



HAL
open science

Elaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée.

Olivier Jambois

► To cite this version:

Olivier Jambois. Elaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée.. Physique [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2005. Français. NNT: . tel-00011284

HAL Id: tel-00011284

<https://theses.hal.science/tel-00011284v1>

Submitted on 3 Jan 2006

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.

Thèse

présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université H. Poincaré, Nancy 1

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux par

Olivier JAMBOIS

**ÉLABORATION ET ÉTUDE DE LA STRUCTURE ET DES
MÉCANISMES DE LUMINESCENCE DE NANOCRISTAUX DE
SILICIUM DE TAILLE CONTRÔLÉE**

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 10 Novembre 2005

Membres du jury :

Président :	M. PIECUCH	Professeur, UHP Nancy 1
Rapporteurs :	A. SLAOUI	Directeur de Recherche CNRS, InESS Strasbourg
	A. SOUIFI	Professeur, INSA Lyon
Examineurs :	C. DELERUE	Directeur de Recherche CNRS, IEMN Lille
	M. VERGNAT	Professeur, UHP Nancy 1
	H. RINNERT	Maître de Conférences, UHP Nancy 1

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université Henri Poincaré à Nancy. Je remercie son directeur Michel Piecuch pour m'y avoir accueilli et pour avoir accepté de présider le jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Michel Vergnat pour m'avoir accueilli dans l'équipe et pour ses conseils précieux et bienveillants qui m'ont permis de mener à bien ce travail. J'aimerais également remercier chaleureusement Hervé Rinnert pour avoir dirigé mes travaux scientifiques. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour m'avoir toujours fait part de ses grandes compétences scientifiques, pour son constant dévouement à mes travaux, à ma formation, et également pour ses grandes qualités humaines, surtout dans les moments les plus durs.

Je remercie les rapporteurs Abdelilah Slaoui et Abdelkader Souifi pour le temps qu'ils ont consacré à décortiquer ce travail. C'est avec beaucoup de plaisir que je remercie également Christophe Delerue d'avoir accepté d'examiner ma thèse et de participer au jury.

Je garderai un très agréable souvenir de mon séjour dans l'équipe. Je voudrais remercier Xavier Devaux pour m'avoir fait profiter de ses compétences de microscopiste. Ce fut un réel plaisir de travailler avec Xavier, car avec lui, les nombreuses séances de microscopies ont été loin d'être ennuyeuses !

Je voudrais également adresser ma reconnaissance à Patrice Miska pour sa générosité, et pour l'amitié que nous avons nouée. Les conversations que nous avons échangées, son expérience et son soutien mêlé au plaisir de l'apnée m'ont énormément aidé.

Les problèmes techniques ont pris cher face aux compétences de François Mouginet. Je lui exprime ma gratitude pour m'avoir aidé lors des problèmes de manipe, et pour sa jovialité et sa gentillesse qui m'ont permis de péter les plombs en toute quiétude. Un jour, François, nous fabriquerons des marionnettes, avec de la ficelle, et du papier...

Je voudrais également remercier Pascal Martin pour m'avoir initié à l'amincissement de lames minces et pour toutes les astuces qu'il m'a généreusement données.

Merci également à Christian Senet pour son aide précieuse en informatique et à Hamid M'Jahed de m'avoir initié à l'interfaçage de manipe.

Je remercie enfin Juan Arocas-Garcia, Ganye Wora Adeola et Mahdi Ardyanian pour leur sympathie.

Je voudrais également remercier tout les membres du LPM, thésards, post-docs ou permanents, avec qui les discussions scientifiques m'ont permis d'avancer, mais aussi pour les relations agréables que nous avons eues. En particulier, je remercie Clément Didiot le psaïko,

Ro(Jo)ël Briones, Jérôme Faure-Vincent, Michaël Molinari, Stéphane Abriet, Alan Picone, Martine Gaulier pour sa gentillesse, M'sieur Stéphane Mangin, Michel Hehn, Catherine Dufour, Thierry Gourieux pour sa pédagogie, Daniel Malterre pour sa curiosité musicale et Alain Schuhl pour sa sympathie. Je remercie le club des guitaristes, Stéphane Andrieux le joyeux, Damien Ligiardi, Yannick Fagot-Revurat et Chraïstian Itiznot (c'est son nom de scène) pour les bons moments musicaux que nous avons passés. Merci et grosse bise à Danielle Pierre pour avoir pansé mes blessures d'expérimentateur. Je remercie également Sylvie Robert et Luc "Kalaghan" Moreau pour leur gaieté. Merci à Eric Jouguelet d'avoir eu la gentillesse de toujours m'encourager.

J'adresse mes remerciements à tous mes amis et partenaires de grosses sévères, pour tous les bons moments et les fous rires que l'on a eus : Thomas Hauet mon voisin de bureau pour son soutien et sa sympathie, François Montaigne pour m'avoir toujours soutenu dans mes expériences du concept "bon chelou" et sa gentillesse, Daniel Lacour pour son côté extrême, Yann Gaudeau pour sa commercialité refoulée, Fanny Greullet pour être toujours prête à rigoler, Stéphane Pons le guedin, Bertrand Kierren l'homme au mental d'acier, Olivier Collet pour son cou de pouce et Dragi Karevski parce qu'il a vraiment un beau chapeau.

Je tiens à remercier également mes amis musiciens, dont Fabrice Thomas pour tout ce qu'il m'a appris, Doudou pour son drive, Viktor pour son déhanché, Régis Nesti pour son jeu généreux, le Jim Allright Orchestra et bien sûr le Barnum. Merci à Marc Ducret de ne pas jouer pour des masses indifférenciées. Je remercie mes amis Vosgiens de m'avoir soutenu : Manue, Roughi, Momo, Bobo, Hacén, Nico, Corine.

Enfin, j'aimerais remercier toute ma famille et leur dédier ce travail : mes parents pour leur incroyable gentillesse, leur aide et leur soutien constant dans mes études, et mes trois frères, Bénédicte pour l'influence toujours positive qu'il a eu sur moi, Frédéric pour son côté loufoque et Christophe pour toutes nos aventures musicales.

Table des matières

Introduction générale	13
Chapitre 1 Rappels bibliographiques et présentation du travail	17
I. Intérêt des nanostructures de silicium	17
1. Propriétés optiques du silicium massif	17
2. Propriétés optiques d'agrégats de silicium de taille nanométrique	19
3. Techniques d'élaboration de nanostructures de silicium lumi- nescentes	20
a) Le silicium poreux	20
b) Nanocristaux de silicium entourés de silice	20
II. Modèle du confinement quantique et mécanismes de recombinaison	22
1. Effet du confinement sur l'énergie d'émission	22
2. Augmentation du rendement d'émission	24
3. Interaction d'échange : levée de dégénérescence des états ex- citoniques	27
a) Mesures de temps de vie	29
b) Excitation sélective de la photoluminescence	29
4. Le modèle de migration d'excitons de grains à grains	31
III. Objet de l'étude	34
Chapitre 2 Préparation et caractérisation structurale	37
I. Elaboration et recuit des échantillons	37
1. Préparation des échantillons	37
2. Traitement thermique	38
a) Four tubulaire	38
b) Four à bombardement électronique sous vide	38
3. Nomenclature des échantillons	39
II. Techniques expérimentales pour la caractérisation structurale . . .	40
1. Spectroscopie d'absorption infrarouge	40

a)	Principe	40
b)	Identification des bandes d'absorption des alliages à base d'oxyde de silicium	41
c)	Analyse de la stœchiométrie	42
2.	Réflectivité des rayons X aux petits angles	43
3.	Microscopie électronique à transmission	44
a)	Techniques d'amincissement pour la microscopie	44
b)	Méthode du tripode : mode opératoire	45
c)	Microscope électronique à transmission	48
d)	Problèmes de pollution liés aux traitements thermiques . . .	52
e)	Echantillons élaborés pour la mesure des distributions de taille	54
III.	Caractérisation des couches "active", "barrière" et du système multicouche	54
1.	Caractérisation spectroscopique des couches active et barrière .	55
a)	Couche active : SiO	55
b)	Couche barrière : SiO ₂	58
2.	Préparation et caractérisation structurale de la multicouche . . .	60
3.	Etude de la densité des couches	64
IV.	Caractérisation des nanocristaux de silicium formés	65
1.	Caractère cristallin des nanostructures de silicium	65
2.	Taille des grains en fonction de l'épaisseur de SiO déposée . . .	66
3.	Influence de la température de recuit pour une épaisseur donnée	70
4.	Commentaires sur la densité de grain	71
5.	Interprétation des résultats sur la croissance des grains	72
6.	Comparaison avec les résultats de la littérature	74
V.	Conclusion du chapitre	76

Chapitre 3 Etude des mécanismes de luminescence par photoluminescence

I.	Introduction	77
II.	Techniques expérimentales de mesures de photoluminescence . . .	77
1.	Dispositif 1	77
2.	Dispositif 2	78
III.	Origine de la photoluminescence et modèle de confinement	80
1.	Choix de la température de recuit des multicouches	81
2.	Effet de la taille des nc-Si sur la PL	82
a)	Energie	82

b) Intensité	83
c) Largeur à mi-hauteur	84
3. Etude de l'énergie de PL en fonction de la température de 40K à 300K	86
a) Rappels sur les modèles phénoménologiques de Varshni et de Pässler	86
b) Résultats expérimentaux	86
c) Conclusion	89
4. Etude de l'énergie et de l'intensité de PL pour différentes tem- pératures de recuit	89
a) Corrélation entre l'étude de structure et la PL	90
b) Discussion	90
5. Modèle de confinement	91
a) Présentation du modèle	91
b) Résultats et interprétation	93
c) Conclusion	95
IV. Etude de la photoluminescence par excitation optique continue . . .	96
1. Résultats expérimentaux de photoluminescence en fonction de la température	96
a) Energie	96
b) Largeur à mi-hauteur	96
c) Intensité	96
2. Discussion sur l'évolution de l'énergie avec la température	96
a) Rappel des résultats de la littérature	96
b) Etude de la migration des excitons	100
3. Effet de la saturation	102
a) Effet de la puissance sur l'intensité	103
b) Effet de la puissance sur l'énergie	103
V. Caractérisation des processus radiatifs et non radiatifs	105
1. Photoluminescence résolue en temps	105
2. Mesures expérimentales	107
a) Evolution de τ et β avec l'énergie de détection	107
b) Evolution avec la température	108
3. Détermination du temps de vie radiatif : modèle de Calcott	109
4. Description du processus non radiatif	112
a) Processus à haute température	112
b) Processus à basse température	113

c) Processus complet	113
5. Interprétation complète de l'écart à la loi de Pässler	114
6. Conséquences de cette interprétation sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur de PL	115
7. Discussion sur le paramètre β	116
a) Première approche	116
b) Deuxième approche	119
VI. Conclusion du chapitre	123
Chapitre 4 Electroluminescence	125
I. Etude bibliographique sur l'électroluminescence dans SiO_x	125
1. Electroluminescence due aux défauts dans l'oxyde	125
2. Recombinaison électron trou dans les nc-Si	129
3. Recombinaison électron-trou dans le substrat	131
4. Excitation radiative des plasmons de surface	131
II. Description des mécanismes de transports : modèles théoriques	133
1. Courant limité par une interface	133
a) Généralités	133
b) Emission thermoïonique assistée par champ : relation Richardson-Schottky	136
c) Emission de champ	137
2. Courant limité par le volume de la couche	137
a) Porteurs générés thermiquement	138
b) Conduction limitée par la charge d'espace	139
c) Conduction par les impuretés : le modèle Poole Frenkel	140
d) Modifications du modèle Poole Frenkel	142
e) Mécanismes tunnel	142
III. Description et mise au point du dispositif de mesures	143
1. Description de l'appareillage	143
2. Mise au point du dispositif de mesures	143
a) Choix de l'électrode et étude du contact métal/semi-conducteur (diode Schottky)	145
b) Choix des prises de contact	149
3. Conclusion sur la mise au point du dispositif	150
IV. Caractérisation du transport électrique et électroluminescence	150
1. Préambule sur le protocole de mesure	150
2. Résistivité d'une couche mince de SiO en fonction de la température de recuit	151

3. Caractérisation du transport dans les multicouches SiO/SiO ₂ . . .	153
a) Caractéristiques I-V à basse tension et haute tension	154
b) Courant limité par la charge d'espace	155
c) Mécanisme Poole-Frenkel : courant d'émission thermoïo- nique assisté par champ	157
d) Synthèse des mesures de transport	159
4. Résultats d'électroluminescence	160
a) Mesure de l'électroluminescence	160
b) Couche SiO ₂ recuite à 1050°C	160
c) Multicouche non recuite	160
d) multicouche recuite à 1050°C	162
e) Changement de polarisation	162
5. Origine de l'électroluminescence et modèle proposé	162
V. Conclusion du chapitre	166
Conclusion générale	167
Bibliographie	170

Introduction générale

Depuis le début des années 1990, l'étude des propriétés émettrices de lumière du silicium a connu un essor considérable. En effet, la découverte par Canham *et al.* [1] de la luminescence intense dans le visible du silicium poreux, a ouvert des perspectives très prometteuses pour la réalisation de composants optoélectroniques à base de silicium. Ce changement des propriétés optiques dans le silicium poreux est dû à la diminution de la taille du silicium, entraînant le confinement de la paire électron-trou créée par excitation optique par exemple. A l'état massif, le silicium étant un semi-conducteur à gap indirect, l'électron dans l'état excité doit interagir avec un phonon pour satisfaire la loi de conservation de la quantité de mouvement. La probabilité que cet événement se produise est faible comparée à la probabilité qu'un mécanisme non radiatif intervienne (recombinaison sur un défaut non radiatif, effet Auger...), ce qui conduit à un rendement d'émission faible de 10^{-6} . Ainsi, les propriétés fondamentales du silicium font de lui un mauvais matériau luminescent. De plus, le silicium à l'état massif ne peut être utilisé dans des composants pour l'affichage par exemple, car l'émission des photons se fait dans l'infrarouge. Lorsque les dimensions du silicium sont réduites à l'échelle du nanomètre, le confinement de la paire électron-trou augmente la probabilité que la recombinaison se fasse de manière radiative. En effet, le confinement de la paire électron-trou dans l'espace réel conduit à une relaxation des règles de sélection provoquant une exaltation du signal lumineux. Pour des tailles très petites, inférieures à 2 nm, il est proposé que l'émission puisse se faire sans phonon en raison de l'étalement des fonctions d'ondes dans l'espace des \vec{k} [2]. Ainsi, il a été observé que le rendement d'émission d'agrégats de silicium passait à 10% et pouvait approcher 100% [3]. De plus, la diminution de la taille des agrégats de silicium décale l'énergie d'émission dans le domaine visible en raison d'un élargissement du gap. Il a en effet été observé dans le silicium poreux que l'énergie de luminescence pouvait balayer tout le domaine visible en faisant varier la porosité du silicium [4].

Du point de vue des applications, plusieurs essais de diodes électroluminescentes à base de silicium poreux [5] ou à base de nanocristaux de silicium (nc-Si) [6, 7, 8] ont été réalisés. Quelques expériences ont suggéré l'existence de gain optique dans des systèmes à base de nc-Si [9, 10, 11]. Ce résultat est encore sujet à débat et bien des efforts sont encore consentis afin d'obtenir un laser à base de nc-Si. Un grand champ de recherche s'ouvre également sur l'utilisation de nc-Si pour augmenter la luminescence de l'erbium à $1,54 \mu\text{m}$ [12, 13]. Il a en effet été observé dans des films contenant des nc-Si et dopés à l'erbium que les nc-Si permettaient d'accroître le rendement de luminescence de l'erbium par transfert de l'exciton du nc-Si vers l'ion erbium. En outre, les nc-Si présentent l'avantage par rapport à une couche de silicium massif dopée à l'erbium, d'empêcher le retour de l'exciton après l'avoir transféré à l'ion er-

bium [14, 15]. Ces avancées sous-tendues par l'utilisation des propriétés des nc-Si relancent la technologie des communications dans la fabrication de fibres et de guides d'ondes à base de nc-Si et dopés à l'erbium [16]. Une activité de recherche se développe également autour de l'utilisation de nc-Si dans la conversion de l'ultra-violet émis par le soleil en lumière visible pour accroître le rendement des cellules solaires [17]. Il est aussi important de mentionner l'utilisation de nc-Si dans l'amélioration des mémoires non volatiles, dont les dimensions de la grille flottante diminuent constamment, pour pallier les problèmes de fuite de la charge [18]. Enfin, les nc-Si sont aussi utilisés dans des domaines moins triviaux comme la recherche en astrophysique pour simuler en laboratoire les propriétés de photoluminescence (PL) de poussières interstellaires [19].

Du point de vue fondamental, même si le confinement quantique permet d'expliquer l'augmentation du taux de recombinaison radiatif et l'élargissement du gap, de nombreuses questions restent encore à discuter comme l'influence de la matrice hôte sur l'énergie de luminescence, le transfert d'excitons de grain à grain ou les mécanismes de recombinaison aux températures cryogéniques. De plus, si l'excitation optique offre un rendement quantique permettant de détecter un signal de luminescence, l'électroluminescence (EL) reste difficile à obtenir, et d'importants progrès restent à faire dans la compréhension à la fois des propriétés d'injection de porteurs dans la couche et des mécanismes de transport électrique, afin d'augmenter le signal d'EL. Au niveau de l'élaboration, beaucoup de progrès ont été réalisés dans la formation d'agrégats de silicium de taille nanométrique depuis la découverte du silicium poreux. Ce dernier étant instable au niveau de ses propriétés optiques lorsqu'il est remis à l'air, différentes techniques d'élaboration de nc-Si dans une matrice, le plus souvent d'oxyde de silicium, ont été mises au point comme l'implantation ionique, le dépôt en phase vapeur, la pulvérisation, l'évaporation, l'ablation laser... Des progrès peuvent encore être faits au niveau du contrôle de la taille et des distributions en taille des nc-Si obtenus.

Dans l'équipe, les travaux antérieurs à ma thèse ont porté sur l'élaboration d'oxydes de silicium préparés par évaporation sous ultravide de SiO et évaporation réactive de Si dans une atmosphère d'oxygène contrôlée, et de nitrures de silicium préparés par évaporation réactive de Si dans un plasma d'azote contrôlé en pression [20, 21]. Ces différentes techniques d'évaporation permettent notamment d'obtenir des oxydes de silicium de compositions différentes. Dans le cas de SiO_x avec $x < 2$, l'effet d'un traitement thermique est de créer un phénomène de séparation de phases, mis en évidence par des techniques spectroscopiques. Celui-ci conduit à l'apparition de grains de Si immergés dans une matrice d'oxyde, qui croissent quand la température de recuit augmente. La PL des couches de différentes stœchiométries a été obtenue. Elle montre un décalage du pic vers le rouge avec la température de recuit, signe que la PL provient des agrégats de silicium formés. Cependant les spectres de PL sont très larges car la taille des agrégats formés durant la croissance n'est pas limitée, conduisant à une grande distribution en taille de grains. Pour remédier à ce problème, l'étude du système multicouche SiO/SiO₂ a été entreprise. Lorsque la multicouche est recuite à haute température, la démixtion de SiO en Si et SiO₂ se produit dans la couche active SiO. L'intérêt de la multicouche est que la croissance des agrégats de Si sera limitée par les couches de SiO₂ de part et d'autre de la couche SiO, à condition que la couche SiO₂ soit stable. Ceci doit en outre permettre d'obtenir une largeur à mi-hauteur de l'émission de PL fine.

Après avoir résumé dans le chapitre 1 les propriétés de luminescence d'agrégats de silicium connues jusqu'alors, le chapitre 2 sera consacré à l'étude de l'élaboration de nc-Si de taille contrôlée. Pour cela, les couches de SiO et SiO₂ seules seront préalablement étudiées, puis des multicouches SiO/SiO₂ de différentes épaisseurs de SiO (de 2 à 6 nm) en gardant l'épaisseur de SiO₂ constante (égale à 5 nm) seront élaborées et recuites à différentes températures. Une étude fine de la structure sera effectuée afin de caractériser la taille des nc-Si et leur distribution en taille. Cette étude sera principalement menée à l'aide de la microscopie électronique à transmission.

Dans le chapitre 3, l'effet de la taille des nc-Si sur l'énergie de PL sera montré. Nous verrons aussi l'influence de la stœchiométrie de la matrice sur l'énergie de PL pour une taille de nc-Si donnée, la stœchiométrie jouant un rôle sur le potentiel de confinement. La PL des multicouches sera étudiée en fonction de la température, de 300 K à 4 K. L'analyse de l'évolution de l'intensité du maximum, de l'énergie du maximum et de la largeur à mi-hauteur du spectre de PL continue, ainsi que des mesures de PL résolue en temps permettront de confirmer des résultats déjà obtenus sur des systèmes similaires, et de confirmer des hypothèses sur les mécanismes de luminescence proposés par certains auteurs. D'autres résultats, notamment obtenus par mesures de PL à basse température, nous permettront d'aborder les mécanismes de transfert d'excitons de grain à grain et de fuite de porteurs, et de proposer un modèle de recombinaison des paires électron-trou en tenant compte des chemins radiatifs et non radiatifs.

Enfin, le chapitre 4 portera sur l'excitation des nc-Si par injection de porteurs. Il sera tout d'abord question de l'état de l'art de l'électroluminescence de films d'oxyde de silicium reportés dans la littérature, et des différents modèles de transport de charge dans les isolants. Ensuite, une fois exposée la mise au point du dispositif de caractérisation électrique, les mesures de transport obtenues sur les échantillons seront montrées et interprétées, ainsi que les résultats d'électroluminescence.

Chapitre 1 Rappels bibliographiques et présentation du travail

I. Intérêt des nanostructures de silicium

1. Propriétés optiques du silicium massif

Dans les matériaux semi-conducteurs, la luminescence provient de la recombinaison radiative des électrons et des trous à travers la bande interdite. Il est donc important de connaître leur structure de bandes afin de prévoir leurs propriétés optiques.

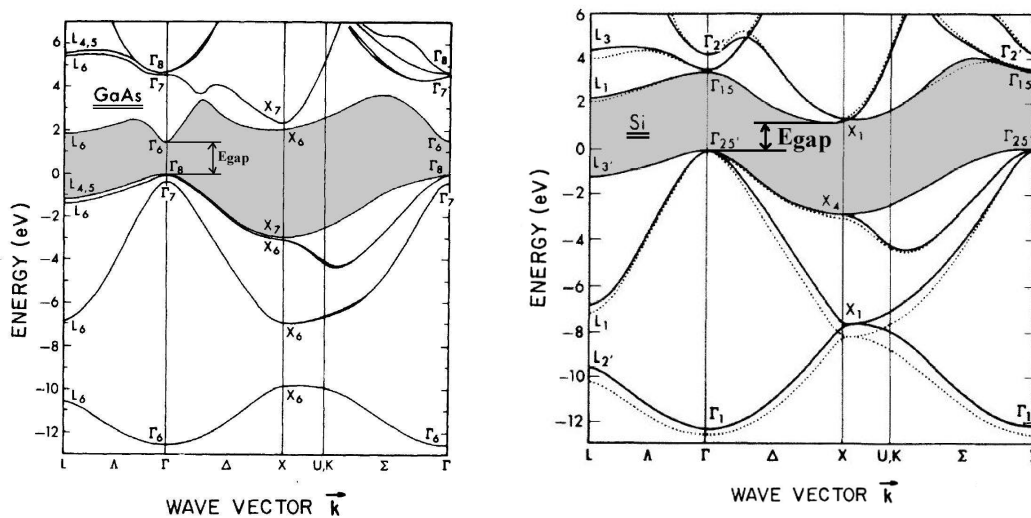


FIG. 1.1 – Structures de bande de GaAs à gauche et de Si à droite. Le gap du premier est direct, celui du second est indirect (d'après [22]).

Les structures de bande de GaAs et de Si sont représentées figure 1.1. Elles font apparaître deux types de semi-conducteurs. Ceux qui ont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence au même point de l'espace des \vec{k} dits à gap direct, et ceux pour qui ces extrema sont situés en des points différents, dits à gap indirect. Si on se limite aux principaux semi-conducteurs que sont les éléments du groupe IV et les composés binaires III-V et II-VI, les matériaux à gap indirect sont Si, Ge, AlP, AlAs, AlSb et GaP, et tous les autres ont un gap direct [23]. La nature du gap, direct ou indirect, joue un rôle

fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique. Dans le cas de GaAs par exemple, la recombinaison d'un électron du bas de la bande de conduction peut se faire avec un trou du haut de la bande de valence de même vecteur d'onde \vec{k} . La quantité de mouvement est donc conservée et l'énergie du photon émis est proche de l'énergie du gap. Dans ce cas, le temps de vie radiatif τ_R est court (typiquement quelques nanosecondes) et le taux de recombinaison radiatif $W_R = \frac{1}{\tau_R}$ élevé, ce qui conduit à un fort rendement radiatif η défini par $\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}}$, avec W_{NR} le taux de recombinaison non radiatif. Dans le cas du silicium, le haut de la bande de valence est situé au centre de la zone de Brillouin, au point Γ et le bas de la bande de conduction a six minima équivalents dans les directions équivalentes $[100]$ centrés au point $(0,86; 0; 0)\frac{\pi}{a}$, avec a le paramètre de maille du silicium. Afin de conserver la quantité de mouvement, la recombinaison doit se faire à l'aide d'une troisième particule. Les phonons sont des particules peu énergétiques qui possèdent une quantité de mouvement importante. L'assistance d'un phonon pour les processus d'absorption et de recombinaison radiative permet donc au système de conserver sa quantité de mouvement et son énergie.

