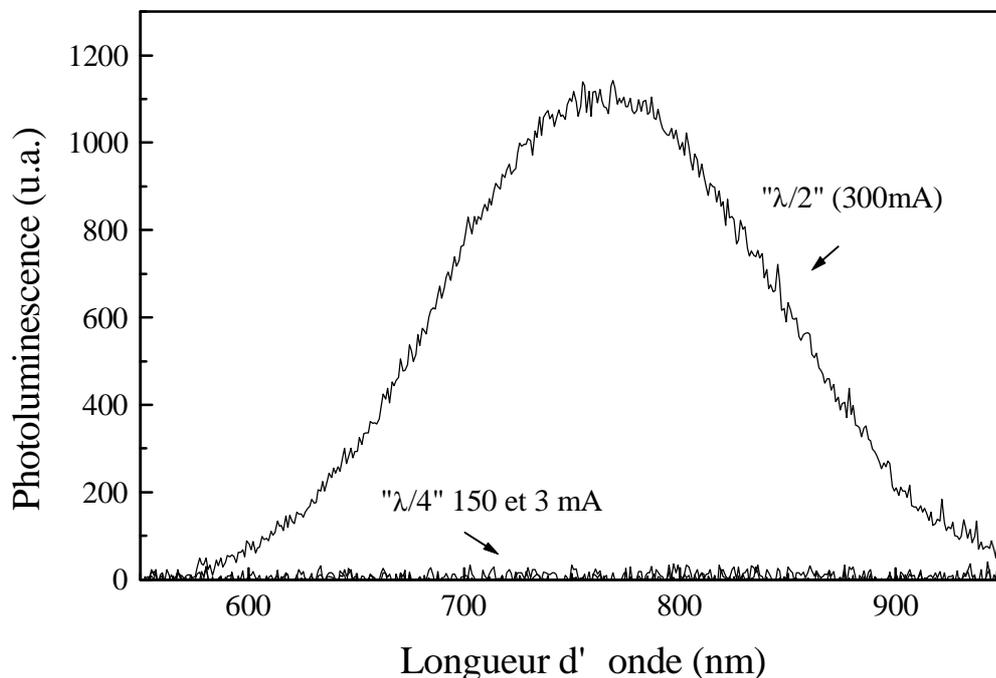


Figure IV-10: Effet de la densité de courant sur la luminescence (enregistrée à l'aide du montage OMA, avec un temps d'intégration de 0,5 s et P_{laser} : 50 mW).

Cette étude électrochimique a permis d'obtenir des courbes de calibration de la modulation de la porosité en fonction de la densité de courant pour le substrat de type p. La Figure IV-11, obtenue par microscopie électronique, atteste de la faisabilité d'un superréseau avec ce type de substrat obtenu par modulation de la densité de courant (cf. Figure IV-11 b)).

On observe une modulation verticale de la porosité bien définie sur l'ensemble de la structure. La surexposition observée sur la partie supérieure résulte d'un effet de charge en surface dû à la faible conduction du substrat. On constate que la périodicité de la structure reste inchangée en fonction de la profondeur. Ceci atteste d'un bon contrôle des épaisseurs durant la formation. On observe toutefois des ondulations d'épaisseur qui s'amplifient vers le fond de la structure. Cet effet résulte des fluctuations latérales de la vitesse de dissolution (cf. chapitre III.A.2.). Sur le plan optique, on peut s'attendre à observer des pertes par diffusion de la lumière au sein de la structure. Cependant on observe des corrélations entre les fluctuations pour deux interfaces successives. Rappelons que l'amplitude des fluctuations augmente linéairement avec l'épaisseur (e) et non en \sqrt{e} , dépendance attendue pour un phénomène aléatoire (cf. III.A.4.).

Nous avons introduit entre chaque « pulse » de courant un temps de pause pour permettre le renouvellement de la concentration en acide fluorhydrique au fond des pores. Une étude de la porosité des couches minces en fonction du temps d'anodisation montre que la porosité moyenne de la couche augmente au cours du temps [Billat 96 et Hou 96]. Ceci est

généralement attribué à un appauvrissement de la solution en fond des pores. Ce temps de pose a été choisi pour permettre un compromis entre cet effet et la dissolution chimique. La durée de la pause dépend à priori uniquement de la quantité de matière dissoute et donc de HF consommé. Elle est choisie identique pour les deux densités de courant utilisées pour la formation de miroirs de Bragg (nd constant) et doublée pour la microcavité.

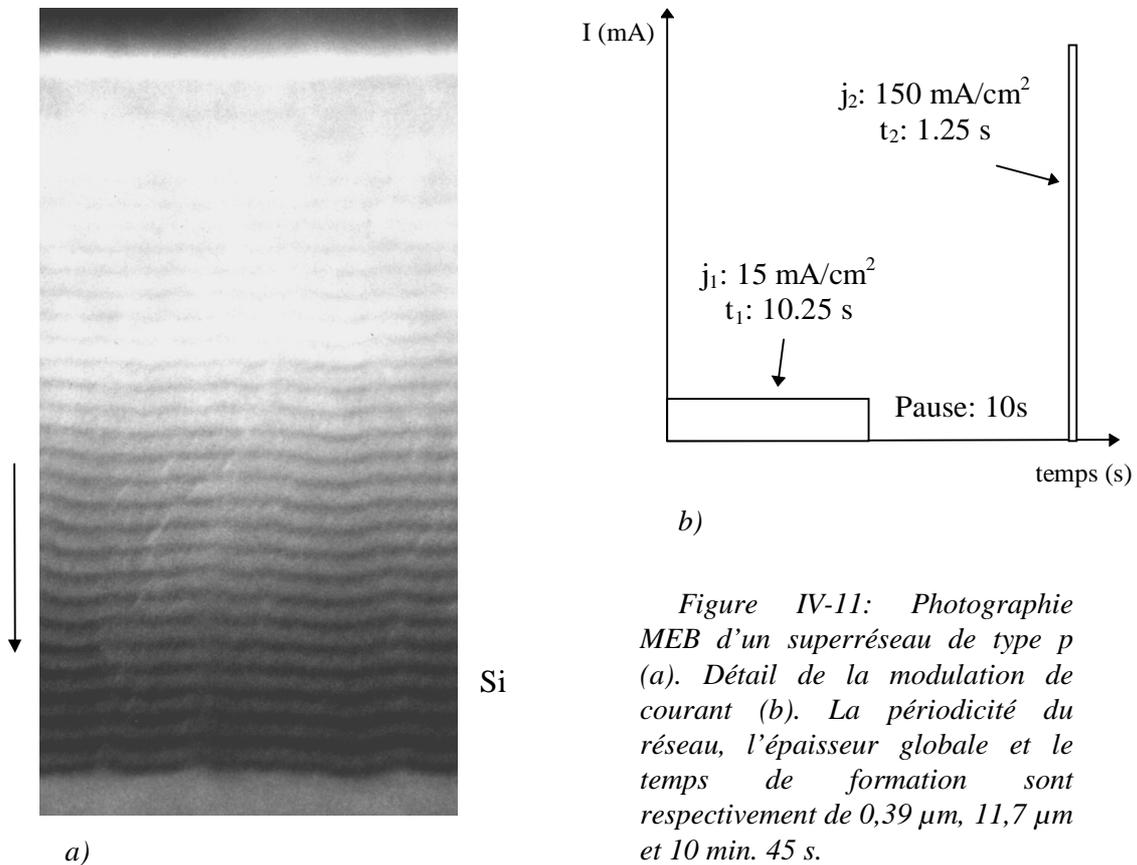


Figure IV-11: Photographie MEB d'un superréseau de type p (a). Détail de la modulation de courant (b). La périodicité du réseau, l'épaisseur globale et le temps de formation sont respectivement de $0,39 \mu\text{m}$, $11,7 \mu\text{m}$ et 10 min. 45 s.

3. Réflecteurs de Bragg et filtres Fabry-Perot

La Figure IV-12 représente la réponse optique d'une superstructure de silicium poreux obtenue dans des conditions voisines de celles de la Figure IV-11. On observe le spectre typique d'un réflecteur de Bragg:

- franges d'interférences résultant de l'épaisseur totale de la couche, analogues à celles observées sur une couche mince. Ceci prouve l'homogénéité de la structure en profondeur.

- pics de réflexion correspondant aux trois premiers ordres de la condition de Bragg ($k = 1, 2$ et 3). On observe une diminution de la largeur et du maximum de réflexion pour les ordres secondaires, ceci s'expliquant respectivement par la dispersion de l'indice et par la variation de l'absorption qui augmente fortement dans la partie UV/visible. Pour cette raison on observe de plus une diminution du contraste des franges. Rappelons que la disparition brutale des franges à $0,86 \mu\text{m}$ est purement instrumentale (cf. III.B.1.d)).

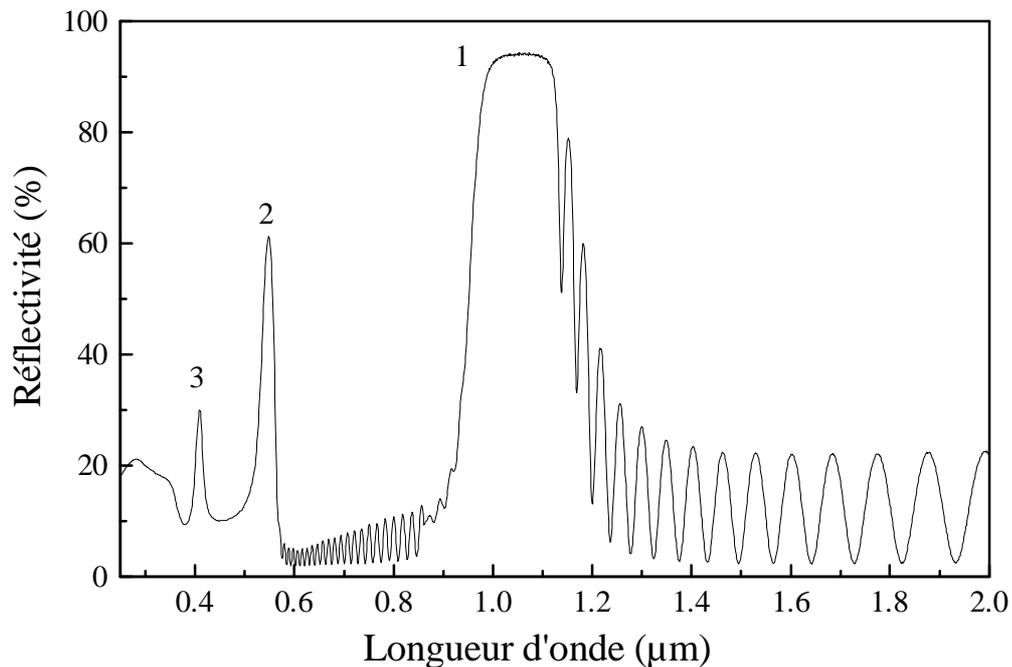


Figure IV-12: Spectre d'un réflecteur de Bragg, centré dans le proche infrarouge. La structure est constituée de 30 périodes de cycle: 15 mA/ 10,255 s, 5 s de pause, 300 mA/ 0,425 s et 5 s de pause.

Les spectres de réflexion ont été calibrés par rapport à une couche d'or de 2000 Å présentant un pouvoir réflecteur parfaitement connu (94,7%, $n = 0,174$ et $\chi = 5,691$ à 950 nm) [AIP 72]. La précision des mesures dans cette gamme est de l'ordre de 1,5%.

Suivant les conditions définies dans le paragraphe précédent une simulation simplifiée avec un indice constant et sans perte dans la structure prévoit un premier plateau dans le proche infrarouge situé à 0,893 μm , de largeur spectrale 0,18 μm et un maximum de réflectivité de 100%. Expérimentalement nous observons le pic à environ 1,06 μm , avec une largeur de 0,23 μm et un maximum de l'ordre de 93%. On observe un décalage de 150 nm entre les données de la calibration et la multistructure. Cet écart est relativement important et semble indiquer des différences de formation pour les couches enterrées (avec une couche poreuse déjà formée au dessus) comparées aux couches simples. Afin de mieux comprendre cet effet, nous avons réalisé deux autres structures de Bragg avec les densités de courant et les temps de formation suivants: 15 mA/ 10,255 s - 150 mA/1,25 s et 1,5 mA/ 64 s - 15 mA/ 8,4 s. Dans le premier cas l'écart entre les courbes de calibration et le pic de la structure est de 66 nm. En revanche dans le deuxième cas l'écart s'inverse et devient de 20 nm, cette inversion pouvant s'expliquer par la dissolution chimique résultant des faibles densités de courant utilisées (diminution de l'indice). Ceci montre que la différence entre la formation enterrée et simple augmente avec la densité de courant. Elle peut se manifester tant au niveau de l'indice que de l'épaisseur. Afin de lever cette indétermination nous avons mesuré l'épaisseur globale de la première structure (9.6 μm). En supposant que la vitesse ne soit pas modifiée pour 15 mA, on obtient une vitesse pour 300 mA de 380 nm/s, ce qui est nettement supérieure à la calibration (250 nm/s). Dans ces

conditions on peut recalculer la position du centre du plateau; on obtient 1,036 μm . La différence n'est plus alors que de 24 nm. Si on reporte cette différence sur l'indice, on obtient une valeur de 1,415 au lieu de 1,35. En procédant de la même manière sur la structure 15/150 on obtient finalement un tableau de valeurs corrigées pour les fortes densités de courant formation.

	vitesse de formation (nm/s)	indice (1,1 μm)	n*v
$j = 150 \text{ mA}$	149,5	1,467	219,3
$j = 300 \text{ mA}$	380	1,415	513

Tableau IV-1: Vitesse de formation et indice de réfraction de couches enterrées.

Nous nous trouvons donc confronté dans le cas des superréseaux à une modification des conditions de formation électrochimiques. Ceci n'est pas propre au cas du silicium poreux de type p, un décalage systématique ($\lambda_{\text{pic}} > \lambda_{\text{calibration}}$) a également été observé dans le cas des structures de type p⁺ [Mazzoleni 95]. Au vu de ces résultats, il semble que la présence d'une couche poreuse en surface, obtenue avec une faible densité de courant, modifie la formation de celle obtenue à forte densité de courant. Cet effet devra être confirmé par une étude sur des systèmes plus simples (bicouches). On peut suggérer que la présence d'une couche de faible porosité en surface gêne le dégagement d'hydrogène lors de la formation d'une couche de porosité plus élevée, favorisant ainsi une dissolution en épaisseur plutôt que latéralement.

Pour rendre compte de la largeur du pic de Bragg et de son amplitude, il semble nécessaire d'introduire des pertes dans la simulation qui pour ce type de substrat sont à priori dues tant à l'absorption qu'à la diffusion aux interfaces (cf. III.A.).

Comme nous l'avons vu précédemment, l'incorporation au centre de la structure d'une couche demi-onde se traduit par l'apparition d'un mode de transmission. La Figure IV-13 présente la réflexion d'une structure Fabry-Perot centrée dans le proche infrarouge. Cette structure est constituée d'un premier DBR de 7 périodes, d'une couche $\lambda/2$ et d'un second DBR de 13 périodes. On observe un plateau et un niveau de réflexion comparables au réflecteur de Bragg présenté précédemment, attestant de la reproductibilité des paramètres de formation. On observe de plus l'ouverture d'un mode de transmission centré sur le plateau et caractérisé par une largeur 16 nm et un niveau de réflexion minimal de 27% ($F = 76$).

Nous constatons expérimentalement qu'il est nécessaire d'introduire une asymétrie du nombre de périodes entre le premier et le second DBR afin d'obtenir un meilleur couplage du mode de la cavité sans pour autant changer sa largeur (cf. 1.a)). En diminuant les épaisseurs de manière à conserver la condition de Bragg pour une longueur d'onde plus faible on peut en théorie déplacer de manière continue le mode Fabry-Perot de la cavité. La Figure IV-14 montre la courbe de réflectivité d'une structure centrée dans le visible. On observe des caractéristiques (minimum de transmission et largeur à mi-hauteur du mode) voisines du filtre précédent.

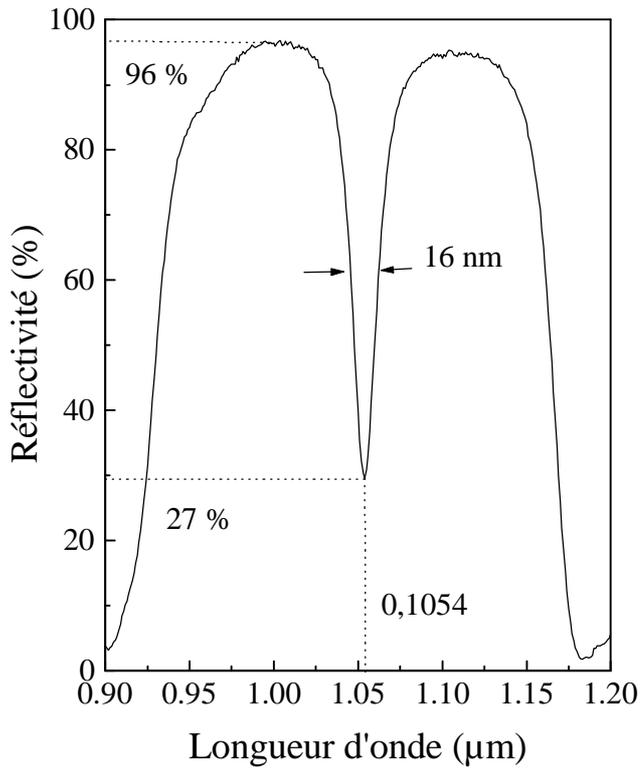


Figure IV-13: Filtre Fabry-Perot centré dans le proche infrarouge. La structure est constituée de deux DBR (voir Figure IV-12) séparés par une couche $\lambda/2$ (15 mA/ 20,044 s).

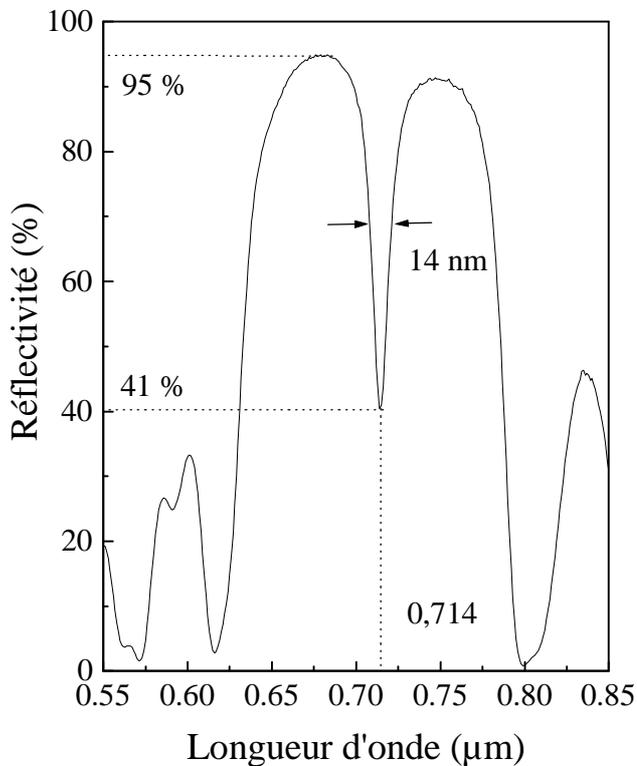


Figure IV-14: Filtre Fabry-Perot centré dans le visible. La structure est constituée de deux DBR (15 mA/ 6,601 s et 300 mA/ 0,418 s) séparés par une couche $\lambda/2$ (15 mA/ 12,77 s).

Nous observons qu'il est possible d'obtenir des structures optiques de type p présentant de bonnes caractéristiques optiques. Ceci constituait une condition nécessaire pour la réalisation de structures émettrices à confinement vertical de photons.

4. Microcavités luminescentes

Comme nous venons de le voir il est possible par modulation de la porosité d'influer sur les propriétés diélectriques du matériau. En outre cette même variation s'accompagne d'un changement des propriétés de luminescence, notamment dans le cas du silicium poreux de type p pour des porosités supérieures à 70%. Nous avons utilisé cet aspect pour réaliser une microcavité luminescente constituée, comme le montre le dessin en marge de la Figure IV-15, de deux DBR séparés par une couche active de 72% de porosité.

La Figure IV-15 représente la luminescence de cette structure.

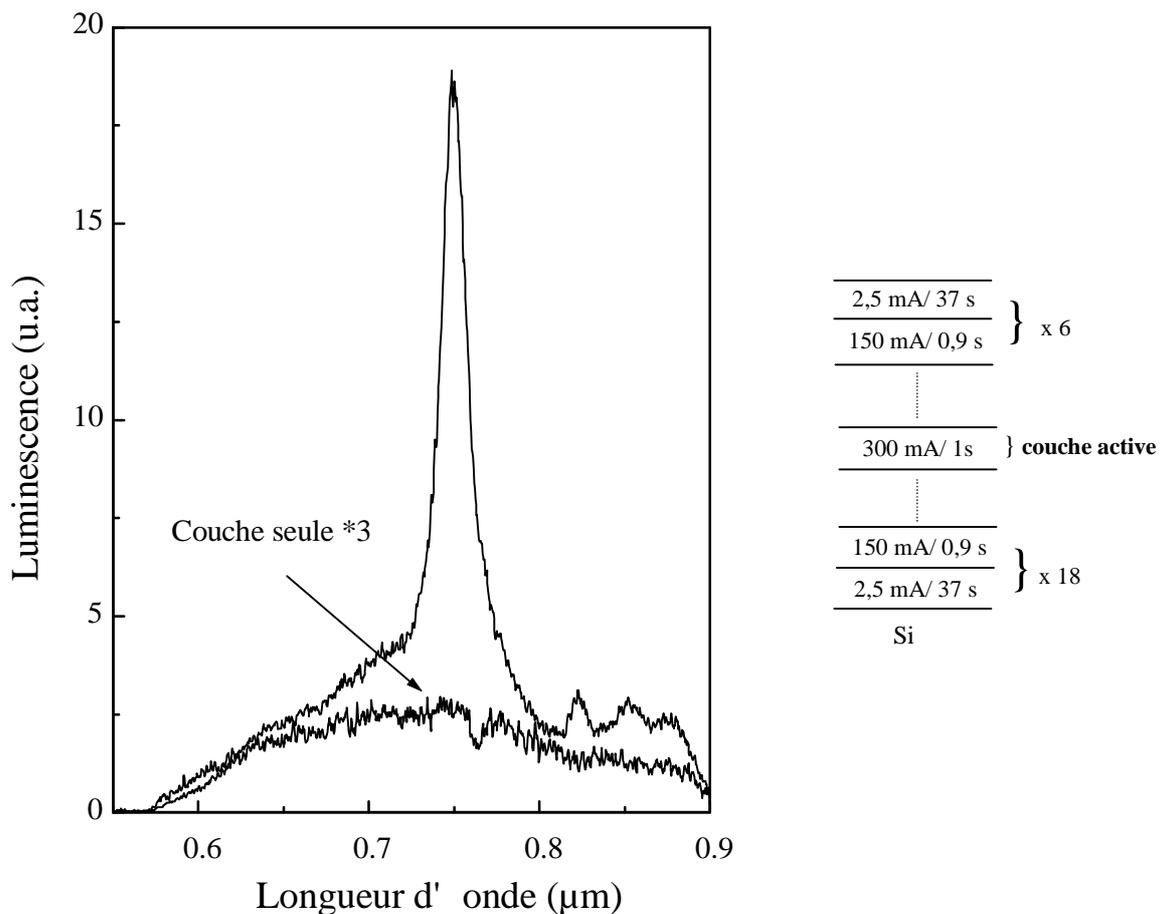


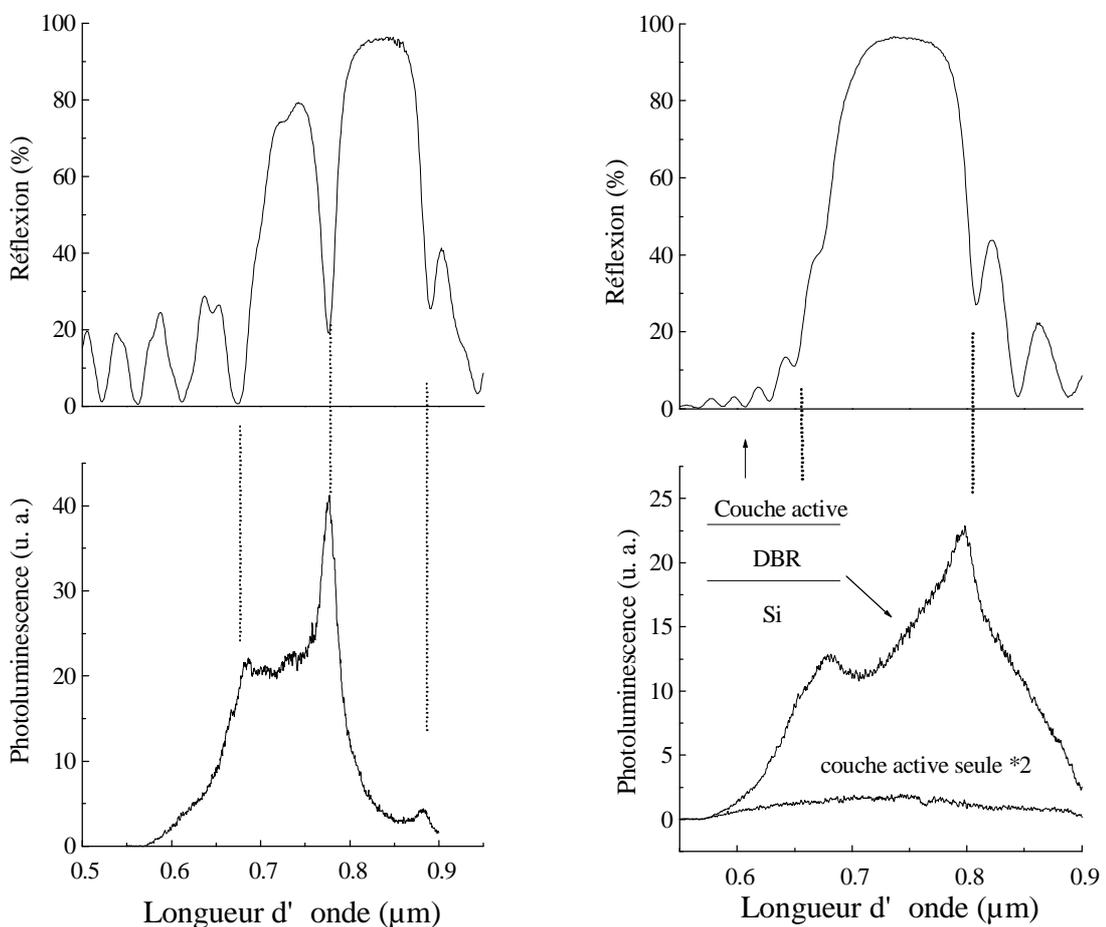
Figure IV-15: Spectre de luminescence d'une microcavité de type p (excitation: 457 nm). A titre de comparaison figure également la luminescence d'une lame simple équivalente à la couche active.

Elle se caractérise par un pic étroit de largeur à mi-hauteur de 14 nm situé à 0,747 µm. Comparée à la luminescence de la couche active seule on observe deux effets très nets: une augmentation globale de la luminescence amplifiée pour la longueur d'onde correspondant au mode Fabry-Perot (x 22) et un filtrage de la luminescence entièrement déterminé par la largeur du mode de la cavité (7 % de largeur totale).

Si on soustrait le fond continu on mesure une augmentation de l'intensité intégrée de 2,66 par rapport à la couche mince. Ce fond continu résulte vraisemblablement de l'émission

émanant du reste de la structure. En effet bien que la comparaison de la luminescence entre les trois couches élémentaires (cf. Figure IV-10) montre clairement qu'elle est négligeable pour $j < 300$ mA, il est important de noter que la couche active ne représente que 5% de la quantité de matière totale de la structure. De plus, comme le montre la Figure IV-7, dans ce type de structure on observe que l'amplification de l'émission spontanée résultant de la modulation d'indice n'est pas limitée à la couche active. Il faudrait donc également tenir compte de l'amplification de l'émission des premières couches de Bragg de part et d'autre de la cavité. Cependant quelle que soit l'origine de cette luminescence, elle devrait être optiquement filtrée par la structure.

Afin d'illustrer l'importance de la qualité de la transmission i.e. de la réflexion de la structure, on a représenté en parallèle sur la Figure IV-16 (a) l'émission et la réflexion d'une cavité asymétrique présentant un maximum de réflexion respectivement à gauche et à droite du pic de 96 % et 80 %.



a)

b)

Figure IV-16: Corrélation entre réflexion et émission dans le cas d'une microcavité (a) et d'une demi-microcavité (b). Les conditions de formation de la microcavité sont les suivantes; 2,5 mA/ 37,5 s 150 mA/ 1s (DBR) et 300 mA/ 0,9 s (couche active). Les conditions de formation de la demi-microcavité sont reportées en marge de la Figure IV-15.