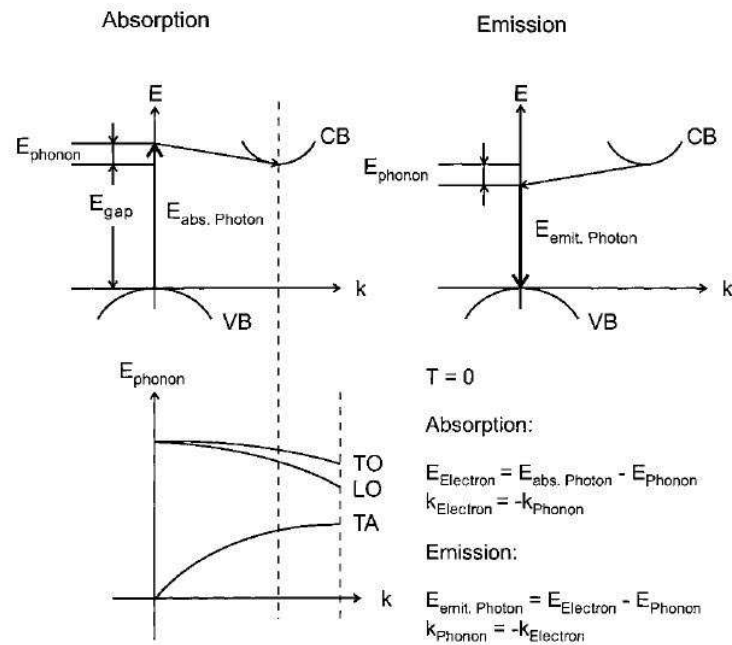


FIG. 1.2 – Schéma de structure de bandes du silicium, à gap indirect. Le mécanisme d'absorption est représenté en haut à gauche, et celui de l'émission à droite. L'absorption du photon est faite à une énergie plus grande que celle du gap. Un phonon d'énergie $E_{\text{phonon}} - E_{\text{gap}}$ est alors émis, avec une quantité de mouvement telle que l'électron du haut de la bande de valence est promu dans le bas de la bande de conduction de vecteur d'onde \vec{k} différent. Dans le mécanisme d'émission, il y a création d'un phonon qui fait perdre à l'électron l'énergie E_{phonon} et qui lui permet d'accéder au centre de la zone de Brillouin, et l'émission du photon se fait à une énergie $E_{\text{gap}} - E_{\text{phonon}}$. En bas à gauche est schématisée la courbe de dispersion des phonons, où interviennent les phonons TO, LO et TA. Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sont données en bas à droite [24].

La figure 1.2 schématise l'absorption et l'émission d'un photon. En haut à gauche est représentée la structure de bande du silicium au voisinage des extrema, dans le cas de l'absorption d'un photon assistée par l'émission d'un phonon. A droite, l'électron se recombine par émission d'un phonon et d'un photon. En bas est montrée la relation de dispersion des phonons, ainsi que l'expression des lois de conservation de l'énergie des trois particules et de leur quantité de mouvement. De ce schéma, on voit donc que la recombinaison radiative d'un électron est possible, mais que sa probabilité est très faible car elle met en jeu le "choc" simultané de trois particules. Ainsi, la durée de vie radiative de ce processus est très grande et le taux radiatif très faible, ce qui conduit à un rendement radiatif très faible, de l'ordre de 10^{-4} à $10^{-5}\%$. En outre, la valeur du gap du silicium est de 1,1 eV, correspondant à de l'émission dans le domaine infrarouge, ce qui fait du silicium un très mauvais candidat pour les applications optoélectroniques dans le visible.

2. Propriétés optiques d'agrégats de silicium de taille nanométrique

La découverte d'une bande de luminescence intense, dans le domaine visible et à température ambiante à partir de silicium poreux par Canham [1, 25] a relancé l'intérêt de l'étude des propriétés optiques du silicium tant au niveau des applications que de la compréhension des mécanismes de recombinaison. Canham propose que l'origine de la luminescence provient du confinement quantique de l'exciton, produit par la réduction des dimensions du silicium. Le modèle du confinement quantique dans les agrégats de silicium prévoit en effet une augmentation de l'énergie d'émission et une augmentation du taux de recombinaison radiatif. Dans le silicium poreux, la bande de photoluminescence (PL) peut-être décalée sur tout le domaine visible en faisant jouer la porosité. Dans les nanocristaux de silicium (nc-Si) entourés d'une matrice d'oxyde de silicium, en faisant varier la concentration de silicium dans le film, la bande de PL se décale jusque 1,75 eV. La description de ce modèle fait l'objet de la section suivante. L'origine de cette bande a été très discutée dans la littérature. D'autres modèles ont suivi l'interprétation du confinement quantique de Canham, prenant en compte du silicium amorphe hydrogéné, des molécules hydrides de surface, des siloxènes ou des états de surface [26]. Cependant, chacun de ces modèles a été mis en défaut par des études de microstructure et de spectroscopie, et la plupart des modèles n'expliquent pas le décalage en énergie de la PL, ni sa dépendance avec la température. Il est donc actuellement admis que la bande du domaine visible-IR est attribuée au confinement quantique, que ce soit dans le silicium poreux [4, 26], ou dans les couches d'oxyde de silicium à nc-Si [27, 28, 29]. Par contre, les mécanismes exacts d'émission sont encore sujets à débat. Notons que le silicium, de même que les couches minces d'oxyde de silicium, peuvent montrer plusieurs bandes de PL d'origines différentes. Par exemple, un défaut bien connu dans la silice est le centre NBOHC (non-bridging oxygen hole center) provenant d'une liaison pendante de l'oxygène [30, 31]. Ce défaut a été très largement étudié et identifié comme responsable de la luminescence à 1,9-2eV de la silice [32]. Certains films présentent également une bande de PL vers le bleu après que les films ont été oxydés (silicium poreux [26], dépôts par PECVD [33]). De plus, les matériaux préparés par implantation ionique de silicium dans la silice présentent, hormis la bande dans le rouge à 1.7 eV, une bande située dans le bleu-vert (2 eV) attribuée aux défauts dans la silice provoqués par le bombardement des ions silicium. L'intensité de cette bande

a pu être corrélée aux défauts par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) [34, 35].

3. Techniques d'élaboration de nanostructures de silicium luminescentes

a) Le silicium poreux

Le silicium poreux a été le premier composé à base de silicium à émettre dans le domaine visible avec une très bonne efficacité. Il est obtenu par dissolution électrochimique de silicium cristallin dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique. Un courant est établi entre l'échantillon et l'électrolyte afin de produire l'attaque du silicium. Cette dissolution entraîne la formation de pores dans le silicium cristallin. Lorsque la porosité est importante, on observe des filaments de silicium de quelques nanomètres d'épaisseur. Les liaisons pendantes du silicium sont passivées par l'hydrogène provenant de l'acide fluorhydrique [36]. En exposant l'échantillon à l'air, il se produit une oxydation progressive des filaments de silicium [37]. Ainsi le silicium poreux dès élaboration est considéré comme un ensemble de filaments ondulés de silicium [1] et, une fois oxydés, comme des grains de silicium entourés d'oxyde [38].

Le silicium poreux présente des propriétés intéressantes comme son importante efficacité radiative à la température ambiante et le fait que l'énergie d'émission puisse être contrôlée du proche infrarouge au bleu, ce qui en fait un très bon candidat pour les dispositifs opto-électroniques émetteurs. Il possède cependant de nombreux inconvénients. En raison de la grande distribution en taille des cristallites, la largeur spectrale est grande, ce qui limite les performances des composants. Les échantillons présentent également des défauts de stabilité thermique, mécanique et temporelle. De plus, la technique d'élaboration chimique par voie humide est peu compatible avec les techniques utilisées dans l'industrie de la microélectronique. Pour résoudre ces problèmes, d'autres techniques d'élaboration d'agrégats de silicium ont été développées, compatibles avec la microélectronique. Ce sont essentiellement des films minces d'oxyde de silicium [39], de nitrure de silicium [21] ou des multicouches Si/SiO₂ [40], Si/CaF₂ [8] et plus récemment SiO/SiO₂ [41]. Dans la suite, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux agrégats de silicium entourés de silice.

b) Nanocristaux de silicium entourés de silice

Implantation ionique — des nanostructures de Si plus stables peuvent être réalisées en entourant les nc-Si de SiO₂, ce qui est possible par implantation d'ions Si dans de la silice [39, 42, 43] à des énergies pouvant atteindre 200 keV [39]. Lorsque la dose de silicium est suffisante, en recuisant le film à 1000°C les ions Si vont diffuser et créer des agrégats cristallins de silicium. Cette technique est utilisée dans la fabrication de composants VLSI (very large scale integration). En faisant varier la concentration, il est possible de modifier la taille des nc-Si. Le profil d'implantation dans la silice peut également être contrôlé par l'énergie d'implantation.

Démixtion d'une couche de $\text{SiO}_{x \leq 2}$ — la démixtion d'une couche de SiO_x non stœchiométrique peut-être mise à profit pour obtenir des agrégats de silicium [20, 28]. L'effet d'un recuit à plus de 800°C va être de provoquer la séparation de SiO_x en deux phases suivant la relation : $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$. La phase pure de silicium apparaît sous forme d'agrégats de silicium d'autant plus petits que la concentration initiale de silicium est petite (x proche de 2). Il est possible d'obtenir de telles couches par évaporation [20], pulvérisation cathodique [44] ou PECVD [28].

Multicouches — dans les structures en multicouches Si/SiO_2 [40, 45, 46, 47] ou SiO/SiO_2 [29], la taille des agrégats de silicium peut être contrôlée par l'épaisseur de la couche active (Si dans le premier cas, SiO dans le deuxième). Dans le cas des multicouches Si/SiO_2 , les couches doivent être recuites pour obtenir la cristallisation des agrégats amorphes de silicium déposés [46]. Les multicouches SiO/SiO_2 sont également recuites pour provoquer la démixtion des fines couches de SiO et ainsi obtenir des nc-Si. L'intérêt des multicouches est que la couche barrière SiO_2 empêche la diffusion du silicium. Ainsi, les agrégats ont une taille limitée dans la direction perpendiculaire aux couches, ce qui réduit la largeur de la distribution de taille et rend l'étude des mécanismes de PL plus fine que dans le cas des deux premières techniques citées.

Nanocristal de silicium unique — certaines équipes se sont penchées sur l'étude d'un nc-Si isolé [48, 49]. Ce procédé demande des techniques d'élaboration et de détection de PL compliquées, mais est nécessaire pour étudier certains mécanismes insondables en présence d'une assemblée de grains, comme la largeur à mi-hauteur d'émission de PL d'un grain [49, 50].

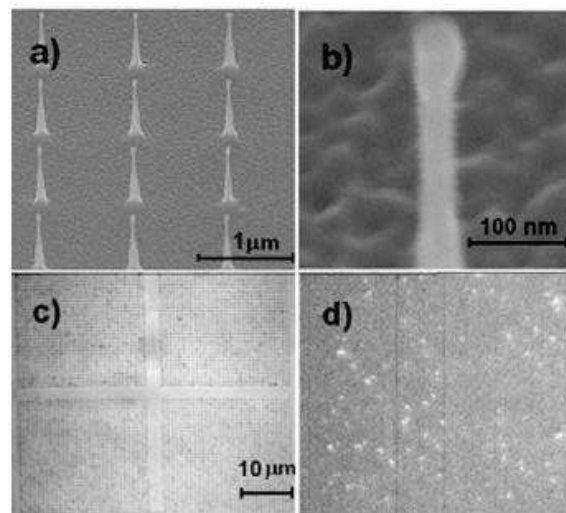


FIG. 1.3 — Nanopiliers de silicium obtenus par Linnros *et al.* dans le but d'étudier la PL d'un nanocristal de silicium [50].

II. Modèle du confinement quantique et mécanismes de recombinaison

1. Effet du confinement sur l'énergie d'émission

Lorsque les dimensions des agrégats de silicium sont suffisamment petites pour confiner les porteurs de charge, la diminution de la taille de l'agrégat va entraîner une augmentation de l'énergie du gap par rapport à celui du silicium massif. Ce résultat est confirmé expérimentalement et théoriquement.

La figure 1.4 montre l'évolution du spectre expérimental de PL du silicium en faisant varier la porosité [4]. Plus la porosité est prononcée, plus la taille des cristallites est petite et plus la bande de PL se décale vers les hautes énergies.

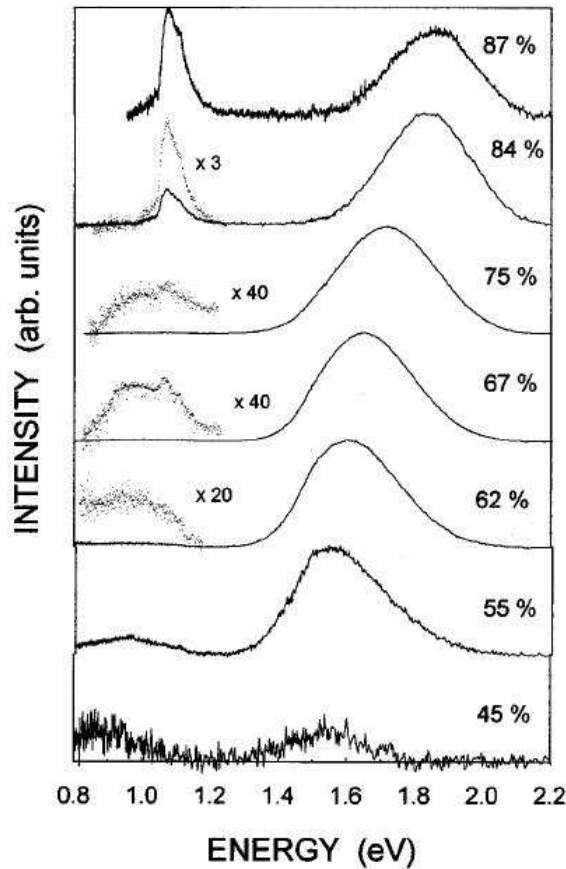


FIG. 1.4 – Spectres de luminescence d'échantillons de silicium poreux de différentes porosités montrant un décalage du maximum de la bande de PL avec la porosité de l'échantillon.

Du point de vue théorique, si on considère un puits sphérique de diamètre d entouré d'un potentiel infini, l'énergie de confinement des électrons et des trous est donnée par l'expression [51] :

$$E_{\text{confinement}} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{4\pi^2}{d^2}$$

avec m_e^* et m_h^* les masses effectives des électrons et des trous. L'effet du confinement sur l'élargissement du gap a été étudié par Delerue *et al.* par la méthode de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques dans le cas de cristallites de silicium sphériques, dont les liaisons pendantes sont passivées par de l'hydrogène. Ils trouvent que l'énergie de confinement évolue selon une loi de la forme [52] :

$$E_{\text{confinement}} \propto \frac{1}{d^{1,39}}$$

D'autres auteurs ont utilisé des méthodes de calcul différentes [53, 54], mais les résultats restent en accord avec la variation reportée.

S'il est admis que le gap s'élargit en raison du confinement, il a été observé par plusieurs équipes que, lorsque les agrégats de silicium ont un diamètre inférieur à 3 nm, l'énergie de PL n'excède pas 2 eV [28, 29, 42, 55], alors que la théorie prévoit une ouverture plus large, typiquement de 3 eV pour une cristallite de 2 nm. La figure 1.5 montre la comparaison entre les mesures expérimentales de différentes équipes pour des nc-Si et du silicium poreux, et des calculs théoriques de Delerue *et al.* [52]. Les symboles vides représentent des mesures d'absorption et les symboles pleins des mesures de l'énergie de PL. Garrido *et al.* [42] proposent que le décalage provient des vibrations de la matrice SiO₂ qui, lorsque le porteur photoexcité se recombine, absorbe un phonon. La recombinaison se fait donc à plus basse énergie par décalage Stokes. Heitmann *et al.* [29] trouvent une variation de l'énergie de confinement avec le diamètre en $d^{-0,6}$ sur des multicouches SiO/SiO₂. Ils proposent que la migration des excitons des grains les plus petits aux grains les plus gros peut être une cause de la plus faible dépendance de l'énergie de confinement observée. Iacona *et al.* [28] suggèrent qu'un état localisé dans le gap piège l'exciton et que la recombinaison radiative se fait depuis l'état localisé, de moindre énergie.

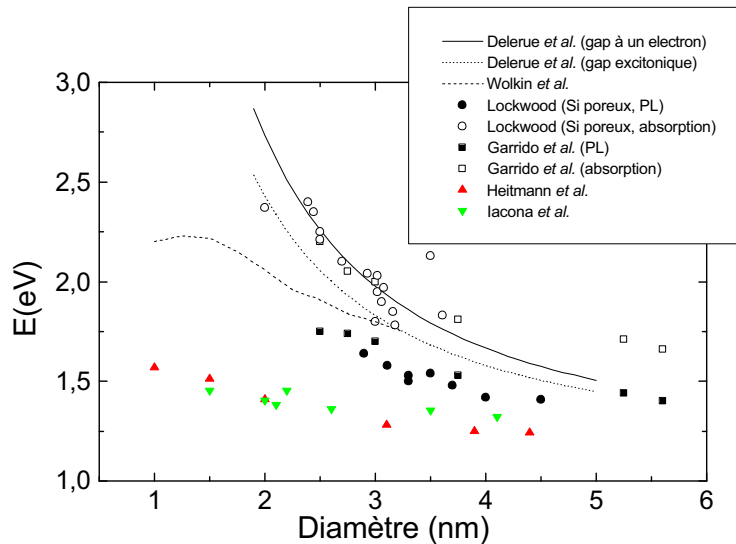


FIG. 1.5 – Comparaisons des mesures expérimentales et théoriques de différentes équipes, citées dans la légende

Cet état localisé a été étudié précédemment par Wolkin *et al.* [56]. Ils se sont intéressés

à l'énergie d'émission d'échantillons de silicium poreux de porosités différentes. Si les échantillons sont conservés sous argon, l'énergie de PL en fonction de la porosité balaye le domaine visible. Lorsque les échantillons sont exposés à l'air, le spectre de PL des échantillons les plus poreux se décale vers le rouge. Ce changement est expliqué par l'oxydation des échantillons à l'air. L'élément passivant qui était l'hydrogène se retrouve remplacé par l'oxygène qui va créer une double liaison Si=O à l'interface du grain. Les calculs de structure de bande montrent que, lorsque les cristallites ont un diamètre inférieur à 3 nm, la double liaison Si=O, dont l'énergie se trouve à l'intérieur du gap, joue un rôle en piégeant les porteurs. La conséquence de cette double liaison est que l'énergie d'émission des grains passivés à l'oxygène est plus petite que celle de grains passivés à l'hydrogène. Sur la figure 1.5, les pointillés courts [52] sont calculés dans le cas d'un grain passivé à l'hydrogène et l'exciton est considéré comme libre. Les pointillés longs [56] sont calculés avec la double liaison Si=O où l'électron est piégé par cet état localisé et la recombinaison est moins énergétique.

La double liaison est mise à profit dans les échantillons contenant des nc-Si dopés à l'erbium pour expliquer le transfert d'énergie excitonique d'un agrégat de silicium vers les ions erbium [57]. Cette liaison est aussi utilisée pour expliquer qu'il est possible d'avoir du gain dans le silicium [9], pour avoir inversion de population. Cependant, aucune preuve expérimentale de son existence n'est obtenue.

Par conséquent, l'évolution de la PL est principalement attribuée au confinement quantique : lorsque la taille des agrégats diminue, l'énergie d'émission augmente en raison d'un élargissement du gap. De plus, l'effet de taille n'est pas le seul paramètre à prendre en compte dans l'énergie d'émission car la passivation de la surface joue un rôle, en particulier lorsque la taille des nc-Si est inférieure à 3 nm. Le mécanisme de recombinaison est alors différent entre des nc-Si de cette taille passivés à l'oxygène ou bien à l'hydrogène. Le mécanisme de piégeage d'exciton par la double liaison Si=O expliquerait le grand décalage Stokes pour les plus petites cristallites.

2. Augmentation du rendement d'émission

Dans le silicium massif, la recombinaison d'un électron vers un trou nécessite l'assistance d'un phonon afin de conserver la quantité de mouvement. Chaque mode de phonons donne un canal distinct d'absorption ou d'émission de lumière où le mode transverse optique (TO) domine, et les modes longitudinaux optiques (LO) et transverses acoustiques (TA) contribuent plus faiblement [58]. Le confinement de l'exciton dans l'espace réel conduit à un étalement de sa fonction d'onde dans l'espace des \vec{k} . Ceci introduit une relaxation des règles de sélection et la possibilité d'une transition sans phonon, ce qui accroît considérablement la probabilité qu'un électron se recombine de manière radiative. L'amplitude résultant de la transition sans phonon est donc un effet qui dépend de la taille. Les premiers calculs théoriques montrent l'augmentation de la probabilité de recombinaison radiative du premier ordre, c'est-à-dire sans phonon, lorsque le confinement augmente [52]. Hybertsen a calculé le taux de recombinaison sans phonon et le taux de recombinaison assisté par phonons par une méthode de fonction enveloppe [2]. Il trouve que le taux de recombinaison sans phonon est important lorsque le décalage vers le bleu du gap du silicium est supérieur à 1 eV environ. En dessous,

les transitions assistées par phonons dominant (figure 1.6). Les temps de vie radiatifs trouvés sont de l'ordre de $10 \mu\text{s}$.

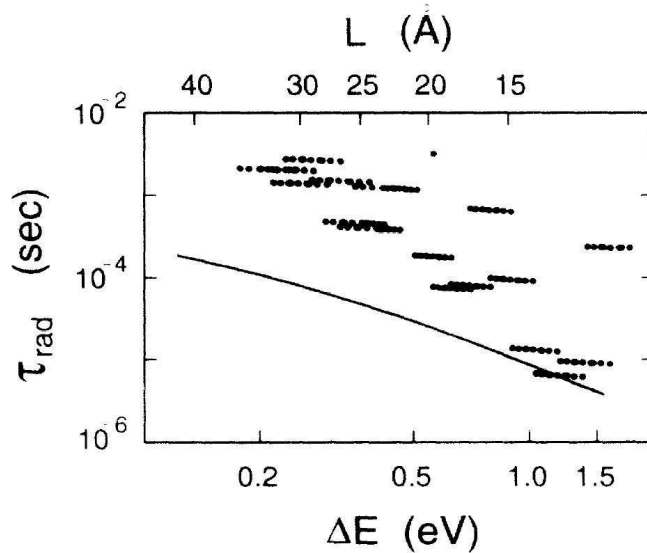


FIG. 1.6 – Variation théorique du taux de recombinaison radiatif en fonction du décalage en énergie dû au confinement quantique. Les points sont les transitions sans phonons, la ligne représente les transitions assistées par phonons [2].

Des expériences de PL résonnante ont été menées afin de mesurer expérimentalement l'énergie des phonons mis en jeu [26, 59, 60, 61]. Elles consistent à exciter l'échantillon avec une énergie comprise dans le spectre de PL. Ainsi, les grains qui ont un gap supérieur à l'énergie d'excitation ne sont pas excités donc ne luminescent pas. La figure 1.7 illustre l'évolution du spectre avec la diminution de l'énergie d'excitation dans du silicium poreux [60]. Le spectre (a) est le spectre non résonnant où tous les grains sont excités. La largeur de la bande est donc due à la large distribution de taille de grains qui luminescent. En diminuant l'énergie d'excitation, les grains qui ont un gap supérieur à celle-ci ne luminesceront pas, et une structure en marches (spectres (b) et (c)) puis en pics (spectre (d)) apparaît. La position des pics correspond à l'énergie du gap moins l'énergie des phonons mis en jeu, et l'excitation résonnante se situe à l'énergie du gap donc à la transition sans phonon.

Kovalev *et al.* [61] ont mesuré par cette méthode le rapport entre le taux de recombinaison sans phonon et celui assisté par phonons. Les spectres de PL résonnante effectués à 4,2 K ainsi que le rapport des taux de recombinaison sont montrés sur la figure 1.8. Le spectre de la figure 1.8a correspond à des nc-Si préparés par implantation, le spectre de la figure 1.8b à du silicium poreux. L'étude confirme les calculs d'Hybertsen [2] qui montrent que la transition sans phonons domine pour une énergie de confinement supérieure à 0,8 eV. De plus, on remarque sur la figure 1.8 de droite que, pour les cristallites de silicium entourés d'une matrice de silice, les transitions sans phonon interviennent pour des énergies de confinement inférieures. Les résultats de PL résonnante [26] ont donc permis de mettre en évidence les mécanismes de recombinaison avec ou sans phonon. De plus, les phonons mis en jeu ont des énergies semblables à celles du silicium cristallin massif.