Premièrement la correspondance entre les maxima d'émission et les minima de réflexion apparaît de manière évidente et deuxièmement l'asymétrie de la réflexion et donc de la transmission se retrouve dans le spectre d'émission.

Comme dans le cas précédent, on observe clairement une amplification sur l'ensemble du spectre. Ceci a été confirmé en mesurant la luminescence d'une demi-microcavité (Figure IV-16 (b) bas) pour laquelle une amplification globale de la luminescence est également observée. Ceci montre clairement que le Bragg n'est pas équivalent à un miroir métallique pour lequel on attendrait une amplification d'un facteur 2. Il est donc nécessaire de faire intervenir un phénomène d'interférences dans la structure pour expliquer une telle amplification.

Une estimation grossière de l'efficacité quantique donne pour la première microcavité une valeur de 15%, ce qui est nettement supérieure aux efficacités mesurées pour des couches poreuses simples de même porosité. Cette valeur résulterait de la combinaison entre l'effet de microcavité (modification de l'émission spontanée due à l'environnement diélectrique) et la forte luminescence du silicium poreux de type p.

5. Optimisations

Nous avons cherché dans un second temps à optimiser la qualité des structures tant sur le plan de la réponse passive (réflectivité) qu'active (luminescence).

a) Oxydation thermique

L'oxydation thermique est un des procédés de traitement après formation le plus simple à mettre en œuvre pour les multistructures. En effet l'oxydation anodique serait ici plus difficile à contrôler due à la modulation de la porosité.

(1) Transparence

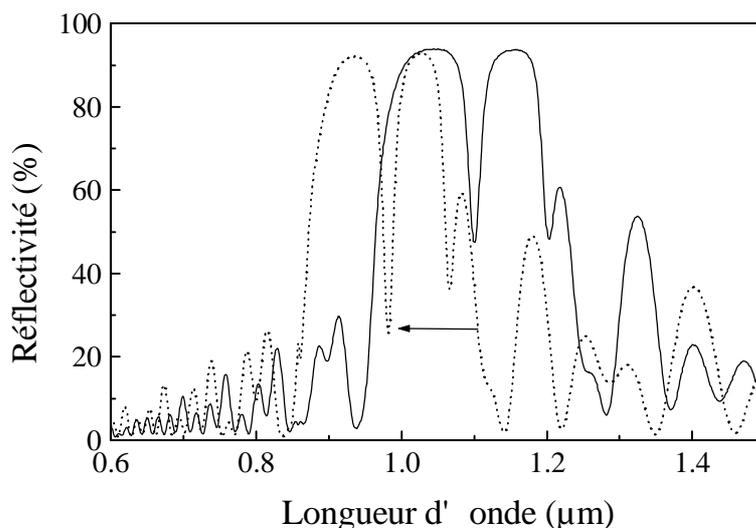


Figure IV-17: Effet de l'oxydation thermique sur la réponse optique d'une microcavité constituée de 2 DBR (7+13) 15 mA/ 10,255 s - 300 mA/ 0,625 s séparés par une couche $\lambda/2$ 15 mA/ 20,044s.

Nous avons utilisé des conditions standard d'oxydation thermique, 3 heures à 450°C sous flux régulé d'azote.

L'effet de ce traitement est représenté sur la Figure IV-17. On observe principalement un déplacement du mode de la cavité de l'ordre de 100 nm ainsi qu'une diminution du minimum de réflexion, attestant d'un meilleur couplage du mode Fabry-Perot.

Tout en rendant le matériau transparent, l'oxydation tend également à diminuer l'écart d'indice et l'homogénéité cristalline de la structure. Ceci a pour effet une diminution de la largeur du plateau et du maximum de réflexion. D'autres procédés d'oxydation thermique appliqués au silicium poreux, telle la RTO, permettent d'obtenir un oxyde de meilleure qualité.

(2) Stabilisation

En vu d'applications, il est essentiel de fournir des structures stables dans le temps. La Figure IV-18 montre l'évolution du spectre de réflectivité d'une structure de type Fabry-Perot. On observe principalement un déplacement du mode de l'ordre de 100 nm vers les faibles longueurs d'onde ainsi qu'une légère diminution du maximum et du plateau. Cet effet résulte d'une oxydation lente du silicium poreux à l'air ambiant qui a pour effet de diminuer à la fois l'indice moyen et l'écart d'indice Δn .

Il existe différents moyens de stabiliser la structure, le plus simple serait de l'oxyder après formation en tenant compte du déplacement induit par l'oxydation comme nous venons de voir. Cependant nous observons un déplacement de l'ordre de 50 nm au cours du temps. D'autres méthodes plus élaborées consistant à encapsuler le filtre dans un gel transparent sont également envisageables.

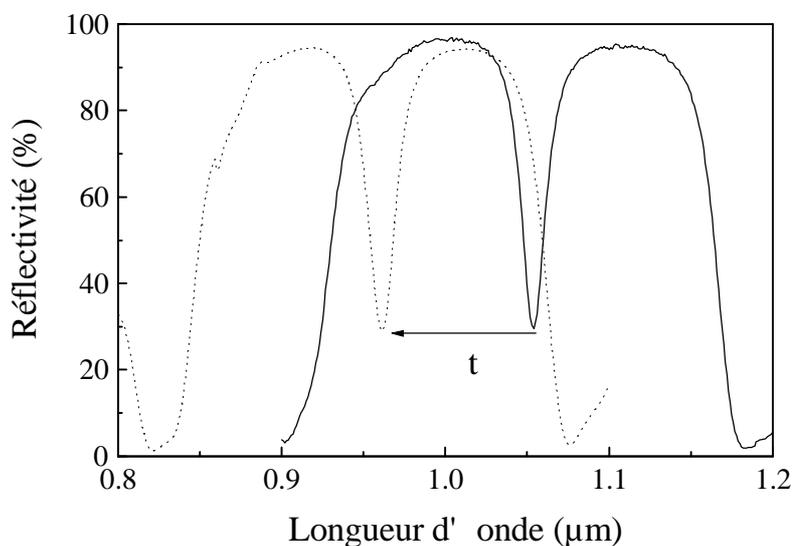


Figure IV-18:
Evolution du spectre
de réflectivité d'un
filtre Fabry-Perot au
cours du temps (1 an
et 53 jours).

b) Rugosité des interfaces

Il semble, au vu des résultats du chapitre précédent que dans le cas du silicium poreux de type p à basse énergie la principale origine des pertes optiques soit la diffusion sur la rugosité d'interface. Il est donc primordial d'en réduire les effets. Nous avons déjà mentionné l'effet négatif de l'agitation de l'électrolyte sur la qualité des interfaces lors de la formation du silicium poreux de couche mince (cf. III.A.4.). Cependant l'utilisation de densités de courant élevées et donc la présence d'un fort dégagement d'hydrogène dans un laps de temps très court

conduit à des inhomogénéités de formation en volume des couches minces. Ceci s'explique par la formation de bulles à l'interface silicium poreux électrolyte qui ont pour effet de bloquer la dissolution. Il était donc important de trouver un compromis entre ces deux phénomènes. Les trois structures ont été anodisées dans les mêmes conditions: densités de courant de 15 et 300 mA avec des temps de formation respectifs de 10,255 et 0,625s répétés 30 fois. On observe un niveau de réflexion qui augmente jusqu'à atteindre quasiment 100% à mesure que la vitesse d'agitation diminue. Parallèlement à cette augmentation un déplacement du pic de Bragg vers les grandes longueurs d'onde est observé. Les densités de courant et les temps de formation étant identiques pour les trois échantillons, cela implique en supposant la valence de dissolution constante, une diminution de la porosité (augmentation de l'indice) et une augmentation de la vitesse de formation. Nous avons également observé un effet similaire sur des couches simples d'autant plus important que la densité de courant de formation est élevée. Un tel effet peut de nouveau s'expliquer en constatant que l'agitateur favorise le dégagement d'hydrogène résultant de la formation du silicium poreux, privilégiant une dissolution latérale (augmentation de la porosité). En revanche sans agiter on favorise une dissolution en profondeur. L'effet sera d'autant plus important que le dégagement d'hydrogène est rapide, ce qui est le cas des fortes densités de courant. Finalement comme le montre la Figure IV-19, on s'aperçoit que la meilleure réponse optique est obtenue sans agiter.

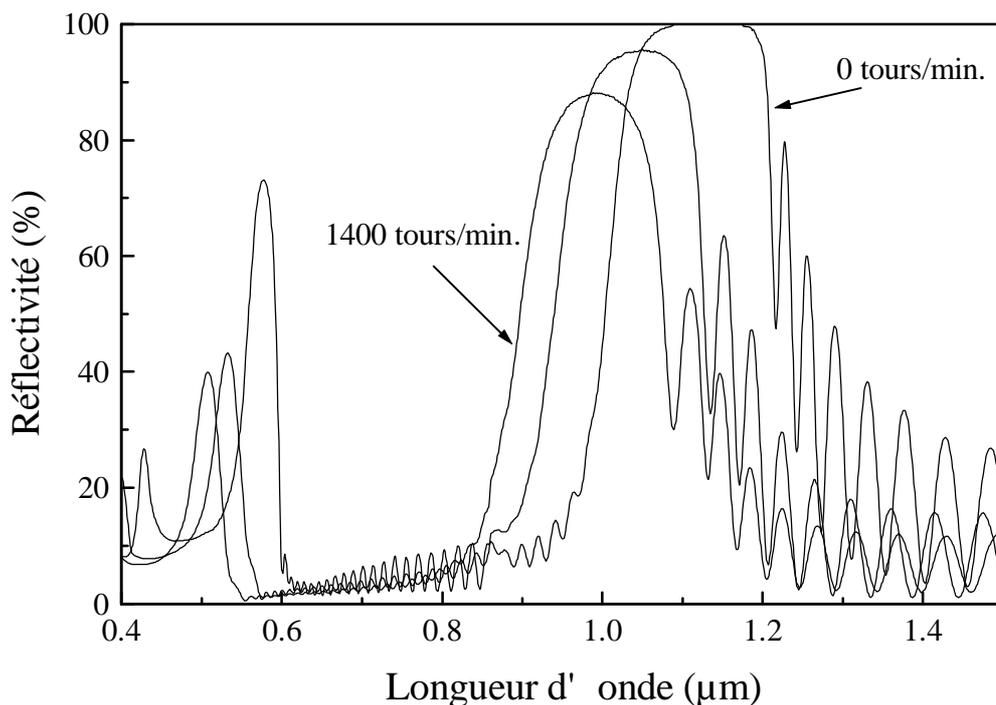


Figure IV-19: Effet de l'agitation lors de la formation sur la qualité des structures optiques.

c) *Intensité de la luminescence*

L'intérêt d'étendre la gamme de formation vers les fortes densités de courant est d'augmenter l'émission de la couche active, comme le montre la Figure IV-20.

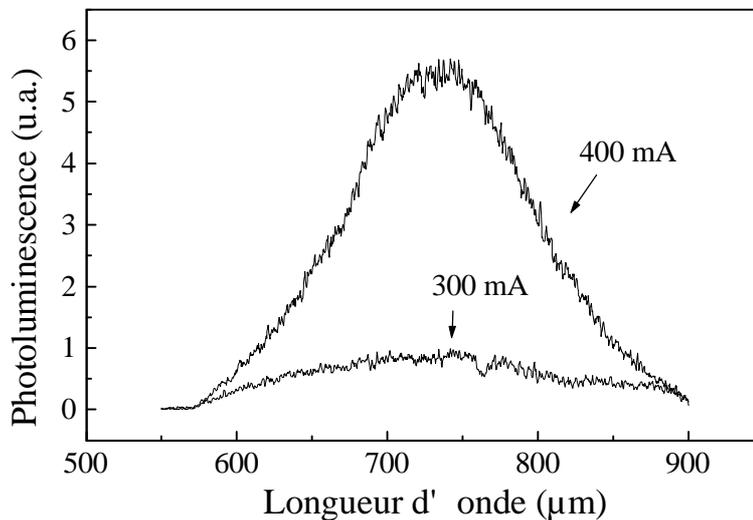


Figure IV-20:
Comparaison de
l'intensité de
luminescence de deux
couches de même
épaisseur (0,25 µm)
fabriquées avec des
densités de courant
respectives de 400 et
300 mA

En effet bien que l'indice semble saturer, on observe encore une augmentation de la porosité au delà de 300 mA. Ceci doit permettre d'augmenter la luminescence de la couche active de manière absolue et relative par rapport à l'émission résiduelle du reste de la structure. On observe entre 400 et 300 mA, une augmentation de 4,7 sur l'intensité intégrée. En contrepartie la caractérisation optique de ces couches devient difficile. La fragilité mécanique limite la formation aux faibles épaisseurs. Il est a priori possible d'utiliser des densités de courant encore plus élevées. On est alors confronté à deux problèmes majeurs: des temps d'anodisation très courts (<500 ms) et une modification importante des paramètres de formation par l'environnement (cas des couches enterrées formées à densités de courant élevées).

d) *Application aux microcavités luminescentes*

La Figure IV-21 montre la luminescence d'une microcavité fabriquée en tenant compte des optimisations présentées précédemment.

Augmentation de la densité de courant de formation de la couche active (400 mA)
Absence d'agitation.

L'amplification de l'intensité de luminescence est comparable à celle de la structure présentée Figure IV-15 (aire intégrée sous le mode). Cependant on observe ici un fond de luminescence moins important résultant à la fois d'une meilleure sélectivité en transmission caractérisée par la présence de lobes à droite et à gauche du pic de luminescence et un meilleur découplage de la luminescence de la couche active avec celle pouvant provenir du reste de la structure.

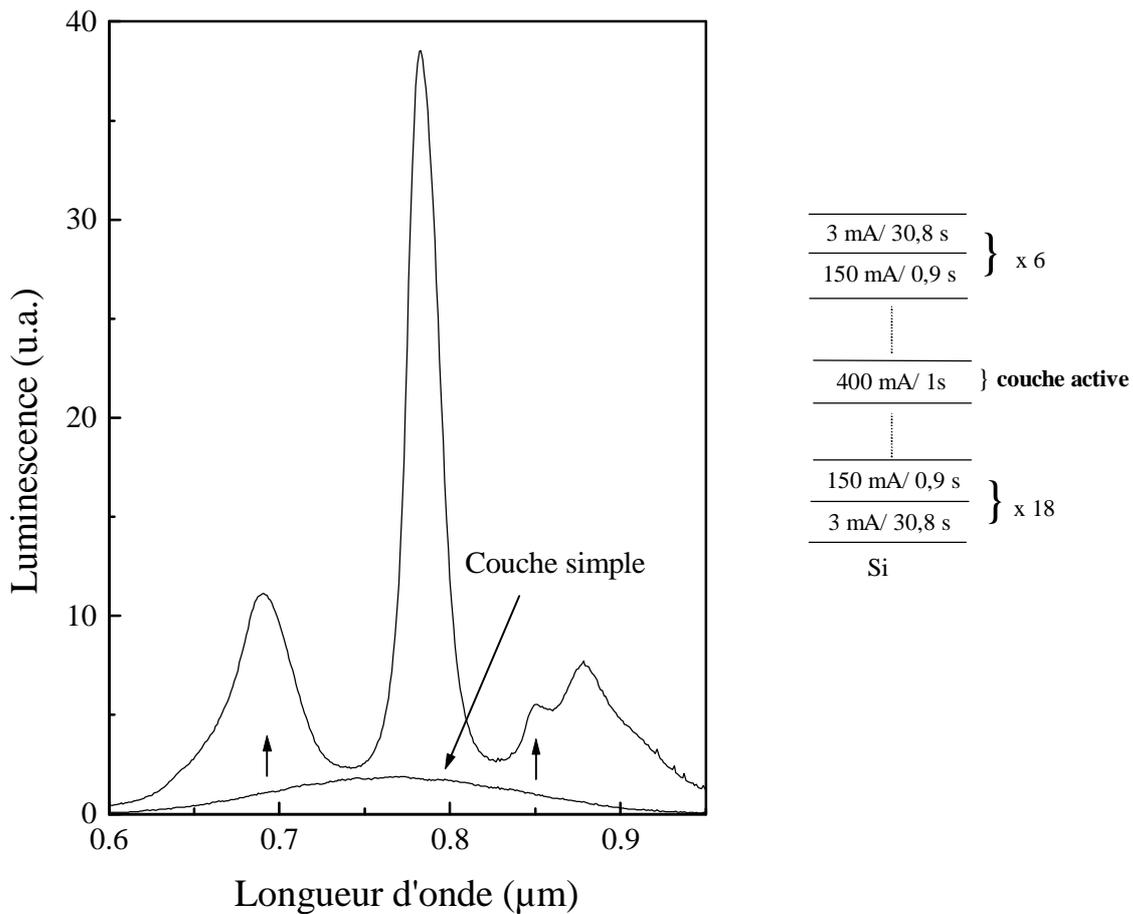


Figure IV-21: Spectre de luminescence d'une microcavité « optimisée » ($R_{max} = 97\%$ et $R_{min} = 22\%$). Les paramètres de formation sont donnés en insert. A titre de comparaison figure également le spectre de luminescence d'une couche simple fabriquée dans les mêmes conditions de la couche active. Minima secondaires (flèches).

6. Ajustement de la réflectivité dans le cas des multicouches

Nous venons de mentionner l'importance de l'environnement diélectrique sur le taux d'émission spontanée de la couche active. Plus généralement une modélisation de l'émission dans le cas des microcavités nécessite en premier lieu une caractérisation précise des constantes optiques des couches élémentaires constituant la structure. De plus ceci doit également permettre de prévoir les caractéristiques telles que la position et la largeur du plateau de réflexion. Pour ce faire nous nous proposons de généraliser la procédure d'ajustement de la réflectivité au cas des multicouches à l'aide du formalisme introduit en III.B.1.c.

Par rapport à la simulation réalisée au 1.a) et 1.b) dans le cas simple d'indice réel et constant en fonction de la longueur d'onde viennent s'ajouter dans le cas du silicium poreux, comme nous l'avons vu, l'absorption (χ_1 , χ_2 et χ_c), la dispersion et la rugosité d'interface. La variation de l'amplitude des fluctuations d'épaisseur en fonction de la profondeur nous amène à introduire une rugosité variable dans la structure. Ces fluctuations étant corrélées, ceci peut

se schématiser par un profil de rugosité ($\sigma = f(i)$ où i représente la position de l'interface dans la multicouche avec $i = 0$ pour l'interface air/ silicium poreux). Par comparaison avec la réflectivité d'une couche simple le nombre de paramètres est ici multiplié par trois.

A priori l'ensemble de ces paramètres, excepté pour le profil de rugosité, devrait être connu grâce à l'étude préliminaire effectuée sur les couches simples et ainsi permettre une simulation des spectres de réflectivité. Cependant on observe que ces conditions de formation dans le cas des multicouches ne sont plus les mêmes. Ceci nous a obligé à aborder le problème différemment en effectuant non pas une simulation mais un ajustement de la réflectivité. La procédure d'ajustement est principalement basée sur les deux remarques suivantes:

- la largeur du plateau de réflexion dépend à la fois de la différence et de la valeur moyenne des deux indices n_1 et n_2 (cf. relation (38)).
- la position de ce plateau dépend des indices comme des épaisseurs (d_1, d_2) (cf. relation (37)).

En tenant compte de ces remarques et en supposant connus les nombres de périodes du premier et second DBR (N_1, N_2) la procédure se décompose, dans le cas le plus général d'une microcavité, de la manière suivante:

- dans un premier temps on ne tient pas compte de la dispersion et des pertes dans la structure. En ajustant la position et la largeur du plateau de réflexion, on détermine d_1 et d_2 ainsi que les valeurs des indices n_1, n_2 pour la longueur d'onde correspondant à la condition de Bragg.
- la dispersion des indices n_1 et n_2 est ensuite introduite pour rendre compte de la position des franges.
- la valeur de l'indice et de l'épaisseur de la cavité sont déterminées par la position du mode et la surmodulation (comparée à une couche mince) des franges d'interférences. En effet entre les plateaux de réflexion, la microcavité est équivalente à un système optique composé de trois couches: le 1^{er} DBR, la microcavité et le 2nd DBR d'indice et d'épaisseur respectifs $[(n_1 d_1 + n_2 d_2) / (d_1 + d_2) \quad N_1 (d_1 + d_2)]$, $[n_c \quad d_c]$ et $[(n_1 d_1 + n_2 d_2) / (d_1 + d_2) \quad N_2 (d_1 + d_2)]$. Notons ici l'importance des nombres de périodes des DBR qui détermine l'épaisseur globale de chaque réflecteur de Bragg.
- enfin les pertes par absorption et diffusion sont utilisées pour ajuster l'amplitude de la réflectivité. En tenant compte des résultats obtenus sur la dépendance de l'amplitude de la rugosité en fonction de l'épaisseur des couches simples nous considérons ici un profil de rugosité linéaire: $\sigma = a \cdot i$ avec a comme paramètre ajustable.

Précisons que l'ensemble de la procédure mise au point pour ajuster la réflectivité des couches minces reste ici applicable (cf. III.1.B.e).

Un exemple d'ajustement d'une microcavité est donné par la Figure IV-22. On remarque que la procédure qui vient d'être décrite permet de rendre compte de manière très satisfaisante de la forme générale du spectre et de la position des franges d'interférences.

Les valeurs d'indices et d'épaisseurs déterminées à partir de l'ajustement (cf Tableau IV-2) confirment d'une part l'augmentation du produit nd pour les forts courants ($n_2 d_2$) résultant de la formation enterrée et d'autre part une augmentation principalement de l'indice n_1 pour les faibles densités de courant résultant de l'effet de l'agitation (cf. Figure IV-19).

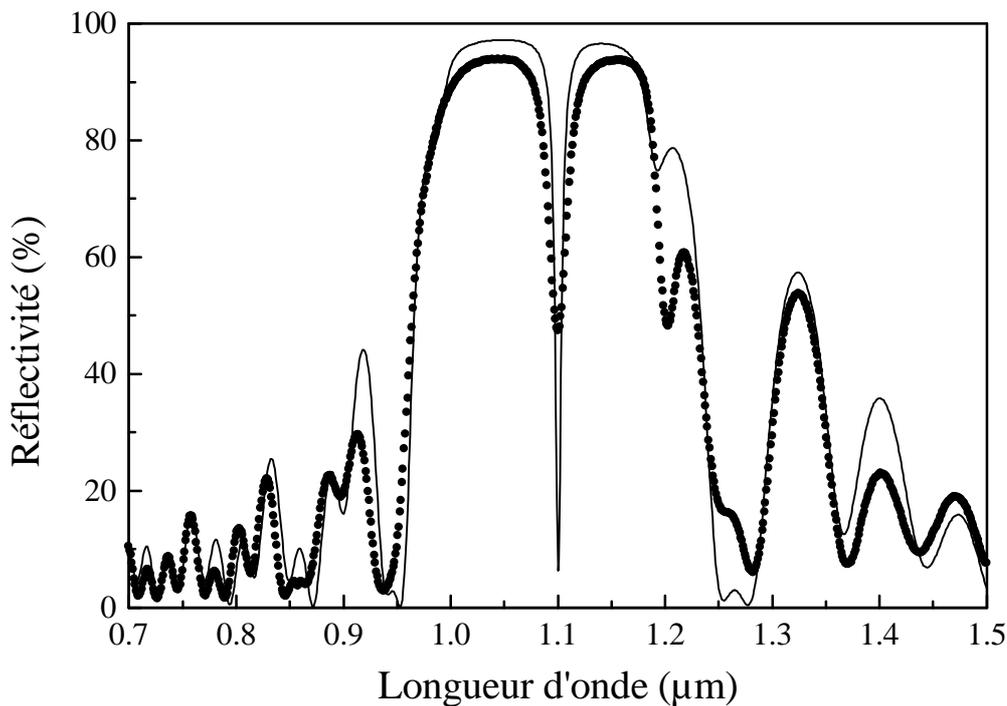


Figure IV-22: Ajustement de la réflectivité d'une microcavité centrée dans l'infrarouge. Les conditions de formation sont identiques à celles de la structure présentée sur la Figure IV-13 excepté pour la vitesse d'agitation ici nulle. Les paramètres utilisés pour l'ajustement sont donnés dans le Tableau IV-2 .

n_1	$\chi_1 (cm^{-1})$	n_2	$\chi_2 (cm^{-1})$	$ep_1 (\mu m)$	$ep_2 (\mu m)$	$ep_c (\mu m)$	N_1	N_2
1,905	700	1,455	500	0,145	0,185	0,32	7	13
1,84		1,43	60					

Tableau IV-2: Paramètres de la simulation présentée sur la Figure IV-22. Les indices 1,2 et c indiquent les paramètres relatifs aux couches élémentaires constituant les réflecteurs de Bragg et la cavité. Les deux valeurs d'indice et d'absorption correspondent respectivement à 0,8 et 1,6 μm . Afin de tenir compte des fluctuations d'épaisseur une augmentation linéaire de l'amplitude de la rugosité en fonction de la profondeur de l'interface dans la structure de 0,6% a été introduite.

En revanche, on constate essentiellement pour le mode de la cavité que l'amplitude du spectre expérimental est plus faible que celle du spectre théorique. Ceci est observé bien que les valeurs d'absorption obtenues (χ_1 et χ_2) soient déjà très élevées (comparables au silicium) et que la diffusion soit prise en compte par l'intermédiaire d'un profil de rugosité d'interface.

Concernant les valeurs des coefficients d'absorption on retrouve cependant le résultat observé sur les couches simples de faible épaisseur pour lesquelles un niveau d'absorption élevé était nécessaire pour expliquer l'amplitude de la réflectivité (cf. III.4.b)(5)).

Concernant la forme et l'amplitude du profil de rugosité le modèle d'augmentation linéaire n'est certainement pas suffisant. En effet d'une part il ne permet pas de rendre compte de la saturation et d'autre part de la dépendance du niveau de rugosité avec la densité de courant (cf. III.A.4). Une expérience sur un système bicouche (10 μm / 10 μm) obtenu par une modulation de la densité de courant (20/ 111 mA/cm^2) a montré la difficulté de prévoir le niveau de rugosité. On mesure un σ de 237 \AA à l'interface silicium poreux/ silicium cristallin alors qu'une couche simple de 10 μm formée avec une densité de courant de 20 mA/cm^2 présente un σ de 460 \AA . On constate donc qu'au cours de la formation les fluctuations d'épaisseur peuvent s'atténuer, ceci peut expliquer en partie la qualité des structures obtenues avec ce type de substrat.

Pour pouvoir déterminer précisément l'absorption dans le cas spécifique de l'ajustement des multicouches il est nécessaire de connaître exactement le profil de rugosité d'interface. La détermination de ce profil peut-être réalisée en appliquant par exemple l'expérience précédente à des systèmes plus complexes, ceci implique cependant une étude à part entière.

A ce stade nous observons qu'il est possible de rendre compte, via les paramètres déterminés par l'ajustement de la réflectivité, des principales caractéristiques optiques (λ_0 , $\Delta\lambda$) de la structure.

C. Holographie appliquée au silicium poreux

Un exemple de la photosensibilité du silicium en milieu acide fût donné en 1992 par Nogushi qui fabriqua du silicium poreux par simple illumination d'un substrat de type n en contact avec HF [Nogushi 93]. Partant d'une couche poreuse on s'attend à une amplification de cet effet due à la très grande surface spécifique du matériau. Ceci fut en fait utilisé dans un premier temps pour accroître l'efficacité de la luminescence [Bsiesy 91]. Par ailleurs si comme nous venons de le voir il est possible de moduler l'indice dans la profondeur de la couche, il est également possible de structurer latéralement le silicium poreux par lithographie et gravure laser (pulsé) [Nassiopolos 95, Krüger 96, Alexeev-Popov 96]. Enfin la formation de macropores à partir de substrats gravés en surface à permis la réalisation de structures photoniques à 2 D dans l'infrarouge (5 μm) [Grüning 96].

Nous présentons dans cette partie les premiers résultats obtenus par la gravure holographique sur silicium poreux par photodissolution. Nous montrerons que cette technique conduit à une dissolution résolue spatialement du matériau permettant la réalisation de réseaux latéraux. Après avoir présenté le principe même de la technique, la faisabilité de telles structures à partir du silicium poreux sera discutée quel que soit le type de substrat. Nous montrerons qu'il est également possible d'obtenir des multistruktures présentant différentes directions de modulation. Deux parties seront ensuite consacrées à la caractérisation optique des couches structurées; l'une sur les propriétés de diffraction et l'autre sur celles de luminescence. Puis nous reviendrons sur les difficultés rencontrées lors de la fabrication. Nous

présenterons enfin une analyse plus quantitative du processus de photodissolution par une étude in-situ de la diffraction lors de la formation des structures.