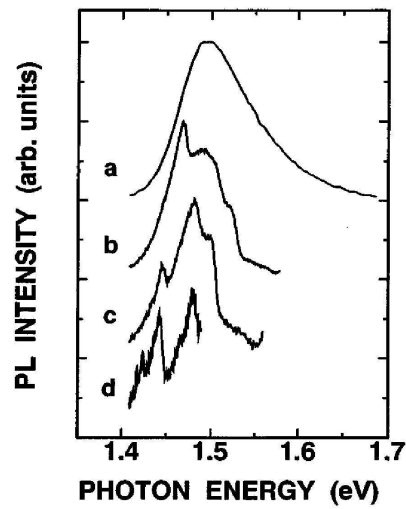


FIG. 1.7 – Le spectre (a) est un spectre non résonnant où l'énergie de l'excitatrice permet d'exciter tous les grains. Les spectres (b) à (d) sont des spectres résonnants où l'excitatrice se situe à une énergie dans le spectre non résonnant. Lorsque l'énergie excitatrice est petite, une structure en pics apparaît (spectre (d)) [60].

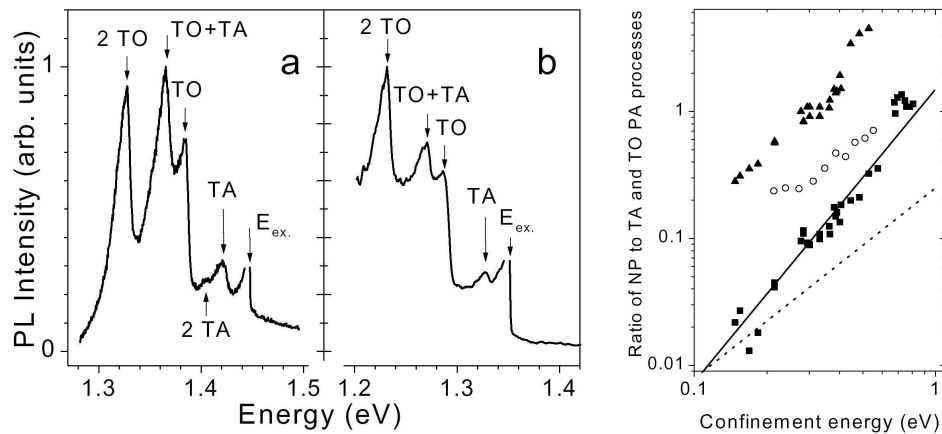


FIG. 1.8 – Mesures de PL résonnante sur du silicium poreux (a) et des nc-Si entourés de silice (b) montrant des pics de résonance dus aux phonons. A droite est montré le rapport entre le taux de transition sans phonons et assisté par phonons. Les carrés pleins, correspondant au silicium poreux, montrent que le rapport vaut 1 quand l'énergie de confinement vaut 0,8 eV. Les triangles pleins correspondent à des nc-Si dans de la silice, et montrent que le rapport atteint 1 pour une énergie de confinement plus petite de 0,4 eV [61].

3. Interaction d'échange : levée de dégénérescence des états excitoniques

Nous avons vu que le confinement permettait d'augmenter le taux de recombinaison radiatif W_R . Il est possible de comparer W_R au taux de recombinaison non radiatif W_{NR} , mécanisme pour lequel la paire électron-trou créée ne participera pas à la luminescence. Les mécanismes non radiatifs peuvent être dus à la température par exemple, car les phonons créés par les vibrations du réseau thermalisent le porteur photoexcité sans émission de photon [23]. Le porteur photoexcité peut aussi fuir du grain par effet tunnel vers un défaut [62]. L'effet Auger peut également intervenir lorsque plusieurs paires sont excitées dans le même grain [63, 64]. Des défauts non radiatifs peuvent aussi être présents en surface du grain [65]. En mesurant le déclin de PL en fonction du temps, on obtient expérimentalement un temps de vie τ de PL égal à l'inverse du taux de recombinaison. Cela signifie que plus le temps de vie d'un mécanisme est long, moins il a de chance de se produire dans un intervalle de temps donné, ce qui conduit à un taux de recombinaison de ce mécanisme faible. Puis, sachant que les temps de vie radiatifs τ_R et non radiatifs τ_{NR} sont liés au temps de vie mesuré par la relation $\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$, et que l'intensité I de PL est proportionnelle au rendement : $I \propto \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} = \frac{\tau}{\tau_R}$, on peut estimer le temps de vie radiatif.

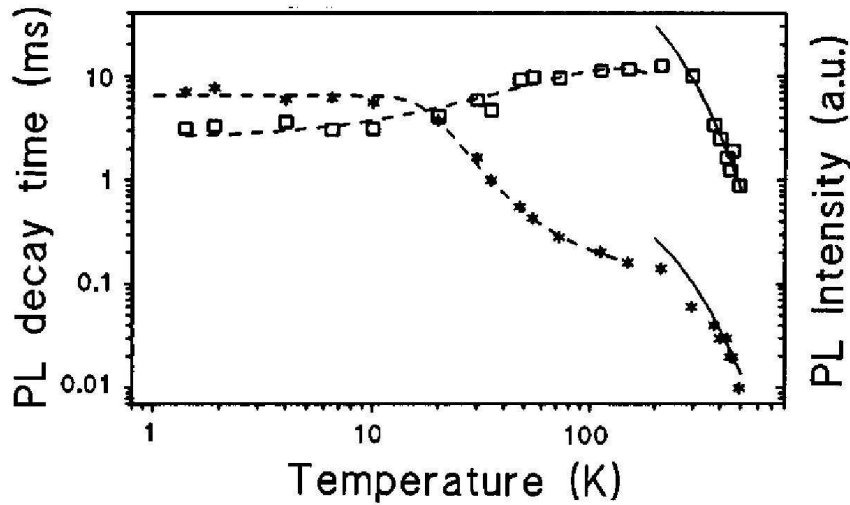


FIG. 1.9 – Evolution du temps de vie (étoiles) et de l'intensité (carrés) en fonction de la température pour le silicium poreux [26].

L'évolution du temps de déclin de luminescence et de l'intensité de PL en fonction de la température dans le silicium poreux est montré figure 1.9 [26]. Le temps de vie à température ambiante est de l'ordre de $10 \mu s$. En descendant la température, le temps de déclin croît, avec une très forte augmentation en dessous de 100 K. Ainsi, le temps de vie varie sur plus de deux décades sur la plage de température mesurée. L'intensité quant à elle, a un maximum à 200 K et décroît de part et d'autre de cette température. Puisque $\tau_R \propto \frac{\tau}{I}$ et que τ et I varient en sens contraire à basse température, τ_R dépend de T. L'augmentation de τ a été attribuée à une augmentation de τ_R . Pour cela, un modèle mettant en jeu un état excité à

deux niveaux, l'un de temps de vie court et l'autre de temps de vie long a été proposé par Calcott *et al.* [66].

Ce modèle est basé sur le fait que l'état excitonique le plus bas en énergie dans le silicium cristallin massif montre une dégénérescence des orbitales de la bande de valence et de la bande de conduction, et une dégénérescence de spin [26]. Il est proposé dans ce modèle que l'effet du confinement va être de lever la dégénérescence de spin, par interaction entre les spins de l'électron et du trou [66, 67]. En effet, lorsqu'on calcule l'addition de deux spins s_1 et s_2 , chaque spin pouvant prendre la valeur $\pm\frac{1}{2}$, on trouve que la combinaison S des deux spins donne un état triplet de spin $S = 1$ et un état singulet de spin $S = 0$. La figure 1.10 schématise la levée de dégénérescence du premier état excité.

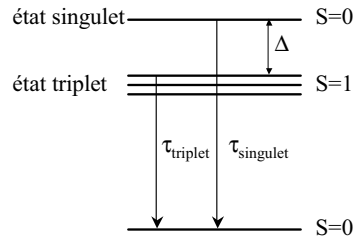


FIG. 1.10 – Schéma du modèle de Calcott. La valeur du spin total S de chaque niveau est indiquée. Δ est l'énergie d'échange, et τ_S et τ_T le temps de vie de l'état singulet (court) et de l'état triplet (long).

Δ est l'énergie d'interaction d'échange, qui implique la levée de dégénérescence. L'état fondamental en bas a un spin total S nul. L'état singulet du niveau excité, au dessus, également. Ainsi, la transition optique de temps de vie τ_S est permise. L'état triplet, symbolisé par trois traits a un spin total S non nul qui interdit la transition optique vers l'état fondamental. C'est le couplage spin-orbite qui va rendre la transition du niveau triplet au niveau fondamental possible [68], impliquant un temps de vie de l'état triplet τ_T fini, mais très grand devant τ_S . L'effet du confinement est d'augmenter l'interaction d'échange, donc d'augmenter Δ . L'idée du modèle de Calcott est que, si l'on se place à une température telle que $kT < \Delta$, l'exciton sera situé sur le niveau de spin $S=1$ et on verra la recombinaison radiative de l'état triplet de temps de vie très long. Inversement, si $kT > \Delta$, l'exciton occupera à la fois l'état singulet et l'état triplet. On verra essentiellement la recombinaison radiative de l'état singulet et le temps de vie sera faible. L'expression de τ_R est :

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{p_S}{\tau_S} + \frac{p_T}{\tau_T} \quad (1.1)$$

avec p_S et p_T les probabilités qu'a l'exciton d'être sur l'état singulet ou l'état triplet. On a $p_S + p_T = 1$ et la statistique de Boltzmann donne :

$$\frac{p_S}{p_T} = \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right),$$

où le facteur 3 est dû à la dégénérescence du niveau triplet. On en déduit :

$$p_T = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)} \text{ et } p_S = \frac{\frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}$$

En injectant ces équations dans (1.1), on trouve l'expression donnée par Calcott pour la variation du temps de vie radiatif en fonction de la température :

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{\frac{3}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_S} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}{3 + \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}. \quad (1.2)$$

La valeur de Δ est mesurable par deux moyens expérimentaux présentés ci-dessous.

a) Mesures de temps de vie

Le premier moyen pour trouver Δ consiste à mesurer le temps de vie τ à une énergie donnée de PL en fonction de la température. τ se déduit des mesures de déclin de l'intensité $I(t)$. Dans le cas d'une décroissance exponentielle de l'intensité par exemple, $I(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Il faut ensuite déduire $\tau_R(T)$. Puis, en simulant les points expérimentaux par la loi de Calcott, on en déduit Δ . De plus, en faisant varier l'énergie de détection, on sonde des collections de grains de tailles différentes : à haute énergie de détection on détecte plutôt les petits grains, et inversement. Ceci permet de mesurer Δ pour des tailles de grains différents.

Pour trouver τ_R , plusieurs procédés ont été proposés. Calcott *et al.* [66] font l'approximation que $\tau_R \simeq \tau$ et ajustent directement $\tau(T)$ pour trouver Δ . Ils négligent donc les mécanismes non radiatifs responsables de la baisse d'intensité. Takeoka *et al.* [69] constatent que l'intensité est constante avec la température et comme $I \propto \frac{\tau}{\tau_R}$, ils en déduisent que $\tau_R \simeq \tau$. Brongersma *et al.* [27], et Vinciguerra *et al.* [47] divisent τ par l'intensité. Ceci donne $\tau_R \propto \frac{\tau}{I}$ à un facteur près car I est en unités arbitraires, mais cela permet d'obtenir Δ (figure 1.11). Heitmann *et al.* [29] ajustent également directement τ pour trouver Δ . Les résultats donnés par la mesure de τ donnent en général une valeur de Δ d'une dizaine de meV. Un facteur 100 [27] à 1000 [66] est donné pour le rapport des temps de vie $\frac{\tau_T}{\tau_S}$.

b) Excitation sélective de la photoluminescence

Calcott *et al.* utilisent également l'excitation sélective de la PL pour déterminer Δ [67]. En choisissant une énergie d'excitation dans le spectre de PL non résonnant, les grains les plus petits qui ont un gap plus grand que l'énergie d'excitation ne participeront pas à la luminescence. En faisant les mesures à 2 K, on se place à une énergie thermique inférieure à Δ et dans un grain, les excitons créés dans l'état singulet se thermaliseront dans l'état triplet avant de se recombiner de manière radiative. Ainsi, en mesurant la différence d'énergie entre l'énergie d'excitation et le début du spectre de PL, on a une mesure de Δ pour les grains excités les plus petits. Les grains plus gros luminescent et leur signal de PL est noyé dans le spectre. La figure 1.12a montre le spectre de PL en dessous de la raie laser pour différentes énergie d'excitation. On voit que le palier augmente avec l'énergie d'excitation, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'échange Δ quand la taille des cristallites diminue.

La figure 1.12b montre l'évolution de l'énergie d'échange en fonction de l'énergie pour les deux méthodes citées ci-dessus (mesure de temps de vie en fonction de la température et excitation sélective de PL), où une différence sur les valeurs de Δ est observée. Ceci s'explique par le fait que la large variation de formes et de tailles dans les échantillons conduit à l'absence d'une unique valeur d'énergie d'échange Δ [29, 66, 24]. Ainsi, la valeur de Δ obtenue

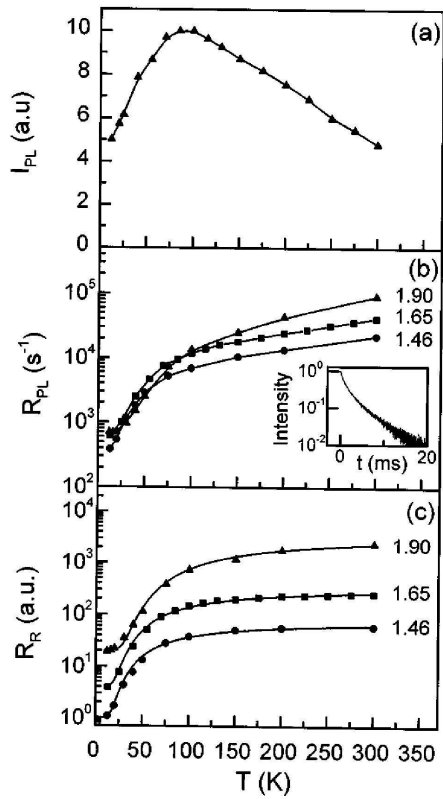


FIG. 1.11 – Variation de l'intensité de PL (I_{PL}), du taux de recombinaison (R_{PL}), et du taux de recombinaison radiatif (R_R) en fonction de la température pour des nc-Si obtenus par implantation ionique [27].

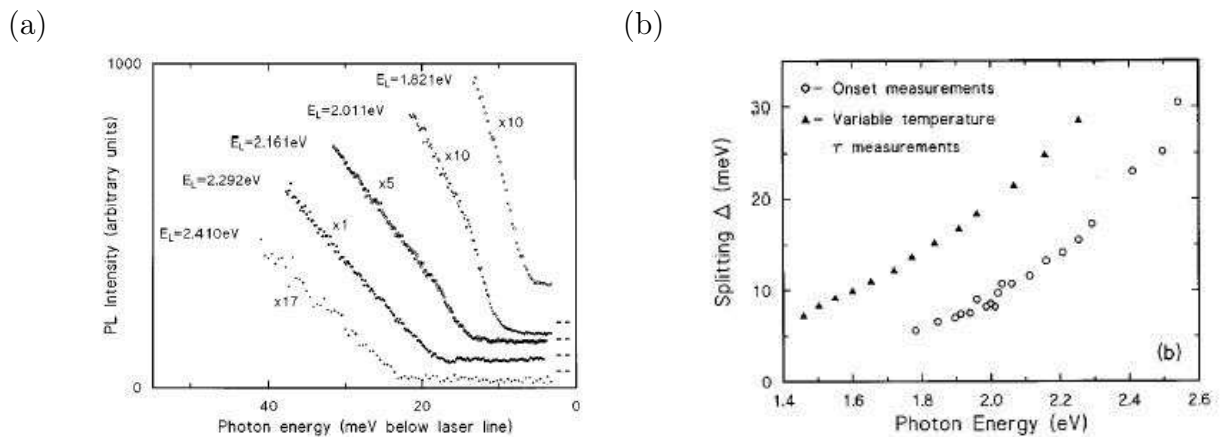


FIG. 1.12 – Expériences d'énergie sélective de PL pour différentes énergies d'excitation (a), et valeurs de l'énergie d'échange en fonction de l'énergie trouvées par les deux techniques (mesures de temps de vie pour les triangles et énergie sélective de PL pour les ronds) [26].

par PL résonnante donne la valeur minimale des énergie d'échange dans toute la distribution, alors que la valeur obtenue par mesure de temps de vie en fonction de la température donne plutôt une valeur moyenne.

Des calculs théoriques ont été effectués par Martin *et al.* pour différentes formes de cristallites [70]. Ces calculs montrent que, dans le cas d'agrégats sphériques, la symétrie du système implique que l'on ne voit pas de manière dominante le couplage d'échange et le modèle à deux niveaux n'est pas valide. Par contre, en considérant une cristallite ellipsoïdal de forme irrégulière, toutes les dégénérescences orbitales sont levées ; il ne reste que deux niveaux à basse énergie où le plus bas a une probabilité de recombinaison plus faible. Par conséquent, le modèle de Calcott est valide à condition de considérer des cristallites anisotropes, qui décrivent bien les cristallites dans le silicium poreux par exemple.

4. Le modèle de migration d'excitons de grains à grains

La mesure du déclin de l'intensité de PL a permis d'étudier le temps de vie à différentes températures et de remonter à un modèle de recombinaison radiatif. Une courbe typique de déclin de l'intensité en fonction du temps est illustrée figure 1.13.

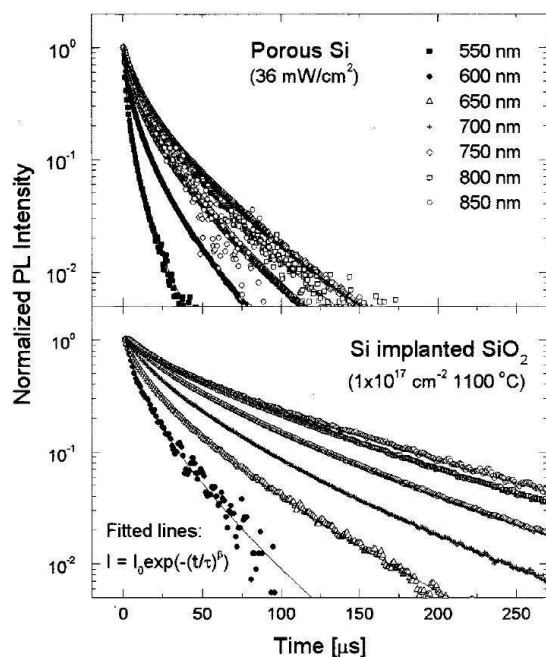


FIG. 1.13 – Mesures du déclin de l'intensité de PL pour différentes longueurs d'onde de détection dans du silicium poreux et des nc-Si élaborés par implantation ionique [39]. Les courbes sont des exponentielles étirées.

Expérimentalement, lorsqu'on effectue une mesure de temps de vie, on doit se placer à une énergie de détection fixée. Dans le cas idéal, on suppose qu'à une énergie de détection donnée, seule une taille de grain émettant à cette énergie est sondée. Si le temps de vie est le même pour tous les grains sondés de même taille, la forme de la courbe $I(t)$ doit suivre une simple exponentielle $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ de temps caractéristique τ . Cependant, sur la figure 1.13 on constate que ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement. La forme du déclin suit

une exponentielle étirée, qui montre que l'on sonde une distribution de temps de vie. La question est de savoir d'où vient cette distribution. L'expression de l'exponentielle étirée est la suivante [65, 71, 72] :

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]$$

où apparaît un facteur de dispersion noté β .

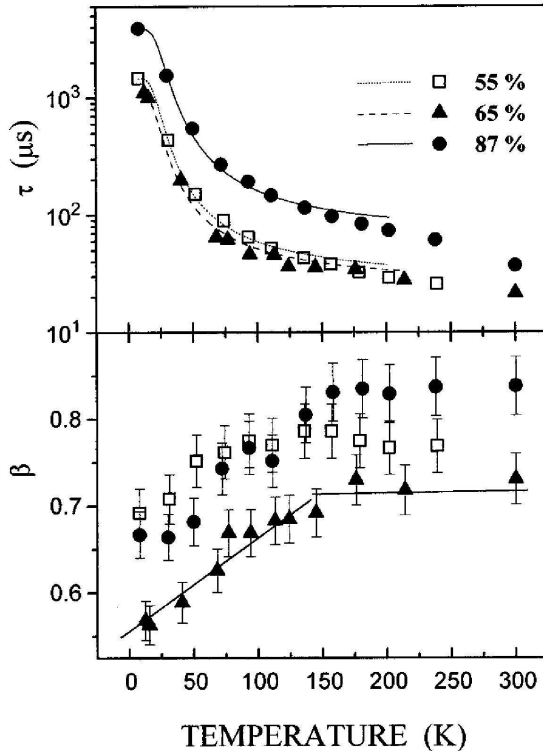


FIG. 1.14 – Evolution de τ et de β en fonction de la température pour du silicium poreux de différentes porosités, d'après [73].

Pavesi *et al.* [72, 73] ont mesuré les variations de τ et β en fonction de la température en dessous de 300 K dans du silicium poreux, elles sont représentées figure 1.14. L'évolution de τ est celle déjà vue dans le paragraphe précédent. La mesure de β constitue une mesure de l'écart à un système où un seul temps de vie existerait et reflète donc le désordre. L'évolution de β montre qu'au-dessus de 150 K, l'écart à l'exponentielle est constant, et β est égal à 0,7. En dessous de 150 K, le désordre augmente et β diminue de façon linéaire pour atteindre 0,5 à 4 K. Pavesi *et al.* interprètent ces résultats dans le cadre d'un modèle où les excitons créés peuvent migrer vers un autre grain pour s'y recombiner. Le temps de migration dépend de la température et c'est lui qui cause la dispersion sur le temps de vie. Pour un seul grain, le temps de vie peut simplement s'écrire :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_{hop}}$$

Cette expression signifie qu'un exciton pourra soit se recombiner de manière radiative dans le grain, soit se recombiner de manière non radiative, soit fuir du grain vers un autre, la

fréquence de saut étant inversement proportionnelle au temps de saut τ_{hop} . Ainsi, la migration des excitons crée une distribution aléatoire des temps de fuite et d'arrivée, responsable de la distribution de temps de vie observée. Pour une assemblée de grains, si un mécanisme de saut ("hopping") apparaît entre les nc-Si, l'équation maîtresse du nc-Si i est :

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = -\frac{N_i}{\tau_{rad}} - \frac{N_i}{\tau_{nrad}} - \sum_j P_{ij}N_i(t) + \sum_j P_{ji}N_j(t), \quad (1.3)$$

avec N_i la densité d'excitons sur le site i , P_{ij} la probabilité de transfert de i vers j et P_{ji} la probabilité de transfert de j vers i . Le troisième terme représente la probabilité qu'a l'exciton de sortir du site i ("loss term"), le quatrième la probabilité qu'un exciton d'un site j arrive sur le site i ("feeding term"). Les termes de probabilité sont des fonctions de l'écart en énergie entre deux sites i et j d'énergie E_i et E_j et de leur distance r_{ij} . Si $E_i > E_j$, la température n'intervient pas dans la migration d'un exciton de i vers j et P_{ij} est défini par un terme d'amortissement tunnel :

$$P_{ij} = \nu \exp(-\gamma r_{ij}), \quad E_i > E_j$$

où ν est la fréquence de saut et γ définit la transparence de la barrière. Si $E_i < E_j$, le passage tunnel est toujours possible, mais la migration est aussi activée thermiquement et :

$$P_{ij} = \nu \exp(-\gamma r_{ij}) \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{kT}\right), \quad E_i < E_j.$$

La figure 1.15 schématise deux grains i et j tels que le diamètre du grain i est le plus petit.

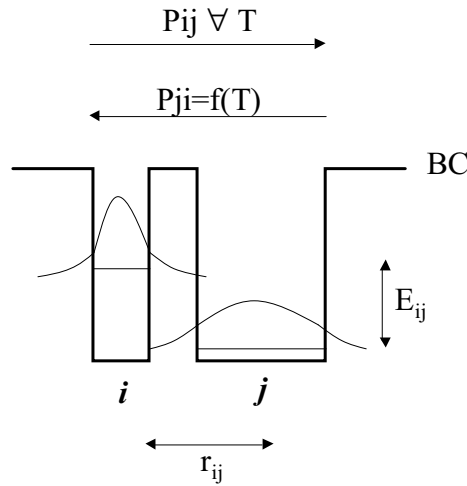


FIG. 1.15 – Schéma de la bande de conduction de deux grains de silicium. Les grains sont séparés d'une distance r_{ij} et ont une différence d'énergie E_{ij} . Les fonctions d'ondes s'étalent hors de la barrière. Du site i vers le site j , la probabilité est indépendante de la température. Dans l'autre sens, la probabilité est activée thermiquement.

Le grain i a donc la plus grande énergie de confinement. L'écart en énergie est noté E_{ij} et la distance entre grains r_{ij} . Les fonctions d'onde s'étalent conformément au terme $\exp(-\gamma r_{ij})$

qui exprime la probabilité de fuite par effet tunnel. Ainsi, les flèches du haut montrent que la fuite du grain i vers le grain j est possible quelle que soit la température, alors que dans l'autre sens, la fuite est en plus activée thermiquement.