1. Méthode et détails expérimentaux

a) Principe

Le principe de cette expérience est basé sur la combinaison de la propriété de photodissolution en milieu acide du silicium poreux et d'une illumination par interférences. La technique de l'holographie est couramment utilisée dans l'industrie pour la fabrication de réseaux de diffraction en substitution de la technique classique de gravure mécanique. On utilise une résine photosensible déposée au préalable pour sélectionner les parties du matériau qui ne seront pas dissoutes chimiquement. On parle alors de lithographie en surface. Dans le cas du silicium poreux en présence de HF le matériau est lui-même photosensible.

Pour produire à la surface de l'échantillon un éclairage modulé, nous avons utilisé une figure d'interférences obtenue par deux faisceaux lasers, schématisée sur la Figure IV-23.

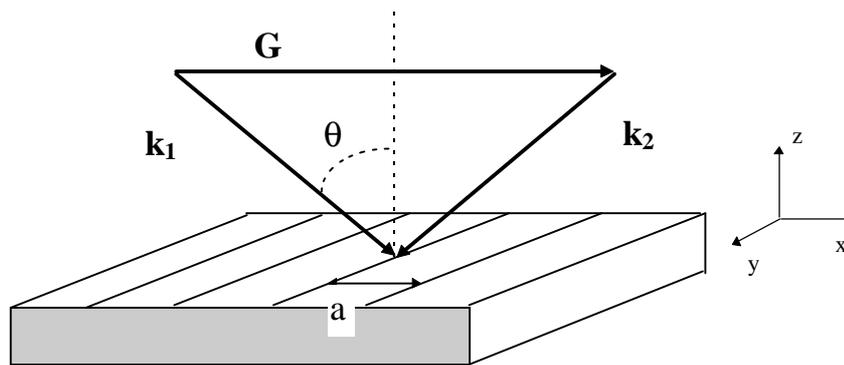


Figure IV-23: Représentation schématique du réseau d'interférences, résultant de l'interaction entre deux faisceaux laser de vecteurs d'onde \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 , et d'amplitude $2\pi/\lambda$, avec λ la longueur d'onde de l'illumination. L'angle d'incidence θ est le même pour les deux faisceaux. Le réseau est caractérisé par le vecteur $\mathbf{G}=2\pi/a$ où a est la période du réseau.

Le vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} est simplement obtenu par la relation vectorielle $\mathbf{G} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ projetée dans le plan (x, y) , ce qui donne:

$$\frac{1}{a} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (40)$$

On constate que la périodicité du réseau peut être facilement ajustée en modifiant l'incidence des deux faisceaux laser ainsi que la longueur d'onde de l'illumination. La limite inférieure de périodicité ($\lambda/2$) est obtenue pour l'incidence rasante ($\theta = 90^\circ$).

Dans la configuration présentée, l'intensité lumineuse ne dépend que de x suivant la relation bien connue résultant de la somme des deux amplitudes [Bruhat]:

$$I(x) = 4I_0 \sin^2\left(\frac{\mathbf{G}}{2} * x\right) \quad (41)$$

où I_0 est l'intensité de chaque faisceau laser.

La figure d'interférences est projetée à la surface de l'échantillon ou du substrat en contact avec l'électrolyte. A la fin de l'illumination l'échantillon est séché sous flux d'azote. On obtient alors une couche mince de silicium poreux présentant une gravure permanente. Précisons qu'en fonction du temps de dissolution et de la puissance laser il est possible comme nous le verrons d'obtenir une dissolution partielle ou totale.

Nous utiliserons les termes d'électro-photodissolution ou photodissolution suivant que l'illumination est réalisée pendant ou après la formation de la couche poreuse.

b) Montage de photodissolution holographique

Le montage expérimental utilisé pour la photodissolution se décompose en trois parties principales:

- la source d'illumination; elle est constituée d'un laser Ar et d'un laser à colorant (rhodamine 6G) permettant une illumination monochromatique à 457, 515 ou 590 nm. L'utilisation d'un laser permet a priori de s'affranchir des problèmes de cohérence de la source. Toutefois nous avons été obligé d'introduire un étalon intra-cavité dans le laser à colorant afin d'obtenir une longueur de cohérence suffisante (>10 cm). Dans ces conditions on obtient à la sortie du laser une puissance de l'ordre de 250 mW à 590 nm. Les puissances utilisées pour la photodissolution sont typiquement de l'ordre de quelques mW/cm².

- le montage holographique; Il se constitue en partie d'un télescope composé de deux lentilles de distances focales 25 et 300 mm, ce qui permet un grossissement d'un facteur 12 du faisceau laser. On obtient dans ces conditions une tâche de l'ordre de 3 cm². Rappelons que la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte est de 0,9 cm². Un filtrage spatial du faisceau est réalisé par l'intermédiaire d'un trou calibré (30 μ m) placé au foyer image de la première lentille. Le faisceau laser est divisé au moyen d'une lame semi-transparente traitée pour le visible et biseautée (1°). Ceci permet de s'affranchir des images parasites. Pour des raisons pratiques, suivant la période du réseau voulu, nous avons utilisé deux types de configurations représentées Figure IV-24. A la sortie du télescope le faisceau laser est envoyé soit sur la lame semi-transparente (Figure IV-24 (a)) soit sur un miroir de renvoi (Figure IV-24 (b)). Les configurations I et II sont respectivement utilisées pour les incidences quasi-normale et rasante.

- un dernier miroir de renvoi permet de diriger les deux faisceaux à l'intérieur de la cellule de photodissolution.

La cellule de photodissolution est en partie analogue à celle utilisée pour la fabrication des échantillons dans les conditions standard. L'acide fluorhydrique étant corrosif pour le matériel d'optique, la cellule est fermée par une fenêtre transparente de CaF₂. Elle est placée sur un support goniométrique permettant une rotation calibrée de l'échantillon par rapport à la figure d'interférences (cf. 2.b)).

Les conditions de formation détaillées des couches utilisées pour la photodissolution sont regroupées dans l'annexe VII.A et discutées en 5. Notons que d'une manière générale les puissances laser utilisées sont de l'ordre de quelques mW et les temps de photodissolution varient de la minute à quelques dizaines de minutes. Nous avons systématiquement utilisé la

procédure de séchage au pentane définie par Belmont et al. qui consiste à rincer l'échantillon après formation à l'éthanol puis au pentane (2 min.) [Belmont 96]. Cette technique permet en diminuant les tensions de capillarité, d'accroître la stabilité mécanique des couches pendant la phase de séchage.

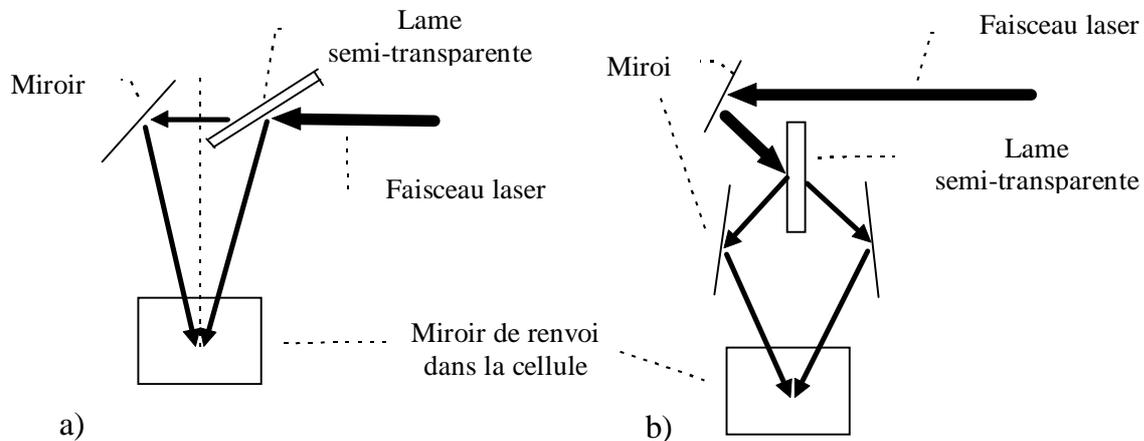


Figure IV-24: Montages optiques utilisés pour diviser le faisceau incident dans le cas (a) des grandes périodicités et (b) des faibles périodicités.

Les mesures de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire de l'ordre de diffraction ont été réalisées à l'aide du montage utilisé pour l'étude de la diffusion (cf. III.A.1.a)).

Aucun traitement informatique n'a été effectué pour améliorer la qualité des photographies présentées.

2. Réseaux latéraux

a) Réseau Simple

Nous avons dans un premier temps travaillé à partir du silicium nanoporeux de type p, p⁺, n et n⁺. Dans la seconde partie nous montrerons que cette technique peut-être également généralisée au cas du silicium macroporeux.

(1) Silicium microporeux

(a) type p

(i) faiblement dopé

La Figure IV-25 montre la surface d'une couche de silicium poreux de type p, après photodissolution interférentielle. On observe la formation de stries régulièrement espacées.

Afin de préciser l'effet de la photodissolution, nous avons observé la tranche de cet échantillon par microscopie électronique à balayage (MEB). Comme le montre la Figure IV-26, la couche se divise en deux régions; une partie supérieure présentant une modulation nette

de contraste de type « sinusoïdal » qui s'étend en profondeur sur $\sim 1/4$ de l'épaisseur globale de la couche ($3\mu\text{m}$) et une partie inférieure qui ne semble pas affectée par la photodissolution.

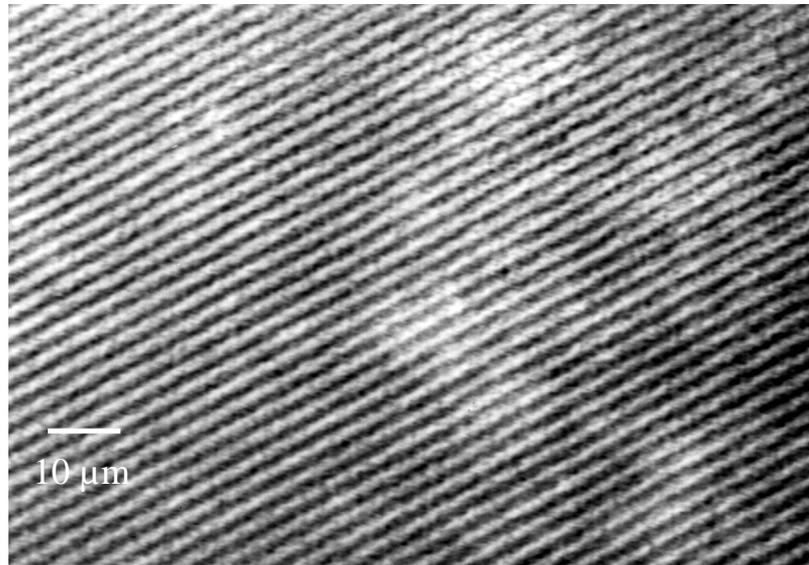


Figure IV-25: Vue au microscope optique d'un superréseau latéral de type p. On observe une modulation régulière du contraste avec une périodicité de $3.5\mu\text{m}$ correspondant précisément à l'interfrange de la figure d'interférence.

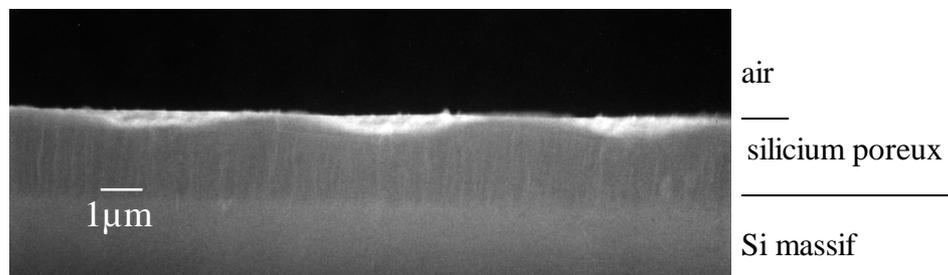


Figure IV-26: Vue en coupe au microscope électronique à balayage de la couche précédente (Figure IV-25). La partie supérieure de la couche poreuse présente deux régions très contrastées, claire et sombre, correspondant respectivement aux franges brillantes et noires de la figure d'interférences. L'épaisseur de la couche est de $3\mu\text{m}$. La direction de clivage et la direction du réseau ne sont pas identiques ce qui explique la périodicité apparente ($> 3,5\mu\text{m}$).

On observe que la dissolution n'intervient pas uniquement en surface mais également en profondeur. Ceci est en partie une conséquence directe de la nature poreuse du matériau. Cet effet confirme des résultats antérieurs obtenus au sein de notre groupe montrant, par une étude de la réflexion in-situ lors de la photodissolution, un déplacement des franges attribué à une variation de l'indice optique de la couche [Létant 96]. En ce qui concerne la profondeur de la modulation, on mesure pour des couches de porosités identiques une longueur de pénétration de la lumière à 457 nm de quelques dixièmes de μm . Il semble donc que la limite de pénétration

de la modulation dans le matériau provienne de la longueur de pénétration de la lumière et se relie donc à l'inverse du coefficient d'absorption.

La Figure IV-27 présente une vue au microscope électronique d'une couche de silicium poreux de porosité initiale 57 % légèrement inférieure à celle de la couche précédente. L'échantillon a été volontairement légèrement désorienté afin de pouvoir observer en même temps la coupe et la surface. Nous avons dans ce cas utilisé une longueur d'onde d'illumination plus élevée (515 nm) et un temps de formation ~ 10 fois plus long pour une puissance laser équivalente. Comme le montre la photographie, la partie supérieure de la couche se compose de sillons de $1\mu\text{m}$ de large et de $2,5\mu\text{m}$ de profondeur. Le profil de la modulation sera discuté plus en détail en 6. On peut remarquer la qualité de la définition et la régularité de la structure qui atteste de la sélectivité de la dissolution.

Comme précédemment, la photodissolution se traduit par une modulation latérale de porosité sur une partie de la profondeur de la couche. Cependant on observe non seulement que la pénétration de la modulation est plus importante ($\sim 2,5\mu\text{m}$) mais on constate également une dissolution totale du silicium poreux dans les zones éclairées résultant d'un temps d'illumination plus long. Ces deux observations montrent que la profondeur de la structure et l'amplitude de la modulation peuvent être contrôlées respectivement par la longueur d'onde et le temps d'illumination.

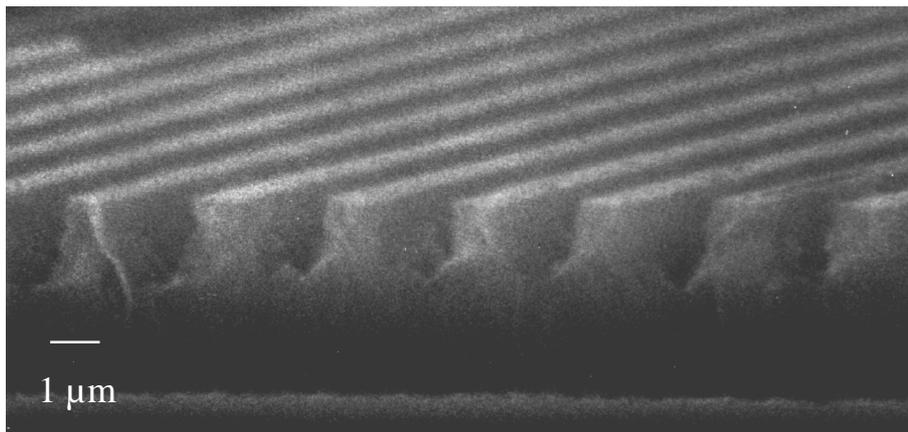


Figure IV-27: Vue en MEB d'une couche de silicium poreux de type p après photodissolution en utilisant la raie verte du laser argon comme illumination (515 nm). L'épaisseur de la couche est d'environ $5\mu\text{m}$.

Devant la diversité des types de silicium poreux et au vu de ces résultats, il devenait intéressant de ne pas se limiter au cas du silicium poreux de type p faiblement dopé.

(ii) fortement dopé

La Figure IV-28 représente la surface d'une couche de silicium poreux de type p^+ après photodissolution. Comme pour le silicium poreux de type p faiblement dopé la photodissolution aboutit à la formation de stries à la surface de l'échantillon. La mesure du profil de la surface de l'échantillon (profilomètre) n'a révélé aucune structure (creux ou bosses) apparente. Il s'agit ici uniquement d'une modulation d'indice.

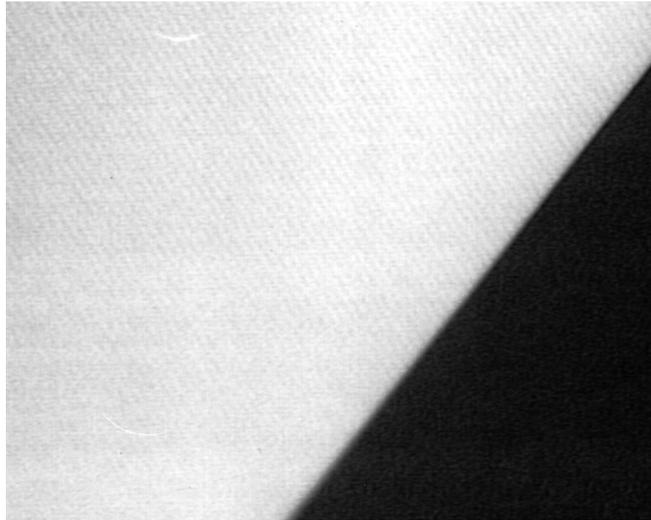


Figure IV-28: Vue au microscope optique d'un superréseau de type p^+ . L'échantillon a été clivé pour l'observation en MEB.

On constate néanmoins en comparaison avec la Figure IV-25, une diminution du contraste de la modulation. Cette diminution peut avoir deux origines:

- une surface en contact avec l'électrolyte plus faible (vitesse de dissolution plus lente) dans le cas du type p^+ que du type p résultant de la différence de morphologie entre ces deux matériaux.

- une amplitude de modulation de la densité de porteurs dans la structure poreuse inférieure résultant de la différence de concentration de porteurs intrinsèques entre le silicium poreux de type p et p^+ .

Nous nous sommes ici limités aux résultats obtenus par photodissolution or nous avons également observé une sélectivité latérale sur le type p et p^+ lors de la formation de la couche. Cette observation n'a pu se faire qu'indirectement par le biais de la diffraction, la modulation étant plus faible.

(b) type n

(i) faiblement dopé

Dans le cas du type n faiblement dopé, il est nécessaire d'éclairer l'échantillon pour former du silicium poreux. On peut donc s'attendre à un effet important de la modulation de l'illumination via la technique interférentielle.

La Figure IV-29 montre la surface d'une couche mince de silicium poreux de type n obtenue par électro-photodissolution. Comme dans le cas du type p et de la photodissolution, on observe la formation de stries très bien définies spatialement.

En revanche on constate ici une qualité de contraste nettement supérieure.

L'observation de la couche au microscope électronique (Figure IV-30) a permis de montrer que le front de dissolution suit exactement le profil sinusoïdal de l'illumination.

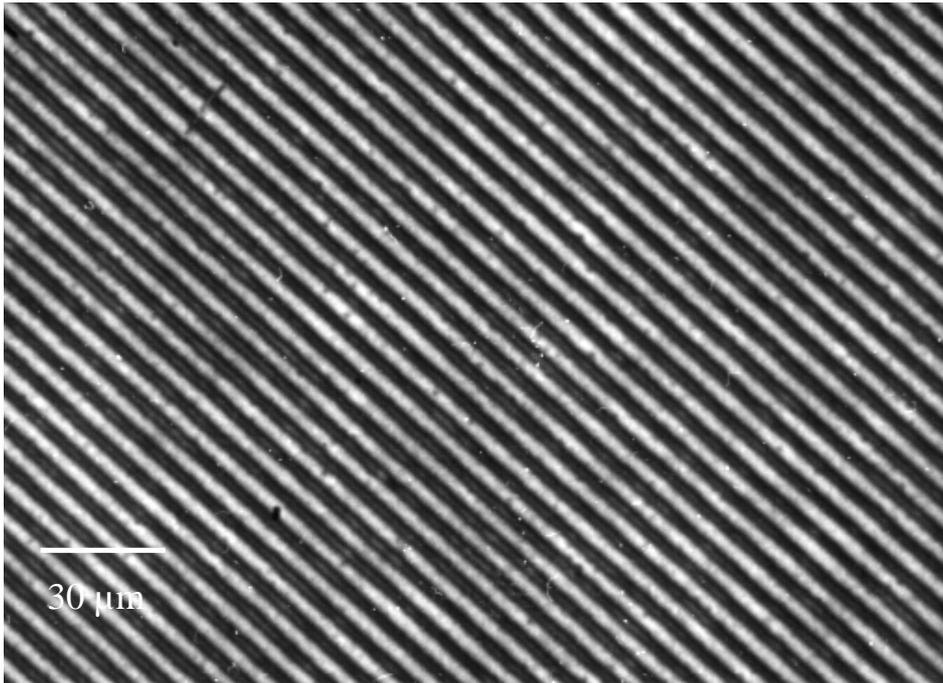


Figure IV-29: Vue au microscope optique de la surface d'un superréseau latéral de type *n*. La périodicité du réseau est d'environ $6 \mu\text{m}$.

Le fort contraste d'indice est obtenu entre des zones sombres et claires qui correspondent respectivement à des régions de silicium poreux et cristallin. Nous nous sommes ici volontairement limité à des temps de formation court afin d'éviter la formation de macropores (cf. II.B.2.). La profondeur de la modulation est donc ici imposée par le temps de formation et non par la longueur de la pénétration de la lumière dans le matériau. En effet suivant le temps de formation on s'attend à une épaisseur de couche de $0,5 \mu\text{m}$, ce qui correspond effectivement à la profondeur de la modulation.

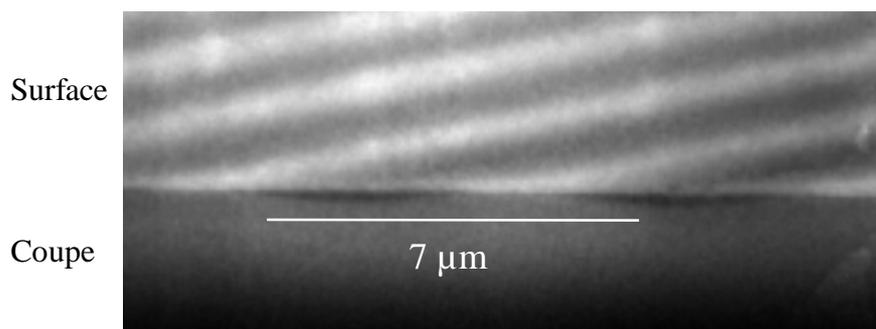


Figure IV-30: Vue en coupe en MBE de la couche précédente (Figure IV-29). On observe deux zones distinctes sombre et claire correspondant respectivement au silicium poreux et cristallin.

Au vu de sa très forte sélectivité, ce dernier matériau semble être le plus intéressant sur le plan de l'holographie. Cependant comme nous l'avons vu la formation de silicium nanoporeux est limitée en profondeur.

(ii) fortement dopé

Cette dernière partie est consacrée à la formation de structures de type n^+ . La Figure IV-31 montre un échantillon de type n^+ obtenu par électro-photodissolution.

On observe dans ce cas la formation de sillons de silicium poreux. La modulation intervient sur l'épaisseur totale de la couche ($\sim 2 \mu\text{m}$).

On notera la qualité de la définition du profil et la netteté de la photographie qui attestent de la sélectivité de l'électro-photodissolution.

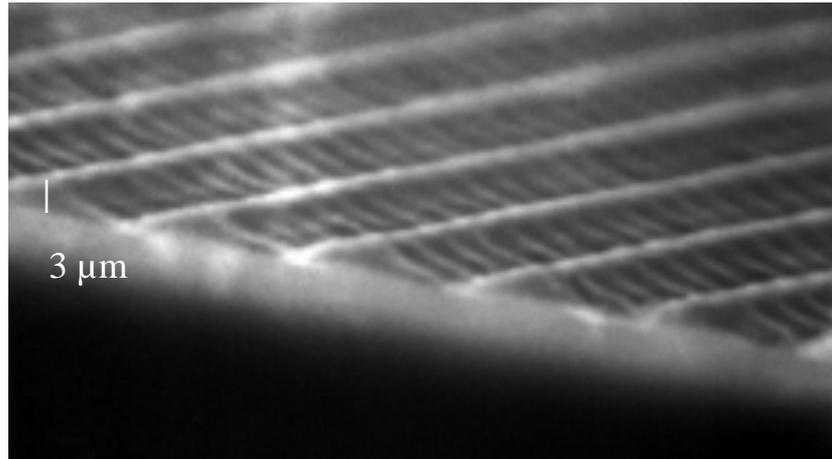


Figure IV-31: Vue en coupe en MEB d'un superréseau de type n^+ obtenu par électro-photodissolution. On observe des stries de silicium poreux correspondant aux parties non éclairées. L'épaisseur de la couche est environ de $2 \mu\text{m}$. La présence de stries perpendiculaires au réseau principal résulte d'un artefact expérimental qui fût corrigé.

Au vu de ces résultats il apparaît que, quels que soient la technique de photodissolution utilisée, le type et le niveau de dopage de substrat:

une modulation latérale à l'échelle du micron a pu être observée.

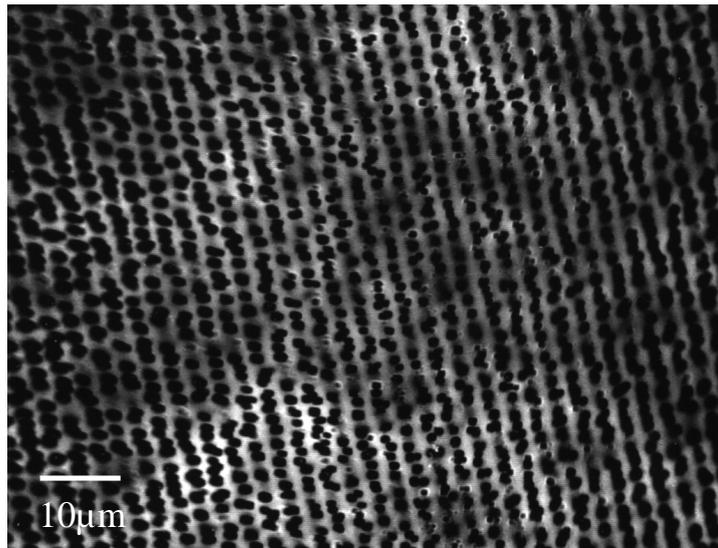
la photodissolution se produit en profondeur.

l'ensemble des types de structures poreuses présentent une électro- et photosensibilité à divers degrés, p^+ , p , n^+ et n (par ordre croissant du contraste des structures obtenues).

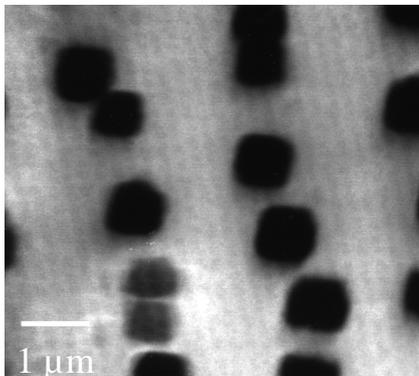
(2) Silicium macroporeux

Comme nous l'avons mentionné en présentant le matériau, il est possible d'obtenir des réseaux à 2 D de macropores très réguliers (cf. II.C.2.).

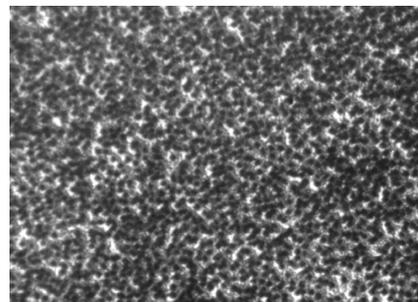
Une première étape de lithographie est cependant nécessaire pour initialiser spatialement la formation des macropores. Ils sont ensuite formés par voie électrochimique sous illumination (matériau de type n). Puisqu'il est nécessaire d'illuminer lors de la formation, nous nous sommes interrogé sur l'effet d'un éclairage modulé sur la formation des macropores.



a)



b)



c)

Figure IV-32: Vue en MEB d'un réseau de macropores obtenu par holographie (a). Visualisation des pores (b). La géométrie carrée des pores résulte de l'orientation cristalline du substrat [100]. Surface d'un échantillon similaire obtenu avec un interfrange inférieur à la taille des pores (c). Bien qu'apparemment aléatoire, le réseau de pores ainsi formé présente une direction privilégiée de diffraction. Les échantillons ont été immergés dans un bain de soude avant l'observation afin de dissoudre la partie nanoporeuse.

La Figure IV-32 (a) montre la surface d'un échantillon de type n obtenu par électro-photodissolution. L'échantillon a été dissout en mode intensiostatique (4,5 mA) sous faible illumination ($< 1 \text{ mW/cm}^2$) de sorte que le courant soit limité par la concentration des porteurs dans le substrat et non par la diffusion des espèces ioniques dans l'électrolyte. Dans ces conditions la tension appliquée par le potentiostat est supérieure à 5V.

On observe premièrement la formation de macropores de largeur moyenne d'environ $1 \mu\text{m}$ (cf. Figure IV-32(b)). Il faut préciser que les conditions de formation de cet échantillon ne diffèrent de celles de l'échantillon présenté sur la Figure IV-30 que par l'intensité de l'illumination (5 fois plus faible). Deuxièmement les pores sont alignés de manière régulière dans une direction particulière, avec un écartement de $2.9 \mu\text{m}$ qui correspond à la périodicité

de la figure d'interférences (cf. Figure IV-32 (a)). Précisons que sous un éclairage homogène la formation des pores se produit de manière aléatoire.

La Figure IV-32 (c) représente la surface d'un échantillon formé dans des conditions électrochimiques similaires au précédent, mais avec un réseau d'interférences de périodicité $0,5 \mu\text{m}$. L'idée était ici d'observer le comportement de la dissolution en imposant une périodicité inférieure a priori à la taille des pores. On ne constate aucune direction privilégiée de formation et la largeur des pores reste inchangée. Le réseau n'est cependant pas aléatoire, on observe une direction bien définie de diffraction.

L'observation au microscope électronique révèle que la profondeur des pores ($> 50\mu\text{m}$) n'est pas déterminée par la longueur de pénétration de la lumière (Figure IV-33 (b)). On peut donc en conclure que l'illumination intervient pour initialiser la formation des pores qui sont ensuite certainement formés par claquage.

En vu d'applications optiques, ces structures sont très intéressantes dû au fort contraste d'indice ($\Delta n = 2,4$ dans le rouge), la modulation s'effectuant entre l'air et le silicium cristallin. La limite de périodicité semble déterminée par la largeur des pores. Précisons cependant que dans des conditions « standards » de formation (mode galvanostatique) la taille (largeur et profondeur) des pores peut être parfaitement contrôlée [Lehmann 93].

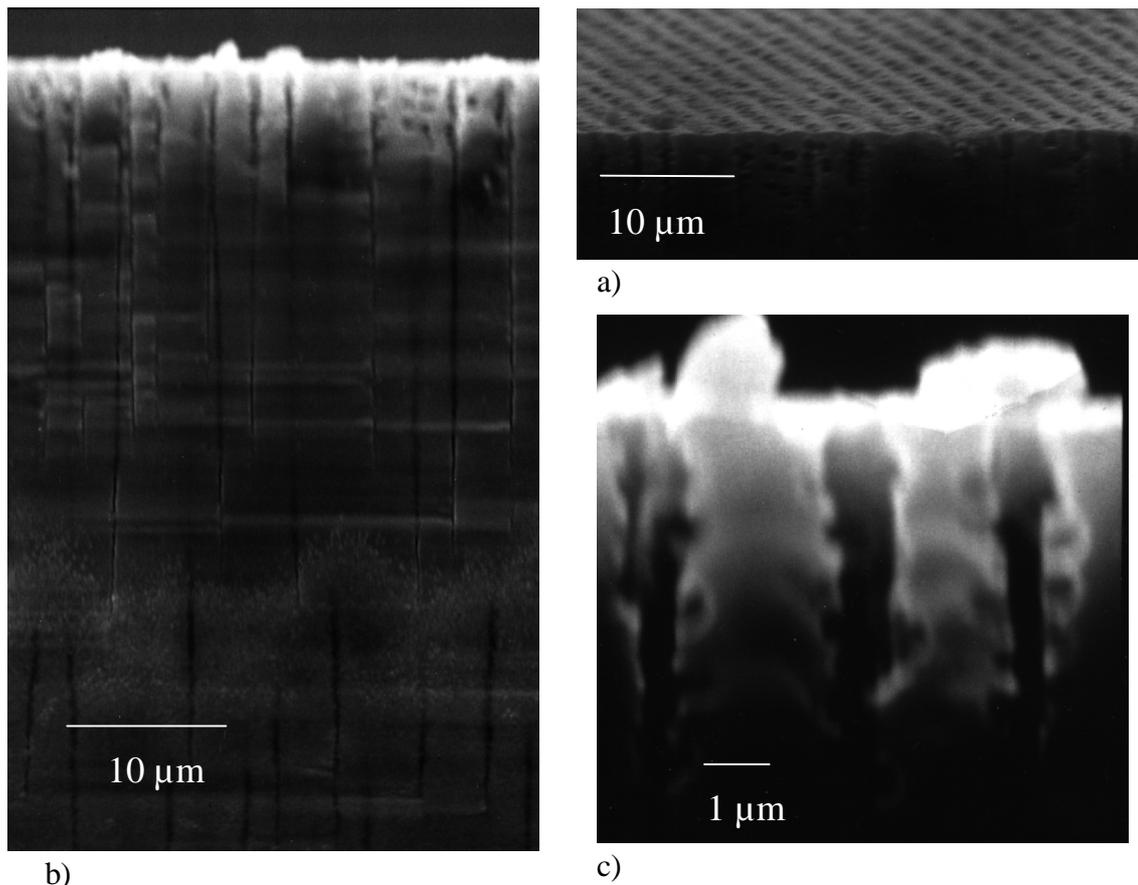


Figure IV-33: Vue, au microscope électronique, en surface (a) et en profondeur (b) d'un réseau de macropores obtenu par holographie. Profil d'un pore au voisinage de la surface (c). (cf. Figure IV-31)

b) Réseaux multiples

Nous avons jusqu'ici parlé de structures unidimensionnelles. On peut cependant envisager la fabrication de structures présentant plusieurs directions de modulation d'indice. Ces structures sont habituellement obtenues en holographie à partir d'interférences entre plusieurs faisceaux laser. Il en résulte des montages optiques compliqués, les faisceaux devant être couplés deux par deux afin d'éviter les interférences multiples.

La Figure IV-34 montre la surface d'un échantillon ayant subi deux photodissolutions successives entre lesquelles la cellule a été tournée de 90° par rapport à la figure d'interférences simple à deux faisceaux laser. On observe dans ce cas deux directions de modulation d'indice, symétriques et perpendiculaires.

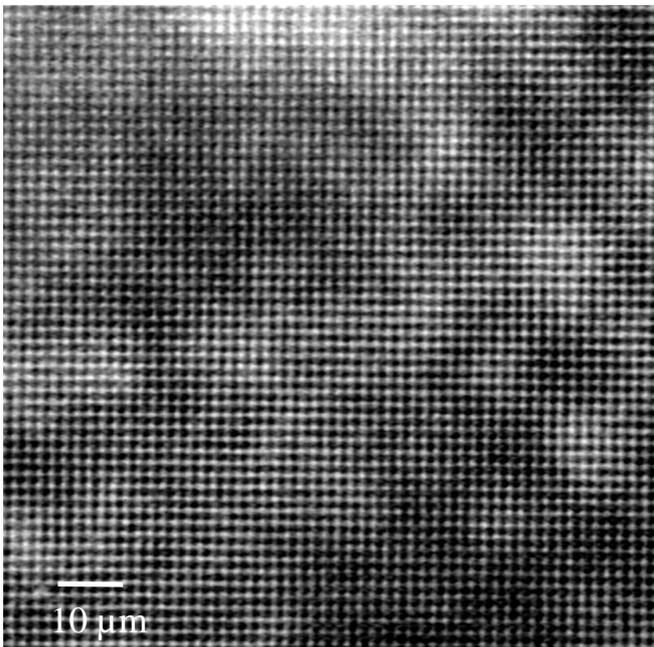


Figure IV-34: Vue au microscope optique de la surface d'un réseau holographique latéral bidimensionnel obtenu à partir de silicium poreux de type p.

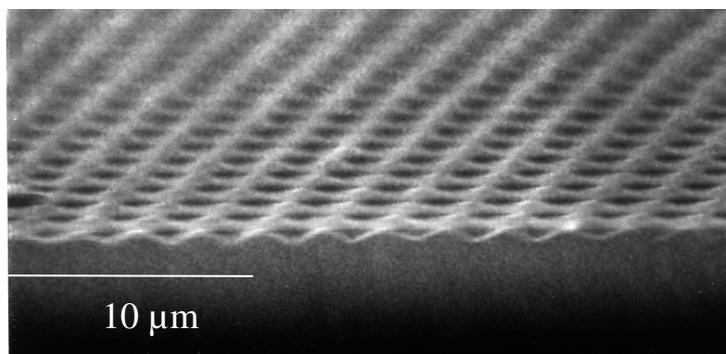


Figure IV-35: Vue en MEB du profil du double réseau latéral holographique présenté sur la Figure IV-34.

La Figure IV-35 permet de préciser l'effet de la double photodissolution. On observe des zones de dissolution totale (trous noirs) formant un réseau régulier à deux dimensions. On retrouve en profondeur dans la direction parallèle à l'image (une des 2 directions de photodissolution) le profil sinusoïdal observé pour les réseaux à 1 D. La réalisation de telles structures confirme la qualité de la sélectivité du processus de photodissolution. La facilité de cette technique a permis d'envisager la fabrication de structures à 3 et 5 directions de modulation (D). Rappelons qu'une structure holographique à 5 D nécessite habituellement 5 faisceaux laser.

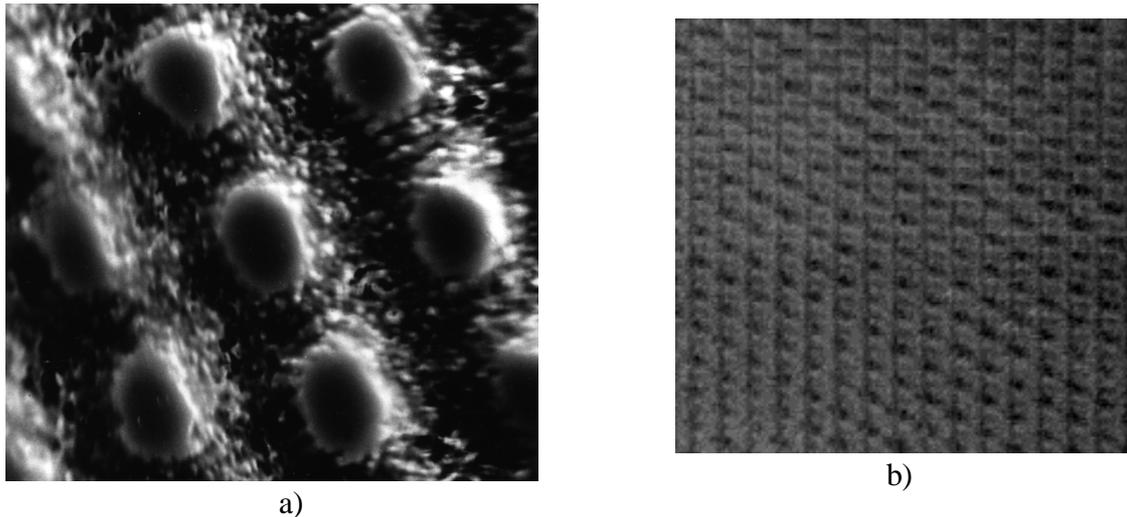


Figure IV-36: Structures hexagonales obtenues par trois photodissolutions successives à 120° : (a) à partir d'une couche de silicium poreux de type p et (b) à partir d'un substrat de type n^+ (électro-photodissolution). Les photographies (a) et (b) ont été respectivement obtenues au microscope à balayage électronique et optique.

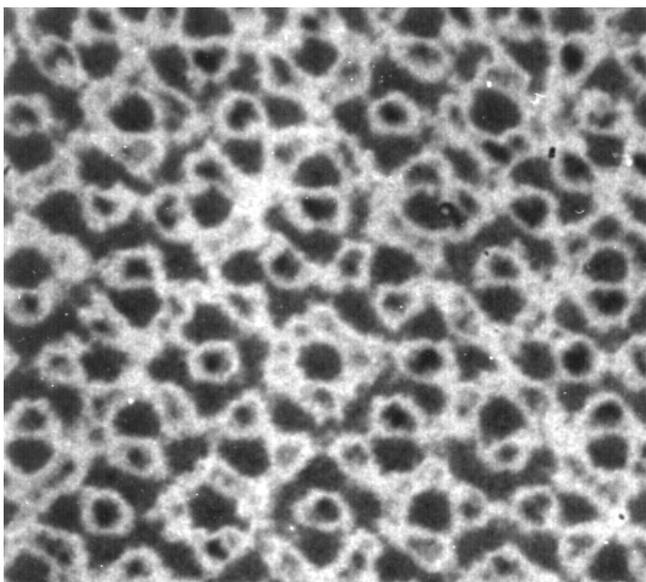


Figure IV-37: Vue au microscope optique de la surface d'une structure décagonale obtenue par 5 photodissolutions successives à 72° sur une couche de silicium poreux de type p.

La Figure IV-36 montre deux exemples de structures hexagonales. Dans le cas du (a) on observe la formation de plots de silicium poreux disposés suivant un hexagone régulier. Dans le cas (b) on observe principalement deux directions de modulation. Ceci provient de la nature même de la structure obtenue par trois électro-photodissolutions successives. La couche peut être vue comme un empilement de trois modulations latérales de porosité. Cette asymétrie est également observée en diffraction (cf. partie 4.a.).

La Figure IV-37 montre une structure décagonale obtenue par 5 photodissolutions successives. On observe très nettement au centre de la figure une cellule élémentaire attestant de la symétrie d'ordre 10 de la modulation.

3. Luminescence localisée

Afin de préciser l'effet en volume de la photodissolution, nous avons observé la luminescence de ces couches structurées de silicium poreux. Comme le montre la Figure IV-38 sous excitation UV, on observe une émission de lumière localisée à l'échelle du micron. La porosité initiale de la couche (60 %) ne permettant pas d'observer de luminescence, cela confirme que la porosité augmente de manière importante lors de la photodissolution. Les spectres de luminescence sont centrés autour de 700 nm ce qui atteste d'une porosité élevée (80%).

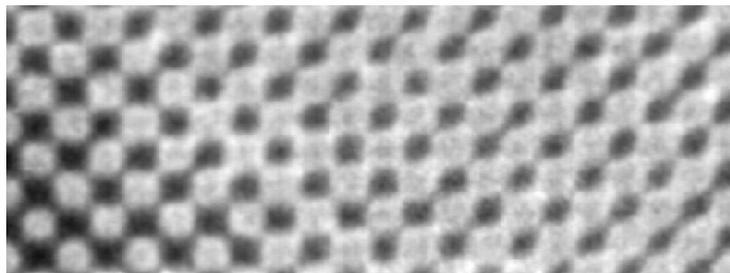


Figure IV-38: Photographie de la Luminescence d'une structure micrométrique à 2 D de type p. La périodicité de la structure est de 2 μm .

Afin d'illustrer la corrélation entre la forme de la photoluminescence et la modulation de l'intensité lumineuse nous avons simulé l'intensité lumineuse dans le plan de la couche. En un point du plan (x,y), dans le cas d'une double dissolution, l'intensité de l'illumination est donnée par la relation:

$$I = 4I_0 \left(\sin^2 \left(\frac{G}{2} x \right) + \sin^2 \left(\frac{G}{2} y \right) \right)$$

où G est l'amplitude des vecteurs réciproques des deux réseaux, \mathbf{G}_1 et \mathbf{G}_2 respectivement orientés suivant \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 (cf. Figure IV-39). D'autres exemples de figures d'interférence sont données en annexe VII.E.

Si on admet qu'à partir d'une certaine porosité la luminescence augmente continûment avec la porosité, le résultat de la simulation (cf. Figure IV-39) se compare très bien avec la forme de la luminescence observée.

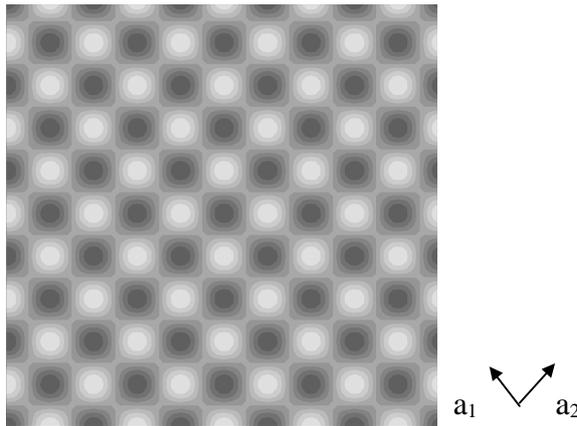


Figure IV-39: Simulation de la densité de l'illumination dans le plan de la couche résultant des interférences optiques. On notera que les directions de modulation d'intensité repérées par les vecteurs a_1 et a_2 sont orientées suivant les diagonales de la figure.

4. Propriétés de diffraction optique

Cette partie porte sur les propriétés de diffraction des réseaux holographiques de silicium poreux. De telles propriétés sont en effet attendues pour des structures périodiques à l'échelle du micron. Nous allons dans un premier temps présenter les figures de diffraction de ces différentes structures puis nous montrerons que la diffraction peut être utilisée comme un moyen non destructif de caractérisation de la photodissolution soit ex-situ soit in-situ par une étude de l'intensité du premier ordre diffracté pendant la formation des réseaux.

a) Figures de diffraction

La Figure IV-40 représente des photographies de figures de diffraction obtenues sur différents réseaux holographiques de silicium poreux.

Dans le cas du réseau latéral à 1 D (cf. Figure IV-40 (a)), le point central, le plus lumineux, qui correspond à la réflexion spéculaire est entouré d'une série de points lumineux alignés, correspondant aux différents ordres de diffraction dans la direction perpendiculaire à la modulation. Il est possible d'observer jusqu'à quatre ordres de diffraction.

Dans le cas du réseau latéral à 2 D (Figure IV-40 (b)), qui correspond à l'échantillon présenté Figure IV-34, on observe deux directions principales de diffraction (de bas en haut et de gauche à droite), chacune caractérisée par les ordres de diffraction 1 et -1 de part et d'autre du point central. On observe également des directions de diffraction secondaires dans les directions obliques par rapport à la figure (cf. insert). On constate que la position des ordres de diffraction n'est pas parfaitement symétrique entre la gauche et la droite de la figure, ceci provient de l'angle d'incidence du faisceau laser différent de 0. On observe de plus que les premiers ordres de diffraction dans les différentes directions ne sont pas alignés, ces points se situent en fait sur des hyperboles.

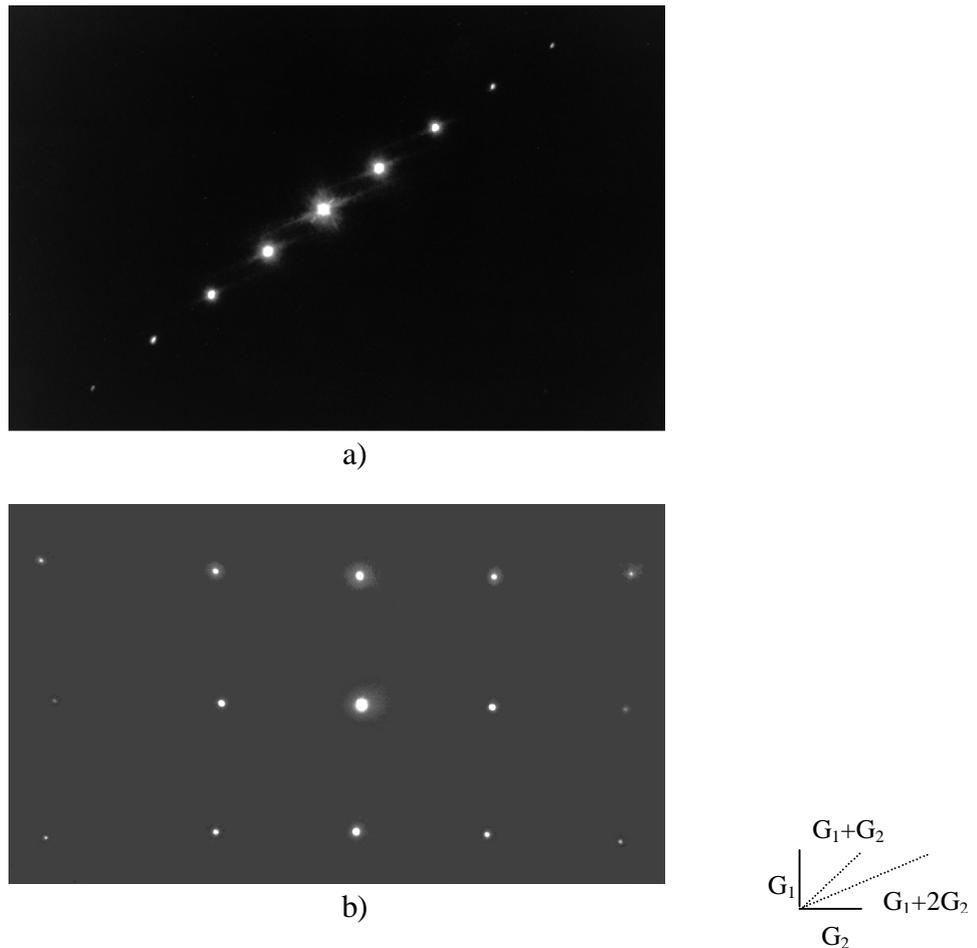


Figure IV-40: Figures de diffraction de réseaux latéraux de silicium poreux à 1 D (a) et 2 D (b). L'insert de la figure (b) représente les directions principales de diffraction déterminées par les vecteurs G_1 et G_2 (trait plein) et les différentes directions secondaires obtenues par combinaisons linéaires des vecteurs principaux (traits pointillés).

La Figure IV-41 présente la figure de diffraction obtenue sur un réseau décagonal. On observe autour du point central une multitude d'ordres de diffraction organisés suivant une symétrie d'ordre 5 et 10. Les seconds points les plus intenses forment un décagone régulier attestant de la symétrie d'ordre 10. Chacun de ces points est en fait le sommet d'un pentagone, attestant de la symétrie d'ordre 5. Concernant l'intensité de diffraction, on constate une différence entre les 5 ordres de diffraction principaux. Ce point sera développé dans la partie a) (homogénéité).

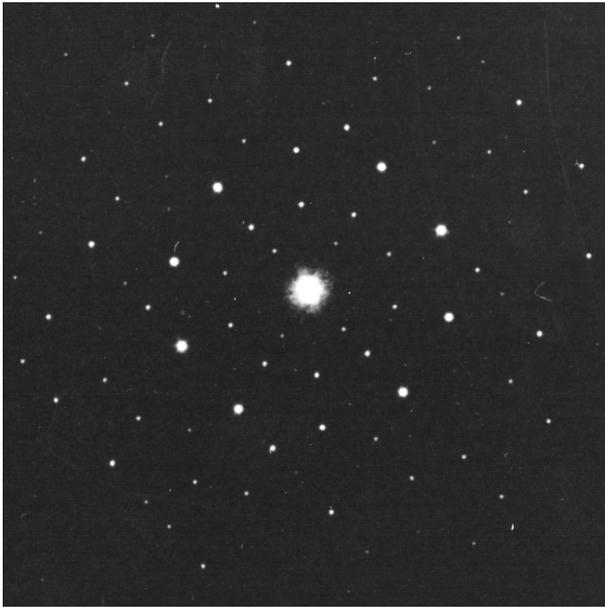


Figure IV-41: Figure de diffraction d'un réseau de type p obtenu par 5 photodissolutions successives. Les ordres de diffraction principaux forment un décagone régulier.

Qualitativement, on observe des figures de diffraction très nettes attestant de la sélectivité et de l'homogénéité de la photodissolution. L'efficacité de la diffraction permet d'observer un grand nombre d'ordres secondaires, voir la totalité de ceux permis dans le cas des superréseaux de type n, particulièrement efficaces.

b) Efficacité de la diffraction

Les figures de diffraction que nous venons de présenter résultent de l'interaction entre le vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} et le vecteur d'onde du faisceau laser incident \mathbf{k}_1 (cf. insert Figure IV-42). De la même manière que pour la formation ($\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rightarrow \mathbf{G}$), la conservation du vecteur d'onde dans le plan (x,y) conduit à la formule des réseaux reliant la périodicité de la structure et la position angulaire (θ_m) du $m^{\text{ième}}$ ordre de diffraction du vecteur d'onde \mathbf{k}_m :

$$a = \frac{m\lambda}{\sin(\theta_m) - \sin(\theta)} \quad (m \text{ entier relatif}) \quad (42)$$

où θ représente l'angle d'incidence du faisceau laser.

La Figure IV-42 représente l'intensité et la position angulaire des ordres de diffraction observés sur la Figure IV-40 (a) qui correspond à un réseau de type p gravé sur une profondeur de quelques dixièmes de micron. Sachant que la formule (42) est vérifiée quel que soit m, on en déduit précisément la périodicité du réseau. On obtient $a = 7,37 \pm 0,07 \mu\text{m}$ (l'incertitude correspondant au carré de la déviation moyenne par rapport à la valeur moyenne).

L'intensité en fonction de l'ordre de diffraction décroît de manière continue, ce qui est une caractéristique des réseaux planaires. L'asymétrie de l'intensité en fonction de l'ordre résulte quant à elle de l'angle d'incidence (10.5°).

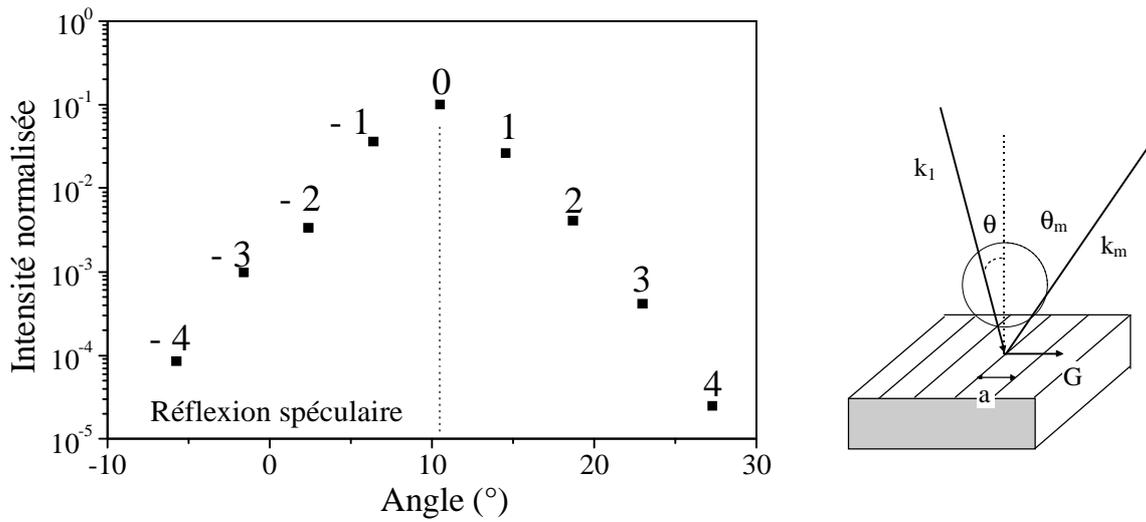


Figure IV-42: Mesure de l'intensité de diffraction d'un réseau de type p (cf. Figure IV-40 a)), chaque point correspondant à un ordre de diffraction. En insert, représentation schématique de la diffraction ($k_i, G \rightarrow k_m$). La longueur d'onde de l'illumination est 515 nm.

La Figure IV-43 (a) représente la figure de diffraction d'un superréseau de type n, dont le profil est donné par la Figure IV-27.