Pavesi *et al.* distinguent alors deux régimes de température [72, 73]. Au-dessus de 150 K, les excitons ont suffisamment d'énergie thermique pour franchir E_{ij} et le saut s'effectue dans les deux sens. Dans ce régime, le hopping (H) est assimilé à du mécanisme de saut pur limité par la topologie du milieu, c'est-à-dire E_{ij} et r_{ij} . Tous les grains participent à la PL et le désordre est constant : β ne varie pas avec la température. Lorsqu'on baisse la température, certains grains de basse énergie vont jouer le rôle de pièges car, une fois dans ce grain, un exciton aura du mal à en ressortir (figure 1.16). Ce régime, appelé "multiple

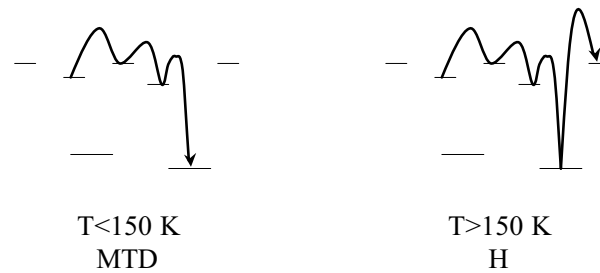


FIG. 1.16 – Schéma représentant le mécanisme de hopping. Les traits sont l'énergie des grains. En dessous de 150 K, un exciton qui voyage peut se faire piéger par un grain de basse énergie. Au-dessus de 150 K, l'exciton a suffisamment d'énergie thermique pour ne pas se faire piéger par les grains d'énergie la plus basse.

trapping-detrapping" (MTD), introduit un temps de piègeage qui dépend fortement de la température. Ainsi, plus la température baisse, plus la dispersion en temps de piègeage est grande et plus le facteur β diminue. Ce mécanisme qualifié de "trap controlled hopping" a été testé de manière numérique [74, 75], est accepté par certains auteurs [29, 39], et contesté par d'autres [76, 77, 78, 79], conduisant à une forte polémique pour savoir si oui ou non un exciton peut se recombiner de manière radiative dans un grain voisin.

III. Objet de l'étude

L'équipe que j'ai intégrée possède une bonne maîtrise de l'élaboration de couches minces d'oxyde de silicium par la technique d'évaporation. Des couches minces de SiO ont d'abord été étudiées par Rinnert [20]; elles sont préparées par évaporation d'une poudre de SiO sous vide et ont permis d'obtenir les premiers échantillons luminescents et d'observer le confinement quantique dans des agrégats de silicium. Puis, pour varier la stœchiométrie des oxydes de silicium, des couches ont été préparées par co-évaporation de SiO avec Si, ainsi que par évaporation réactive de silicium sous atmosphère contrôlée d'oxygène [21].

La séparation de phases par recuit sous vide de ces couches présentant différentes stœchiométries a été étudiée par des méthodes de spectroscopie (spectroscopie d'absorption infrarouge, spectroscopie Raman, absorption optique). Celles-ci ont montré l'apparition d'une phase de silicium pur dont la fraction volumique augmente lorsque la température de recuit augmente.

Les couches montrent également une évolution de la PL en recuisant les films sous vide, notamment au niveau de l'énergie d'émission qui se décale vers le rouge lorsque la température de recuit augmente.

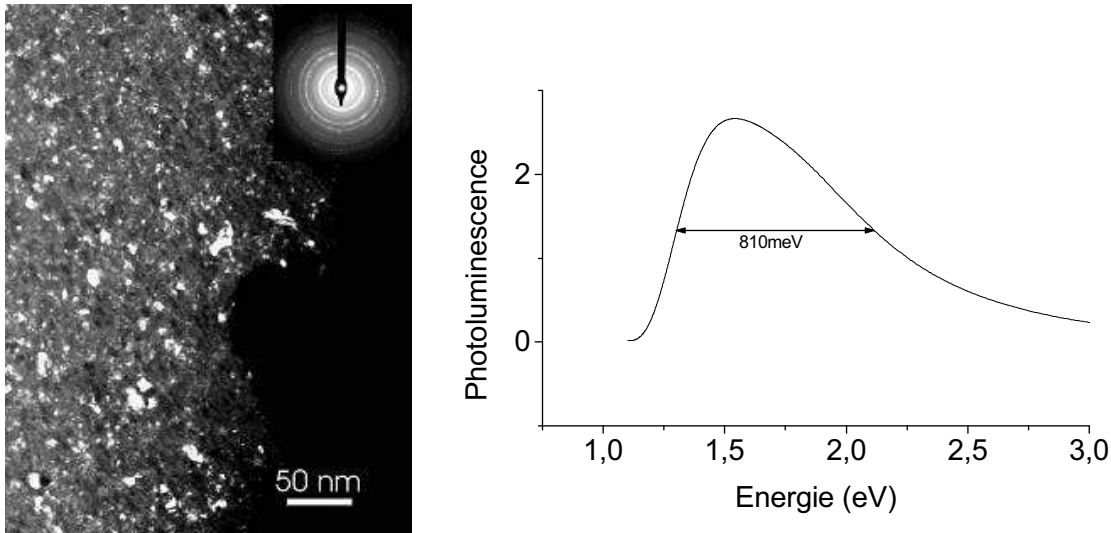


FIG. 1.17 – Image de microscopie électronique en transmission et PL associée d'une couche d'oxyde de silicium élaborée par évaporation réactive de Si dans une atmosphère d'oxygène contrôlée et recuite à 1000°C sous vide.

Les spectres de PL de ces couches sont larges (plusieurs centaines de meV). Cette largeur à mi-hauteur est attribuée à une grande distribution en taille des agrégats de silicium formés. La figure 1.17 illustre ce résultat en montrant une image MET en champ sombre d'une couche de SiO_x obtenue par évaporation réactive de silicium dans une atmosphère contrôlée d'oxygène, recuite à 1000°C sous vide, ainsi que le spectre de PL correspondant. Sur l'image MET, on voit que certains nc-Si, qui apparaissent en blanc, excèdent la dizaine de nanomètres et sont donc beaucoup trop gros pour luminescer. En outre, on voit que la distribution en taille de nc-Si est très large. Ainsi, les couches minces de SiO_x ont permis d'obtenir des agrégats de Si, d'observer leur luminescence dans le domaine visible, confirmant le modèle de confinement quantique. Par contre, pour étudier les propriétés optiques d'agrégats de silicium de taille nanométriques dans le détail, les couches minces ne suffisent pas car elle conduisent à des tailles et des distributions de taille non contrôlées.

Pour étudier les mécanisme de PL de manière plus fine, il est important d'élaborer un système modèle capable de limiter la taille des agrégats, et permettant de contrôler leur taille moyenne. Pour cela, nous avons décidé d'élaborer des multicouches SiO/SiO_2 . Le recuit de ces couches à 1000°C produit la démixtion de la couche de SiO. Le rôle de la couche SiO_2 est de faire obstacle à la croissance des grains lors du recuit. Ainsi, les grains ont une taille qui est limitée par l'épaisseur de SiO déposée entre deux couches de SiO_2 . L'épaisseur de SiO déposée permet donc de contrôler la taille finale des agrégats obtenus dans la direction perpendiculaire aux couches. De plus, on peut s'attendre à ce que la distribution en taille soit fine puisque les grains ont une taille limitée. Les techniques d'évaporation dont nous disposons permettent d'obtenir les stœchiométries voulues, en particulier une couche de $\text{SiO}_{x \approx 2}$

qui aura pour rôle de bloquer la croissance des grains de silicium.

Cependant, l'évaporation sous atmosphère contrôlée est une technique "sportive" car le fonctionnement d'un canon à électrons est incompatible avec une pression d'oxygène élevée, ce qui conduit à de nombreux claquages électriques. Nous avons choisi de simplifier le dépôt des couches en travaillant sous ultra-vide et en évaporant directement SiO et SiO₂ à partir d'un creuset thermique et d'un canon à électrons. Une fois le système caractérisé au niveau de sa structure, les propriétés optiques des agrégats de silicium seront étudiées par PL continue et PL résolue en temps. Enfin, nous élaborerons un système électroluminescent afin de remplacer l'excitation optique par l'injection de porteurs de charge et comprendre les mécanismes sous-jacents.

Les différents buts de cette étude seront donc :

- Elaborer et caractériser la structure en multicouche, afin d'obtenir des nanocristaux de silicium, et caractériser la taille moyenne, la distribution de taille, et la densité de ceux-ci.
- Etudier les propriétés de PL des différentes multicouches élaborées. Corrélées à l'étude de structure, elles permettront de montrer que la luminescence provient bien des nc-Si. Un modèle de confinement sera proposé. Ensuite, l'effet de la température sera étudié sur la PL excitée en continue, et sur les mesures de temps de vies. La large palette de paramètres que nous pourrons faire varier permettra d'isoler des mécanismes comme la migration de porteurs et de mieux comprendre les mécanismes de recombinaison radiative et non radiative.
- Elaborer un dispositif électroluminescent avec les multicouches SiO/SiO₂ et comprendre le mécanisme mis en jeu dans le phénomène d'électroluminescence.

Chapitre 2 Préparation et caractérisation structurale

I. Elaboration et recuit des échantillons

1. Préparation des échantillons

La technique utilisée est l'évaporation sous ultra-vide. La figure 2.1 montre l'évaporateur et les sources. Une description détaillée de l'évaporateur est disponible dans d'autres thèses de l'équipe [20, 21, 80]. Seuls les éléments spécifiques à l'élaboration des couches minces sont développés.

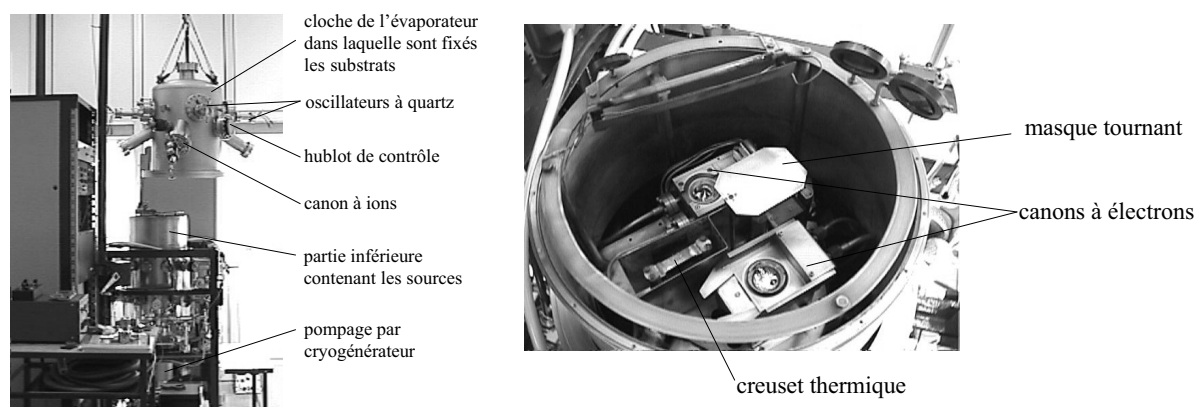


FIG. 2.1 – A gauche, l'évaporateur ouvert est représenté. A droite figure l'intérieur de la partie inférieure de l'évaporateur où les différentes sources et le système de cache tournant sont indiqués.

Les substrats utilisés sont des substrats de silicium monocristallins (111) non dopés pour l'étude de structure, et des substrats dopés p ou n pour les mesures électriques et l'étude de l'électroluminescence. Les substrats sont fixés à l'intérieur de la cloche de l'évaporateur, au dessus des sources. Un système de four permet de réguler la température des substrats à 100°C lors de l'élaboration, pour pallier l'échauffement non contrôlé du substrat par les sources.

Les multicouches consistent en une succession de couches SiO et SiO₂. Les couches de SiO sont obtenues par évaporation d'une poudre de SiO, déposée dans le creuset thermique en tantale chauffé par effet Joule. Les couches SiO₂ sont élaborées par évaporation de grains de SiO₂ déposés dans le creuset en graphite d'un canon à électron. L'épaisseur des couches

est contrôlée par des oscillateurs à quartz placés au dessus de chaque source. Un dispositif électronique permet de mesurer la vitesse de dépôt et de réguler les puissances de chauffage des sources afin de maintenir cette vitesse de dépôt constante. Le dispositif fonctionne comme un fréquencesmètre car la fréquence des oscillateurs à quartz est sensible à la masse de matériau déposé. En entrant la densité du matériau massif dans le programme du régulateur électronique, celui-ci affiche l'épaisseur de la couche déposée, si sa densité est égale à la densité du matériau massif. Nous verrons plus tard que la densité des couches minces est plus faible que celle des matériaux massifs. La vitesse de dépôt est maintenue constante à 0,1 nm par seconde. Le système de masque tournant a pour but de cacher une des deux sources lors de l'élaboration des multicouches, permettant de déposer alternativement l'une ou l'autre des couches. L'évaporation se fait sous ultra-vide, bien qu'il soit possible de faire de l'évaporation réactive dans une atmosphère d'oxygène par exemple, à l'aide du canon à ion représenté figure 2.1. Après étuvage, un vide meilleur que 10^{-8} Torr est obtenu par un pompage à cryogénérateur.

2. Traitement thermique

a) Four tubulaire

Le recuit des couches minces se fait dans un tube en quartz dans lequel une pompe ionique fait le vide en permanence ; ce vide atteint 10^{-9} Torr. L'échantillon est inséré dans le tube par un sas dans lequel un vide secondaire est effectué. Puis, un four tubulaire mobile vient entourer l'échantillon et le chauffer par rayonnement thermique. Le four est régulé en température. La température est mesurée par un thermocouple introduit dans le tube en quartz, et positionné à proximité de l'échantillon. Ce four permet de réaliser des traitements thermiques allant jusqu'à 950°C sous vide, cette température étant définie en raison du risque de déformation du tube à quartz à des températures supérieures.

b) Four à bombardement électronique sous vide

Durant cette étude, il a fallu recuire les échantillons à des températures supérieures à celles permises par le four décrit précédemment. Pour répondre à ce besoin, un système de recuit par bombardement d'électrons sous vide a été construit.

Ce four est décrit schématiquement figure 2.2. Il consiste à bombarder par des électrons un corps en molybdène dans lequel l'échantillon est placé. Les électrons sont émis par un filament de tungstène et accélérés par une différence de potentiel entre le filament et le four. Le four en molybdène est constitué d'un disque qui reçoit le bombardement électronique, et d'un capot dans lequel on fixe l'échantillon. L'échantillon est donc chauffé par le rayonnement du disque inférieur et par le capot avec lequel il est en contact. Le four est relié à la masse électrique du système. Le filament est parcouru par un courant constant de 2 ampères correspondant à une différence de potentiel constante entre les deux extrémités du filament égale à 10 V environ. Le potentiel du filament est alors porté à haute tension, jusque 1500 V, créant un champ qui permet aux électrons émis par le filament de bombarder le four. Le filament est entouré d'un wehnelt qui permet de focaliser le faisceau sur le four (cage de Faraday).

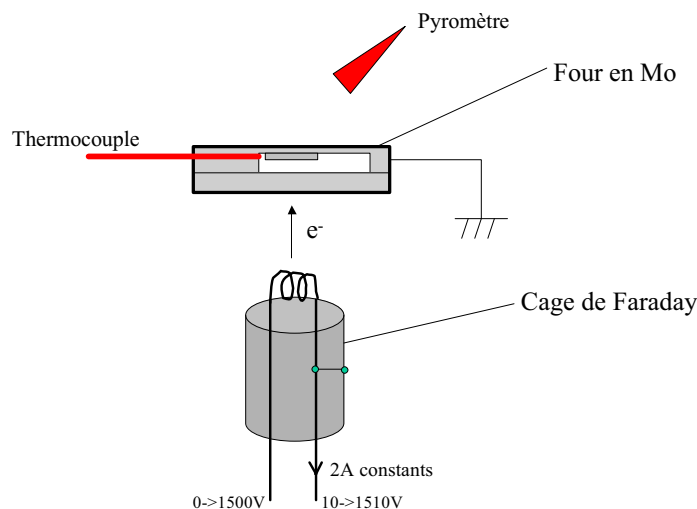


FIG. 2.2 – Schéma du recuit par bombardement électronique sous vide.

La température est contrôlée par deux moyens : un thermocouple qui s'encastre dans le capot du four et un pyromètre préalablement étalonné visant le dessus du four. Le thermocouple est maintenu à l'intérieur du capot à l'aide d'un ressort. Les valeurs données par les deux capteurs sont en bon accord et permettent de vérifier que l'échantillon est recuit à bonne température, avec une reproductibilité de 10°C .

Les deux fours que nous utilisons ont été étalonnés par l'étude de la dismutation de couches minces de SiO pures. La comparaison entre les deux modes de chauffage montre que dans le cas du four à bombardement on sous-estime la température de recuit d'environ 90°C . Dans ce mémoire, les températures se référeront au four tubulaire, c'est-à-dire qu'on ajoutera 90°C aux températures lues sur le four à bombardement. Les recuits à des températures inférieures à 900°C sont faits dans le four tubulaire, les autres sont faits dans le four à bombardement.

3. Nomenclature des échantillons

La nomenclature suivante a été définie afin de trouver les caractéristiques des échantillons concernés pendant la lecture du mémoire. Le nom des échantillons multicouches, consistant en l'alternance de couches SiO et SiO₂, commencent par un "M". Le chiffre qui suit correspond à l'épaisseur des couches actives SiO en nanomètres (dans ce travail, l'épaisseur de la couche SiO₂ est la même pour toutes les multicouches, elle vaut 5 nm). Lorsque l'échantillon est non recuit, le nom est suivi de nR, et lorsque l'échantillon est recuit, la température de recuit est notée en degrés Celcius, précédée de la lettre "R". Ainsi, l'échantillon M2R950 est une multicouche SiO/SiO₂ où les couches de SiO font 2 nm, recuite à 950°C .

Des échantillons "monocouches" consistant en une couche de SiO unique séparée par deux couches de SiO₂ seront également élaborés. La première lettre du nom de ces échantillons est

un "C", le chiffre qui suit est l'épaisseur de la couche de SiO en nanomètres, et le recuit est défini de la même manière que précédemment. Les épaisseurs de SiO₂ seront définies dans le texte. Par exemple, l'échantillon C4nR est une monocouche dont l'épaisseur de la couche de SiO vaut 4 nm, non recuite.

II. Techniques expérimentales pour la caractérisation structurale

Trois techniques ont été utilisées pour la caractérisation structurale. La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique qui permet de connaître la stœchiométrie x d'une couche SiO _{x} , elle permettra donc de vérifier que la démixtion de la couche active SiO se produit lors des recuits thermiques. Cette technique est par contre insensible à la présence d'une phase de silicium. La réflectivité des rayons X a permis d'effectuer une étude préalable pour vérifier la modulation de la structure en multicouches SiO/SiO₂, car cette technique ne nécessite pas de préparation de lame. La microscopie électronique à transmission (MET) permet quant à elle de voir les grains de silicium et de vérifier leur structure. Cette technique est donc un outil indispensable pour le calcul de taille de grains et de densité de grains. Elle permettra de plus, en observant les échantillons en coupe transverse, de vérifier la stabilité de la multicouche après le recuit, c'est-à-dire de voir si la couche de SiO₂ joue bien son rôle de couche barrière, nécessaire à la limitation de la croissance des agrégats de silicium. Les sous-sections qui suivent détaillent de manière générale les techniques de spectroscopie d'absorption infrarouge, de réflectivité des rayons X aux petits angles et de microscopie électronique à transmission. Pour cette dernière technique, la préparation des lames minces sera détaillée.

1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

a) Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique de caractérisation qui permet de distinguer les différentes configurations des liaisons chimiques existant entre atomes présents dans le film. En plus de la caractérisation, la spectroscopie d'absorption infrarouge permet une analyse quantitative des liaisons présentes dans les matériaux.

Le principe de la spectroscopie infrarouge consiste à irradier l'échantillon à étudier par un rayonnement électromagnétique situé dans le domaine infrarouge. Les liaisons possédant un moment dipolaire ou un moment induit vibrent sous l'action du rayonnement dans l'infrarouge. Pour certaines fréquences, la vibration entre en résonance, conduisant à un pic d'absorption du rayonnement. Pour une molécule possédant un centre de symétrie, seules les vibrations antisymétriques par rapport au centre de masse seront actives. Les liaisons homopolaires comme Si-Si ne seront pas détectées. En analysant le faisceau transmis, des bandes d'absorption correspondant à une vibration donnée ou à une combinaison de vibrations apparaîtront à une longueur d'onde précise qui est fonction de la masse des atomes mis en jeu et de la nature des liaisons entre ces atomes.

Différents modes de vibration peuvent être détectés :

- l'élongation (stretching) correspond à une variation de la longueur de liaison,
- le balancement (wagging),
- la déformation hors du plan (rocking),
- le cisaillement (scissor),
- la respiration (breathing).

b) Identification des bandes d'absorption des alliages à base d'oxyde de silicium

1. Vibrations de l'atome d'oxygène isolé dans du silicium amorphe

L'oxygène est un atome divalent qui a deux atomes de silicium comme premiers voisins. La symétrie locale du site occupé par l'atome d'oxygène conduit à trois mouvements indépendants qui sont représentés figure 2.3. Ces mouvements sont caractérisés par rapport à l'axe de symétrie correspondant à la bissectrice de l'angle Si-O-Si. Il existe deux mouvements dans le plan : l'un est un mouvement d'élongation symétrique (symmetric stretching) selon la direction de la bissectrice, l'autre est un mouvement d'élongation asymétrique (asymmetric stretching) dans une direction parallèle à une droite joignant les deux atomes de silicium. Le troisième mouvement est un mouvement de balancement (wagging) dans une direction perpendiculaire au plan formé par le groupe Si-O-Si. Les fréquences de ces vibrations ont déjà été déterminées dans la littérature [81, 82]. Les bandes d'absorption correspondant aux modes d'élongation symétrique et asymétrique sont observables respectivement à 650 et 940 cm^{-1} . La vibration de balancement est observable à 500 cm^{-1} .

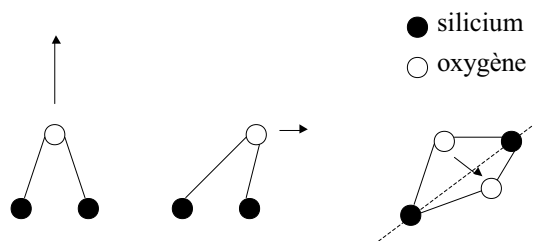


FIG. 2.3 – Modes de vibration du groupe Si-O-Si.

2. Caractéristiques vibratoires dans SiO_2 amorphe

Le spectre d'absorption de la silice amorphe est différent de celui présenté par le silicium amorphe contenant des impuretés d'oxygène car, bien que les modes de vibration soient toujours engendrés par les mêmes mouvements de l'atome d'oxygène, les seconds voisins ne sont plus des atomes de silicium, mais des atomes d'oxygène. Les fréquences de vibration recensées dans la littérature ont des valeurs qui varient selon les auteurs [83, 84, 85]. Cependant, on distingue toujours les quatre modes, répertoriés dans le tableau 2.1.

Mode de vibration	Valeur expérimentale (cm^{-1})	Valeur calculée (cm^{-1})
Elongation symétrique	800-805	766-840
Elongation asymétrique (en phase)	1070-1080	
Elongation asymétrique (en antiphase)	1100-1200	1175-1218
Balancement	450-465	

TAB. 2.1 – Valeurs expérimentales et calculées des différentes fréquences caractéristiques des vibrations liées au groupement Si-O-Si.

En plus des modes de vibration observés dans le silicium amorphe, il apparaît un second mode d'élongation asymétrique, qui provient de l'interaction avec les seconds voisins oxygène. En effet, selon que ces atomes sont en phase ou en opposition de phase avec l'atome d'oxygène du groupement Si-O-Si, il existe deux modes différents, celui de plus haute fréquence correspondant à la vibration antiphase.

La dispersion des résultats qui apparaît dans la littérature est due au caractère amorphe de la silice qui se traduit par une dispersion des angles de la liaison Si-O-Si. La conséquence de cette dispersion est d'une part l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des spectres, d'autre part le déplacement en fréquence de la bande d'absorption.

c) Analyse de la stœchiométrie

La fréquence du mode d'élongation asymétrique varie avec la concentration d'oxygène dans les oxydes de silicium. Elle vaut 940 cm^{-1} pour les faibles concentrations d'oxygène dans le silicium et 1080 cm^{-1} dans SiO_2 amorphe. Pai *et al.* [83] ont proposé une relation linéaire entre le rapport des concentrations $\frac{[\text{O}]}{[\text{Si}]}$ et la fréquence de ce mode de vibration. Cette relation, purement empirique, est souvent utilisée pour déterminer la stœchiométrie des oxydes de silicium. La relation linéaire entre le rapport $x = \frac{[\text{O}]}{[\text{Si}]}$ et la fréquence ν donnée par Pai *et al.* est : $\nu(\text{cm}^{-1}) = 965 + 50x$.

Pour nos échantillons, nous utilisons une relation linéaire légèrement modifiée obtenue à partir des oxydes que nous élaborons par comparaison des spectres d'absorption infrarouge et des mesures effectuées par analyse d'émission de rayons X (EDXS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Cette relation [20] : $\nu(\text{cm}^{-1}) = 918 + 81x$, est très proche de la précédente pour $x > 1$. Cette évolution de la fréquence est interprétée en terme d'environnement chimique de l'atome de silicium de la liaison Si-O-Si. L'oxygène étant très électronégatif, la liaison Si-O est plus petite que la liaison Si-Si et la force d'oscillateur est ainsi augmentée. On peut considérer que la fréquence évolue de façon continue avec le nombre d'atomes d'oxygène en seconds voisins.