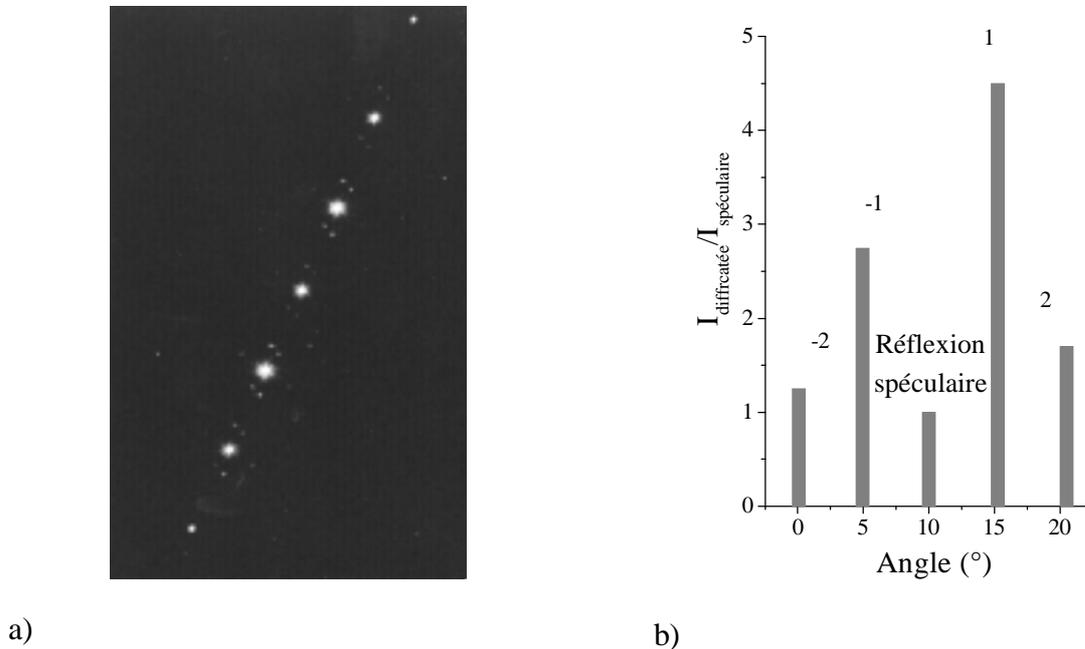


Figure IV-43: Figure de diffraction d'un superréseau de type n. On constate une inversion de l'intensité entre l'ordre 1 et la réflexion spéculaire confirmée par la mesure de l'efficacité de diffraction ($I_{\text{diffraquée}}/I_{\text{spéculaire}}$) (b). Diffraction observée à l'aide d'un laser HeNe (633 nm).

On constate que pour cet échantillon l'efficacité de diffraction est supérieure à la réflexion spéculaire. Cet effet est généralement observé sur les réseaux obtenus par gravure mécanique présentant un angle de blaze. Il semble cependant possible d'interpréter ce résultat par une modulation de l'intensité de diffraction analogue aux interférences observées en réflexion sur des couches simples de silicium poreux. En effet les structures que nous obtenons ont des épaisseurs comprises entre 0,5 et 5 μm . En définissant un indice moyen de la couche modulée, on retrouve le cas d'une lame mince et donc les effets d'interférences liés à cette lame. Si l'épaisseur e de la lame est faible ou la longueur de pénétration de la lumière est inférieure à e , cet effet sera négligeable et on observera alors une diffraction analogue à celle d'un réseau plan (cas de la Figure IV-42). Dans le cas contraire l'intensité de diffraction doit être calculée en tenant compte des franges d'interférences résultant du réseau latéral et de l'épaisseur de la modulation (cas de la Figure IV-43). De tels calculs sont parfaitement réalisables, il est en effet possible de calculer, en tenant compte des interférences dans l'ensemble du système, l'intensité diffractée par un système de multicouches verticales gravé latéralement (système dit de Bragg-Fresnel) [Nevières 97]. Ceci nécessite cependant des puissances de calcul numérique importantes.

Cette technique de gravure holographique de couche mince d'épaisseur comparable à la longueur d'onde de la lumière apparaît comme une alternative pour obtenir des réseaux de diffraction très efficaces.

c) *Diffraction in-situ*

Dans le cas d'un réseau holographique en profondeur, le modèle le plus simple prévoit une augmentation quadratique de l'intensité diffractée en fonction de l'amplitude de la modulation d'indice Δn et de l'épaisseur e :

$$I_{\text{diff}} \propto I_0 (\Delta n e)^2 \quad (43)$$

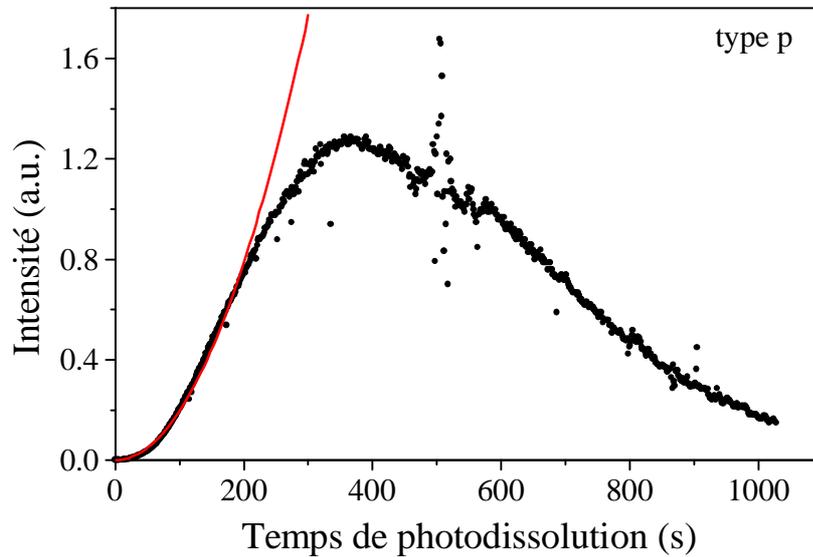
Précisons également que d'une manière générale, la figure de diffraction correspond à la transformée de Fourier du profil de modulation d'indice.

Afin de caractériser l'effet de la photodissolution, nous avons mis au point une technique qui consiste à enregistrer au cours du temps l'intensité de diffraction pendant la photodissolution. Contrairement aux différents matériaux généralement utilisés dans l'holographie, comme les émulsions photographiques, le silicium poreux ne nécessite pas l'utilisation d'un révélateur. L'effet de l'illumination est instantané. On peut ainsi observer la diffraction par le réseau en cours de formation.

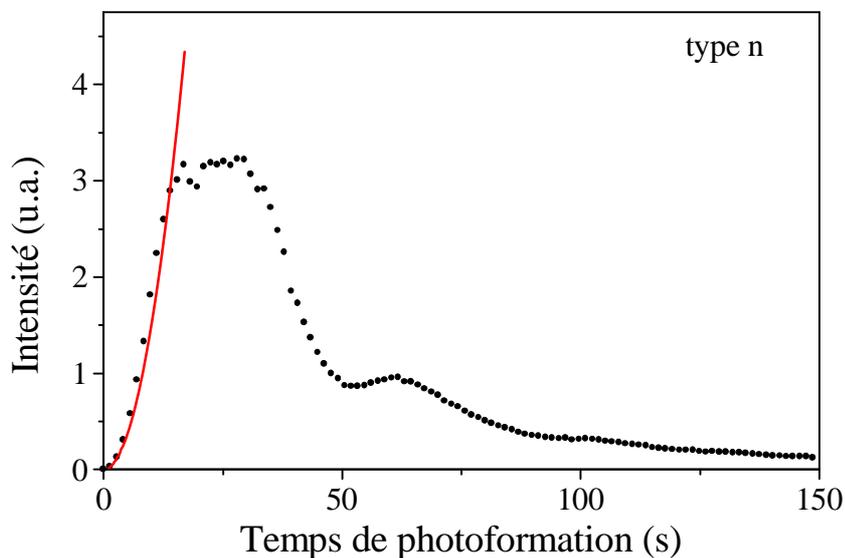
La Figure IV-44 montre l'évolution de l'intensité du premier ordre de diffraction lors de la photodissolution d'une couche de silicium poreux de type p et de l'électro-photodissolution d'un substrat de type n. On observe globalement dans les deux cas une augmentation quadratique de l'intensité au début de la photodissolution suivie d'une baisse d'intensité. Cette augmentation quadratique de l'intensité implique suivant la relation (43) une dépendance linéaire de la modulation d'indice en fonction du temps. En considérant que le nombre d'atomes dissous (la porosité) augmente linéairement avec le temps, ceci implique que la variation de l'indice est proportionnelle à la variation de porosité:

$$\Delta n(t) \propto p(t) - p_0 \quad (44)$$

p_0 est la porosité initiale de la couche ou ce qui est équivalent, la porosité à l'endroit des franges noires. Précisons que dans le cas du type n, p_0 est nulle. Cette relation est remarquable. Rappelons que dans le cas des couches sèches il n'existe pas de loi simple reliant l'indice de réfraction à la porosité (cf. III.B.4.). Ce comportement est plutôt observé pour des espèces diluées en solution où l'écart de constante diélectrique est très faible, loi de Clausius-Mosotti.



a)



b)

Figure IV-44: Evolution de l'intensité de diffraction au cours du temps enregistrée pendant la photodissolution d'un superréseau de type p (a) et l'électro-photodissolution d'un superréseau de type n (b).

Concernant la diminution d'intensité, dans le cas de la Figure IV-44 (a), une première hypothèse ferait intervenir un transfert de l'intensité du premier ordre de diffraction vers les ordres secondaires de diffraction. En effet, on s'attend théoriquement à une évolution de la

forme du profil de dissolution au cours du temps. Le profil de type sinusoïdal en début de dissolution tend dans le cas d'une couche d'épaisseur finie vers un profil de type peigne de Dirac. Bien que nous observons effectivement cette évolution, nous attribuons la diminution de l'intensité de l'ordre diffracté à un effet de dispersion angulaire résultant de la diffusion de la lumière à la surface de l'échantillon. On observe en effet, au moment précis où l'intensité commence à diminuer, l'apparition d'un halo autour de la tache de diffraction. Cette « rugosité » de surface est attribuée à des instabilités mécaniques de la couche résultant d'une modulation de porosité trop importante et qui se caractériseraient par un craquage de la structure. Cet effet est généralement observé lors du séchage de couches de forte porosité. Dans le cas de la Figure IV-45 (b) nous observons de plus au même moment l'apparition d'un halo. Cet effet peut résulter comme dans le cas du type p d'un craquage de la structure, la porosité de la zone éclairée étant estimée à 90%. Cette diffusion peut également provenir des macropores qui se forment inévitablement dans le cas du type n.

La courbe Figure IV-44 (b) contrairement à (a) présente des oscillations. Nous attribuons cette modulation aux franges résultant de la variation d'épaisseur. Dans le cas de l'électro-photodissolution la profondeur du profil n'est pas constante mais augmente linéairement au cours du temps. Il en résulte des franges d'interférences dont la périodicité est donnée par la relation suivante:

$$T = \frac{\lambda}{2nv} \quad (45)$$

où n est l'indice moyen et v la vitesse de dissolution ($\mu\text{m/s}$).

Cet effet est précisé sur la Figure IV-45 qui montre l'évolution de l'intensité de diffraction observée sur une couche de type n^+ en cours de formation.

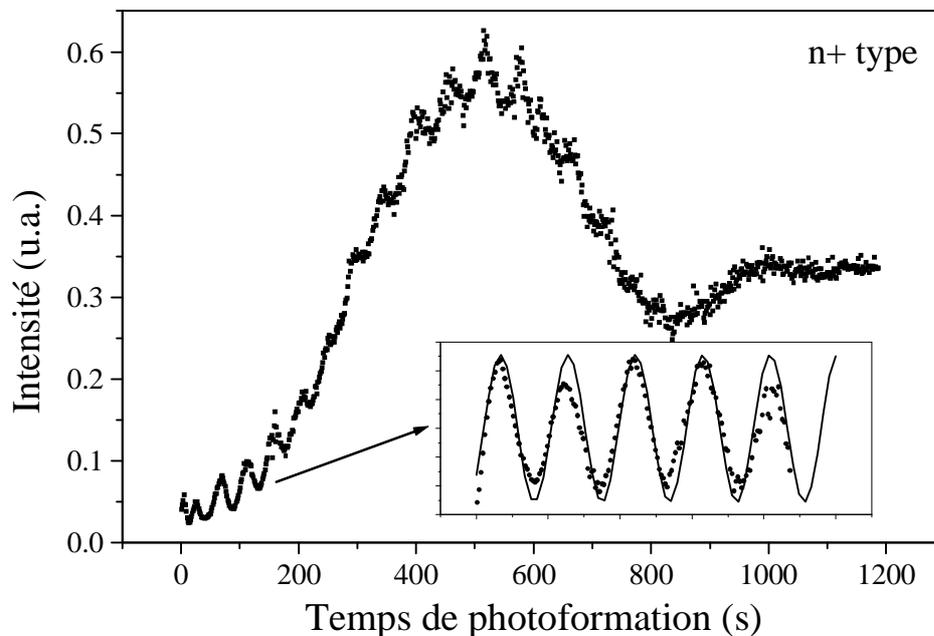


Figure IV-45: Evolution de l'intensité diffractée au cours du temps pendant l'électro-photodissolution d'un superréseau de type n^+ . On notera les franges

d'interférences résultant de la variation de l'épaisseur de l'échantillon pendant la dissolution (insert).

Comme précédemment on note une augmentation puis une diminution de l'intensité. On observe de plus l'apparition d'une modulation rapide. Après avoir soustrait la composante quadratique comme le montre l'insert, on obtient une modulation sinusoïdale de l'intensité. A l'aide de l'expression (45) et connaissant la vitesse de formation on en déduit l'indice moyen de la couche. On obtient une valeur de 1,7. En se basant sur la relation (44) on obtient une porosité moyenne de la structure de 85%, ce qui comparé à la porosité d'un même échantillon fabriqué dans le noir (70%) signifie que la dissolution est totale. Ceci correspond effectivement au profil de la couche présenté sur la Figure IV-31.

Si on compare l'amplitude de l'intensité diffractée pour les trois types de substrat on trouve une efficacité de diffraction maximale pour le type n.

A titre de conclusion sur cette partie, l'étude in-situ nous a permis de mettre en évidence une relation simple entre l'indice de réfraction et la porosité et de confirmer les observations qualitatives précédentes portant sur l'efficacité de diffraction en fonction du type de structure. Elle a également souligné l'importance des franges d'interférences sur la modulation de l'intensité diffractée.

5. Optimisations

a) *Homogénéités*

Nous revenons dans cette partie sur le choix des paramètres de photodissolution, tels que la puissance laser et le temps d'illumination qui nous ont permis d'optimiser la qualité des structures. Quatre causes principales sont à l'origine des inhomogénéités que nous avons pu observer:

l'illumination: Les premières structures ont été obtenues sans filtrage spatial du faisceau laser. Comme le montre par exemple les Figure IV-25 et Figure IV-34 on observe de légères modulations de contraste (taches).

le dégagement d'hydrogène: ce dégagement gazeux est inévitable. Si la dissolution est très rapide les bulles coalescent à la surface de l'échantillon bloquant ainsi le processus de dissolution. Cet effet se caractérise par la présence de taches circulaires à la surface de l'échantillon. Il peut être atténué en favorisant une photodissolution lente (faible puissance laser).

la dissolution chimique: la technique est limitée par la dissolution chimique qui intervient y compris dans l'obscurité. Elle se traduit par une augmentation globale de la porosité et donc par une diminution de l'amplitude de la modulation d'indice. Cependant la constante de temps de cette dissolution diminue avec la concentration en acide fluorhydrique de l'électrolyte. Une étude de la diffraction in-situ en fonction de la concentration en HF nous a permis de déterminer une concentration optimale de 35% comparée aux autres valeurs (10%, 25% et 45%). Cette valeur permet certainement le meilleur compromis entre les vitesses de dissolution et de photodissolution.

l'instabilité mécanique:

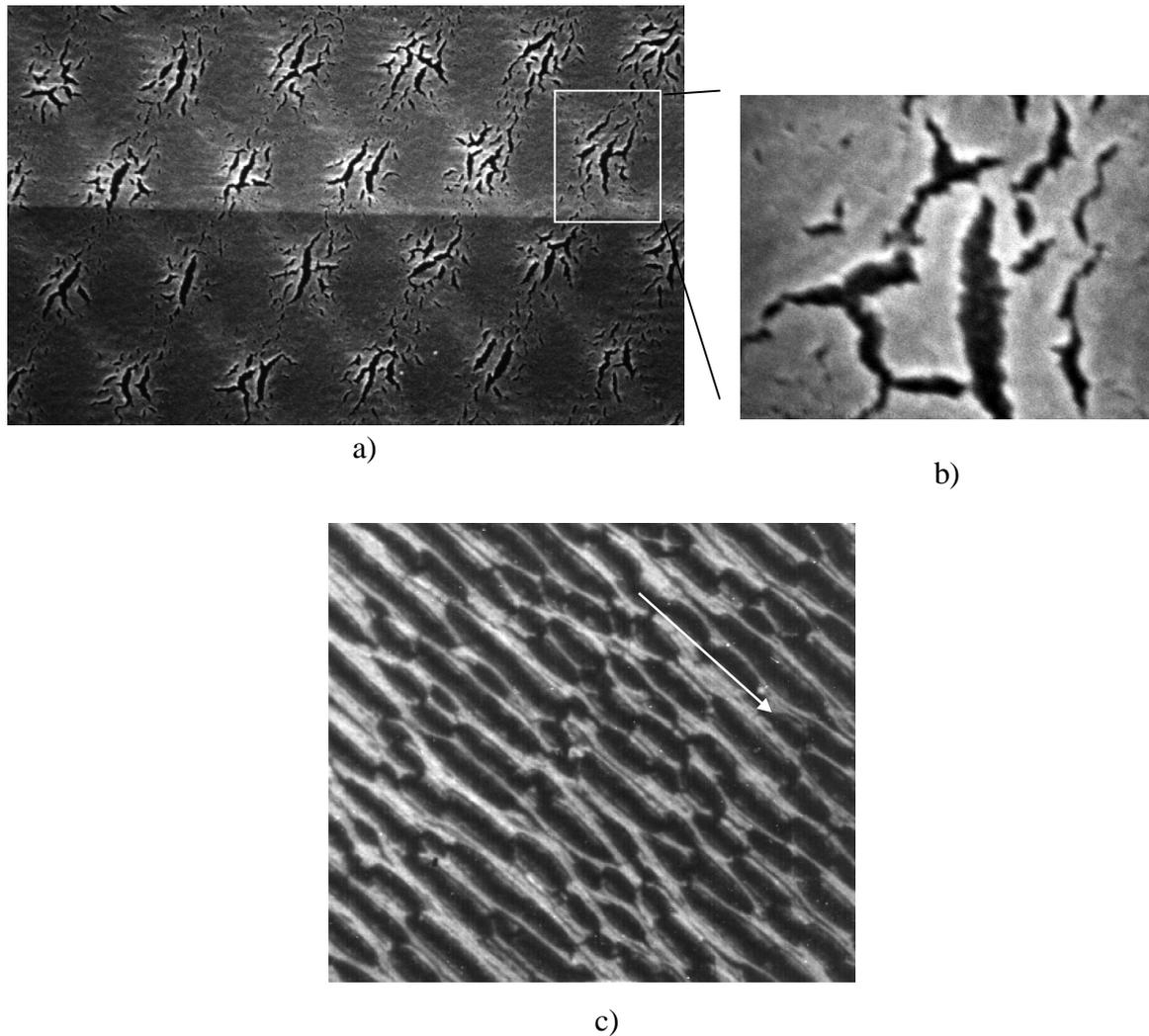


Figure IV-46: Illustration de l'instabilité mécanique résultant d'une illumination trop intense: (a) et (b) cas d'une structure hexagonale obtenue par trois électro-photodissolutions successives (microscope électronique), (c) Cas d'un réseau simple. On notera la corrélation entre les directions de modulation d'intensité (flèche) et de craquage.

la Figure IV-46 montre des exemples de zone de « craquage » observées sur les structures. Comme le montre les Figure IV-46 (a) et (c), les zones de faiblesse de la structure sont corrélées à la modulation de l'illumination. Plus exactement elles correspondent aux zones illuminées soit les zones les plus poreuses. Cet effet n'est pas surprenant. Il est en effet bien connu que les couches de porosité élevée craquent lors de la phase de séchage. Nous observons que ce craquage peut se produire soit lors de la formation soit au séchage (cf. c).). En effet certains échantillons présentent dans la cellule un aspect miroir qui devient laiteux après séchage. L'aspect laiteux résulte alors de la diffusion de la lumière sur les micro-fissures (Figure IV-46 (b)). Au vu de ces remarques il semble donc que l'on puisse définir une porosité critique p_c au delà de laquelle on observe le phénomène craquage. Spécifions que la stabilité des couches de porosité élevée (>75%) lors de la phase de séchage a fait l'objet de nombreuses études et qu'il existe des procédures permettant d'augmenter la porosité limite tel le séchage hypercritique ou encore le séchage au pentane [Canham 94, Amato 95, Belmont 96].

IV. Application à la photonique

La Figure IV-47 résume les différentes contraintes lors de l'élaboration des superréseaux de type p par photodissolution et définit des conditions intermédiaires qui devront être modulées en fonction de la porosité initiale et de l'épaisseur de l'échantillon.

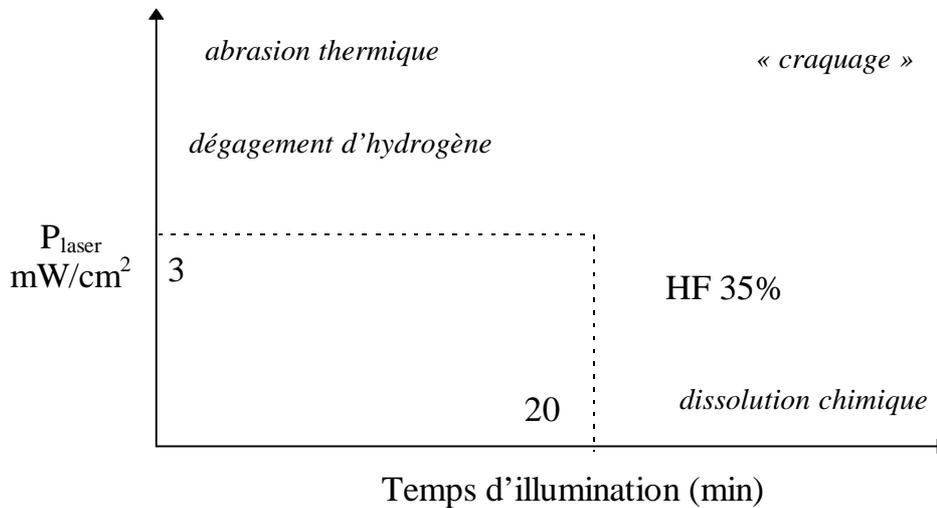


Figure IV-47: Optimisation des conditions d'élaboration dans le cas de la photodissolution des superréseaux de type p pour des échantillons de porosité et d'épaisseur intermédiaires respectivement 58% et 5 μm . La puissance laser (P_{laser}) est indiquée pour un faisceau laser. En italique les causes d'inhomogénéités.

Précisons que dans le cas de l'électro-photodissolution les contraintes sont les mêmes. Le temps d'illumination est ici imposé par celui de formation qui est typiquement de l'ordre de quelques secondes voir quelques minutes.

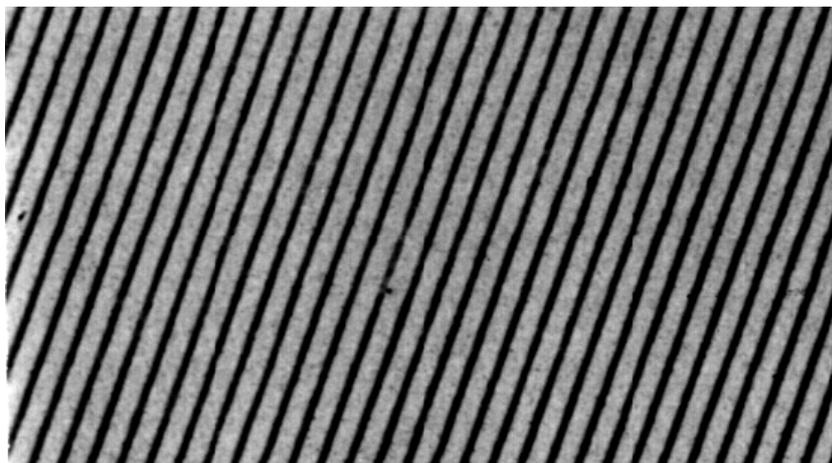


Figure IV-48: Surface d'un superréseau de type p obtenu par photodissolution après optimisation. On notera l'homogénéité et la définition des stries.

A titre de conclusion, la Figure IV-48 et la Figure IV-27 illustrent respectivement la qualité des structures obtenues par photodissolution et électro-photodissolution.

b) Périodicité

La technique permet en augmentant l'angle d'incidence des faisceaux laser de réduire l'interfrange de la figure d'interférences et ainsi d'obtenir une modulation d'intensité inférieure au micron.

La Figure IV-49 montre un superréseau de silicium poreux présentant une périodicité inférieure au micron (~ 1850 traits/mm).

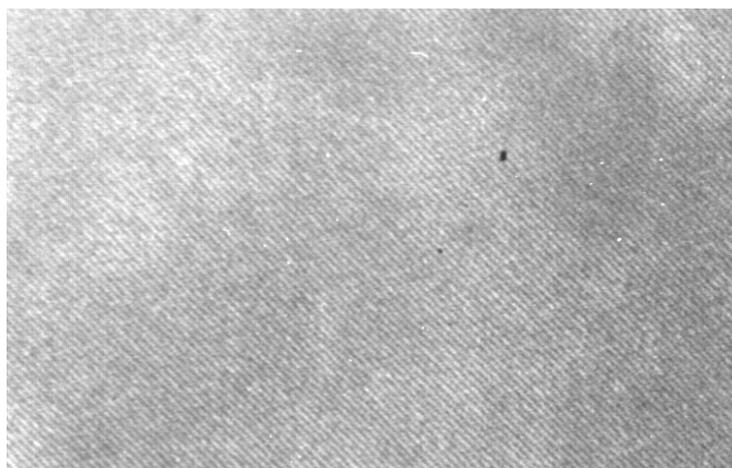


Figure IV-49: Vue au microscope optique d'un superréseau de type n obtenu par électro-photodissolution. La périodicité du réseau est de $0.54 \mu\text{m}$.

On observe, en comparaison avec la Figure IV-29 représentant une structures à plus grande échelle, une nette diminution du contraste. Pour autant la structure reste très bien définie. Précisons que cette valeur de la périodicité correspond à l'angle d'incidence maximale permis par le montage (28°).

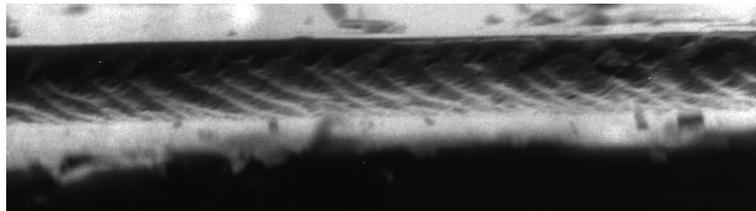
Nous avons pu également obtenir des structures submicrométriques par photodissolution à partir de couches de type p^+ et par électro-photodissolution sur substrats n^+ . Dans tous les cas on observe une diminution du contraste avec la périodicité.

Le processus limitant la résolution spatiale de la photodissolution pourrait être la diffusion des porteurs dans le matériau. Dubin et al. ont mesuré une longueur de diffusion de $1 \mu\text{m}$ sur du silicium poreux de type p dans la direction perpendiculaire à la surface [Dubin 94]. Cette valeur ne permet pas d'expliquer la fabrication de structures périodiques de $0,54 \mu\text{m}$ et la netteté des profils obtenus. Cependant il est possible que pour des raisons de morphologie la diffusion ne soit pas isotrope et que la longueur de diffusion latérale soit nettement inférieure au micron.

Une autre interprétation repose sur le fait que si la vitesse du processus de dissolution chimique est très rapide les porteurs n'ont pas le temps de diffuser. Un tel effet se caractériserait par une diminution du temps de vie des porteurs dans le matériau. Ceci a effectivement été observé par une mesure de la luminescence in-situ résolue en temps [Létant 96].

c) Profondeur de la modulation

La Figure IV-50 montre le profil d'une couche de silicium de type p^+ obtenue par photodissolution avec un laser à colorant dans l'orange (590 nm). Bien que la photographie ne soit pas très nette il semble que la couche se soit décollée au clivage mettant en évidence la modulation latérale d'indice. L'épaisseur de la couche est de 6 μm ce qui est bien de l'ordre de la longueur de pénétration de la lumière à 590 nm.



Silicium
poreux

Figure IV-50: Vue en coupe d'un superréseau de type p^+ obtenu par photodissolution (590 nm). L'épaisseur de la couche est de 6 μm .

Nous avons également obtenu des structures modulées en utilisant comme illumination un laser HeNe d'une puissance de 3 mW. Nous n'avons pu observer de modulation au microscope électronique. Cependant les couches présentent des propriétés de diffraction attestant de la présence d'une modulation d'indice. De telles expériences devront être reprises en utilisant une illumination dans le rouge (laser Kr) beaucoup plus intense. Il faut en effet compenser la diminution de l'absorption.

Ces dernières expériences ont montré que contrairement à beaucoup de matériaux présentant la propriété de photosensibilité, celle du silicium poreux s'étend sur l'ensemble du visible.

6. Etude du profil des structures

Nous avons tenté de quantifier l'effet de la photodissolution par comparaison de profils expérimentaux et théoriques.

Le modèle utilisé repose sur trois hypothèses fondamentales:

1- une absorption linéaire: nous supposons que l'absorption de la lumière dans le matériau est directement proportionnelle à la quantité de matière. Nous justifions cette hypothèse par l'étude in-situ qui, comme nous l'avons vu, a permis de mettre en évidence une relation linéaire entre l'indice de réfraction et la porosité du matériau. On définit alors σ , la section efficace d'un atome de silicium pour un photon incident de longueur d'onde λ , par $\alpha(\lambda)/m_0$ où α et m_0 sont respectivement le coefficient d'absorption et la densité volumique du silicium cristallin.

2- une efficacité de photodissolution de 1/2. Cette valeur résulte de la valence de dissolution observée lors de la formation du silicium poreux où 2 h^+ sont nécessaires à la dissolution d'un atome de Si. En supposant une efficacité quantique de 1 on obtient 2 photons pour 1 Si. Cette hypothèse est parfaitement justifiée dans le cas de l'électro-photodissolution. Nous avons

cependant observé que l'amplitude de la modulation lors de la photodissolution dépendait également de la concentration des trous dans le matériau.

3- une efficacité de dissolution pondérée par la surface spécifique: nous entendons ici que seuls les atomes en contact avec l'électrolyte participent à la photodissolution. On définit alors la proportion d'atomes efficaces n_{eff} , comme le rapport du nombre d'atomes à la surface et en volume. Le nombre d'atomes à la surface est lui-même défini comme le rapport de la surface spécifique sur la surface élémentaire d'un atome de silicium.

Considérons maintenant le cas d'un réseau à 1 D. La modulation d'intensité en tenant compte de l'absorption dans le matériau en fonction de x et z , est donnée par la relation suivante:

$$I(x, z) = 4I_0 \sin^2\left(\frac{G}{2}x\right)e^{(-\alpha z)} \quad (46)$$

On utilisera par la suite, P la puissance laser de chacun des deux faisceaux. Compte tenu de la première hypothèse on en déduit alors la quantité de paires électron-trou $g(x, z)$ créées dans le matériau:

$$g(x, z, t) = \sigma N_0 \frac{4P_0}{h\nu} \sin^2\left(\frac{G}{2}x\right)e^{(-\sigma N(x, z, t)z)} \quad (\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (47)$$

avec N_0 le nombre initial d'atomes de silicium et ν la fréquence de l'illumination.

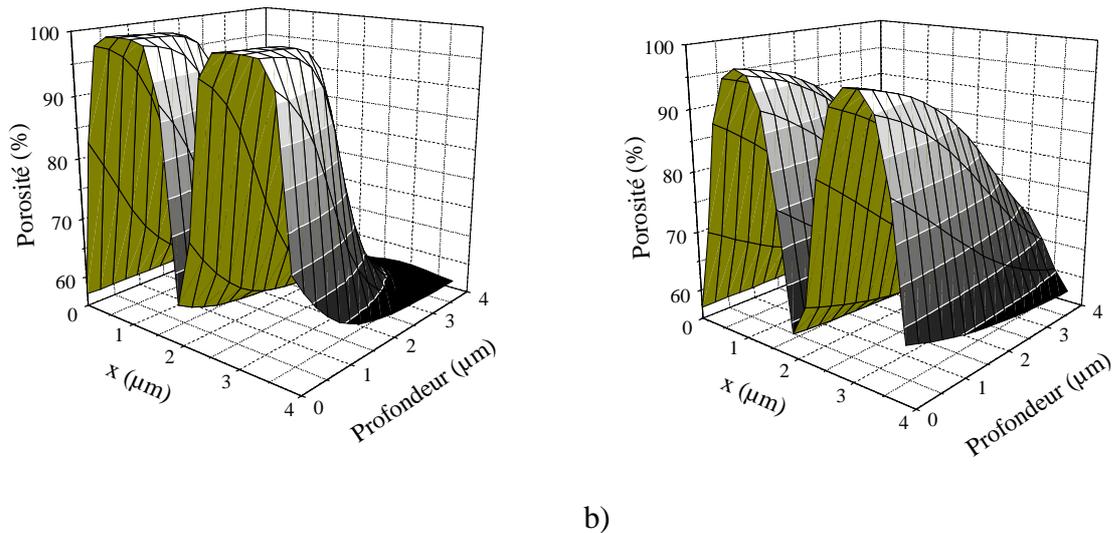
Compte tenu de la relation (8), le profil de la structure, i.e. le nombre d'atomes restant N en fonction de x et z après un temps T d'illumination, est alors donné par la relation suivante:

$$N(x, z) = N_0 - \frac{1}{2} \int_0^T n_{\text{eff}}(t)g(x, y, t)dt \quad (48)$$

La résolution de cette équation différentielle se fait alors numériquement. On utilisera par la suite la porosité $(1-N/m_0)$ comme paramètre attestant de la modulation.

Ce modèle permet de tenir compte du temps de formation, de la puissance laser utilisée et des caractéristiques de la couche poreuse (épaisseur et porosité). Il permet également de tenir compte de la longueur d'onde d'illumination via l'absorption. La Figure IV-51 montre deux exemples de simulation de l'amplitude de la photodissolution dans la direction perpendiculaire aux franges (x) et en profondeur (z) pour deux longueurs d'onde d'illumination de 457 et 515 nm. La comparaison des figures (a) et (b) permet de mettre en évidence l'effet attendu de l'absorption. Dans le cas de la figure (a) on observe une amplitude importante au voisinage de la surface qui disparaît rapidement en fonction de l'épaisseur (4 μm). Sur la figure (b) la modulation moins importante à la surface se propage sur l'ensemble de la profondeur de la couche. Cet effet confirme bien les observations expérimentales.

La Figure IV-52 montre la simulation par la tranche d'une structure réelle présentée sur la Figure IV-27.



a) b) *Figure IV-51: Simulation de la modulation de porosité latérale en fonction de la profondeur pour deux longueurs d'onde d'illumination, a) bleue et b) verte. Cas de la photodissolution d'une couche de silicium poreux de type p de 57% de porosité et de 4 µm avec une puissance laser de 10 mW/cm² et un temps d'illumination de 15 min.*

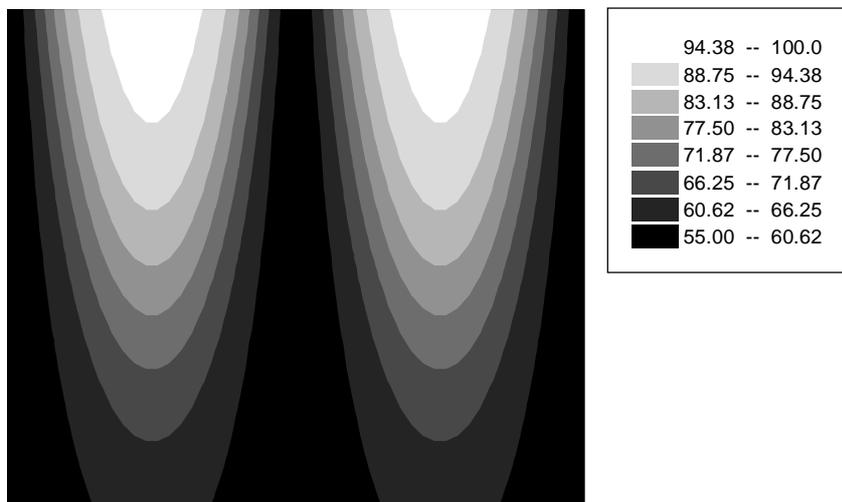


Figure IV-52: Modélisation d'une structure de type p. Les paramètres de la simulation sont: la porosité initiale (57%), l'épaisseur de la couche (5µm), la puissance laser de l'illumination (10 mW/cm²) et le temps de dissolution (15 min.). Les flèches indiquent l'épaisseur et la profondeur de la structure en supposant une porosité critique de 83%.

Les paramètres de la simulation, donnés dans la légende, correspondent aux conditions de formation de la structure de type p. D'une manière générale on trouve une modulation de porosité, repérée par le dégradé de gris, en accord avec le profil type obtenu

expérimentalement. De plus en supposant que les zones de porosités supérieures à 83 % craquent au séchage on obtient une profondeur des sillons simulée de l'ordre de 25 μm et une largeur des murs de silicium de 0.8 μm , ce qui correspond à 40% de la périodicité. Ces valeurs sont tout à fait comparables aux dimensions caractéristiques observées sur la photographie. Il apparaît que le modèle rend compte à la fois de la forme et de l'amplitude de la modulation. Certaines questions restent cependant posées notamment sur l'influence de la diffusion des porteurs photogénérés dans le matériau. Bien que cet effet ne soit pas révélé comme un facteur limitant à l'échelle de la modulation (le micron), il semble difficile de pouvoir le négliger à l'échelle des cristallites de silicium. Comme nous l'avons déjà mentionné, on peut cependant imaginer que la localisation des porteurs dans la cristallite favorise leur recombinaison rapide sans qu'ils aient le temps de diffuser. Dans ce cas une expérience simultanée de photoluminescence in-situ résolue en temps pendant la formation de la structure devrait permettre d'observer un changement dans la dynamique des porteurs.

Notre objectif n'était pas de définir un modèle de photodissolution parfaitement rigoureux mais un outil permettant de prévoir la modulation de la structure connaissant les caractéristiques initiales de la couche et les paramètres de formation.

L'idée de base était ici d'obtenir une modulation latérale de l'indice dans le cas du silicium poreux de type p. La technique de photodissolution localisée par illumination interférentielle s'est révélée très efficace pour obtenir cette modulation. Nous avons montré qu'il était possible en fait d'obtenir une structure quel que soit le type de substrat dans une ou plusieurs directions du plan de la couche sur des profondeurs variables en fonction de la longueur d'onde d'illumination. Nous observons qu'il est possible d'obtenir des périodicités inférieures au micron. Ces structures présentent des propriétés de diffraction et de luminescence localisée qui atteste d'une résolution inattendue du processus photochimique. Un modèle simple sans tenir compte de la diffusion des porteurs dans le matériau permet de rendre compte de la modulation.

V. Perspectives

Nous présentons dans cette partie un ensemble de perspectives et d'études complémentaires portant à la fois sur le matériau lui-même, son application à la photonique et l'utilisation de la réflectivité comme outil de caractérisation.

- Sur le matériau

Le silicium poreux est sur le plan de l'optique un matériau original. En effet, il présente à courte distance une structure atomique (cristallite de silicium) et à grande échelle une structure désordonnée pouvant être de surcroît plus ou moins anisotrope (structure colonnaire du p^+). S'il semble très difficile de trouver un modèle permettant de déterminer la constante diélectrique du matériau poreux à partir de celle du cristallin pour les différentes conditions de formation et les différents types de substrat, nous avons montré qu'il était possible de mesurer les constantes optiques du matériau par ajustement des spectres de réflectivité. Afin d'obtenir une caractérisation plus complète et notamment dans la partie hautes énergies, une étude systématique de la réflectivité basée sur une double mesure, source synchrotron pour la partie UV et spectroscopie standard pour la partie visible et proche infrarouge peut être envisagée. L'analyse des résultats se fera ensuite par le formalisme de Kramers-Krönig et ajustement des spectres dans le visible pour déterminer précisément la constante diélectrique dans ce domaine spectral. Un premier essai de calcul via ce formalisme a permis de souligner l'importance de la valeur de la constante diélectrique à basse énergie.

L'étude de la planéité des interfaces a mis en évidence des fluctuations dans la vitesse de dissolution. S'il semble difficile d'éviter cet effet nous avons vu qu'il pouvait être nettement atténué en utilisant des conditions de formation particulières comme par exemple un électrolyte visqueux. Nous avons observé une réduction d'un facteur 2 de l'amplitude de la rugosité en refroidissant l'électrolyte de 26°C à environ 0°C. Cet effet semble très prometteur pour l'élaboration de structure multicouches présentant un nombre élevé d'interfaces. On peut cependant s'attendre également à une modification des conditions de formation.

- Sur la réflectivité

La méthode d'ajustement de la réflectivité apparaît comme un moyen de caractérisation puissant et cependant très aisé sur le plan expérimental. Elle devrait par exemple permettre une caractérisation du dépôt lors de la fabrication de structures nanocomposites. En effet le silicium nanoporeux de part sa nature constitue un hôte pour différents composés tels que les colorants, terres rares ou semiconducteurs tels que le Ge. La Figure V-1 montre un exemple d'ajustement réalisé sur un spectre de réflectivité d'une couche de silicium poreux après dépôt d'Erbium (gel) par la méthode du « spin coating ». On constate qu'il est nécessaire de faire intervenir un système de trois couches qui, tenant compte des valeurs des indices respectifs, permet de conclure que le dépôt s'effectue à la fois en surface et au fond des pores. On peut imaginer de généraliser cette méthode à d'autres types de dépôts et d'autres types de nanocomposites comme par exemple le dépôt par voie électrochimique et chimique de semiconducteurs (CdTe, ZnSe).

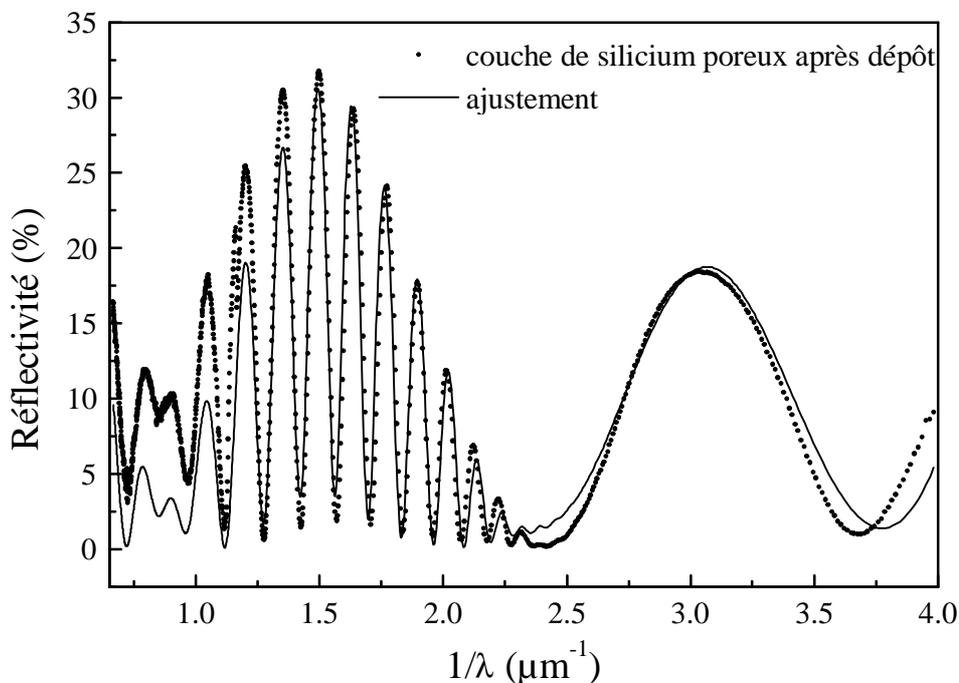


Figure V-1: Spectre de réflectivité (points) d'une couche de silicium poreux après un dépôt d'Erbium par « spin coating » et ajustement (trait plein). Le meilleur ajustement est obtenu pour un système constitué de 3 couches d'épaisseurs et d'indices respectifs 0,225/1,77/0,1215 μm et 1,45/1,515/2,3 à 0,9 μm^{-1} .

Une autre application directe de la réflectivité porte sur la caractérisation des états d'interface des systèmes optiques multicouches. Le calcul réalisé en III.B.3 permettant de tenir compte de la diffusion en transmission nous a permis d'introduire un profil de rugosité dans le cas des miroirs de Bragg et des microcavités en silicium poreux. Cependant l'absorption étant peu connue par ailleurs il est très difficile de distinguer dans ce cas entre ces deux sources de pertes. En revanche pour des systèmes optiques dont l'indice complexe du matériau est parfaitement connu (comme les composés $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), l'ajustement de la

réflectivité doit permettre de déterminer avec exactitude le profil de rugosité et ainsi une caractérisation de la planéité des interfaces.

- Sur la photonique

Dans le but de compléter la caractérisation des structures latérales obtenues par holographie nous avons en collaboration avec l'équipe phase du laboratoire débuter une étude par diffraction des rayons X. Comme le montre la Figure V-2 on observe en réalisant une carte du réseau réciproque un ensemble de quatre pics de diffraction correspondant au silicium cristallin (S), au silicium poreux (SP) et aux 1^{ers} ordres de diffraction de la structure (R. et R₊).

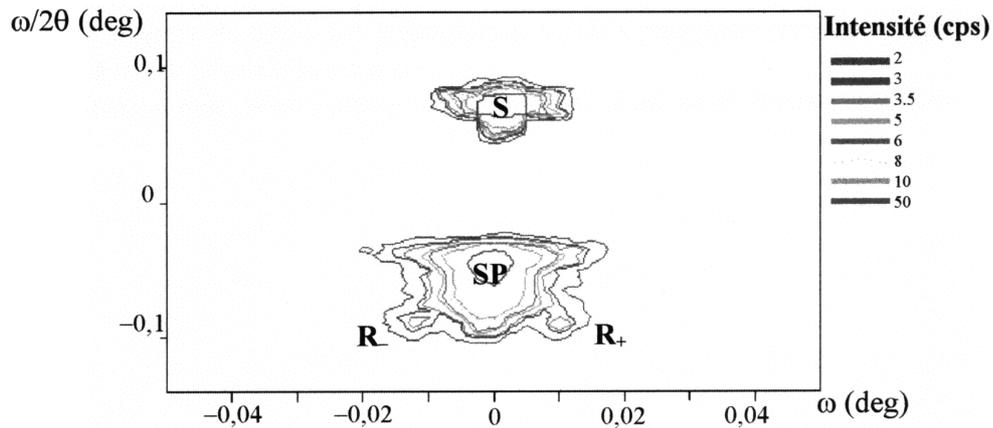


Figure V-2 : Carte du réseau réciproque obtenue par diffraction des rayons X sur un échantillon de silicium poreux présentant une modulation latérale de porosité [Chamard 97].

Ce type de mesure, outre la périodicité du réseau déterminée par la position angulaire des pics de diffraction, devrait permettre de donner des informations sur l'amplitude de modulation latérale de porosité résultant de la photodissolution localisée.

Une perspective importante consiste à combiner la modulation verticale obtenue par électrochimie et latérale obtenue par holographie.

Une première application consisterait à structurer, à 2D dans le plan, une microcavité planaire. La rupture d'indice (air/silicium poreux) devrait permettre de réduire les pertes latérales dans la structure et ainsi une augmentation de l'émission spontanée du mode de la cavité. L'objectif final consisterait à obtenir une modulation latérale et verticale de même périodicité optique permettant ainsi un véritable confinement à 3D. Cela semble d'ores et déjà réalisable dans le proche infrarouge. Le matériau poreux de type n⁺ apparaît comme le meilleur candidat (amplitude importante de la modulation d'indice). Il n'a cependant pas encore été démontré que l'on pouvait obtenir par voie électrochimique une modulation verticale sur ce type de matériau. Un premier échantillon obtenu par simple alternance de deux densités de courant indique cependant que cela est possible. En effet comme le montre la Figure V-3, le spectre de réflectivité présente un maximum de réflexion typique d'une modulation d'indice. Le maximum de réflectivité de 95% pour un nombre de périodes relativement faible (10) atteste d'une modulation importante d'indice et d'une bonne qualité des interfaces. Des mesures préliminaires de rugosité sur des couches minces mettent en évidence un comportement analogue au p⁺ soit un niveau de rugosité très faible.

Afin d'optimiser ce type de structures, l'utilisation d'une concentration en acide fluorhydrique plus élevée devrait, comme dans le cas du type p, permettre d'accroître l'amplitude de la modulation de porosité.

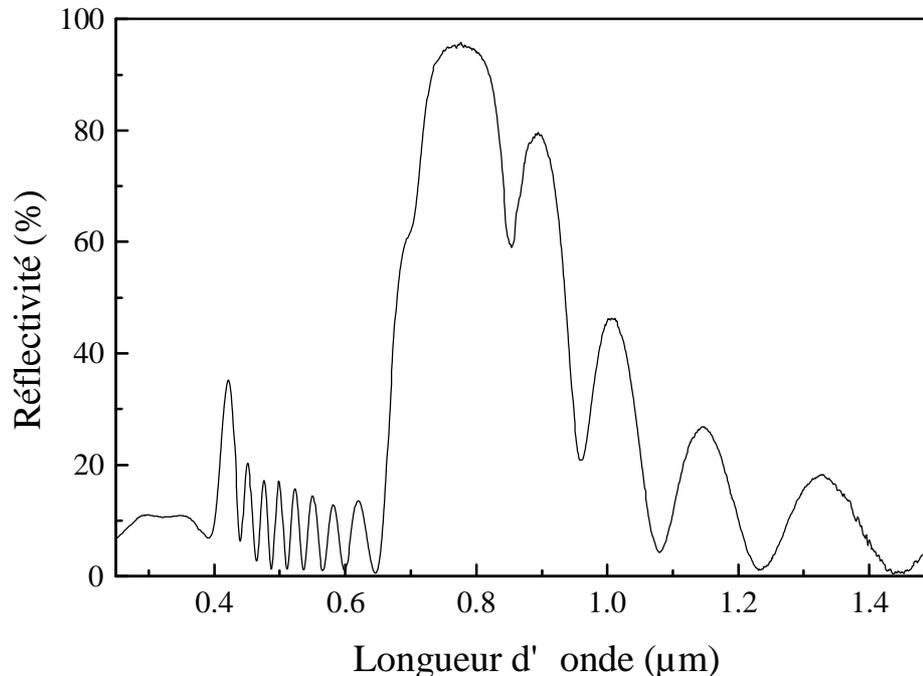


Figure V-3 : Spectre de réflectivité d'un superréseau de type n^+ . La structure a été obtenue par 10 périodes de modulation de courant: 4,5 mA/28 s, 45 mA/ 2,8 s dans HF 10%.

Ce matériau semble également prometteur pour la photonique en regard de sa sélectivité de formation sous éclairage modulé. L'utilisation d'un éclairage dans le rouge composé par exemple de trois faisceaux laser polarisés à 120° dans le plan de la surface devrait permettre d'obtenir directement pendant la formation de la couche poreuse une modulation latérale triangulaire. Rappelons qu'une structure photonique de type triangulaire se caractérise par une bande interdite complète (quelle que soit la polarisation de la lumière).

Le dernier point de cette partie concerne le développement de la gravure holographique appliquée au silicium poreux pour l'optique intégrée et l'optique guidée. Nous donnons ici deux exemples de dispositif pouvant être réalisés par combinaison de l'holographie et de la lithographie standard (cf. Figure V-4).

La structure de droite consiste à utiliser les réseaux latéraux comme moyen de coupler la lumière incidente avec le mode d'un guide d'onde planaire correspondant à une bicouche de silicium poreux. Le couplage est obtenu quand l'angle de diffraction est égal à l'angle du mode.

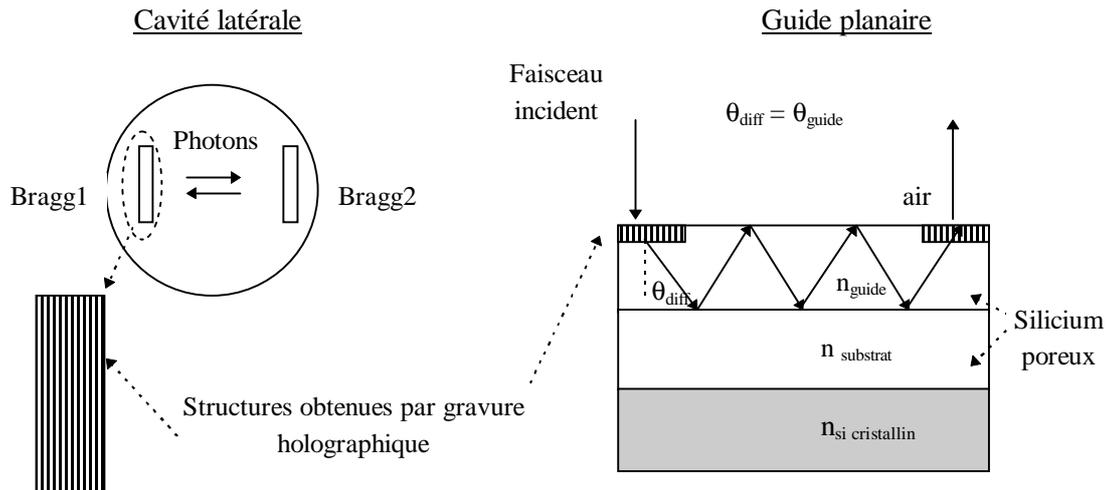


Figure V-4 : Exemples de dispositifs « tout silicium poreux » pouvant être réalisés par gravure holographique et lithographie.

La structure de gauche représente une cavité horizontale constituée de deux réflecteurs de Bragg (latéraux) obtenus par holographie. Les dimensions submicrométriques déjà obtenues peuvent laisser envisager la réalisation de réflecteurs de Bragg centrés dans le proche infrarouge ($>1,1 \mu\text{m}$). La partie centrale masquée pendant la gravure holographique peut être ensuite dissoute et remplacée par un milieu actif (solide ou liquide) ou conservée et servir d'accueil à un colorant ou terre rare. On rejoint ici l'aspect nanocomposite. La possibilité de réaliser des structures optiques de longueur d'onde variable devrait permettre de modifier non plus l'émission du silicium poreux mais l'émission du composé introduit.

Ces quelques perspectives ne sont certainement pas exhaustives, mais ont pour objectif principal de mettre en évidence les avantages du silicium poreux en vue d'applications dans l'optique. Enfin et ce ne sont certes pas les moins importants, ce matériau et l'ensemble des structures présentées se distinguent par un facteur d'intégration élevé dans la microélectronique tout silicium et un coût de fabrication très faible.

VI. Conclusion

Dans ce mémoire nous avons réalisé la première étude sur la diffusion optique par le silicium micro-poreux. Celle-ci a permis de montrer que le matériau ne présentait pas de diffusion de volume confirmant ainsi son homogénéité à l'échelle de la lumière. Si l'interface silicium poreux - silicium cristallin est bien définie, on observe néanmoins une diffusion qui révèle des fluctuations du front de dissolution électrochimique. On note une correspondance linéaire remarquable entre ces fluctuations et le temps d'anodisation, soit l'épaisseur de la couche, suivie d'un régime de saturation. La mesure de l'intensité diffractée résolue en angle révèle une périodicité caractéristique de 1 μ m. L'étude mécanique du profil de la surface a finalement permis de mettre en évidence une rugosité à grande échelle (ondulations). Ces fluctuations dépendent fortement du niveau de dopage du substrat initial, la rugosité étant négligeable dans le cas du p⁺. On démontre qu'elles peuvent être minimisées par l'utilisation de fortes densités de courant et en augmentant la viscosité de l'électrolyte.

Nous avons ensuite déterminé avec précision les constantes optiques du silicium poreux par deux approches complémentaires.

Dans le cas du matériau de type p, la mesure directe de l'absorption a été obtenue par une technique originale de photoconduction dans le substrat de silicium à basse température. Si on observe une réminiscence du silicium cristallin (saturation à 3,3 eV), l'absorption du silicium poreux se caractérise par un régime exponentiel sur une large plage en énergie quelle que soit la porosité. Parmi les différents modèles, celui de Bruggeman permet de rendre compte au mieux de l'absorption.

Parallèlement, la mise au point d'une technique d'ajustement des spectres de réflectivité a permis de confirmer qualitativement ces résultats à condition de tenir compte de la rugosité d'interface dans la simulation, montrant ainsi l'importance de ce paramètre sur la détermination du coefficient d'absorption. L'intégration de la rugosité a été rendue possible en développant à partir des formalismes de Davies-Bennett et Marvin un calcul des coefficients de transmission et réflexion en amplitude dans le cas d'un dioptre non plan. Nous disposons alors d'un outil

puissant qui permet une étude complète tant de l'indice complexe du matériau que de l'état des interfaces dans le cas des couches minces ou multicouches optiques.

En s'appuyant sur les caractérisations précédentes, nous avons montré qu'il était possible de définir sur le silicium poreux de type p des conditions de formation permettant une modulation de l'indice en profondeur. Ceci a abouti à la fabrication de structures optiques tels que des réflecteurs de Bragg et filtres Fabry -Perot de très bonne qualité. En revanche, la caractérisation de la réponse optique de ces structures a été compliquée par la mise en évidence de différences entre la formation des couches simples et enterrées. La variation de la vitesse de formation et de l'indice de réfraction ont pu être quantifiés par une simulation de la réflectivité des superréseaux. Le fort rendement de luminescence propre au silicium poreux de type p a permis d'obtenir des microcavités luminescentes très efficaces comparées aux microcavités déjà existantes. Nous observons cependant une augmentation globale de la luminescence sur l'ensemble du spectre qui ne peut pas s'expliquer simplement par un effet de l'environnement.