Cette expression, qui est donc une valeur approchée de la stœchiométrie réelle, permet d'avoir une bonne idée de la valeur de x et surtout de comparer entre eux des matériaux préparés avec une même technique d'élaboration. Une évolution similaire avec un plus faible décalage des fréquences des modes de 465 à 800 cm^{-1} est également observée.

2. Réflectivité des rayons X aux petits angles

Un banc de diffraction de rayons X permet d'étudier les couches minces et les multicouches en incidence rasante. Le faisceau incident provient d'un tube X émettant la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cobalt ($\lambda=0,178892$ nm). L'échantillon est irradié en incidence rasante, et le rayonnement réfléchi est détecté entre 0 et $2,2^\circ$ avec un pas égal à $0,005^\circ$. Le diagramme total est obtenu en 18 heures.

La détermination de l'épaisseur d'une couche est basée sur l'interférence entre les ondes réfléchies de façon spéculaire (voir figure 2.4). Lorsque la différence de marche Δ entre ces deux ondes est un multiple de la longueur d'onde λ , l'interférence sera constructive et on observera des pics pour de faibles valeurs d'angles d'incidence, tels que : $AB-2nAD=p\lambda$ où l'ordre de la frange p est un entier.

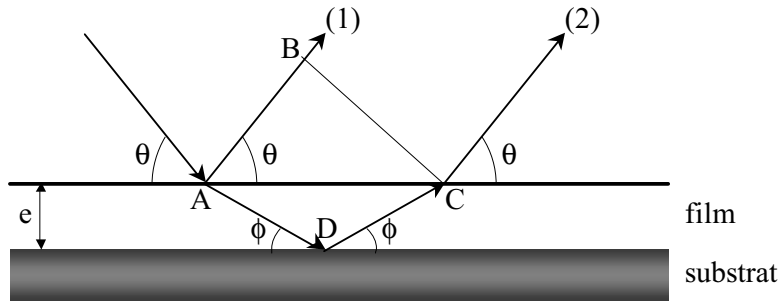


FIG. 2.4 – Schéma de principe du calcul des épaisseurs en diffraction de rayons X.

On peut donc écrire que la différence de marche est :

$$\Delta = 2e \left[\frac{\cos \theta}{\tan \phi} - \frac{n}{\sin \phi} \right],$$

avec e l'épaisseur du film et n son indice de réfraction. En reliant θ et ϕ grâce à la loi de Descartes on obtient alors la relation suivante :

$$\Delta = 2e\sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}.$$

Dans le cas des rayons X, l'indice de réfraction est de la forme : $n=1-\delta-i\beta$. Nous supposons que β est négligeable lorsque λ est loin d'un seuil d'absorption du matériau constituant la couche. De plus, δ est de l'ordre de 10^{-5} . On obtient donc la relation suivante :

$$\sin^2 \theta = \frac{p^2 \lambda^2}{4e^2} + 2\delta$$

A l'aide de ces équations, en traçant $\sin^2 \theta$ en fonction de p^2 , on déduit l'épaisseur à partir de la pente de la droite trouvée. Dans le cas de multicouches, la périodicité additionnelle des couches donnera lieu à des effets de diffraction supplémentaires qui permettent de déterminer l'épaisseur des couches. La mesure des angles des pics de Bragg permet donc de déterminer l'épaisseur d'un doublet constitué de deux couches voisines.

3. Microscopie électronique à transmission

a) Techniques d'amincissement pour la microscopie

Les échantillons déposés et traités thermiquement doivent être amincis pour être transparents aux électrons. Trois techniques sont envisageables pour l'amincissement : le microclivage, l'amincissement ionique et l'amincissement mécano-chimique dit "méthode du tripode".

- **La méthode du microclivage** consiste à gratter l'échantillon avec une pointe diamant pour obtenir de très petits fragments de l'échantillon et à observer un de ces fragments directement au MET. Cette technique ne permet aucun contrôle sur l'épaisseur des résidus, or l'observation de très petites entités dans une matrice amorphe nécessite que l'ensemble soit très fin. De plus, pour les multicouches, il faut parvenir à orienter les couches parallèlement au faisceau si on veut observer l'alternance des couches. L'observation de ces alternances ne peut se faire sur des distances très grandes et la recherche de fragments adéquats est fastidieuse pour un résultat aléatoire. Enfin, les résidus sont déposés sur un film en carbone qui a une certaine épaisseur, ce qui rend l'observation de petits objets plus difficile. Le gros avantage de cette technique est que la préparation est très rapide et qu'elle ne demande que très peu d'échantillon. Elle est adéquate lorsqu'on cherche à regarder des objets de dimension supérieure à 10 nm ayant un fort contraste, ce qui n'est pas le cas de nanoagrégats de silicium dans de la silice.
- **L'amincissement ionique** est une technique simple et efficace. L'amincisseur ionique est un bâti dans lequel on pose l'échantillon préalablement aminci, celui-ci va être bombardé par des ions accélérés par une différence de potentiel. L'échantillon ne doit pas être plus épais que 10 μm . Le rodage d'un échantillon plus épais peut-être effectué par polissage au tripode, technique détaillée plus loin. En réglant l'angle d'incidence du flux d'ions et la tension d'accélération, on joue sur la vitesse d'amincissement. L'amincisseur ionique contient deux canons à électrons situés en dessous et au-dessus de l'échantillon. Ainsi, lorsque l'échantillon est bombardé, les atomes arrachés d'une face ne peuvent pas se redéposer sur l'autre côté. Dans notre cas, nous ne pouvons bombarder la couche par les ions car l'apport énergétique des ions pourrait entraîner une modification de structure des films (démixtion, cristallisation). Il n'est donc possible de bombarder que du côté du substrat, ce qui peut entraîner le dépôt de pollutions de l'autre côté, qui n'est soumis à aucun bombardement. Nous avons en effet observé sur des échantillons amincis par cette technique la présence de pollution au cuivre, celui-ci provenant des grilles de microscopies sur lesquelles sont collés les échantillons. Cette technique est donc incompatible avec l'étude du mécanisme de croissance des agrégats de silicium.
- **La méthode du tripode** est une technique qui consiste à amincir la couche dans un premier temps de manière mécanique par polissage sur des disques diamant dont le grain va de 30 à 0,5 μm . Puis l'amincissement est finalisé par polissage sur disque feutre recouvert de silice colloïdale dispersée en milieu fortement basique, afin d'amincir la couche de manière mécano-chimique. L'amincissement se fait sur un très petit angle d'attaque, ce qui permet d'avoir une zone observable au MET d'une dizaine de microns

de large sur 1 à 2 mm de long (voir figure 2.5). Cette technique a l'inconvénient d'être longue et délicate. Elle permet cependant d'obtenir des lames très minces, inférieures à 10 nm en bout de lame, ce qui rend l'observation de très petites entités possibles sans modifier la structure de l'échantillon. Les échantillons de cette étude ont donc tous été préparés par cette méthode. La zone transparente est d'une dizaine de microns de large. Dans cette zone, les agrégats ne seront visibles que sur une largeur de quelques centaines de nanomètres en bord de lame en raison de leur petite taille.

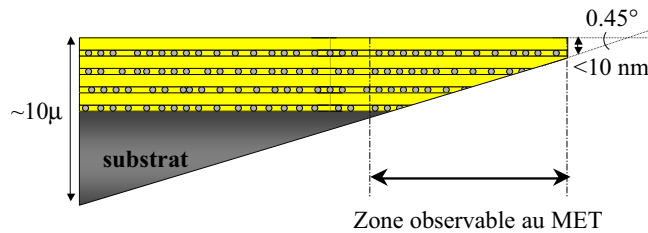


FIG. 2.5 – A gauche du dessin, l'échantillon à préparer est schématisé. A droite, la méthode du tripode a aminci l'échantillon en biseau. L'épaisseur en bord de lame est inférieure à 10 nm, ce qui permet d'avoir une zone transparente aux électrons d'une dizaine de microns de large.

b) Méthode du tripode : mode opératoire

Ce paragraphe résume les principales étapes à effectuer pour obtenir une lame mince par la méthode du tripode. Chaque étape est très importante, et doit être menée avec beaucoup de soin, en portant une attention toute particulière sur les phases de nettoyage pour éviter les pollutions. Le principe consiste à découper un carré de 2mm de côté dans l'échantillon et à amincir ce carré en biseau, l'angle du biseau faisant quelques dixièmes de degrés. Ainsi, on peut espérer amincir le bout de la lame jusqu'à quelques nanomètres. Le tripode, comme son nom l'indique, est un outil constitué de trois pattes. Les deux pattes arrières sont réglables en hauteur par des vis micrométriques et la patte de devant est un cylindre en pyrex sur lequel on colle l'échantillon. En abaissant les pattes arrières de quelques centaines de microns par rapport au pyrex, la lame sera amincie en coin par le devant. La figure 2.6 montre le schéma d'un tripode de profil et vu de côté afin d'en présenter les éléments les plus importants.

La polisseuse comporte un plateau tournant en verre sur lequel les disques abrasifs sont collés. Les disques sont des disques 3M en polyester à la surface desquels sont enchassés des grains de diamants. Les granulométries des différents disques utilisés sont 30, 15, 6, 3, 1, et 0,5 μm . La vitesse de rotation du plateau est très lente, de 1 à 10 tours par minute; cette vitesse est adaptée à la granulométrie du disque. Les principales étapes sont décrites dans les lignes qui suivent. Pour plus de détail, on pourra se reporter à la méthode exposée dans la référence [86].

1. **Préparation du tripode** : elle consiste tout d'abord à aligner les trois pattes du tripode sur un même plan, parallèle au support du tripode. Le contrôle se fait par visée

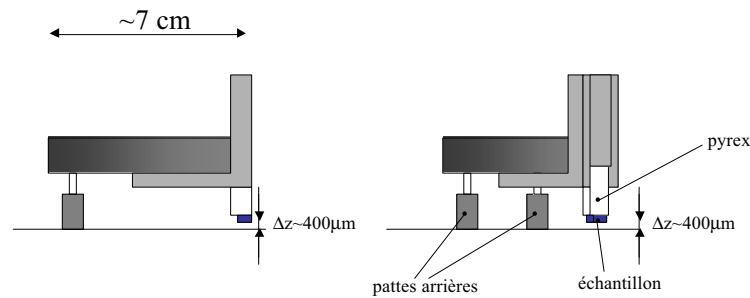


FIG. 2.6 – Schéma du tripode pour l'amincissement des lames.

optique. Puis, il faut polir les trois pieds pour créer une surface de référence plane à l'aide des disques de grain $30\ \mu\text{m}$ à $6\ \mu\text{m}$. Le polissage est arrêté à la granulométrie $6\ \mu\text{m}$ de façon à obtenir une légère rugosité sur la surface du pyrex. Cette rugosité permettra le contrôle optique de l'épaisseur de la lame mince en cours de préparation.

2. **Découpe et collage de l'échantillon sur le tripode** : un carré de 2mm de côté doit être découpé dans l'échantillon avec une scie diamant. La scie doit couper du côté du substrat donc il faudra coller l'échantillon de manière à ce que la couche soit en contact avec le support de coupe. Pour cela, une colle cristal qui a la propriété d'être thermofusible et soluble dans l'acétone sans laisser aucun résidu sera utilisée. Une fois le carré découpé, il doit être décollé du support et collé sur le tripode, côté couche en contact avec le pyrex, à l'aide de la même colle. Le polissage se fait donc du côté du substrat.
3. **Réglage de l'angle de polissage** : la hauteur des pattes arrières du tripode doit être augmentée grâce aux vis micrométriques de $400\ \mu\text{m}$ de façon à polir selon un angle de $0,45^\circ$ environ en bord de lame par rapport à la surface de référence. Cette hauteur de $400\ \mu\text{m}$ est modifiable suivant la couche à étudier. Si les pattes sont levées de moins de $400\ \mu\text{m}$, l'angle est plus petit et la lame sera plus mince sur une zone plus étendue, mais elle sera plus fragile. On a l'inverse si les pattes sont levées de plus de $400\ \mu\text{m}$. En fait, la différence de hauteur doit être adaptée à la dureté du matériau à amincir, de l'épaisseur de la couche déposée, etc... pour optimiser la qualité des lames.
4. **Amincissement de la lame** : l'amincissement se fait sur la polisseuse à l'aide de disques diamant en contrôlant l'épaisseur en bord de lame et en changeant de granulométrie à des épaisseurs données. Durant le polissage, il faudra veiller à ne pas passer deux fois au même endroit sur le disque pour éviter que des débris de polissage n'endommagent la lame mince. Le tableau 2.2 indique l'épaisseur à laquelle il faut changer de disque. La mesure de l'épaisseur est effectuée avec un microscope optique en réflexion en regardant la différence de hauteur qu'il faut pour focaliser sur le bord de l'échantillon et sur le pyrex.

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à $10\ \mu\text{m}$ ($10000\ \text{nm}$), il devient transparent aux photons de longueur d'onde rouge ($800\ \text{nm}$). Ainsi, lorsqu'on travaille avec

grain	épaisseur
30 μm	$>150 \mu\text{m}$
15 μm	$150 \mu\text{m} > e > 80 \mu\text{m}$
6 μm	$80 \mu\text{m} > e > 40 \mu\text{m}$
3 μm	$40 \mu\text{m} > e > 15 \mu\text{m}$
1 μm	$<10 \mu\text{m}$ (échantillon rouge)
0,5 μm	franges d'interférences

TAB. 2.2 – Grain du disque diamant à utiliser en fonction de l'épaisseur de la lame en cours d'amincissement.

le disque de grain 1 μm , si l'échantillon apparaît non plus opaque mais rouge en observant la lumière transmise, c'est que l'épaisseur est inférieure à 10 μm . Puis, au disque de grain 0,5 μm , l'échantillon est suffisamment mince pour faire interférer la lumière visible. Suivant la qualité de la lame, on verra l'apparition de 4 à 5 franges d'interférence en bord de lame, là où la lame est mince. La figure 2.7 présente les franges d'interférence qui sont observées.

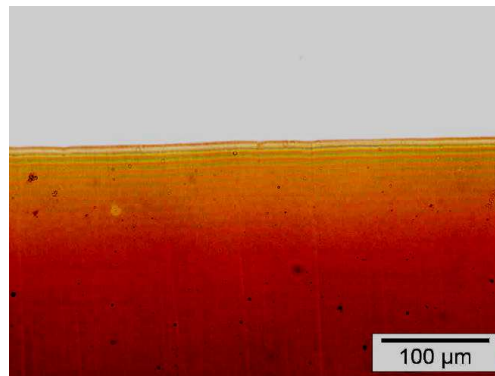


FIG. 2.7 – Micrographie optique d'une lame après la dernière étape de polissage sur laquelle on peut voir les interférences optiques en bord de lame.

L'échantillon est alors prêt pour la dernière étape de polissage, qui consiste à amincir l'échantillon de manière mécano-chimique avec de la silice colloïdale en milieu basique. Cette étape dure une quinzaine de minutes. On élimine ensuite les résidus de silice colloïdale à la fin du polissage par un rinçage à l'eau distillée (les résidus peuvent gêner l'observation de zones intéressantes). A la fin, le bord de lame doit être droit, non dentelé et doit présenter les franges d'interférences (figure 2.7).

- Fixation de la lame sur une grille de microscopie :** il est nécessaire de coller une grille de microscopie sur la lame pour pouvoir manipuler la lame mince. La colle utilisée est une colle époxyde, résistante à l'acétone. Une fois la colle époxyde sèche, la colle cristal est dissoute dans l'acétone. L'ensemble lame/grille doit rester solidaire. Celui-ci doit être rincé trois fois dans l'acétone afin d'être sûr d'avoir dissous les derniers résidus de colle cristal. L'échantillon est prêt à être observé au MET.

La technique ci-dessus permet de faire des images vues du dessus de la couche pour mesurer la taille des grains par exemple. Il est également possible de faire des coupes transverses

pour observer la succession des couches. Pour cela, les points suivants devront préalablement être suivis :

1. Il faut tout d'abord découper un rectangle de 2 mm sur 15 mm dans l'échantillon. Ce rectangle sera ensuite coupé en deux pour obtenir deux rectangles de 2 mm par 7 mm environ. Ces deux rectangles doivent alors être collés de manière à ce que les couches soient en vis-à-vis et que l'épaisseur de colle soit la plus fine possible (figure 2.8). On utilise une colle à jauge de contrainte (colle M-Bond 610) qui est très fluide et qui résiste à la chaleur et aux dégâts d'irradiation que peuvent provoquer les électrons envoyés par le MET.
2. Afin de préparer une surface de référence perpendiculaire aux couches, le sandwich doit être collé sur la tranche verticale du pyrex. Le sandwich peut alors être poli miroir sur un de ses côté (figure 2.8).
3. Une fois poli miroir, le sandwich peut être décollé du tripode. Il faut alors découper à la scie diamant à 1 mm de distance du bord poli (figure 2.8). La partie à conserver est la partie qui a un côté poli miroir.

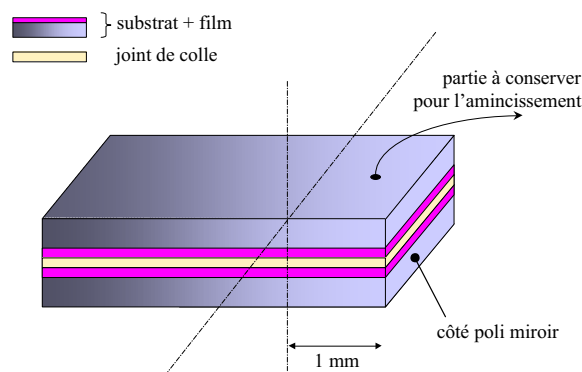


FIG. 2.8 – Représentation schématique du "sandwich" formé par le collage des deux bouts d'échantillon. Une fois l'extrémité polie miroir, il faut le découper à la scie diamant (la découpe est symbolisée par les traits discontinus) à 1 mm du bord. Le fragment obtenu doit être collé face polie contre le pyrex et l'amincissement au tripode peut commencer.

4. Le côté poli miroir doit être collé sur le tripode, en dessous du pyrex cette fois-ci, afin de polir l'autre côté (qui a été coupé à la scie diamant). L'amincissement commence, et est identique à la technique vu précédemment pour les coupes vues du dessus, jusqu'à apparition des franges d'interférence. Notons que l'étape de la silice colloïdale est beaucoup plus délicate, car il faut éviter la délamination entre la colle et les couches et il faut aussi éviter une abrasion préférentielle au niveau du joint de colle (mauvais amincissement de la zone intéressante).

c) Microscope électronique à transmission

Le microscope utilisé est un appareil Philips CM200. Le principe de la microscopie en transmission d'électrons, schématisée figure 2.9, consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons cohérent, et à observer l'impact du faisceau transmis sur

un écran phosphorescent. La résolution R d'un microscope est donnée en théorie par la formule suivante :

$$R = \frac{0,61\lambda}{n \sin u}$$

avec n l'indice de réfraction du milieu entre l'objectif et l'objet, u l'ouverture de l'objectif, 0,61 est un coefficient lié à la diffraction de Fraunhofer et λ est la longueur d'onde du rayonnement. Pour un microscope optique, $\lambda_{\text{photon}} \simeq 500 \text{ nm}$ et $R \simeq 500 \text{ nm}$. Pour un microscope électronique, $\lambda_{e^-} \simeq 0,001 \text{ nm}$ et $R \simeq 0,2 \text{ nm}$. On voit que la résolution pratique d'un microscope électronique est bien en dessous de sa valeur théorique. Ceci est dû au fait que le système de lentilles magnétiques est bien moins efficace que des lentilles optiques. En effet, les lentilles magnétiques ont une ouverture u très petite comparée aux lentilles optiques classiques, qui peut entraîner une forte aberration sphérique : les électrons qui arrivent au bord de la lentille seront focalisés plus en avant que les électrons qui arrivent au centre de la lentille. A cela s'ajoute l'aberration chromatique du faisceau incident car l'énergie des électrons émis par le filament fluctue légèrement.

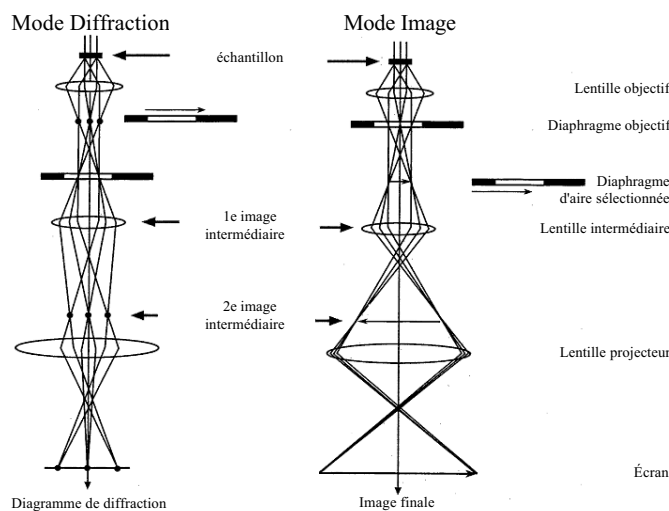


FIG. 2.9 – Schéma de la formation des images dans un MET.

Le schéma d'un microscope est représenté figure 2.9, il montre une partie du système de lentilles (magnétiques pour un MET), de diaphragmes et l'écran. L'échantillon est schématisé par un rectangle noir en haut du microscope, il est bombardé par un faisceau d'électrons. L'émission des électrons est produite par chauffage d'un filament de LaB_6 . Un vide d'environ 1.10^{-7} Torr règne dans le microscope. Les électrons sont accélérés par une tension de 200kV. Avec ce microscope, il est possible d'agrandir l'image jusqu'à 750000 fois en mode haute résolution. Les images sont soit enregistrées sur des plans films, soit numériquement par une caméra CCD à bas niveau de lumière.

Le microscope fonctionne soit en mode diffraction, soit en mode imagerie. Dans le mode diffraction, représenté à gauche figure 2.9, on s'intéresse à l'image formée dans le plan focal de la lentille objectif, montrant une figure de diffraction des électrons. Le plan focal en question

se situe au niveau du diaphragme objectif. L'image de diffraction est projetée sur l'écran à l'aide des lentilles projecteur et on obtient un diagramme de diffraction de l'échantillon. Dans le mode image, c'est le plan image, situé au niveau du diaphragme d'aire sélectionnée qui est projeté sur l'écran. Trois types de contrastes sont possibles dans le mode image : le contraste d'absorption qui dépend de la densité électronique des atomes dans l'échantillon, le contraste de diffraction qui dépend du caractère cristallin de l'échantillon et le contraste de phase.

- Contraste d'absorption : pour visualiser ce type de contraste, il faut collecter tous les faisceaux transmis diffusés ou diffractés. L'image résultante n'est donc pas régie par la diffraction car tous les faisceaux sont collectés. Par contre, les électrons absorbés par l'échantillon ne sont pas collectés et les zones qui absorbent les électrons apparaîtront en noir sur l'image. Dans le cas du silicium et de la silice, les densités électroniques sont très voisines ce qui implique que ce contraste est très ténu.
- Contraste de diffraction : deux modes d'imagerie sont possibles, le mode champ clair et le mode champ sombre. Dans le mode champ clair, le diaphragme objectif est placé afin de ne collecter que le faisceau transmis directement et non les faisceaux diffractés (figure 2.9 à droite). Ainsi, les zones de l'échantillon qui auront fait diffracter les électrons incidents apparaîtront en noir, et les zones qui auront transmis le faisceau apparaîtront en clair. Le contraste d'absorption est aussi présent. Dans le mode champ sombre, le diaphragme objectif est placé de façon à ne sélectionner qu'un seul faisceau diffracté. Ainsi, les zones qui diffractent dans la direction choisie par le diaphragme objectif apparaîtront en clair, alors que les autres apparaîtront en noir.
- Contraste de phase : en faisant interférer le faisceau transmis avec un faisceau diffracté, il est possible d'obtenir une figure d'interférences. Celle-ci est une image du potentiel périodique créé par les atomes. Il ne s'agit donc pas à proprement parler d'images d'atomes, mais d'une projection du potentiel créé par ces atomes. Dans ce mode, dit mode à haute résolution, il est possible de voir les plans et les colonnes formés par les atomes.

La microscopie à transmission est utilisée dans un premier temps pour observer la structure multicouche en coupe transverse. Mais elle est un outil indispensable pour la caractérisation des nanocristaux de silicium. Pour étudier la distribution de taille, les trois modes d'imagerie (champ clair, champ sombre et haute résolution) sont possibles, chacun ayant ses avantages et ses inconvénients. Dans la littérature, on peut constater que les trois modes sont utilisés. Le mode champ sombre [28, 47] permet d'obtenir des contrastes très forts, à condition que les agrégats de silicium soient cristallins. L'inconvénient est que l'on ne peut imager tous les grains, car il faudrait décrire toute la sphère d'Ewald. Ceci serait possible en tournant l'échantillon, mais l'image ne serait plus la même. De plus, un grain parfaitement orienté par rapport à la direction de diffraction choisie aura un rendement de diffraction plus important qu'un grain imparfaitement orienté. Ainsi, les dimensions des grains à l'image dépendent de la dose d'électrons reçue par l'écran phosphorescent car un grain bien orienté apparaîtra très brillant, et ses contours "baveront" un peu. L'effet de l'erreur sur la taille est

visible figure 2.11, où les figures (a) et (b) sont un champ clair et un champ sombre de la même zone. Sur le champ sombre, on voit que certains grains ont une taille bien plus grande que celle observée en champ clair.