Finalement, l'association unique de l'holographie et de la photochimie du silicium poreux a engendré un nouveau type d'holographie en profondeur. Ceci a permis d'aboutir à la fabrication de superréseaux latéraux aux propriétés de diffraction remarquables. D'abord appliquée au silicium poreux de type p, cette technique fût généralisée d'une part à l'électro-photodissolution et d'autre part aux autres types de silicium poreux y compris le silicium macro-poreux.

La possibilité d'obtenir, par des techniques relativement simples, une modulation de l'indice à la fois latérale et verticale devrait permettre la réalisation de structures confinées à 3D et ouvre un large potentiel d'application du silicium poreux dans la photonique et l'optique intégrée.

VII. Annexes

A. Conditions de formation

Nous détaillons dans ce chapitre les conditions de formation relatives aux parties : III.B.4 Mesure d'absorption par photoconduction et IV.B Holographie appliquée au silicium poreux.

type substrat	Formation		Caractéristiques	
	j (mA/cm ²)	[HF] (% en vol.)	Porosité (%)	Vitesse de formation (nm/s)
p	50	45	51	20.4
p	20	25	71	16.66
p ⁺	100	17.5	78	38

Tableau VII-1: Conditions de formation des couches minces de silicium poreux de type p.

Figure N° IV-...	type substrat	Formation			Photodissolution			
		j (mA/cm ²)	t (s)	HF (%)	λ (nm)	P _{laser} (mW/cm ²)	t (min)	HF (%)
25	p	11.11	360	25	457	10	3	25
27	p	16.66	300	35	515	10	15	35
28	p ⁺	180	35	25	515	8	60	35
29	n	5	60	15	515	10	e	e
30	-	-	-	-	-	-	-	-
31	n ⁺	5	840	10	515	10	e	e
32 (a)	n	5	420	15	590	11	e	e
32 (c)	n	2.82	240	15	515	2.5	e	e
34	p	16.66	300	35	515	10	2 x 10	35
36 (a)	p	33.33	129	35	515	10	3 x 18,5	35
36 (b)	n ⁺	5	3 x 70	15	515	10	e	e
37	p	16.66	30	35	515	10	5 x 3	35
40 (a)	p ⁺	43.1	23	25	515	12	10	25
43	n	5	60	15	515	10	e	e
44 (a)	p	333.33	15.7	35	515	10	> 17	35
44 (b)	n	5	180	15	515	10	e	e
45	n ⁺	5	> 1200	10	515	10	e	e
46 (a)	n ⁺	5	3 x 70	10	515	10	e	e
46 (c)	n ⁺	5	840	10	590	4.5	e	e
48	p	16.66	30	35	515	10	15	35
49	n	5	60	15	515	10	e	e
50	p ⁺	180	35	25	590	8	60	35

Tableau VII-2 : Conditions de formation des différentes structures obtenues par holographie appliquée au silicium poreux. e signifie que l'échantillon a été obtenu par électro-photodissolution dans ce cas le temps d'illumination correspond au temps de formation

B. Compléments sur la partie III.B.3.b)

Nous présentons dans cette annexe le détail du calcul de la vérification de la conservation de la puissance et des coefficients de transfert dans le cas d'un dioptre non plan suivant le formalisme à quatre ondes.

a) Conservation de la puissance:

Le développement au second ordre de A_0 et A'_0 doit vérifier la relation:

$$k_0 |A_i|^2 = k_0 \left| A_0^{(0)} + A_0^{(2)} \xi_G^2 \right|^2 + k'_0 \left| A'_0^{(0)} + A'_0^{(2)} \xi_G^2 \right|^2 + 2k_G |A_G|^2 + 2k'_G |A_G|^2 \quad (49)$$

A l'ordre zéro la vérification est immédiate

A l'ordre 2 on obtient:

2 termes relatifs à la réflexion et à la transmission:

$$2k_0 A_0 A_0^{(2)} = -\frac{8k_0^2 (k'_0 - k_0)^2}{(k_0 + k'_0)^2} [k'_0 - (k'_G - k_G)] A_i^2 \quad (50)$$

$$2k'_0 A'_0 A_0^{(2)} = \frac{8k'_0 k_0^2 (k'_0 - k_0)^2}{(k_0 + k'_0)^2} [(k'_0 - k_0) - 2(k'_G - k_G)] A_i^2 \quad (50) \text{ bis}$$

dont la somme vaut:

$$-\frac{8k_0^2 (k'_G - k_G)(k'_0 - k_0)}{(k_0 + k'_0)} A_i^2 \quad (51)$$

et 1 terme relatif à la diffusion:

$$2(k_G + k'_G) A_G^2 = \frac{8k_0^2 (k'_0 - k_0)^2}{(k_G + k'_G)} A_i^2 \quad (52)$$

En sommant les relations (2) et (3) on aboutit finalement à:

$$\frac{8k_0^2 (k'_0 - k_0)}{(k_G + k'_G)(k_0 + k'_0)} \underbrace{\left[(k_0'^2 - k_0^2) - (k_G'^2 - k_G^2) \right]}_{=0} A_i^2$$

La relation (1) est donc vérifiée.

b) Calcul des coefficients de transfert:

Nous détaillons ici la procédure basée sur le formalisme à quatre ondes permettant le calcul des coefficients de transfert dans le cas d'une interface rugueuse.

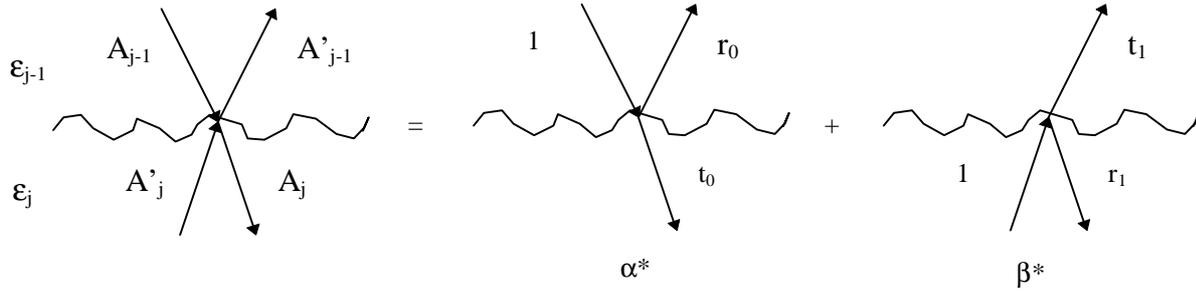


Figure VII-5: Représentation schématique du formalisme à 4 ondes dans le cas d'une interface rugueuse. Les deux configurations à droite et à gauche de l'égalité sont identiques.

Par analogie entre les deux configurations représentées sur la Figure VII-5, on obtient deux systèmes d'équations:

$$\begin{cases} A_{j-1} = \alpha \\ A'_j = \beta \end{cases} \quad \begin{cases} A'_{j-1} = r_0\alpha + t_1\beta \\ A_j = t_0\alpha + r_1\beta \end{cases}$$

ce qui après avoir remplacé α et β par leurs expressions donne:

$$\begin{cases} A'_{j-1} = r_0A_{j-1} + t_1A'_j \\ A_j = t_0A_{j-1} + r_1A'_j \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A_{j-1} = \frac{1}{t_0}A_j - \frac{r_1}{t_0}A'_j \\ A'_{j-1} = \frac{r_0}{t_0}A_j + (t_1 - \frac{r_0r_1}{t_0})A'_j \end{cases}$$

En remplaçant r_0 , t_0 , r_1 et t_1 par leur expressions dans le dernier système obtenu, on obtient finalement les expressions des coefficients de transfert.

C. Table d'absorption du silicium poreux type p

71%			51%		
E (eV)	λ (nm)	alpha (cm ⁻¹)	E (eV)	λ (nm)	alpha (cm ⁻¹)
1.69	733.3	287	1.90	652.3	504
1.81	685.2	345	2.02	613.5	850
1.93	643.1	413	2.14	579.0	1287
2.05	605.8	499	2.26	548.1	1828
2.17	572.6	620	2.38	520.4	2528
2.28	542.9	797	2.50	495.4	3507
2.40	516.0	1071	2.62	472.7	4987
2.52	491.8	1508	2.74	451.9	7379
2.64	469.7	2225	2.86	432.9	11441
2.76	449.5	3433	2.98	415.4	18585
2.88	430.9	5500	3.11	399.3	31388
3.00	413.9	9059	3.23	384.4	54288
3.11	398.1	15140	3.35	370.6	94024
3.23	383.5	25244	3.47	357.7	158257
3.35	369.9	41160	3.59	345.7	249380
3.47	357.3	64099	3.71	334.5	351800
3.59	345.5	92806	3.83	323.9	421696
3.71	334.4	121190	3.95	314.1	404654
3.83	324.0	137995			

Tableau VII-3: Absorption du silicium poreux de type p de 71 et 51 % de porosité. Transmission mesurée par photoconduction dans le silicium massif à basse température (4,2 K).

Ces valeurs ont été obtenues après ajustement des spectres expérimentaux par un polynôme du 4^{ème} degré. Déviation moyenne au carré de l'ajustement:

71% 0,9984

51% 0,9975

L'écart moyen entre les différents spectres (raccordement entre les couples d'épaisseur) permet de définir une barre d'erreur sur l'ensemble du spectre de l'ordre de 20%.

D. Constantes optiques déterminées par ajustement de la réflectivité

Cette annexe regroupe des tableaux relatifs aux constantes optiques du silicium poreux de type:

p: 57%, 58% et 70%

p: oxydé anodiquement, 65% et 70%

p⁺: 78%

La simulation permet d'estimer une limite pour le produit αd (d épaisseur de la couche) en deçà de laquelle l'absorption n'est plus détectable précisément par réflectivité:

$\alpha d < 0,1$ (les valeurs de α correspondantes sont indiquées en italique).

E (eV)	λ (nm)	n	k	alpha (cm ⁻¹)	$\langle \epsilon_1 \rangle$	$\langle \epsilon_2 \rangle$
1.0	1240.00	1.709	0.0055	559	2.921	0.019
1.1	1127.27	1.712	0.0054	599	2.931	0.018
1.2	1033.33	1.714	0.0052	637	2.939	0.018
1.3	953.85	1.716	0.0051	673	2.945	0.018
1.4	885.71	1.719	0.0050	708	2.955	0.017
1.5	826.67	1.725	0.0049	745	2.975	0.017
1.6	775.00	1.733	0.0049	796	3.005	0.017
1.7	729.41	1.745	0.0050	868	3.045	0.018
1.8	688.89	1.759	0.0053	967	3.094	0.019
1.9	652.63	1.775	0.0057	1097	3.149	0.020
2.0	620.00	1.792	0.0062	1265	3.211	0.022
2.1	590.48	1.810	0.0069	1476	3.277	0.025
2.2	563.64	1.830	0.0079	1751	3.349	0.029
2.3	539.13	1.853	0.0091	2130	3.432	0.034
2.4	516.67	1.878	0.0110	2669	3.528	0.041
2.5	496.00	1.907	0.0136	3447	3.637	0.052
2.6	476.92	1.939	0.0174	4581	3.761	0.067
2.7	459.26	1.974	0.0228	6248	3.898	0.090
2.8	442.86	2.012	0.0307	8718	4.048	0.124
2.9	427.59	2.054	0.0417	12265	4.217	0.171
3.0	413.33	2.102	0.0560	17030	4.417	0.236
3.1	400.00	2.159	0.0732	23000	4.657	0.316
3.2	387.50	2.225	0.0927	30067	4.942	0.413
3.3	375.76	2.300	0.1152	38537	5.277	0.530
3.4	364.71	2.384	0.1423	49048	5.661	0.679
3.5	354.29	2.465	0.1763	62544	6.047	0.869
3.6	344.44	2.529	0.2204	80392	6.350	1.115
3.7	335.14	2.565	0.2789	104578	6.500	1.431
3.8	326.32	2.572	0.3570	137485	6.488	1.837
3.9	317.95	2.560	0.4547	179714	6.348	2.328
4.0	310.00	2.536	0.5673	229977	6.110	2.878
4.1	302.44	2.505	0.6858	284949	5.804	3.436
4.2	295.24	2.471	0.7970	339249	5.468	3.938
4.3	288.37	2.436	0.8861	386156	5.151	4.318
4.4	281.82	2.405	0.9396	418980	4.900	4.519
4.5	275.56	2.377	0.9500	433233	4.749	4.517
4.6	269.57	2.355	0.9273	432270	4.686	4.367
4.7	263.83	2.337	0.8882	423068	4.671	4.151
4.8	258.33	2.321	0.8459	411456	4.673	3.927
4.9	253.06	2.308	0.8089	401700	4.671	3.734
5.0	248.00	2.295	0.7831	396788	4.654	3.594

Tableau VII-4: Constantes optiques du silicium poreux de type p et de 58% de porosité (35% HF - 16,66 mA/cm²).

E (eV)	lg (nm)	n	k	alpha (cm ⁻¹)	<ε ₁ >	<ε ₂ >
1.0	1240.00	1.812	0.005	466	3.283	0.01666
1.1	1127.27	1.821	0.004	476.1	3.315	0.01555
1.2	1033.33	1.828	0.004	487.3	3.340	0.01465
1.3	953.85	1.833	0.004	499.4	3.361	0.0139
1.4	885.71	1.839	0.004	512.1	3.383	0.01328
1.5	826.67	1.848	0.003	526.2	3.414	0.01279
1.6	775.00	1.859	0.003	541.9	3.454	0.01242
1.7	729.41	1.872	0.003	559.3	3.503	0.01215
1.8	688.89	1.887	0.003	578.2	3.560	0.01196
1.9	652.63	1.904	0.003	598.4	3.624	0.01183
2.0	620.00	1.922	0.003	624.5	3.694	0.01184
2.1	590.48	1.942	0.003	681.6	3.773	0.01244
2.2	563.64	1.966	0.004	798.3	3.863	0.01408
2.3	539.13	1.992	0.004	1012.9	3.967	0.01731
2.4	516.67	2.020	0.006	1377.5	4.082	0.02288
2.5	496.00	2.051	0.008	1964.8	4.208	0.03182
2.6	476.92	2.086	0.011	2891.4	4.350	0.04578
2.7	459.26	2.126	0.016	4337.1	4.522	0.06741
2.8	442.86	2.175	0.023	6572.9	4.731	0.10077
2.9	427.59	2.233	0.034	9999.5	4.985	0.15195
3.0	413.33	2.300	0.050	15198.4	5.286	0.22992
3.1	400.00	2.375	0.073	23000	5.636	0.34778
3.2	387.50	2.459	0.106	34527	6.035	0.52361
3.3	375.76	2.550	0.153	51051.7	6.481	0.77864
3.4	364.71	2.648	0.215	73926.2	6.966	1.13628
3.5	354.29	2.738	0.295	104462	7.411	1.61283
3.6	344.44	2.799	0.394	143744	7.679	2.20558
3.7	335.14	2.815	0.513	192430	7.662	2.88944
3.8	326.32	2.784	0.651	250570	7.325	3.62247
3.9	317.95	2.728	0.803	317481	6.797	4.38288
4.0	310.00	2.661	0.965	391036	6.152	5.13461
4.1	302.44	2.587	1.123	466639	5.433	5.81167
4.2	295.24	2.509	1.265	538315	4.697	6.34694
4.3	288.37	2.429	1.376	599663	4.007	6.68557
4.4	281.82	2.349	1.447	645020	3.426	6.79634
4.5	275.56	2.271	1.476	673216	2.976	6.70376
4.6	269.57	2.194	1.475	687506	2.641	6.47277
4.7	263.83	2.122	1.452	691731	2.392	6.1625
4.8	258.33	2.053	1.417	689509	2.204	5.81929
4.9	253.06	1.988	1.377	683921	2.056	5.47625
5.0	248.00	1.928	1.337	677425	1.930	5.15506

Tableau VII-5: Constantes optiques du silicium poreux de type p et de 57% de porosité (1,5 mA - 35% HF).

C. Table d'absorption du silicium poreux type p

E (eV)	lg (nm)	n	k	alpha (cm ⁻¹)	<ε _r >	<ε _i >
1.55	800.00	1.488	0.0013	200	2.214	0.00379
1.65	750.99	1.489	0.0015	250.8	2.217	0.00446
1.75	707.64	1.491	0.0017	301.1	2.222	0.00505
1.85	669.02	1.493	0.0018	346.7	2.228	0.00551
1.95	634.39	1.496	0.0020	398	2.238	0.00601
2.06	603.18	1.501	0.0023	470.3	2.253	0.00678
2.16	574.89	1.507	0.0027	580.3	2.271	0.008
2.26	549.14	1.515	0.0033	748.7	2.294	0.00991
2.36	525.60	1.524	0.0042	1006	2.323	0.01283
2.46	503.99	1.535	0.0056	1401.4	2.357	0.01726
2.56	484.08	1.548	0.0077	2009.8	2.397	0.02397
2.66	465.69	1.563	0.0108	2918.4	2.444	0.03381
2.76	448.65	1.581	0.0151	4224.6	2.498	0.04768
2.87	432.81	1.601	0.0209	6061.2	2.561	0.06683
2.97	418.05	1.623	0.0289	8693.2	2.634	0.09388
3.07	404.26	1.648	0.0404	12557	2.715	0.13317
3.17	391.36	1.676	0.0571	18348.5	2.805	0.1915
3.27	379.25	1.705	0.0820	27185.3	2.900	0.27975
3.37	367.87	1.735	0.1186	40522.7	2.996	0.41163
3.47	357.15	1.763	0.1673	58847	3.081	0.58978
3.57	347.04	1.784	0.2238	81043.9	3.132	0.79847
3.67	337.49	1.794	0.2793	103996	3.139	1.00185
3.78	328.44	1.795	0.3250	124357	3.115	1.16655
3.88	319.87	1.790	0.3601	141449	3.073	1.2888
3.98	311.74	1.781	0.3865	155796	3.024	1.37694
4.08	304.01	1.771	0.4075	168449	2.971	1.44351
4.18	296.65	1.760	0.4265	180661	2.917	1.50152

Tableau VII-6: Constantes optiques du silicium poreux de type p de 71% de porosité.

E	lg	65%			71%		
		n	k	alpha (cm ⁻¹)	n	k	alpha (cm ⁻¹)
1.55	800.00	1.416	0.0029	450	1.378	0.0022	350
1.65	752.17	1.424	0.0029	485.3	1.381	0.0023	377.6
1.75	709.73	1.431	0.0030	534.4	1.384	0.0024	417.2
1.85	671.83	1.439	0.0033	608.6	1.388	0.0026	477.9
1.94	637.76	1.447	0.0036	714.5	1.392	0.0028	558.8
2.04	606.99	1.457	0.0041	858.6	1.397	0.0032	655
2.14	579.05	1.467	0.0048	1049.7	1.401	0.0035	763.9
2.24	553.57	1.478	0.0057	1301.9	1.406	0.0040	902.7
2.34	530.24	1.489	0.0069	1633.9	1.413	0.0046	1101.9
2.44	508.79	1.500	0.0084	2070.1	1.421	0.0057	1402.7
2.54	489.01	1.511	0.0103	2644.2	1.431	0.0073	1867.5
2.63	470.72	1.521	0.0129	3442.9	1.442	0.0097	2583.8
2.73	453.74	1.531	0.0168	4640.5	1.454	0.0133	3676.6
2.83	437.94	1.542	0.0227	6508.4	1.466	0.0186	5328.7
2.93	423.21	1.552	0.0313	9297.1	1.478	0.0260	7723.4
3.03	409.43	1.562	0.0430	13188.6	1.490	0.0358	11002.9
3.13	396.53	1.573	0.0576	18266.9	1.501	0.0481	15234.6
3.23	384.41	1.583	0.0747	24433.9	1.512	0.0623	20359.3
3.32	373.01	1.591	0.0931	31365.4	1.521	0.0777	26164.7
3.42	362.27	1.597	0.1115	38688.3	1.530	0.0933	32377.2
3.52	352.13	1.601	0.1291	46079.6	1.538	0.1085	38720.9
3.62	342.54	1.602	0.1451	53224.6	1.545	0.1224	44907.5
3.72	333.46	1.601	0.1588	59843.8	1.551	0.1344	50665.4
3.82	324.85	1.600	0.1699	65712.2	1.555	0.1442	55763
3.92	316.67	1.597	0.1781	70668.9	1.557	0.1513	60024.2
4.01	308.90	1.594	0.1834	74618.6	1.558	0.1557	63335.6
4.11	301.49	1.590	0.1860	77526.1	1.556	0.1575	65646.1
4.21	294.44	1.585	0.1861	79422.2	1.552	0.1569	66976
4.31	287.70	1.581	0.1843	80481.1	1.546	0.1545	67500.7
4.41	281.27	1.576	0.1811	80920.4	1.539	0.1510	67442
4.51	275.12	1.571	0.1772	80932.1	1.532	0.1467	66993.1
4.61	269.23	1.566	0.1728	80676.6	1.524	0.1421	66313.1
4.70	263.59	1.562	0.1684	80283.7	1.516	0.1374	65527.5
4.80	258.18	1.557	0.1641	79855.1	1.508	0.1330	64732.8
4.90	252.99	1.553	0.1600	79469.3	1.500	0.1288	64000.8
5.00	248.00	1.548	0.1563	79185.8	1.492	0.1251	63384.5

Tableau VII-7: Indice de réfraction complexe du silicium poreux de type p de 65 et 71 % de porosité oxydé anodiquement jusqu'à Q_0 . (voir Tableau VII-1 annexe A pour les conditions de formation).

C. Table d'absorption du silicium poreux type p

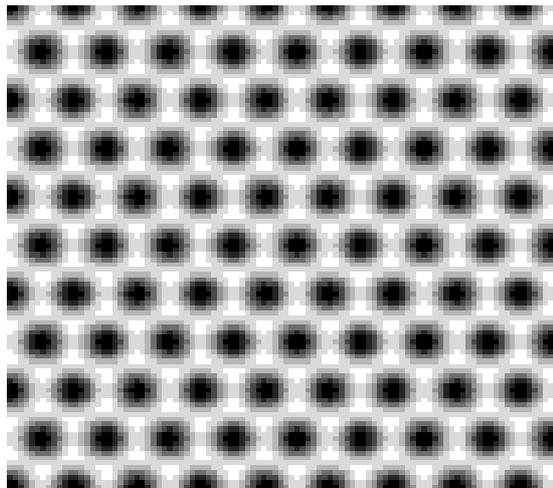
E (eV)	lg (nm)	n	k	alpha (cm ⁻¹)	ε ₁	ε ₂
1.55	800.00	1.409	8.9127E-4	140	1.985	0.00251
1.65	752.17	1.410	0.0011	177.1	1.988	0.00299
1.75	709.73	1.411	0.0013	231.8	1.992	0.0037
1.85	671.83	1.414	0.0017	321.1	2.000	0.00486
1.94	637.76	1.418	0.0023	450.3	2.011	0.00648
2.04	606.99	1.424	0.0029	609.3	2.026	0.00838
2.14	579.05	1.430	0.0036	780.5	2.045	0.01029
2.24	553.57	1.438	0.0043	974.6	2.069	0.01235
2.34	530.24	1.448	0.0052	1227.5	2.097	0.015
2.44	508.79	1.460	0.0064	1590	2.130	0.01879
2.54	489.01	1.473	0.0083	2136.9	2.168	0.02449
2.63	470.72	1.488	0.0110	2933.6	2.214	0.0327
2.73	453.74	1.507	0.0145	4011.1	2.270	0.04364
2.83	437.94	1.529	0.0188	5384.2	2.338	0.05738
2.93	423.21	1.555	0.0241	7155.1	2.419	0.07496
3.03	409.43	1.586	0.0311	9538.4	2.514	0.09856
3.13	396.53	1.620	0.0406	12864.9	2.622	0.1315
3.23	384.41	1.654	0.0540	17647.3	2.733	0.17858
3.32	373.01	1.681	0.0732	24667	2.822	0.24624
3.42	362.27	1.697	0.1001	34730	2.869	0.33977
3.52	352.13	1.696	0.1357	48442.7	2.860	0.46057
3.62	342.54	1.679	0.1803	66151.3	2.785	0.60535
3.72	333.46	1.645	0.2328	87723.4	2.651	0.7657
3.82	324.85	1.601	0.2905	112372	2.478	0.93004
3.92	316.67	1.552	0.3493	138604	2.287	1.08424
4.01	308.90	1.502	0.4040	164343	2.094	1.21383
4.11	301.49	1.455	0.4492	187224	1.914	1.30669
4.21	294.44	1.410	0.4803	205000	1.759	1.35494
4.31	287.70	1.370	0.4944	215954	1.633	1.35491
4.41	281.27	1.333	0.4926	220063	1.535	1.31333
4.51	275.12	1.299	0.4798	219175	1.457	1.24646
4.61	269.23	1.267	0.4611	215210	1.392	1.16811
4.70	263.59	1.237	0.4400	209776	1.335	1.08818
4.80	258.18	1.208	0.4193	204096	1.283	1.013
4.90	252.99	1.181	0.4007	199044	1.233	0.94621
5.00	248.00	1.155	0.3853	195226	1.184	0.88964

Tableau VII-8: Constantes optiques du silicium poreux de type p⁺ et de 78% de porosité (cf. Tableau VII-1 annexe A)

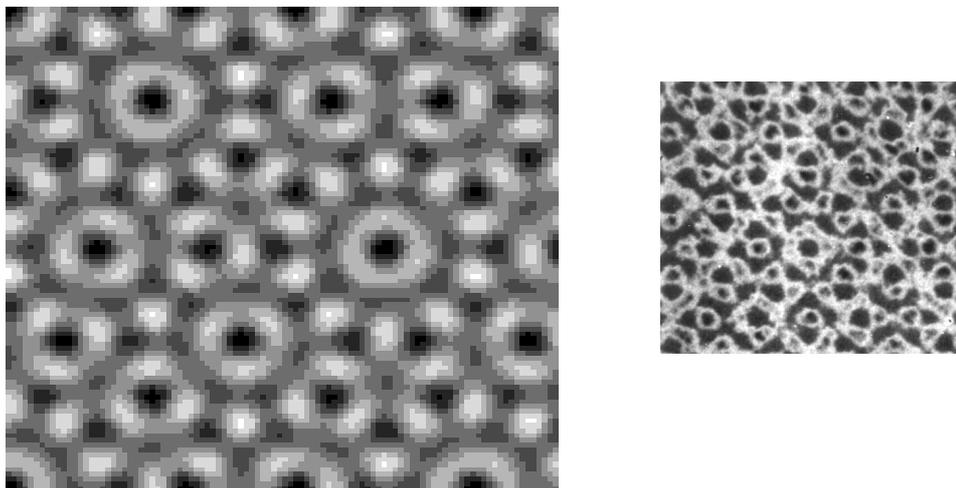
E. Simulation de figures d'interférences

Considérons le cas d'une figure d'interférences générée par N faisceaux laser, couplés deux à deux, on obtient alors N/2 directions de modulation, chacune caractérisée par un vecteur du réseau réciproque G_i . Soit θ l'angle élémentaire (angle entre deux faisceaux laser successifs) la modulation d'intensité dans le plan (x,y) est alors donnée par la relation:

$$I(x,y) = 4I_0 \sum_{i=1}^N \sin^2 \left((\cos(i * \theta) * x + \sin(i * \theta) * y) * \frac{G_i}{2} \right)$$



a)



b)

Figure VII-6: Simulation de réseaux holographiques (a) hexagonal et (b) décagonal. En insert de la figure b) cas de la surface réelle d'un échantillon de silicium poreux après photodissolution..

Deux exemples de figures d'interférences sont donnés par la Figure VII-6 dans le cas d'un système optique à 3 (a) et 5 (b) faisceaux laser.

On notera la ressemblance entre la figure (b) et la Figure IV-15 (insert) représentant la surface d'un superréseaux de type p obtenu par 5 photodissolutions successives.