Le mode haute résolution permet d'observer les plans ou les rangées atomiques, donc peut sembler être le mode le plus précis. Cependant, le nombre de franges d'interférences qui apparaissent dépendent de la focalisation de l'objet. Sur la figure 2.10, nous avons représenté un grain d'or pris en haute résolution pour différentes hauteurs de focalisation.

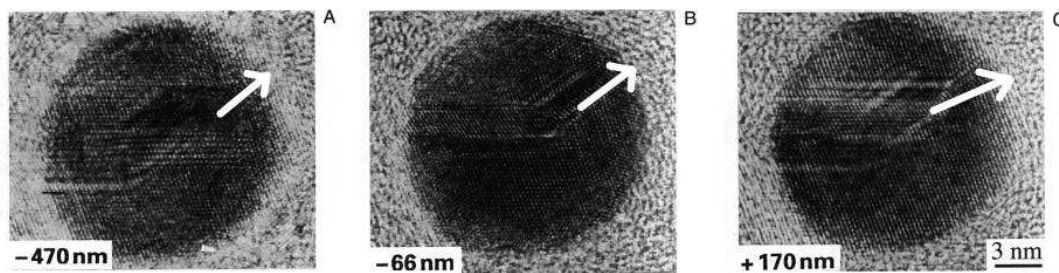


FIG. 2.10 – Image en haute résolution d'un grain d'or d'après [87]. En bas à gauche est donné la hauteur de focalisation. L'image du milieu est prise en condition de Scherzer et contient bien le bon nombre de plans. Les deux images sur le côté sont défocalisées et font apparaître sur le bord du grain des plans supplémentaires dus aux phénomènes d'interférences (voir en bout de flèche).

On voit que sur cet agrégat d'or d'une vingtaine de nanomètres, il est possible en sous-focalisant ou en sur-focalisant de faire apparaître des plans en plus sur le bord du grain. Ceci est dû au fait que l'image en haute résolution ne donne pas une image directe du grain, et que seule une hauteur de focalisation que l'on dit en condition de Scherzer permet d'imager la distance réelle entre plans et leur nombre exact. Techniquement, il faut rester plusieurs minutes sur une même zone pour trouver les bonnes conditions de focalisation. Cependant, nous avons remarqué que si on laisse l'échantillon sous le faisceau plus de cinq minutes, la zone observée commence à se dégrader. Il faudrait donc travailler très vite. De plus, sachant qu'un grain de 3 nm contient une dizaine de plans (111), si on rajoute quelques plans à cause d'une mauvaise focalisation, on commet une erreur énorme. Par conséquent, en plus d'être une méthode très gourmande en temps, cette technique ne sera pas beaucoup plus précise dans notre cas.

Finalement, le mode d'imagerie que nous avons choisi est le mode en champ clair. Ce mode est aussi celui choisi par Bonafos *et al.* [88, 89] qui observent des agrégats semi-conducteurs du groupe IV dans de la silice. Ce mode d'imagerie facilite le comptage des grains car il permet de prendre des clichés pour des grossissements moins importants. Pour augmenter le contraste des grains, il faut défocaliser légèrement pour faire apparaître une frange blanche autour du grain que l'on appelle frange de Fresnel. Cette frange introduit une incertitude sur la mesure, que l'on peut quantifier en mesurant l'épaisseur de la ligne qui apparaît également en bord de lame. L'épaisseur vaut 1 à 1,5 nm. Cette incertitude moyenne sera reportée sur chacun des histogrammes de distribution en taille de ce chapitre. Enfin, il est important de signaler que lorsque les grains sont petits, leur présence a été vérifiée en comparant la même zone pour deux grossissements différents.

d) Problèmes de pollution liés aux traitements thermiques

Les premières images observées en MET sont montrées figure 2.11. L'échantillon est une multicouche recuite à plus de 1100°C. Les images montrent des grains dont la taille moyenne fait plusieurs dizaines de nanomètres, bien supérieure à la taille attendue dictée par l'épaisseur de SiO, qui est de quelques nanomètres. Ces gros grains sont cristallins, comme le montre l'image (b) en champ sombre sur la figure 2.11 correspondant à la même zone que le champ clair présenté en (a) (on remarquera que l'image "champ clair" montre tous les grains qui diffractent alors que l'image "champ sombre" ne montre que les grains diffractant dans une direction privilégiée). Ils ont été observés pour les trois premières épaisseurs de SiO testées : 1 nm, 3 nm et 5 nm. Nous avons tout d'abord pensé qu'il s'agissait de grains de silicium et que les multicouches ne résistaient pas au traitement thermique dans le four molybdène. Cependant, ces couches montrent une énergie de photoluminescence en accord avec le modèle du confinement quantique pour des grains de tailles égales à l'épaisseur des couches de SiO¹. Avant de tirer des conclusions sur la photoluminescence possible de tels grains, nous avons cherché à comprendre pourquoi ils étaient là. Pour vérifier si la structure multicouche s'était détériorée, une coupe transverse de l'échantillon a été préparée et observée (image (c) de la figure 2.11).

Sur cette coupe, on s'aperçoit que la structure multicouche est toujours présente, et que l'épaisseur des couches est en première approximation égale à l'épaisseur déposée. Par contre, en surface de l'échantillon, on remarque la présence de galets. Ceux-ci ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres, qui correspond bien à celui des gros grains observés en vue de dessus. L'analyse EDXS a montré que les grains n'étaient pas que des grains de silicium mais un alliage de silicium et de molybdène, MoSi₂. Il est clair que le molybdène provient du four. En ce qui concerne la formation des grains, nous pensons que, puisque le molybdène qui constitue le four a été exposé à l'air lors de sa fabrication, la surface du four est composée d'un oxyde de molybdène. Lors du recuit à haute température, l'oxyde de molybdène va s'évaporer et venir réagir avec la couche pour former des grains de MoSi₂. Pour s'affranchir de ces problèmes de pollution, nous faisons un recuit du four sans échantillon à 1100°C afin de dégazer l'oxyde de molybdène, puis nous effectuons le recuit de l'échantillon. Les images MET n'ont plus montré de trace de pollution au molybdène pour les recuits en dessous de 1100°C, ce qui a permis de caractériser la taille des agrégats. Mais le problème n'a pas été complètement réglé car une pollution au titane, élément qui compose les vis du four, a également été détectée sur certains échantillons recuits à 1050°C. Cette pollution n'a toutefois pas gêné l'étude des distributions de taille des grains de silicium et nous avons vérifié qu'elle n'affectait pas les propriétés optiques des couches.

¹ L'attribution de la photoluminescence aux grains sera justifiée dans le chapitre suivant

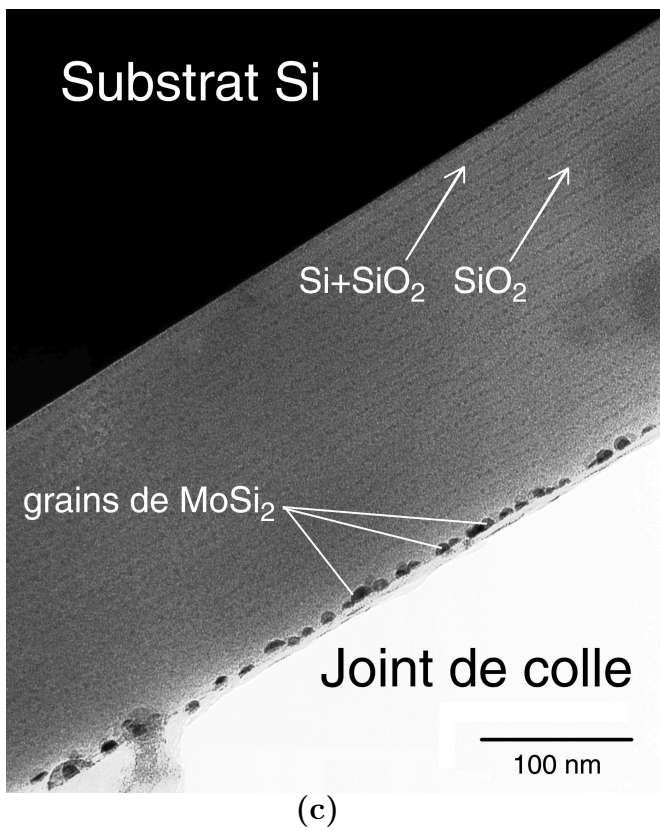
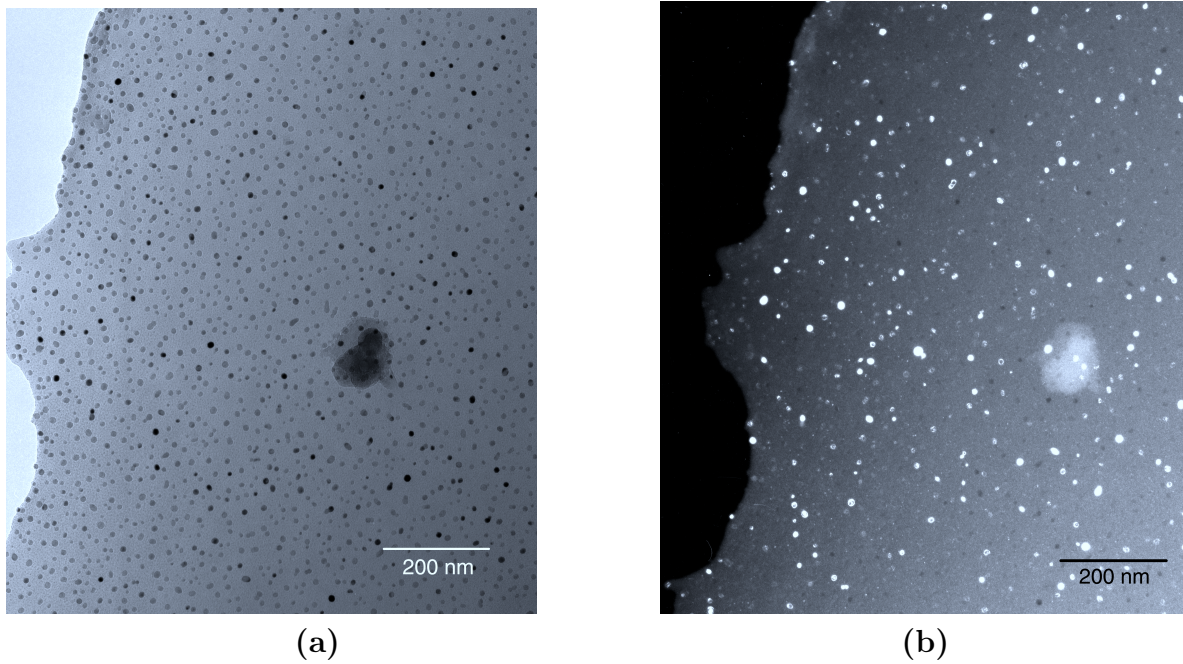


FIG. 2.11 – Multicouche SiO168 recuite à plus de 1100°C montrant des pollutions au molybdène. (a) vue de dessus en champ clair, (b) vue de dessus en champ sombre et (c) coupe transverse en champ clair.

e) Echantillons élaborés pour la mesure des distributions de taille

Pour mesurer la taille des grains, nous utilisons des images en vue de dessus de l'échantillon. Nous verrons dans la suite que les multicouches sont un bon système pour l'étude des propriétés optiques, mais nous ne pouvons pas les utiliser pour la mesure de la distribution de taille. En effet, après amincissement, en raison de la fragilité des multicouches, l'épaisseur de la lame mince est de quelques dizaines de nanomètres, si bien qu'il peut rester plusieurs couches superposées en bord de lame (figure 2.5). Par conséquent, lorsqu'on regardera la lame du dessus, on verra la superposition de plusieurs couches de grains. Ceci faussera le calcul de la densité de grains d'une part, et si plusieurs grains viennent à se superposer, la mesure de la taille des grains sera faussée. En effet, si deux grains se retrouvent l'un au dessus de l'autre, on pourra croire qu'il s'agit d'un seul grain de plus gros diamètre (figure 2.12).



FIG. 2.12 – Sur cette photo [87], on croit voir un rhinocéros à deux têtes à cause de la projection sur deux dimensions d'une scène à trois dimensions. De même, les images MET sont des projections d'un volume. Dans les multicouches, l'image d'un grain pourra provenir de la projection de deux grains, ce qui faussera le calcul de la mesure des tailles. Pour l'étude de la distribution de taille, nous avons élaboré des échantillons avec une seule couche de SiO entourée de SiO₂.

Pour remédier à ce problème, nous avons élaboré des échantillons "monocouche" constitués d'une seule couche de SiO, entourée par deux couches de SiO₂. L'épaisseur de la couche SiO est la même que pour les multicouches, et les épaisseurs de SiO₂ font une dizaine de nanomètres.

III. Caractérisation des couches "active", "barrière" et du système multicouche

Afin de bien maîtriser l'élaboration des nc-Si, il a d'abord fallu caractériser les différentes couches composant la multicouche. La couche active est celle qui, par démixtion, donnera les nc-Si luminescents. La couche barrière doit, quant à elle, être stœchiométrique pour ne pas faire apparaître de grains par démixtion lors du recuit, et elle doit bloquer la diffusion du silicium lors de la démixtion de la couche active. Enfin, le système multicouche global sera caractérisé.

1. Caractérisation spectroscopique des couches active et barrière

a) Couche active : SiO

Cette couche est obtenue par évaporation d'une poudre de SiO. Dans l'équipe, le phénomène de démixtion dans des couches minces (200 nm) de SiO a été étudié par Rinnert *et al.* [20] par spectroscopie d'absorption infrarouge, mesures EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et spectroscopie Raman. Ces résultats sont montrés figure 2.13. A gauche, on voit l'évolution des spectres d'absorption infrarouge, où le pic principal correspondant au pic d'élongation asymétrique se décale de 1000 à 1070 cm^{-1} pour des températures de recuit variant jusqu'à 950°C. La composition du film, déduite des spectres d'absorption infrarouge en fonction de la température de recuit, est représentée sur la figure de droite par des carrés. On voit que plus le film est recuit à haute température, plus la composition x augmente, passant de 0,95 à 1,9. La structure du film a donc évolué, bien qu'il n'y ait pas eu d'apport d'oxygène de l'extérieur, les recuits étant réalisés sous ultra-vide. Des mesures EDXS ont permis de mesurer la composition globale du film, égale au nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium. Ces mesures, représentées par des cercles sur la figure 2.13 confirment bien que la composition globale du film est constante quelle que soit la température de recuit. La courbe de droite montre donc que, si on a apparition d'une phase de silice stœchiométrique et que le nombre d'atomes de Si et d'O est constant dans le film, une phase de silicium est apparue au cours du recuit. Les mesures Raman effectuées montrent effectivement l'apparition d'une bande à 480 cm^{-1} à partir d'un recuit à 800°C, généralement attribuée au silicium, ce qui confirme l'apparition d'une phase de silicium pur, et par la même occasion le mécanisme de séparation de phase de SiO en Si et SiO₂.

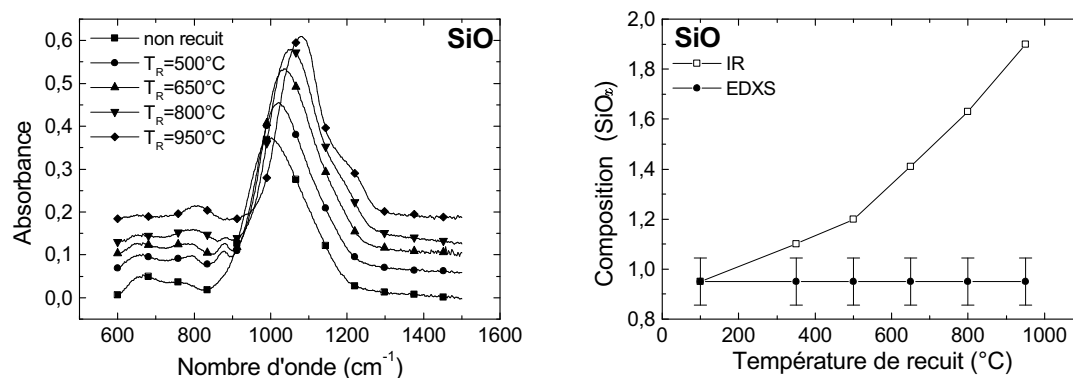


FIG. 2.13 – Etude spectroscopique d'une couche de 200 nm SiO en fonction de la température de recuit. La figure de gauche montre les spectres d'absorption infrarouge pour différentes températures de recuit. La figure de droite montre la composition globale du film (cercles) mesurée par EDXS et la composition de la matrice (carrés) par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Afin de caractériser la taille des agrégats de silicium formés, une couche mince de 40 nm de SiO a été étudiée en MET pour des recuits à 650°C, 800°C, 950°C et 1050°C. Pour les deux premiers recuits, aucun grain de silicium n'est observé, soit parce qu'il n'y en a pas, soit parce que les grains sont beaucoup trop petits pour être détectés. Par contre, pour le

recuit à 950°C on observe des grains de silicium de moins de 2 nm, distants d'une dizaine de nanomètres en moyenne (figure 2.14 à gauche). Pour le recuit à 1050°C, (figure 2.14 à droite), les grains ont grossi, certains atteignant un diamètre de plus de 10 nm, et la distribution en taille est très large. Les grains sont plus éloignés que pour le recuit à 950°C, ce qui suggère que plusieurs petits grains ont coalescé pour en donner un gros. Il est possible d'effectuer des champs sombres sur ces grains, ce qui montre qu'ils sont cristallins. Pour le recuit à 950°C, la trop petite taille des grains ajoutée à l'épaisseur de la matrice amorphe rend difficile l'observation des grains en mode champ sombre. Par ailleurs, il est difficile de définir un état cristallin pour un grain de 2 nm, sachant que la distance entre plan (111) est de 0,314 nm dans le silicium cristallin massif (cela ne fait que sept plans, sans compter que le grain est de géométrie à peu près sphérique). Mais le fait d'observer de si petites entités dans une matrice amorphe suggère tout de même que les petits agrégats observés présentent un ordre cristallin (des grains amorphes ne présenteraient qu'un contraste d'absorption, très ténu). Et le fait qu'en recuisant à plus haute température, la densité de grains diminue (ils sont plus éloignés) montre qu'il n'y a pas de grains amorphes que l'on n'aurait pas détecté. Nous avons donc de fortes présomptions sur le fait que la croissance des agrégats de silicium se fait directement sous forme cristalline, sans passer par une phase amorphe.

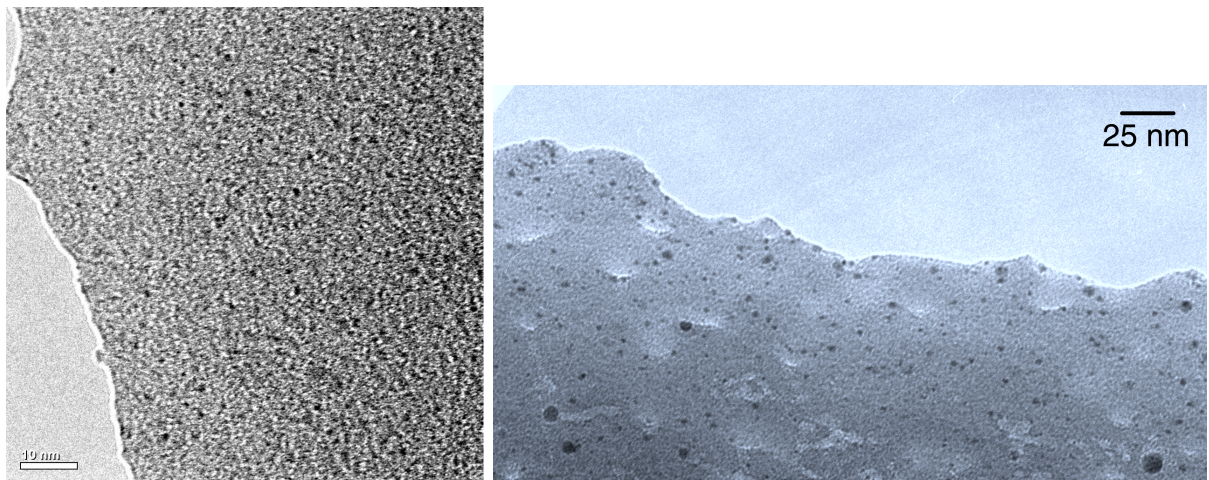


FIG. 2.14 – Vue de dessus en MET d'une couche de SiO recuite à 950°C à gauche montrant des agrégats de quelques nanomètres, et à 1050°C à droite, montrant que les agrégats ont crû en donnant une large distribution de taille.

La figure 2.15 montre la photoluminescence (PL) des couches étudiées en MET. La technique expérimentale de PL est détaillée dans le chapitre suivant (page 77). Les spectres sont très larges et se décalent de 2,25 eV pour l'échantillon non recuit vers 1,3 eV pour l'échantillon recuit à 950°C. L'échantillon recuit à 1050°C ne montre plus de PL. L'intensité de PL augmente avec la température de recuit jusqu'à 650°C, puis diminue. L'évolution de la PL a été interprétée en faisant intervenir plusieurs mécanismes. Jusqu'à 650°C, la PL est attribuée aux défauts de l'oxyde, aucune des techniques de caractérisation n'ayant montré la présence

de silicium. Après 650°C, des agrégats de silicium apparaissent et croissent. Le décalage vers le rouge du spectre suggère que la PL vient des agrégats de silicium. La baisse d'intensité est corrélée à la diminution du nombre d'agrégats due à leur coalescence. Le recuit à 1050°C ne montre plus de PL car les grains sont devenus trop gros pour luminescer.

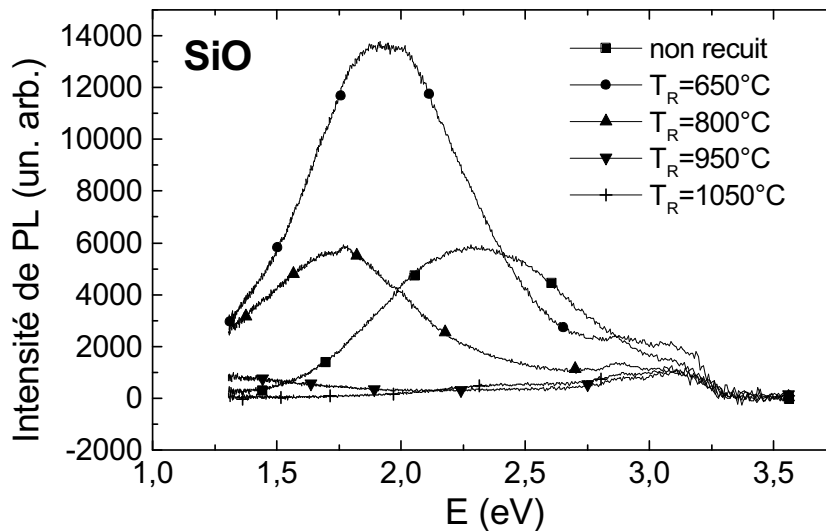


FIG. 2.15 – Spectres de photoluminescence de couches minces de SiO non recuite et recuites à différentes températures (650°C, 800°C, 950°C et 1050°C).

Par conséquent, nous montrons ici que les couches obtenues par évaporation d'une poudre de SiO permettent, après traitement thermique, d'obtenir des agrégats de silicium luminescents. Recuites à 950°C, elles montrent des agrégats de taille inférieure à 2 nm qui présentent de la PL, peu intense. Un recuit à plus haute température permet de les faire croître et de continuer la démixtion de la couche, améliorant ainsi la qualité du confinement créé par la matrice sur les excitons dans les grains. Mais il entraîne également un élargissement de la distribution en taille des agrégats, la plupart devenant trop gros pour luminescer. Ceci légitime l'idée de bloquer la croissance des grains à l'aide d'une couche barrière.

Notons pour finir que la spectroscopie Raman a été effectuée sur ces couches. Cette technique utilise la diffusion inélastique des photons générant une faible modification entre l'énergie d'excitation et l'énergie analysée, cet écart étant lié à l'énergie des niveaux étudiés. Un spectre Raman est montré figure 2.16. Il est connu que dans le silicium amorphe massif, une bande à 480 cm^{-1} apparaît, correspondant au mode transverse optique des phonons. Dans le silicium cristallin, cette bande se situe à 520 cm^{-1} . Dans le cas d'agrégats de silicium de quelques nanomètres de diamètre, la bande à 480 cm^{-1} est généralement attribuée à des agrégats amorphes [90, 91, 92], bien qu'une polémique ait eut lieu au milieu des années 1980 sur l'origine de cette bande. Vepřek *et al.* [93] ont une autre interprétation sur la

provenance de la bande à 480 cm^{-1} . Ils montrent que des échantillons ne contenant que des agrégats cristallins de moins de 5 nm émettent un signal Raman à 480 cm^{-1} . Ils proposent alors que lorsque le silicium est sous forme d'agrégats de petite taille, cette bande n'est pas caractéristique d'agrégats de silicium amorphes, mais des modes de surface d'agrégats cristallins. Les mesures faites sur une couche mince de SiO de 200 nm montrent l'apparition d'une bande à 480 cm^{-1} pour une température de recuit supérieure à 800°C . Corrélés aux observations en MET, ces résultats suggèrent que des nanostructures de silicium cristalline montrent un pic à 480 cm^{-1} en spectroscopie Raman, vérifiant l'interprétation de Vepřek *et al.*

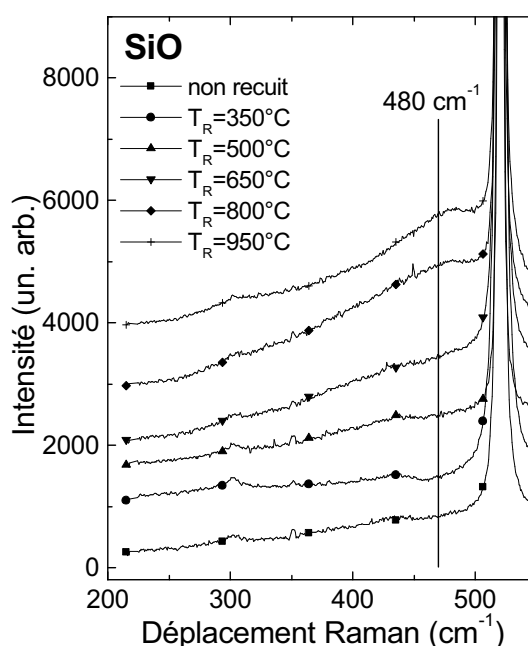


FIG. 2.16 – Spectres Raman de films SiO sur substrat de silicium pour différentes températures de recuit, montrant une bande à 480 cm^{-1} pour les recuits à 800°C et 950°C . Le signal intense et fin à 520 cm^{-1} provient du substrat de silicium cristallin.

b) Couche barrière : SiO_2

Les couches SiO_2 sont obtenues par évaporation de grains de SiO_2 par bombardement électronique. Les spectres d'absorption infrarouge de films de SiO_2 d'épaisseur 170 nm non recuit et recuit à 950°C sont représentés figure 2.17. Le film non recuit présente quatre bandes d'absorption :

- une bande à $450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux modes de balancement,
- une bande à 805 cm^{-1} correspondant à l'élongation symétrique du groupement Si-O-Si,

- une bande à 1068 cm^{-1} correspondant à l'élongation asymétrique du groupement Si-O-Si, avec un épaulement à 1200 cm^{-1} dû au même mode de vibration mais en antiphase, montrant que le film est très riche en oxygène,
- une bande à $940\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ dont l'origine n'est pas attribuée de façon claire. Cette absorption est généralement attribuée à des défauts dans SiO_2 .

La caractérisation spectroscopique de ce film montre que la composition de la couche barrière est très voisine de SiO_2 .

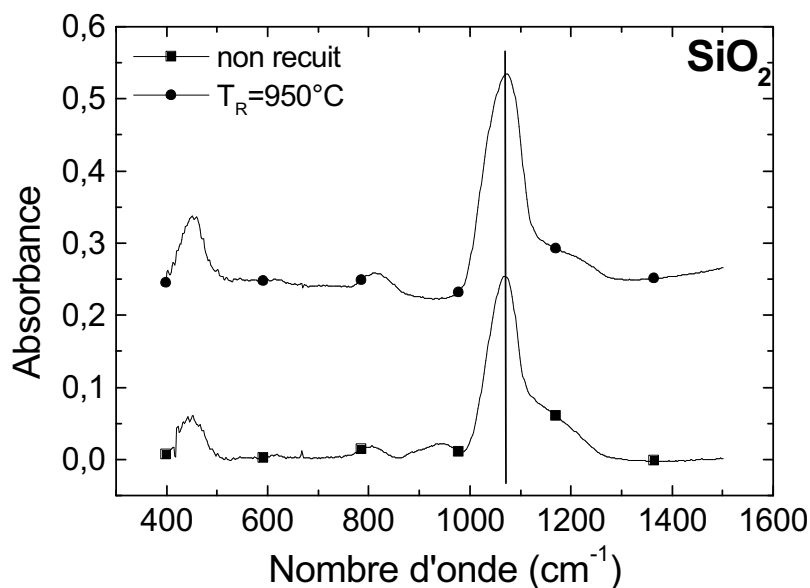


FIG. 2.17 – Spectres d'absorption infrarouge de films de SiO_2 non recuit et recuit à 950°C . Le spectre de l'échantillon recuit à 950°C est translaté en ordonnée pour des raisons de visibilité.

Le film recuit à 950°C ne présente plus que les trois bandes caractéristiques de SiO_2 . La vibration asymétrique s'est déplacée de 1068 à 1072 cm^{-1} , ce qui suggère que le déficit en oxygène est très faible dans le film non recuit. De plus, la vibration à 945 cm^{-1} a disparu, ce qui montre que le film a supprimé les défauts de la couche barrière.

Les spectres de PL de ces échantillons sont représentés figure 2.18. Un pic de PL d'intensité faible est observé vers $2,6\text{ eV}$ (le pic est coupé par le filtre utilisé dans le dispositif expérimental pour couper la contribution de la lampe à mercure). Ce pic augmente en intensité avec la température de recuit, mais ne se décale pas en énergie. Nous attribuons cette bande de PL aux défauts de l'oxyde. L'intensité de PL de l'échantillon recuit à 1050°C est de l'ordre de grandeur de celle de la couche mince de SiO recuite à 950°C ; l'intensité est donc faible. Ainsi, la couche SiO_2 élaborée par évaporation sous vide est stœchiométrique, elle permettra donc de bloquer la croissance des grains de Si. De plus, elle présente très peu de PL, elle ne perturbera donc pas l'étude des propriétés de PL des nanocristaux.

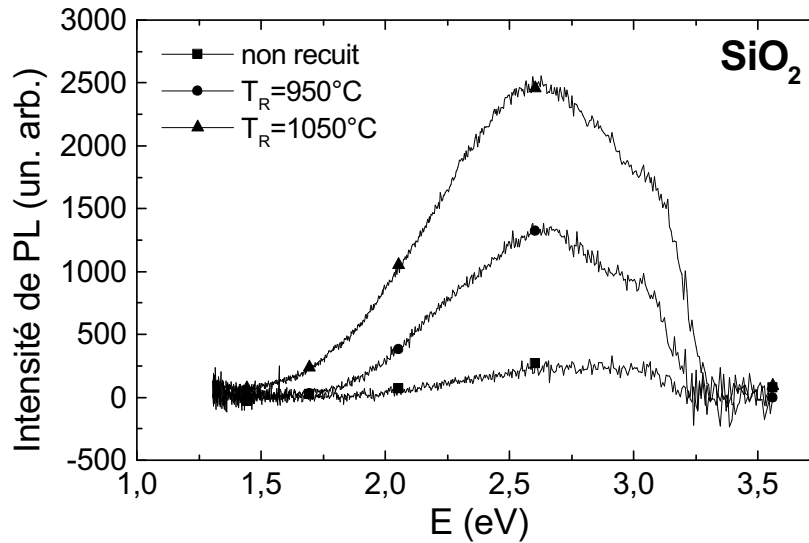


FIG. 2.18 – Spectres de photoluminescence d'une couche mince de SiO_2 non recuite et recuite à 950°C et 1050°C

2. Préparation et caractérisation structurale de la multicouche

Les multicouches ont été élaborées en faisant varier l'épaisseur de SiO et en gardant l'épaisseur de SiO_2 constante et égale à 5 nm. L'épaisseur totale du film est maintenue constante et égale à 180 nm, donc le nombre de doublets SiO/SiO_2 varie d'un échantillon à l'autre. Le tableau 2.3 récapitule les caractéristiques des trois échantillons.

nom	épaisseur de SiO (nm)	nombre de doublets SiO/SiO_2
M1	1	30
M3	3	22
M5	5	18

TAB. 2.3 – Caractéristiques des multicouches étudiées. L'épaisseur de SiO_2 est 5 nm.

Les multicouches non recuites ont été caractérisées en réflectivité de rayons X. L'information recherchée est la confirmation de l'existence de la structure multicouche avant recuit thermique. Les courbes sont représentées figure 2.19 pour les multicouches M3nR et M5nR. La modulation est observée de façon nette pour le film M5nR, elle est encore visible pour le film M3nR, mais elle disparaît pour le film M1nR. Les intensités des pics de Bragg sont très faibles en raison de la très petite différence de densité électronique entre les deux matériaux déposés. En simulant les spectres, on trouve que l'épaisseur du doublet SiO/SiO_2 vaut 12 nm et 14 nm pour les échantillons M3nR et M5nR respectivement. Il n'a pas été possible

d'estimer l'épaisseur du doublet pour la multicouche M1nR. Les mesures montrent donc une différence de 40% environ par rapport aux épaisseurs mesurées par les balances à quartz puisque les épaisseurs des doublets, calculées avec les densités des matériaux massifs, sont de 8 et 10 nm pour les échantillons M3nR et M5nR. Les couches que nous élaborons présentent donc une densité plus faible que prévue après dépôt. Nous avons voulu confirmer ces valeurs en amincissant une multicouche non recuite en coupe transverse. Cependant, il n'a pas été possible de préparer des lames minces avec les multicouches non recuites de qualité suffisante pour observer l'alternance des couches, en raison d'une très mauvaise adhérence des couches sur le substrat. L'étude de la densité des couches sera quand même menée pour des couches minces par réflectivité de rayons X car la densité peut avoir une influence sur la croissance des grains. Cette étude figure en fin de cette section.

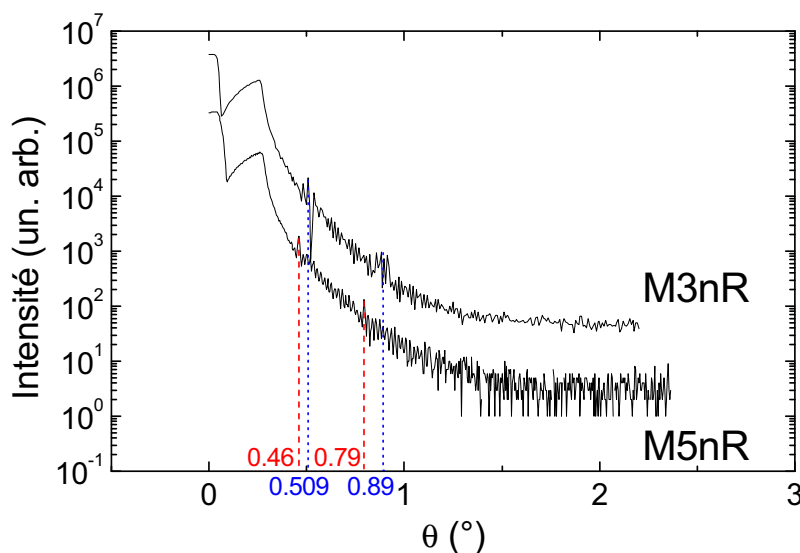


FIG. 2.19 – Diagrammes de réflectivité de rayons X pour les multicouches M3nR et M5nR.

Les couches ont été recuites jusqu'à 950°C au four tubulaire, puis de 950°C à 1050°C au four molybdène. Les spectres d'absorption infrarouge sont représentés figure 2.20 pour les multicouches M5nR, M5R950 et M5R1050. Les spectres présentés ne montrent que l'absorption de la couche active. Pour cela, le spectre d'absorption de la silice vu auparavant (d'épaisseur 170 nm) a été ramené à l'épaisseur de silice dans les multicouches en multipliant le spectre de SiO₂ par $(\frac{5nm \times nd}{170nm})$, avec nd le nombre de doublets), et en le soustrayant aux spectres des multicouches. Sur ces spectres déconvolués, on voit que l'intensité de l'absorption augmente et le pic d'élongation asymétrique se décale vers les hautes fréquences avec la température de recuit. Ceci montre que la démixtion s'effectue dans la couche active. Elle se poursuit au delà de 950°C et se termine à 1050°C.

La MET a permis de visualiser la structure multicouche pour les échantillons M3 et M5 recuits (pour l'échantillon M1, l'alternance de couches n'a pas été observée). Pour illustration,

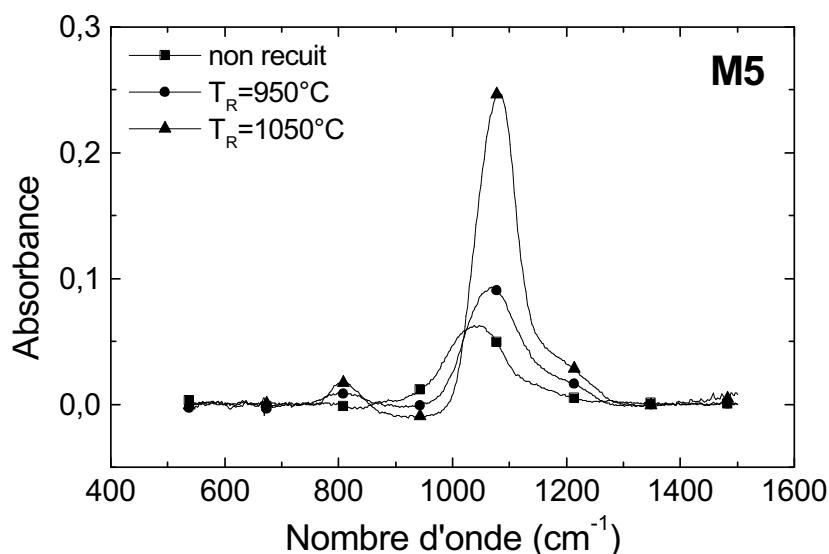


FIG. 2.20 – Spectres d'absorption infrarouge de la couche active de SiO pour les multicouches M5nR, M5R950 et M5R1050.

une coupe transverse de l'échantillon M3R950 est montrée figure 2.21.

Cette figure montre que le recuit ne détruit pas l'alternance des couches. Les multicouches sont une succession de doublets SiO/SiO₂. Par rapport au substrat, la première couche est SiO et la dernière couche déposée est SiO₂. On compte bien 22 alternances de bandes noires et blanches, la première étant SiO, la deuxième SiO₂, etc... La large bande noire à gauche représente le substrat de silicium et la large bande blanche à droite représente le joint de colle. On constate que l'épaisseur des couches blanches est supérieure à l'épaisseur mesurée par les quartz, confirmant la différence de densité des couches déjà observée en diffraction de rayons X. A droite de la coupe transverse figure une vue du dessus, où on voit les grains de silicium qui ont une taille d'environ 3 nm, et qui ont donc déjà atteint leur taille limite. La photoluminescence de cet échantillon est semblable à celle des couches minces de SiO de 40 nm d'épaisseur. Par conséquent, on peut penser que les couches SiO₂ ne jouent pas encore leur rôle de barrière. Nous avons recuit les échantillons à plus haute température pour continuer la démixtion de la couche active. Les couches recuites à 1050°C sont présentées figure 2.22, où l'on voit que l'arrangement des plans est conservé.

La PL des couches M3nR, M3R650, M3R950 et M3R1050 est montrée sur la figure 2.23. Jusqu'à une température de recuit de 950°C, la PL ne diffère pas des couches minces de SiO. L'intérêt des multicouches apparaît pour les températures de recuit supérieures puisqu'à 1050°C, on voit une augmentation du pic à basse énergie très importante. Nous verrons dans le chapitre suivant les arguments qui nous permettent d'attribuer ce pic aux grains de silicium. En particulier, après avoir caractérisé la taille des grains en fonction de l'épaisseur de SiO déposée, nous montrerons que l'énergie du pic de PL varie avec la taille conformément à la théorie du confinement quantique. Ici, nous voyons que, contrairement aux couches minces

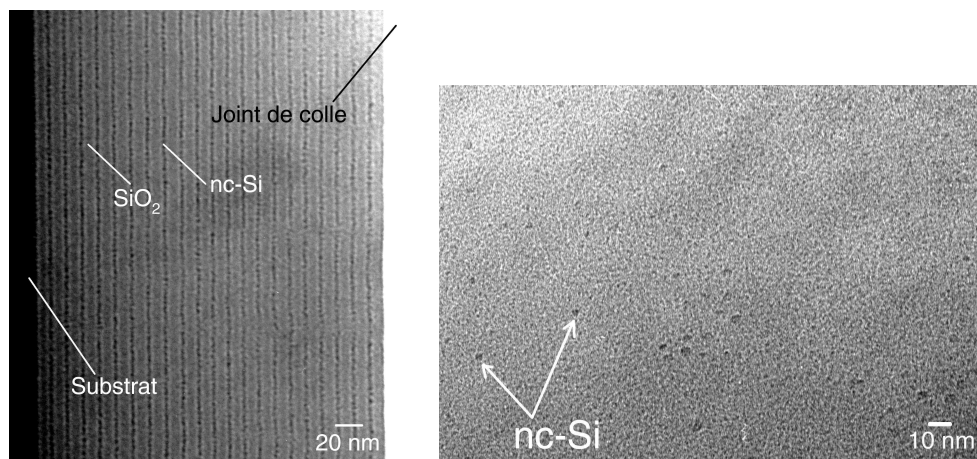


FIG. 2.21 – Coupe transverse à gauche et vue de dessus en mode champ clair à droite de l'échantillon M3R950.

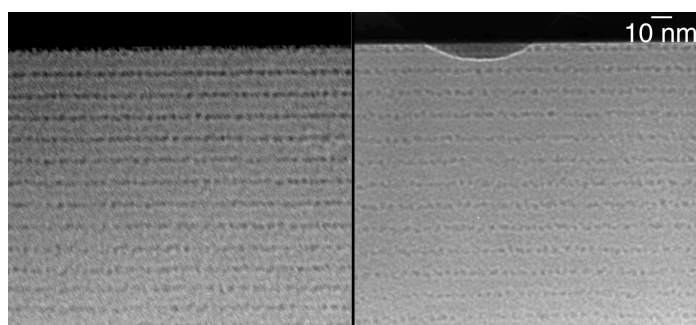


FIG. 2.22 – Observation en coupe transverse des échantillons M3R1050 à gauche et M5R1050 à droite. On peut voir que l'échantillon de gauche qui a une épaisseur de couche active plus petite a, sur cette figure, une alternance SiO/SiO₂ de moins.

qui ne montrent plus de PL à 1050°C, les multicouches montrent un pic très intense. L'intérêt de la barrière est que, de 950°C à 1050°C, elle permet à la couche active de continuer à demixer et aux grains d'améliorer leur interface avec la matrice, tout en les empêchant de croître. L'amélioration de la qualité de l'oxyde et de l'interface des grains conduit à un meilleur confinement des grains, d'où l'augmentation de PL observée ².

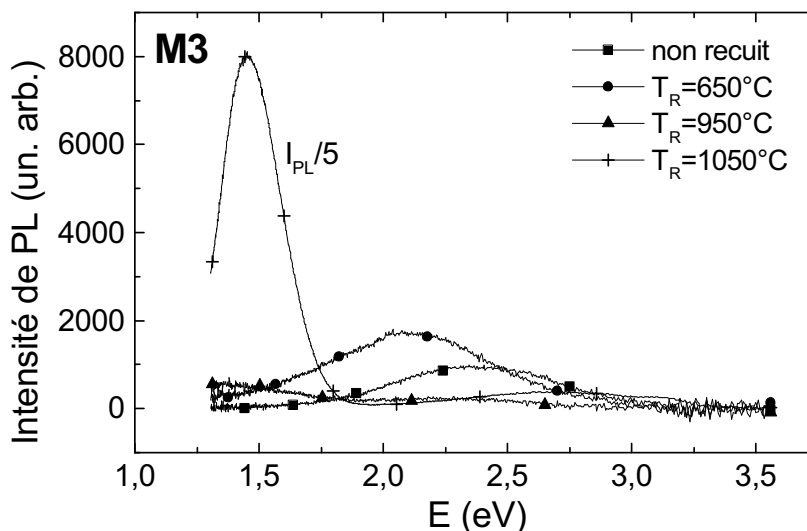


FIG. 2.23 – Spectres de photoluminescence des multicouches M3nR, M3R650, M3R950 et M3R1050. L'intensité de l'échantillon M3R1050 a été divisée par 5.

3. Etude de la densité des couches

Les expériences de réflectivité des rayons X ont montré que les doublets SiO/SiO₂ des multicouches non recuites avaient une épaisseur supérieure à l'épaisseur mesurée aux balances à quartz de 40% environ. Pour confirmer cette observation, nous avons mesuré l'épaisseur en diffraction de rayons X de couches minces de SiO et SiO₂ de 40 nm d'épaisseur mesurée avec les quartz. Les épaisseurs mesurées en fonction de la température sont reportées dans le tableau 2.4.

On confirme que dès élaboration, les couches sont peu denses, la couche SiO₂ présentant l'écart de densité le plus grand. De plus, on voit que les couches se densifient après traitement thermique. Les couches recuites à 1050°C ont une rugosité qui empêche l'observation de pics de Bragg. On ne peut donc pas remonter à leur épaisseur. Si la compaction de la couche n'a pas lieu, le diamètre des grains de silicium pourra être plus grand que prévu, et la faible densité peut favoriser la diffusion des atomes dans la couche. Il est possible que les couches

² Les caractéristiques de la PL en énergie et en largeur à mi-hauteur seront traités dans le chapitre 3

Température de recuit	SiO	SiO ₂
non recuit	53 nm (32%)	58 nm (45%)
650°C	53 nm (32%)	58 nm (45%)
950°C	50 nm (25%)	55 nm (37%)
1050°C	trop rugueux	trop rugueux

TAB. 2.4 – Epaisseur des couches de SiO et SiO₂ déterminées par les expériences de réflectivité de RX en fonction de la température de recuit. Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'augmentation d'épaisseur due à la porosité. Les couches recuites à 1050°C présentent une rugosité de surface due au recuit.

SiO₂ soient également plus épaisses. La mesure des épaisseurs a été effectuée sur les coupes transverses des multicouches M3 et M5, elle sont reportées dans le tableau 2.5.

Echantillon	épaisseur totale	épaisseur de la ligne de grains	épaisseur de la couche SiO ₂
M3R950	281 nm	3,4 nm	9,2 nm
M3R1050	225 nm	3,7 nm	7,1 nm
M5R1050	227,5 nm	4,5 nm	8,4 nm

TAB. 2.5 – Epaisseur mesurée sur les micrographies de MET des multicouches observées en coupe transverse.

On observe bien l'écart de densité par rapport au matériau massif au niveau de l'épaisseur totale, et l'échantillon M3 montre qu'il y a compaction après recuit à 950°C et qu'elle se produit sur la couche SiO₂. La variation de la couche de SiO est dans l'incertitude de mesure, il semble donc qu'elle ne subit pas de compaction de 950°C à 1050°C.

IV. Caractérisation des nanocristaux de silicium formés

1. Caractère cristallin des nanostructures de silicium

Le microscope électronique à transmission dispose de plusieurs moyens pour mettre en évidence le caractère cristallin des agrégats de silicium. Le premier consiste à faire un cliché de diffraction. Si les grains sont cristallins et orientés de façon aléatoire, on doit obtenir un anneau de diffraction dont le rayon dépend de la direction cristallographique. Dans le cas d'un amorphe, cet anneau est très diffus. Cependant, il est difficile d'observer le signal de diffraction provenant de nanostructures cristallines immergées dans une matrice amorphe car leurs petites dimensions conduit à un faible signal, noyé dans le signal provenant de la diffusion de la matrice. Un autre moyen est d'utiliser le mode champ sombre. Ce réglage ne permet qu'aux électrons diffractant dans une certaine direction d'être collectés. L'apparition des grains sur l'image est donc due à leur caractère cristallin. La troisième technique est d'utiliser la haute résolution qui permet de faire interférer le faisceau incident avec un faisceau diffracté par le cristal, montrant directement les plans ou les colonnes atomiques. La figure 2.24 présente un grain observé en haute résolution montrant les plans (111) du silicium, et un cliché en champ sombre d'une multicouche recuite à 1050°C.

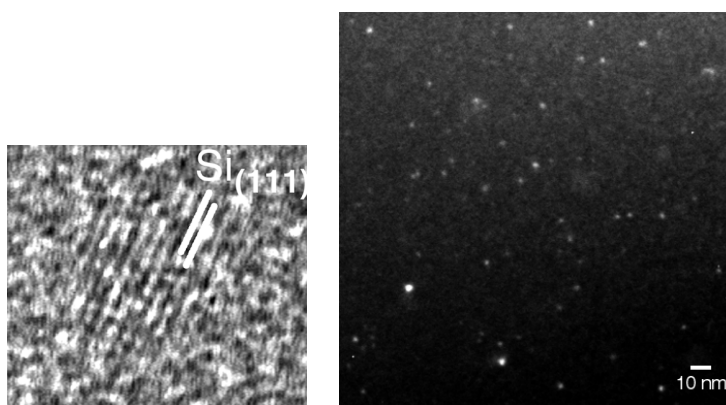


FIG. 2.24 – L'image de gauche montre un nanocrystal de silicium observé en mode haute résolution, observé à partir de l'échantillon M5R1050 vu en coupe transverse. Les plans sont distants de 0,314 nm caractéristiques des plans (111). On peut compter 11 plans atomiques, le diamètre du grain est donc de 3,45 nm, en considérant que l'on est dans les conditions de Scherzer. A droite figure une image en champ sombre de l'échantillon M3R1050 observé en vue de dessus pour une direction de diffraction (111).