VIII. Bibliographie

- [AIP 72] American Institute of Physics, Handbook, 3^{ème} édition, Mc. Graw Hill (1972).
- [Alexeev-Popov 96] A. V. Alexeev-Popov, S. A. Gevelyuk, Ya. O. Roizin and D. P. Savin, *Diffraction gratings on porous silicon*, Solid State Comm. **97** (7), 591 (1996).
- [Alivisatos 96] A. P. Alivisatos, *Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots*, Nature **271**, 933 (1996).
- [Allongue 93] P. Allongue, V. Kosta-Kieling, H. Gerischer, Etching of silicon in NaOH solutions II. Electrochemical studies of n-Si(111) and (100) and mechanism of the dissolution, J. of Electrochemm. Soc. **140** (4), 1018 (1993).
- [Amato 96] G. Amato and N. Brunetto, *Porous silicon via freeze drying*, Mater. Lett. **26**, 295 (1996).
- [Araki 96 58] M. Araki, H. Koyama and N. Koshida, *Fabrication and fundamental properties of an edge emitting device with step-index porous silicon waveguide*, Appl. Phys. Lett. **58** (21) 2999 (1996).
- [Araki 96 69] M. Araki, H. Koyama and N. Koshida, *Controlled electroluminescence spectra of porous silicon diodes with vertical optical cavity*, Appl. Phys. Lett. **69** (20) 2956 (1996).
- [Archer 60] R. J. Archer, *Stain films on silicon*, J. Phys. Chem. Solids, **14**, 104 (1960).
- [Archer 62] R. J. Archer, J. Opt. Soc. Amer. **52**, 970 (1962).
- [Aspnes 79] D. E. Aspnes, J. B. Theeten and F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*, Phys. Rev. B **20**, 3292 (1979).
- [Aspnes 83] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B **27** (2), 985 (1983).
- [Beale 85] M. I. J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A. G. Cullis, and J. D. Benjamin, *Microstructure and formation mechanism of porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **46** (1), 86 (1985).

- [Beale 86] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew and A. G. Cullis, *The formation of porous silicon by chemical stain etches*, J. Cryst. Growth **75**, 408 (1986).
- [Bellet 96] D. Bellet and G. Dolino, *X-ray diffraction studies of porous silicon*, Thin Solid Films **276** (1-2) 1 (1995).
- [Belmont 96] O. Belmont, D. Bellet and Y. Bréchet, *Study of cracking of highly porous p⁺ type silicon during drying*, J. Appl. Phys. **79**, 7586 (1996).
- [Bennett 61] H. E. Bennett and J. O. Porteus, *Relation between roughness and specular reflectance at normal incidence*, J. Opt. Soc. Am. **51**, 123 (1960)
- [Berger 94] M. G. Berger, S. Frohnhoff, W. Theiss, U. Rossow and H. Mündler, *Porous Si: From single porous layers to porosity superlattices*, dans Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique - Springer, p 345 (1994).
- [Berger 96] M. G. Berger, *Porous silicon for the micro-optics: synthesis, microstructure and optical properties of single layers and layer systems*, Doktorarbeit (thèse) KFA Juelich Allemagne (1996).
- [Bergman 78] D. J. Bergman, *The dielectric constant of a composite material - a problem in classical physics*, Phys. Rep. (section C of Phys. Lett.) **43** (9), 377 (1978).
- [Bied-Charrenton 71] Ph. Bied-Charreton, *Ellipsométrie appliquée à la mesure d'épaisseurs et d'indices de couches d'oxydes sur silicium*, revue technique Thomson-CSF **3** (4), (1971).
- [Billat 94] S. Billat, *Contribution à l'étude de l'électroluminescence du silicium poreux de type p fortement dopé*, thèse de 3^{ème} cycle Université Joseph Fourier-Grenoble I (1994).
- [Billat 96] S. Billat, *Electrochemical of heavily doped p-type porous silicon under electrochemical oxidation in galvanostatic regime*, J. Electrochem. Soc. **143** (3), 1055 (1996).
- [Bomchil 95] G. Bomchil, R. Hérino and K. Barla, *Formation and oxydation of porous silicon on insulator technologies*, MRS-Europe 1985, 463 (1985).
- [Brandt 92] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona, *The origin of visible luminescence from « porous silicon »: a new interpretation*, Solid. State Commun. **81**, 307 (1992).
- [Bruhat] G. Bruhat, *Cours d'optique*, édité par Masson & compagnie (deuxième édition) (1935).
- [Bsiesy 91] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A; Wasiela, A. Halimaoui and G. Bomchil, *Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers*, Surf. Sci. **254**, 195 (1991).
- [Bsiesy 92] A. Bsiesy, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller and J. C. Oberlin, *Anodic oxydation of porous silicon layers formed on lightly p doped substrates*, J. Electrochemm. Soc. **138** (11), 3450 (1992).
- [Bsiesy 94] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller and R. Romestain, *Light Emission from Porous Silicon under Photo- and Electroexcitation*, J. Electrochem. Soc. **141** (11), 3071 (1994).

-
- [Bsiesy 95] A. Bsiesy, M. A. Hory, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and J. C. Vial, *On the origin of the electrically-induced spectral shift of porous silicon photo- and electro- luminescence*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **358**, 619 (1995).
- [Burgard 92] K. Burgard, *Mesure par photoconductivité de la transmission optique de couches de silicium poreux*, stage de maîtrise effectué au LSP, juin 1992.
- [Bustarret 93] E. Bustarret, I. Mihalcescu, M. Ligeon, R. Romestain, J.C. Vial and F. Madéore, *Comparison of room temperature decays in anodically oxidized crystalline and X-ray-amorphous porous silicon*, J. Lumin. **57**, 105 (1993).
- [Buttard 97] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet and T. Baumbach, *X-ray diffraction and reflectivity studies of thin porous silicon layers*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **452** (1997).
- [Calcott 93] P. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane and D. Brumhead, *Spectroscopic identification of the luminescence mechanism of highly porous silicon*, J. of Lumin. **57**, 257 (1993).
- [Canham 90] L. T. Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Appl. Phys. Lett. **57** (10), 1046 (1990).
- [Canham 93] L. T. Canham, *Progress Toward Crystalline-Silicon-Based Light Emitting Diodes*, MRS bulletin, juillet 93.
- [Canham 94] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox and P. Lynch, *Luminescent anodized silicon aerocrystal network prepared by supercritical drying*, Nature (London) **368**, 133 (1994).
- [Celli 75] V. Celli, A. Marvin and F. Toigo, *Light scattering from rough surfaces*, Phys. Rev. B **11** (4), 1779 (1975).
- [Chamard 97] V. Chamard, *Etude structurale du silicium poreux de type n: réflectométrie et diffraction de rayons X*, rapport de DEA, Université Joseph Fourier Grenoble I (1997).
- [Chuang 89] S.-F. Chuang, S. D. Collins and R. L. Smith, *Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron, microscopy study*, Appl. Phys. Lett. **55** (7), 675 (1989).
- [Cody 81] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks and Y. Goldstein, *Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon*, Phys. Rev. Lett. **47** (20) 1480 (1981).
- [Cullis 93] A. G. Cullis, L. T. Canham and O. D. Dosser, *The structure of porous silicon revealed by electron microscopy*, Mat. Res. Soc. **229**, 7 (1992).
- [Davies 46] H. Davies and G. G. Macfarlane, *Radar echoes from the sea surface at centimetre wave-lengths*, Proc. Phys. Soc. **58**, 717 (1946).
- [Davies 54] H. Davies, *The reflection of electromagnetic waves from a rough surface*, Proc. Inst. Elec. Engrs. **101**, 209 (1954).
- [Denton 71] E. Denton, Sci. Am. **224** (1), 65 (1971).
- [DiMaria 84] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, J. A. Cutro and S. D. Brorson, *Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands*, J. Appl. Phys. **56** (2), 401 (1984).
- [Dubin 94] V. M. Dubin, F. Ozanam and J. N. Chazalviel, Phys. Rev. B. **50**, 14867 (1994).

- [Ferrand 97] P. Ferrand, *Effets de l'environnement sur l'émission du silicium poreux*, rapport de DEA, Université Joseph Fourier Grenoble I (1997).
- [Fishman 93] G. Fishman, I. Mihalcescu and R. Romestain, *Effective-mass approximation and statistical description of luminescence line shape in porous silicon*, Phys. Rev. B **48** (3), 1464 (1993).
- [Fournier 94] J. M. Fournier and P. L. Burnett, *Color Rendition and Archival Properties of Lippmann Photographs*, Journal of Imaging Science and Technology **38** (6), 507 (1994).
- [Gabor 48] D. Gabor, *A new microscopic principle*, Nature **161**, 777 (1948).
- [Grivickas 93] V. Grivickas and P. Basmaji, *Optical absorption in porous silicon of high porosity*, Thin Solid Films **235**, 234 (1993).
- [Grosman 93] A. Grosman, M. Chamarro, V. Morazzani, C. Ortega, S. Rigo, J. Siejka and H. J. Von Bardeleben, *Study of anodic oxydation of porous silicon: relation between growth and physical properties*, J. Lumin. **57**, 13 (1993).
- [Gupta 88] P. Gupta, V. L. Colvin and S. M. George, *Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces*, Phys. Rev. B **37** (14), 8234 (1988).
- [Halimaoui 91] A. Halimaoui, G. Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon and F. Muller, *Electroluminescence in the visible range of porous silicon films during anodic oxydation*, Appl. Phys. Lett. **59**, 304 (1991).
- [Halimaoui 94] A. Halimaoui, *Porous silicon material processing properties and applications*, dans Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique - Springer, p 33 (1994).
- [Herino 87] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J.L. Ginoux, *Porosity and pore size distributions of porous silicon layers*, J. Electrochem. Soc. **134**, 8 (1987).
- [Hilbrich 97] S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, L. Küpper, W. Theiss, M. G. Berger, M. Krüger and M. Thönissen, *The application of porous silicon interferences filters in optical sensors*, to be published in Thin Solid Films.
- [Hory 95] M. A. Hory, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, F. Gaspard, I. Mihalcescu and J. C. Vial, *Fourier transform IR monitoring of porous silicon passivation during post-treatments such as anodic oxydation and contact with organic solvents*, Thin Solid Films **255**, 200 (1995).
- [Hulet 85] R. G. Hulet, E. S. Hilfer and D. Kleppner, *Inhibited Spontaneous Emission by a Rydberg Atom*, Phys. Rev. Lett. **55** (20), 2137 (1985).
- [Hybertsen 94] M. S. Hybertsen, *Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures*, Phys. Rev. Lett. **72** (10), 1514 (1994).
- [Jellison 82] G. E. Jellison Jr. and F. A. Modine, *Optical constants for silicon at 300 and 10 K determined from 1.64 to 4.73 eV by ellipsometry*, J. Appl. Phys. **53** (5), 3745 (1982).
- [Joannopoulos 97] J. D. Joannopoulos, P. Villeneuve and S. Fan, *Photonic crystals: putting a new twist on light*, Nature **386** (1997).
- [Kato 89] Y. Kato, T. Ito and A. Hiraki, *Low temperature oxydation of crystalline porous silicon*, Appl. Surf. Sci. **41-42**, 614 (1989).

-
- [Kimura 79] M. Kimura, K. Ookahara and T. Miyamoto, *Tunable multilayer-film distributed-bragg-reflector filter*, J. Appl. Phys. **50** (3) 1222 (1979).
- [Koch 93] F. Koch, V. Petrova-Koch and T. Muschik, *The luminescence of porous Si: the case for surface state mechanism, in light emission from silicon*, edited by J. C. Vial, L. T. Canham, W. Lang, 43, 271 e-mrs Strasbourg (1993).
- [Koch 96] F. Koch, D. Kovalev, B. Averboukh, G. Polisski and M. Ben-Chorin, *Polarization phenomena in the optical properties of porous silicon*, J. Lumm. **70**, 320 (1996).
- [Koshida 92] N. Koshida and H. Koyama, *Visible electroluminescence from porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **61**, 347 (1992).
- [Koshida 93] N. Koshida, H. Koyama, Y. Suda, Y. Yamamoto, M. Araki, Tadashi Saito and Katsuaki Sato, *Optical characterisation of porous silicon by synchrotron radiation reflectance spectra analyses*, Appl. Phys. Lett. **63** (20), 2774 (1993).
- [Koshida 93 4] N. Koshida, *Visible luminescent properties of porous silicon*, Nonlinear Optics, Principles, Materials, Phenomena and Devices **4** (2) 143 (1993).
- [Kovalev 96] D. Kovalev, G. Polisski, M. Ben-chorin, J. Diener and F. Koch, *Temperature dependance of the absorption coefficient of porous silicon*, J. Appl. Phys. **80** (10), 5978 (1996).
- [Krüger 96] M. Krüger, R. Arens-Fischer, M. Thönissen, H. Münder, M. G. Berger, H. Lüth, S. Hilbrich and W. Theiss, *Thin Solid Films* **276**, 257 (1996).
- [Kux 95] A. Kux and Ben Chorin, *Photoluminescence excitation spectroscopy of porous silicon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **358** (1995).
- [Landau] L. Landau and E. Lifchitz, *Physique théorique: électrodynamique des milieux continus*, tome **8**, ch. X p. 417.
- [Lang 93] W. Lang, *Optoelectronic properties of porous silicon - The electroluminescent devices*, dans Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique - Springer, p 293 (1994).
- [Lehmann 91] V. Lehmann and U. Gösele, *Porous silicon formation: A quantum wire effect*, Appl. Phys. Lett. **58** (8), 856 (1991).
- [Lehmann 93] V. Lehmann, *The Physics of Macropores Formation in Low Doped n-type Silicon*, J. Electrochem Soc. **140**, 2836 (1993).
- [Lehmann 93 L] V. Lehmann, *Microporous silicon: Formation mechanism and preparation method*, dans Optical Properties of Low dimensional Structures édité par D. C. Bensahel et al. Kluwer Academic Publishers, p 1 (1993).
- [Létant 96] S. Letant and J. C. Vial, *Photodissolution and photoluminescence quenching of porous silicon in HF*, J. Appl. Phys. **80** (12), 7018 (1996).
- [Lévy-Clément 94] C. Lévy Clément, *Characteristics of porous n-type silicon obtained by photoelectrochemical etching*, dans Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique - Springer, p 329 (1994).
- [Lippmann 1891] G. Lippmann, *La photographie des couleurs*, (a) Comptes Rendus à l'Académie Des Sciences **112**, 274 (1891).

- [Loni 96] A. Loni L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Münder H. Lüth, H. Arrand and T. M. Benson, *Porous Silicon Multilayer Optical Waveguides*, *Thin Solid Films* **276**, 143 (1996).
- [Marvin 75] A. Marvin, F. Toigo et V. Celli, *Light scattering from rough surfaces: General incidence angle and polarization*, *Phys. Rev. B* **11** (8), 2777 (1975).
- [Mauckner 94] G. Mauckner, K. Thonke, T. Baier, T. Walter and R. Sauer, *Temperature-dependent lifetime distribution of the photoluminescence S-band in porous silicon*, *J. Appl. Phys.* **75** (8), 4167 (1994).
- [Mazzoleni 95] C. Mazzoleni and L. Pavesi, *Application to optical components of dielectric porous multilayers*, *Appl. Phys. Lett.* **67** (20), 2983 (1995).
- [Memming 66-4] R. Memming and G. Schwandt, *Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions*, *Surf. Sci.* **4**, 109 (1966).
- [Memming 66-5] R. Memming and G. Schwandt, *Potential distribution and formation of surface states at the silicon-electrolyte interface*, *Surf. Sci.* **5**, 97 (1966).
- [Mihalcescu 93] I. Mihalcescu, M Ligeon, F. Muller, R. Romestain and J.C. Vial, *Surface passivation: a critical parameter for the visible luminescence of electro-oxidised porous silicon*, *J. Lumin.* **57**, 111 (1993).
- [Mihalcescu 95] I. Mihalcescu, J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Muller, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo and G. Allan, *Saturation and voltage quenching of porous silicon luminescence and the importance of the Auger effect*, *Phys. Rev. B* **51** (24), 17605 (1995).
- [Mihalcescu 96] I. Mihalcescu, J. C. Vial and R. Romestain, *Carrier localisation in porous silicon investigated by time-resolved luminescence analysis*, *J. Appl. Phys.* **80** (4), 2404 (1996).
- [Muller 93] F. Muller, R. Hérino, M. Ligeon, F. Gaspard, R. romestain, J. C. Vial and A. Bsiesy, *Photoluminescence and electroluminescence from electrochemically oxydized porous silicon layers*, *J. Lum.* **57** 283 (1993).
- [Münder 92] H. Münder, C. Andrzejak, M. G. Berger, U. Klemradt, H. Lüth, R. Hérino and M. Ligeon, *A detail raman study of porous silicon*, *Thin Solid Fims*, **221**, 27 1992.
- [Nassiopoulos 95] A. G. Nassiopoulos, S. Grigoropoulos, L. Canham, A. Halimaoui, I. Berbizier, E. Gogolides and D. Papadimitriou, *Sub-micrometer luminescent porous silcion structures using lithographically pattern substrate*, *Thin Solid Films* **255**, 329 (1995).
- [Nevière 97] N. Nevière and E. Popov, *Grating Electromagnetic Theory 'User Guide'*, to be published in *Journal of Imaging Science & Technology*, special issues of the 50th Annual Conference of the IS&T Cambridge (1997).
- [Nogushi 93] N. Nogushi and I. Suemune, *Photosynthesis of luminescent porous silicon*, *Appl. Phys. Lett.* **62** (12), 1429 (1993).
- [Oesterle 95] U. Oesterle, *Growth and characterisation of novel vertical emitting semiconductor structures*, Thèse Ecole polytechnique de Lausannne, p15 (1995).
- [Ookubo 93] N. Ookubo, *Depth dependent porous silicon photoluminescence*, *J. Appl. Phys.* **74** (10) 6375 (1993).

-
- [Pellegrini 95] V. Pellegrini, A. Treducci, C. Mazzoleni and L. Pavesi, *Enhanced Optical Properties in Porous Silicon Microcavities*, Phys. Rev. B **52** (20), R14328 (1996).
- [Petrova-Koch 92] V. Petrova-Koch, T. Munschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch and V. Lehmann, *Rapid-thermal-oxidized porous Si - The superior photoluminescent Si*, Appl. Phys. Lett. **61** (8), 943 (1992).
- [Pickering 84] C. Pickering, M. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, *Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon*, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 6535 (1984).
- [Prokes 92] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez and R. Kaplan, *SiH_x excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence*, Phys. Rev. B **45** (23), 13788 (1992).
- [Prokes 93] S. M. Prokes, *Study of the luminescence mechanism in porous silicon structures*, J. Appl. Phys. **73** (1), 407 (1993).
- [Proot 92] J. P. Proot, C. Delarue and G. Allan, *Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **61** (16), 1948 (1992).
- [Rayleigh 01] Lord Rayleigh, Nature **64**, 385 (1901).
- [Richter 91] A. Richter, P. Steiner, F. Kolowski and W. Lang, *Current Induced Light Emission from a Porous Silicon Devices*, IEEE EDL **12**, 691 (1991).
- [Ronga 91] I. Ronga, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon and F. Muller, *Electrical characterisation of the silicon-electrolyte interface in the conditions of porous silicon formation*, J. Electrochem Soc. **138**, 1403 (1991).
- [Ronga 93] I. Ronga, *Etude des mécanismes de formation du silicium poreux*, thèse de 3^{ème} cycle, Université Joseph Fourier Grenoble (1993).
- [Rosenbauer 95] M. Rosenbauer, S. Finkbeiner, E. Bustarret, J. Weber and M. Stutzmann, *Resonantly excited photoluminescence spectra of porous silicon*, Phys. Rev. B **51** (16), 10539 (1995).
- [Sagnes 93] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent and P. A. Badoz, *Optical absorption evidence of quantum size effect in porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **62** (10), 1155 (1993).
- [Saldin 96] D. K. Saldin, K. Reuter, P. L. De Andres, H. Wedler, X. Chen, J. B. Pendry and K. Heinz, *Direct reconstruction of three-dimensional atomic adsorption sites by holographic LEED*, Phys. Rev. B **54** (11), 8172 (1996).
- [SEMI] SEMI: international standards, MI. **5** 89 (1991).
- [Shih 93] S. Shih, K. H. Jung, R. Z. Qian and D. L. Kwong, *Transmission electron microscopy study of chemically etched porous Si*, Appl. Phys. Lett. **62** (5), 467 (1993).
- [Smith 89] R. L. Smith and S. D. Collins, *Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth*, J. Appl. Phys. **54**, 5409 (1989).
- [Smith 92] R. L. Smith and S. D. Collins, *Porous silicon formation mechanisms*, J. Appl. Phys. **71** (8), R1 (1992).
- [Stanley 94] R. P. Stanley, R. Houdre, U. Oesterle, M. Gailhanou and M. Illegems, *Ultrahigh finesse microcavity with distributed Bragg reflectors*, Appl. Phys. Lett. **65** (15), 1883 (1994).

- [Stucky 90] G. D. Stucky, *The potassium tithanyl phosphate structure field, a model for a new nonlinear optical material*, Chem. Mat. **1** (5), 492 (1989).
- [Theiss 93] W. Theiss, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Hérino and M. Ligeon, *Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy*, Appl. Surf. Sc. **63**, 240 (1993).
- [Theiss 95] W. Theiss, S. Henkel and M. Arntzen, *Connecting microscopic and macroscopic properties of porous media: choosing appropriate effective medium concepts*, Thin Solid Films **255**, 177-180 (1995).
- [Theiss 95 H] W. Theiss, *Optical properties of porous silicon*, Habilitation Université Aix la Chapelle Allemagne (1995).
- [Theunissen 70] M. J. J. Theunissen, J. A. Appels and W. H. C. G. Verkuylen, *Application of Preferential Electrochemical Etching of Silicon to Semiconductor Device Technology*, J. Electrochem Soc. **117**, (7), 963 (1970).
- [Tsai 92] C. Tsai, K.-H. Li, D. S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White, *Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **60** (14), 1700 (1992).
- [Turner 58] Denis R. Turner, *Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions*, J. Electrochem Soc. **105**, 402 (1958).
- [Uhlir 56] A. Uhlir, *Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon*, Bell Syst. Tech. J. **35**, 333 (1956).
- [Vial 92] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and R.M. Macfarlane, *Mechanism of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon*, Phys. Rev. B **45** (24), 14171 (1992).
- [Vincent 94] G. Vincent, *Optical properties of porous silicon superlattices*, Appl. Phys. Lett. **64** (18), 2367 (1994).
- [Von Behren 97] J. Von Behren, P. M. Fauchet, E. H. Chimowitz and C. T. Lira, *Optical properties of free standing ultrahigh porosity silicon films prepared by supercritical drying*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **452**, 565 (1997)
- [Voos 92] M. Voos, Ph. Uzan, C. Delande, G. Bastard and A. Halimaoui, *Visible photoluminescence from porous silicon: A quantum confinement effect mainly due to holes?*, Appl. Phys. Lett. **61** (10), 1213 (1992).
- [Wang 92] L. Wang, M.T. Wilson, M.S. Goorsky, N.M. Haegel, *Photoluminescence excitation spectroscopy (PLE) of porous silicon*, Mat. Res. Soc. **229**, 73 (1992).
- [Weissbuch 92] C. Weissbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa and Y. Arakawa, *Observation of the Coupled Exciton-Photon Mode Splitting in a Semiconductor Quantum Microcavity*, Phys. Rev. Lett. **69** (23), 3314 (1992).
- [Wolford 83] D. J. Wolford, B. A. Scott, J. A. Reimer and J. A. Bradley, Physica B **117** & **118**, 920 (1983).
- [Yablonovitch 87] E. Yablonovitch, *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics*, Phys. Rev. Lett. **58** (20), 2059 (1987).
- [Yeh 84] Yeh, *Optical waves in crystal*, edité par John Wiley soon (1984).
- [Young 85] I. M. Young, M. I. Beale and J. D. Benjamin, *X-ray double crystal diffraction study of porous silicon*, Appl. Phys. Lett. **46** 1133 (1985).

[Zhang 89] X; G. Zhang, S. D. Collins and R. L. Smith, *Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarisation in HF Solution*, J. Electrochem. Soc. **136** (5), 1561 (1989).

Liste de publications auxquelles ce travail a donné lieu:

« Reflexion and scattering »

G. Léron del and R. Romestain

in Data Review Book: « Properties of porous silicon » in press.

« Porous silicon lateral superlattices »

G. Léron del, M. Thönissen, R. Romestain and J. C. Vial

Applied Physics Letters 71 (2), 196 (1997)

« Roughness of the porous silicon dissolution interface »

G. Léron del, R. Romestain and S. Barret

Journal of Applied Physics 81, 6171-6178 (1997)

« Light scattering from porous silicon »

G. Léron del and R. Romestain., F. Madéore and F. Muller

Thin Solid Films 276, 80-83 (1996)

« Quantitative analysis of the light scattering effect on porous silicon optical measurements »

G. Léron del and R. Romestain

Thin Solid Films 297, 114-117 (1996)

« Holography in porous silicon »

G. Léron del, S. Setzu, M. Thönissen, and R. Romestain

Journal of Imaging Science and Technology

special issue of the 50th IS8T Conference Cambridge (1997) in press

« Elaboration and light emission properties of low doped p-type porous silicon multilayers »

G. Léron del, P. Ferrand and R. Romestain

MRS symposium proceedings 452, 711-716 (1996)

« Holographic grating in porous silicon »

G. Léron del, M. Thönissen, S. Setzu and R. Romestain

MRS symposium proceedings 452, 631-636 (1996)

« Porous silicon anisotropy investigated by guided light »

I. Mihalcescu, G. Léron del and R. Romestain

Thin Solid Films, 297, 245-249 (1996)

« Analysis of the depth homogeneity of p-PS by reflectance measurements »

M. Thönissen, M. G. Berger, S. Billat, M. Krüger, H. Lüth, G. Léron del, U. Frotscher, W.

Theiss, S. Hillbrich, R. Arens-Fischer and P. Grosse

Thin Solid Films 297, (1996)

Résumé:

Ce travail porte sur la caractérisation optique du silicium poreux et son application à la réalisation de structures à modulation d'indice (superréseaux).

Une première étude de la diffusion optique a montré l'homogénéité de ce matériau à l'échelle de la lumière, justifiant une description par un indice de réfraction moyen. Si la formation électrochimique du silicium poreux permet l'obtention de couches minces d'épaisseurs parfaitement définies, en revanche des fluctuations du front de dissolution entraînent une diffusion à l'interface silicium poreux/ silicium cristallin. Cet effet a nécessité de développer une analyse des mesures optiques dans le cas d'interfaces rugueuses. La détermination des constantes optiques a été réalisée par une mesure à basse température de la transmission par photoconduction dans le silicium cristallin et par ajustement des spectres de réflectivité des couches minces. D'une manière générale, alors que la dispersion de l'indice est assez faible, l'absorption du silicium poreux se caractérise par une dépendance exponentielle sur une grande plage en énergie.

Cette étude a permis la réalisation de structures à modulation d'indice telles que des réflecteurs de Bragg, des filtres Fabry-Perot ou des microcavités luminescentes. La mise en évidence de différences entre la formation des couches simples et enterrées a compliqué la caractérisation de ces structures. La très bonne qualité optique et le fort rendement quantique intrinsèque au silicium poreux de type p ont permis d'obtenir des microcavités luminescentes très efficaces. Enfin, en combinant l'holographie et la photochimie, un nouveau type de gravure en profondeur a été développé permettant d'obtenir des structures à modulation d'indice latérale de périodicité submicronique. La photodissolution localisée du matériau a été mise en évidence après et pendant la formation de la couche poreuse et ce pour tout type de silicium poreux y compris le macroporeux.

Mots clés:

Silicium poreux

Réflectivité

Diffusion optique

Rugosité d'interface

Indice de réfraction complexe

Structures optiques à modulation d'indice

Holographie

Abstract:

This work deals with the optical characterisation of porous silicon and its application in order to obtain refractive index modulation (superlattices).

In the first part, we demonstrate the homogeneity of this material on the scale of the wavelength of light studying scattering. This observation justifies the use of a mean refractive index to describe the material. Although the thickness remains well defined, velocity fluctuations appear during the electrochemical process of formation which give rise to an interface roughness. Owing this effect we had to develop a method to analyse optical measurements taking into account the scattering at the interface. Optical constants were determined using two techniques firstly by measuring the transmission of the thin layers at low temperature by photoconduction in the substrate and secondly by measuring and fitting the reflectance spectra. Although the dispersion remains low, the absorption coefficient varies exponentially over a large energy range.

In the second part, from the previous characterisation it is demonstrated that weakly doped porous silicon could be used to obtain periodic structures such as Bragg reflectors, Fabry-Perot filters and luminescent microcavities. The characterisation of the structures was complicated by differences between the formation of a single layer and buried one. The structures display a high optical quality. Owing to the high quantum efficiency of the low doped p-type porous silicon, we obtain very efficient luminescent microcavities. The last part, a new type of in-depth grating is developed using a combination of holography and photochemistry. It has enabled us to obtain lateral periodic structures few microns thick and with submicron lateral periodicity. The localised photodissolution has been demonstrated during or after the formation of the porous silicon layer and for all the types of porous silicon, including the macroporous one.

Key words:

Porous silicon

Reflectivity

Light scattering

Interface roughness

Complex refractive index

Optical superlattices

Holography