Pour les températures de recuit inférieures, nous n'avons pas de preuves du caractère cristallin des grains. Les clichés en champ sombre montrent bien des contrastes clairs là où des grains apparaissent en champ clair, mais la matrice amorphe diffuse aussi des électrons dans la même direction, ce qui fait qu'un scintillement ténu et homogène est observé. Ceci empêche de pouvoir affirmer le caractère cristallin. Notons encore une fois qu'un grain de 1 nm contient 4 plans atomiques dans la direction (111) en comptant les plans aux extrémités. Ce qui est sûr, c'est qu'ils sont cristallins lorsque les agrégats atteignent des tailles supérieures à 2 nm. Nous pensons que dès sa formation le silicium forme des agrégats cristallins, sans passer par une étape de silicium amorphe, et ce quelle que soit la microstructure des couches (multicouche ou couche massive).

2. Taille des grains en fonction de l'épaisseur de SiO déposée

Pour mesurer le diamètre des grains, nous avons utilisé des monocouches de SiO insérées entre deux couches de SiO₂, ceci afin de pallier les problèmes dus à l'observation sur la même figure de grains provenant de différentes couches de SiO. Quatre monocouches différentes ont été élaborées, avec des épaisseurs de SiO de 2, 3, 4 et 5 nm, dénommées C2, C3, C4 et C5. Les images MET et la distribution en taille des monocouches recuites à 1050°C sont représentées figure 2.25 à 2.28.

Le tableau 2.6 résume les mesures de distribution de taille. Remarquons que les distributions de taille sont ajustées par des lois statistiques log-normales et non par des gaussiennes. En effet, la gaussienne tient compte d'une dispersion symétrique de part et d'autre de la taille moyenne. Ici, la taille des grains étant bornée en 0 et pouvant avoir une taille infinie, la dispersion est de type log-normal. Les histogrammes sont construits en ayant compté pour chaque échantillon entre 100 et 150 grains. Les barres d'erreur correspondent à la largeur de la frange de Fresnel en bord de lame.

On constate que pour les épaisseurs de 2, 3 et 4 nm, les distributions en taille montrent

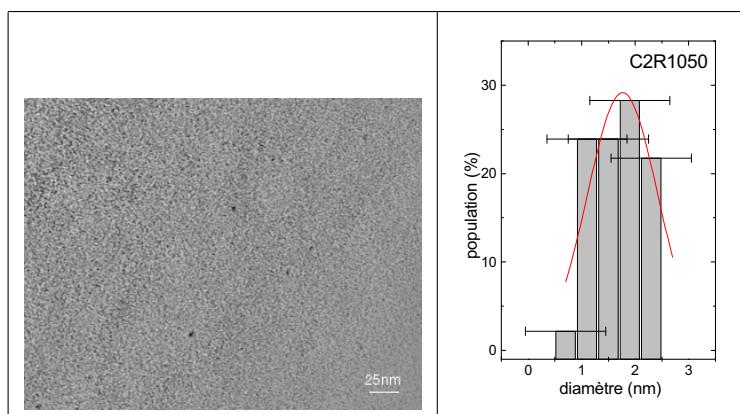


FIG. 2.25 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la monocouche C2R1050.

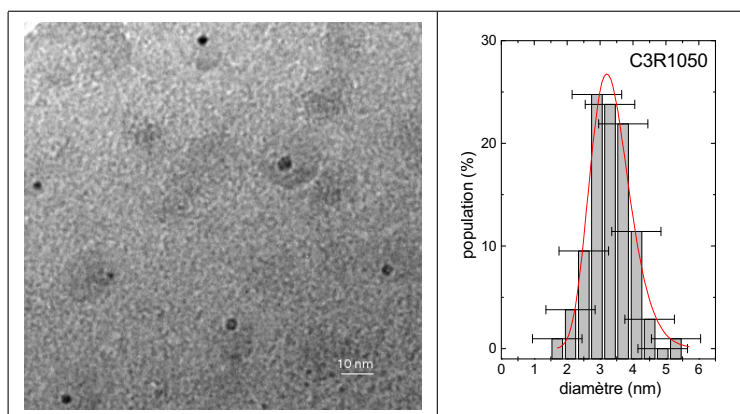


FIG. 2.26 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la monocouche C3R1050.

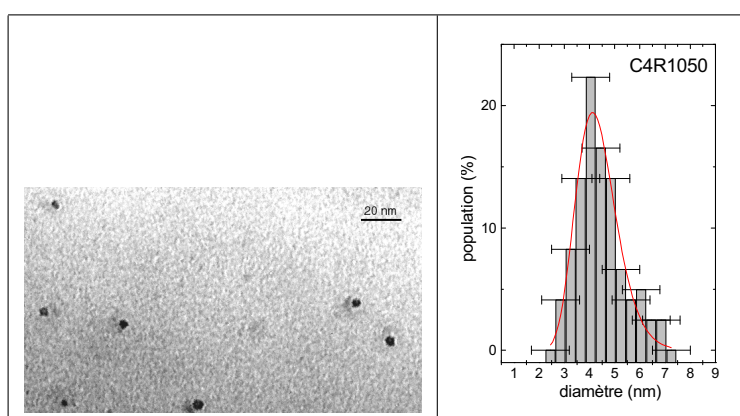


FIG. 2.27 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la monocouche C4R1050.

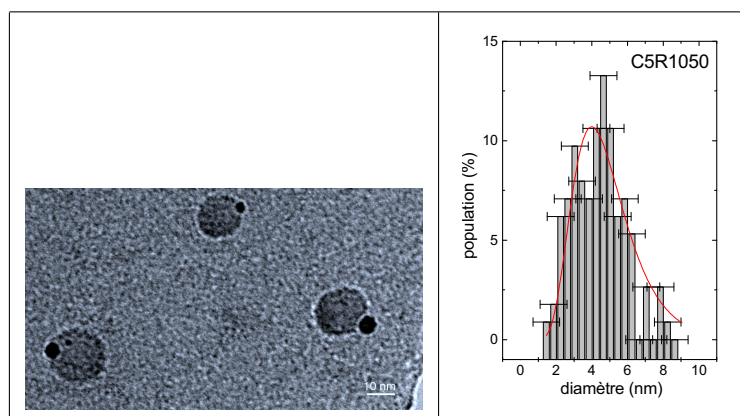


FIG. 2.28 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la monocouche C5R1050. Les grains de cet échantillon sont entourés d'un halo foncé dû à une pollution de titane.

nom de l'échantillon	taille moyenne (nm)	largeur à mi-hauteur (nm)
C2R1050	1,8	1,2
C3R1050	3,2	1,3
C4R1050	4,1	1,7
C5R1050	4,0	4,6

TAB. 2.6 – Résultats sur la taille moyenne et la largeur à mi-hauteur des histogrammes de distribution de taille construits à partir des micrographies de MET sur les quatres monocouches d'épaisseur de SiO différente.

une taille moyenne en très bon accord avec la taille attendue, correspondant à l'épaisseur de SiO déposée. L'échantillon dont l'épaisseur des couches de SiO est 5 nm contient bien des grains de 5 nm, mais il a une distribution en taille très large et contient toujours de petits grains, ce qui entraîne que sa distribution en taille est décalée vers une taille moyenne plus petite. Par conséquent, cette épaisseur devient critique quant au contrôle de la taille, pour la température de recuit 1050°C. On peut cependant imaginer qu'en recuisant à plus haute température, les petits grains coalesceront et réduiront la largeur de la distribution de taille, ce qui entraînera un décalage du maximum de la distribution vers 5 nm. Les recuits à plus haute température ont été réalisés mais nous avons été confrontés à des problèmes de pollution lorsque le film est recuit à 1100°C. Une fois la lame amincie, nous ne pouvons plus distinguer les grains des pollutions de surface.

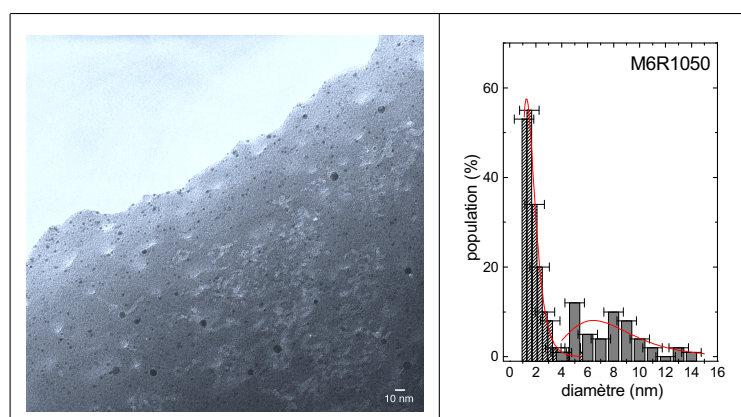


FIG. 2.29 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la multicouche M6R1050. La distribution de taille est bimodale.

La monocouche de 6 nm de SiO n'a pas été élaborée, mais la multicouche M6R1050 a été étudiée en MET. La distribution en taille de cet échantillon est donnée figure 2.29. L'image de MET présentée, représentative de l'échantillon, montre clairement l'existence d'une distribution en taille bimodale (l'erreur sur la mesure de la taille en raison de l'observation d'une image projetée concerne les grains de plus grosse taille). La présence de petits grains est attribuée au fait que lorsque l'épaisseur de SiO est grande (ici 6 nm), les petits grains ont moins de chance de se rencontrer pour coalescer. En recuisant plus longtemps, on peut penser que ces petits grains seront amenés à coalescer pour former des gros grains. Cependant, ce recuit n'est pas réalisable avec le four à bombardement car il est difficile de réguler la température plus de dix minutes, la régulation étant faite à la main. La mesure de la distribution en taille s'est effectuée ainsi : le comptage des grains de taille supérieure à 4 nm, facilement discernables, s'est fait sur toute l'image, et celui des plus petits grains s'est fait sur 1/20e de l'image en raison de leur grand nombre. Il faudra donc multiplier leur distribution par 20, ils sont représenté en hachuré sur la figure 2.29. En ajustant les deux distributions par des lois log-normales, on trouve que l'une est centrée sur 1,3 nm avec une largeur à mi-hauteur 1,2 nm, et l'autre est centrée sur 6,4 nm avec une largeur à mi-hauteur de 6 nm. La deuxième distribution montre que la coalescence commence à se produire. Par conséquent, on voit que

pour les grandes épaisseurs de SiO, à cette température de recuit, la distribution en taille est énorme, ce qui montre que la structure multicouche n'a plus d'intérêt car on retrouve le comportement des couches uniques de SiO.

3. Influence de la température de recuit pour une épaisseur donnée

La croissance des grains a été étudiée en recuisant la monocouche C4 à différentes températures : 950°C, 990°C et 1050°C. Cette étude se révélera très utile pour la compréhension des spectres de PL en fonction de la température de recuit. De même que précédemment, une image MET et la distribution associée sont représentées figures 2.30 et 2.31.

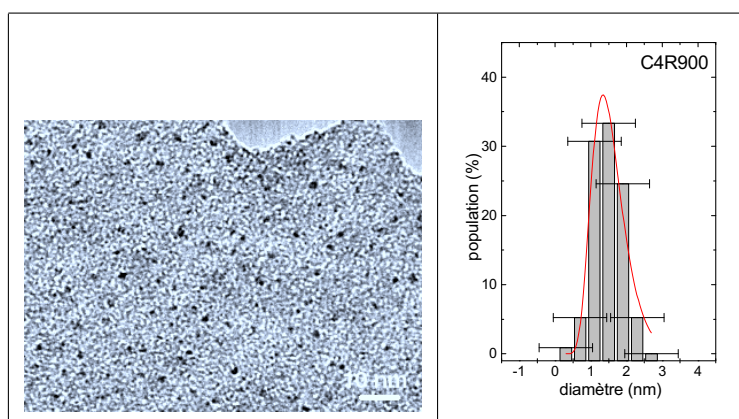


FIG. 2.30 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la monocouche C4R950.

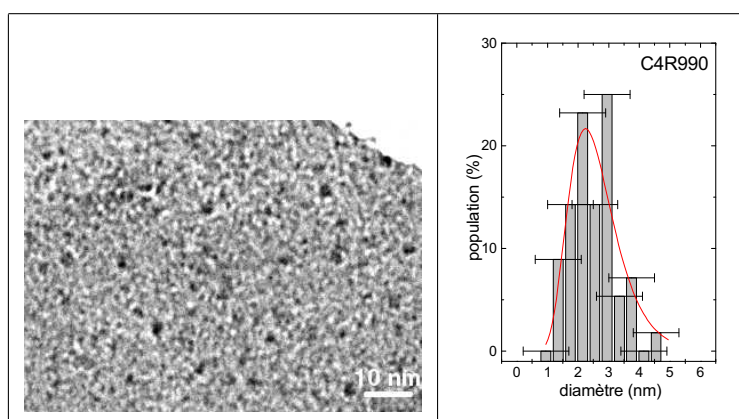


FIG. 2.31 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la monocouche C4R990.

Le tableau 2.7 récapitule les mesures de distribution de taille. On voit que le diamètre des grains augmente avec la température de recuit. Pour une température de recuit de 950°C, les grains ont un diamètre moyen inférieur à 2 nm. A 1050°C, les grains ont atteint leur taille limite. La largeur de la distribution s'élargit de 950 à 990°C, puis s'affine légèrement à

température de recuit (°C)	taille moyenne (nm)	largeur à mi-hauteur (nm)
950	1,3	1
990	2,2	1,8
1050	4,1	1,7

TAB. 2.7 – Résultats sur la taille moyenne et la largeur à mi-hauteur pour la monocouche ayant une épaisseur de SiO de 4 nm pour différentes températures de recuit.

1050°C.

La multicouche M6R1010 a été observée en MET, un cliché est représenté figure 2.32. On ne voit la présence que d'une seule distribution, centrée sur 1,3 nm, alors que l'échantillon M6R1050 recuit à plus haute température et représenté figure 2.29 montre un pic supplémentaire centré sur 6,4 nm. Ces résultats seront interprétés plus loin.

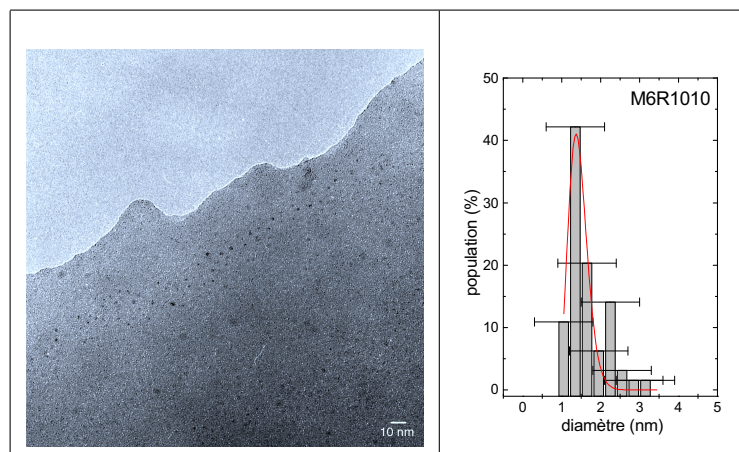


FIG. 2.32 – Image en fond clair et distribution en taille des grains pour la multicouche M6R1010.

4. Commentaires sur la densité de grain

La densité surfacique de grains de la monocouche C4 étudiée précédemment en fonction de la température de recuit est estimée à 10^{12} grains/cm² pour un recuit à 950°C, à environ $5 \cdot 10^{11}$ grains/cm² pour un recuit à 990°C et à $5 \cdot 10^{10}$ grains/cm² pour un recuit à 1050°C. Les autres monocouches, d'épaisseur de SiO différente, recuites à 1050°C montrent des densités surfaciques de grains semblables égale à $5 \cdot 10^{10}$ grains/cm². Notons que les densités sont approximatives car les grains étant très distants les uns des autres, il est difficile de faire une statistique précise. Ces résultats montrent donc une forte diminution de la densité de grains avec la température de recuit.

Cependant pour les recuits à 1050°C, la densité peut paraître faible au premier abord. L'équation bilan de la séparation de phase donne $\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$, sachant qu'on dépose $\text{SiO}_{x \approx 1}$ [20] et que la matrice est arrivée à terme de la démixtion. Nous allons calculer quel est le

volume de Si et de SiO₂ créés par 1 cm³ de SiO, afin de calculer quelle est la distance entre grains que l'on devrait observer.

Le silicium apparaît sous forme cristalline, et l'image en haute résolution montrée figure 2.24 montre que la distance entre plans est celle du silicium massif. Nous pouvons donc prendre la densité du silicium cristallin $d_{Si}=2,34 \text{ g.cm}^{-3}$. L'étude de la densité des couches vue précédemment montre que la couche de SiO est plus épaisse d'environ 30%. La densité théorique de SiO est $2,13 \text{ g.cm}^{-3}$. En enlevant 30% on trouve que la densité des couches SiO que l'on dépose est $1,49 \text{ g.cm}^{-3}$. On aura aussi, dans le calcul, besoin de la densité de SiO₂, provenant de la démixtion de SiO. L'analyse des coupes transverses montre que SiO ne se compacte pas énormément après recuit. La densité théorique de SiO₂ est $2,17 \text{ g.cm}^{-3}$, et en enlevant 30%, on obtient une densité de $1,52 \text{ g.cm}^{-3}$.

La masse molaire du silicium est égale à 28 g.mol^{-1} et celle de l'oxygène est égale à 16 g.mol^{-1} . On trouve alors que 1 cm³ de SiO correspondant à 0,034 mol donneront 0,203 cm³ de Si et 0,671 cm³ de SiO₂. Par conséquent, le volume de SiO₂ est égal à 3,4 fois le volume de Si après démixtion. Cette donnée étant acquise, nous pouvons calculer la distance entre grains. Dans une couche de 4 nm d'épaisseur, nous allons considérer que les grains sont des cubes de côté d égale à l'épaisseur et dont les centres sont distants d'une longueur l , sur un réseau carré. Soit une maille définie par quatre grains de silicium :

$$\begin{aligned} \text{volume } V_g \text{ occupé par les grains dans la maille} & : V_g = d^3, \\ \text{volume } V_{SiO_2} \text{ occupé par la matrice} & : V_{SiO_2} = l^2 \times d - V_g, \\ \text{rapport entre les volumes} & : V_{SiO_2} = 3,4 \times V_g. \end{aligned}$$

On trouve alors une relation entre l la distance entre grains et d le diamètre d'un grain :

$$l = \sqrt{4,4d} \simeq 2,1 \times d.$$

Ainsi, si le diamètre d'un grain est de 5 nm, la distance entre les centres des grains sera d'environ 10 nm, soit 5 à 10 fois moins grande que ce qui est mesuré pour les échantillons recuit à 1050°C. Si on raisonne en surface, le calcul donne une densité surfacique d'environ 1.10^{12} grains/cm², supérieur aux 5.10^{10} grains/cm² mesurés pour le recuit à 1050°C.

Il est possible que la faible densité de grains soit due à une densité volumique de SiO₂ (provenant de la démixtion) plus faible que celle que nous avons prise, et qui nous est inconnue. Si c'est le cas, ceci entraînerait une distance entre grains plus grande. Une autre explication peut toutefois provenir du mode d'imagerie en champ clair, car il est possible que certains grains ne soient pas observés. En effet, un grain cristallin peut être orienté de façon à ne pas diffracter le faisceau d'électrons. Ce grain apparaîtra alors uniquement par un contraste d'absorption qui est très ténu dans le cas d'agrégats de silicium dans de la silice.

5. Interprétation des résultats sur la croissance des grains

L'étude spectroscopique et la MET permettent d'identifier différentes phases de croissance en fonction de la température de recuit :

- jusqu'à une température de recuit de 800°C, la spectroscopie d'absorption infrarouge montre que la démixtion est amorcée, mais aucun grain n'est détecté en MET du fait

de leur petite taille : on peut définir cette phase comme une phase de nucléation et éventuellement de croissance.

- Pour une température de recuit de 950°C, des petits grains de moins de 2 nm sont détectés, en grande densité (ils sont distants de moins de 10 nm), ceci correspond à une phase de croissance due à la démixtion de la matrice.
- De 950°C à 990°C, la taille moyenne augmente, la densité diminue et la largeur à mi-hauteur augmente : les gros grains proviennent de la coalescence de petits grains. On a coalescence et éventuellement encore de la croissance due à la démixtion de la matrice.
- De 990°C à 1050°C, la démixtion se termine, et la croissance due à la coalescence des grains continue. La diminution de la largeur à mi-hauteur est due à la disparition des petits grains, la nucléation étant terminée. Pour la muticouche constituée d'une couche active de 6 nm de SiO représentée figures 2.29 et 2.32, l'apparition du deuxième pic pour l'échantillon recuit à 1050°C est due à la coalescence des petits grains.

Deux mécanismes de coalescence sont possibles : soit les grains vont coalescer par échange d'atomes, c'est le mécanisme de mûrissement d'Ostwald, soit deux grains vont par migration dans la matrice coalescer directement. Vu que la matrice, lorsqu'elle est stœchiométrique, permet très peu au silicium de diffuser, le mécanisme le plus probable de coalescence est le premier où ce sont les atomes des grains qui vont migrer d'un grain à un autre. Le mûrissement d'Ostwald est un mécanisme où les plus gros grains vont croître aux dépens des plus petits (figure 2.33).

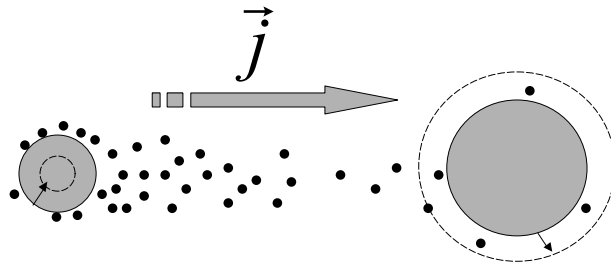


FIG. 2.33 – Schématisation du mûrissement d'Ostwald où le petit grain est "mangé" par le gros grain. \vec{j} représente le flux d'atomes de Si dû à une différence de concentration en adatomes à la périphérie des grains.

Les atomes à la périphérie d'un agrégat de silicium ont une probabilité non nulle de s'échapper du grain, mais sont recapturés immédiatement. Ces adatomes en surface du grain ont une densité qui dépend du rayon du grain, donnée par la relation :

$$\rho = \rho_{\infty}^{eq} \exp\left(\frac{\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R}\right), \quad (2.1)$$

avec γ la tension de ligne, Ω l'aire occupée par un atome et ρ_{∞}^{eq} la densité d'adatomes en surface à l'équilibre. Cette relation montre que plus le grain est petit, plus la densité d'adatomes est grande. Ainsi, lorsque deux grains de taille différente se côtoient, un gradient de concentration d'atomes de surface existe, et en vertu de la loi de Fick, un flux d'atomes \vec{j} se crée tel que $\vec{j} = -D\vec{\nabla}\rho$. Soient deux grains de taille différente de rayon R_1 et R_2 , le module du flux global d'atomes s'écrit :

$$|\vec{j}| = -D\rho_{\infty}^{eq} \left[\exp\left(\frac{\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R_1}\right) - \exp\left(\frac{\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R_2}\right) \right]$$

Dans la limite où la taille des grains est grande, l'équation précédente se simplifie par un développement limité au premier ordre qui donne :

$$|\vec{j}| = -D\rho_{\infty}^{eq} \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

Cette relation montre qu'il y a un flux des adatoms du plus petit grain vers le plus gros, la densité d'adatoms étant une fonction inversement proportionnelle au diamètre du grain. Lorsque le plus petit grain aura perdu des adatoms, son cœur devra en fournir d'autres à la surface du grain pour satisfaire l'équation (2.1). Le plus gros recevant des adatoms, il devra croître pour diminuer son nombre d'atomes de surface. Ce mécanisme dure jusqu'à la disparition du plus petit grain. Dans ce mécanisme, les grains n'entrent pas en contact, l'échange consiste en une "évaporation" des atomes de la surface et en leur diffusion. Ainsi, ce mécanisme est possible si l'énergie thermique fournie est supérieure à l'énergie d'activation de diffusion dans le milieu et à l'énergie de cohésion des atomes constituant le grain. Le moteur de ce mécanisme provient de l'existence d'une distribution de taille. Ce mécanisme s'arrête lorsque tous les grains ont la même taille ou s'il ne reste qu'un grain. Le mécanisme de mûrissement d'Ostwald a été mis en évidence par Bonafos *et al.* [88, 89] dans des agrégats formés des éléments de la colonne IV du tableau périodique élaborés par implantation ionique dans de la silice en étudiant la cinétique de la croissance des agrégats de silicium en MET.

6. Comparaison avec les résultats de la littérature

La caractérisation de la taille des agrégats par microscopie était déjà une nécessité pour les besoins de la microélectronique afin de comprendre les propriétés électriques des matériaux, bien avant l'étude des phénomènes optiques [94]. Depuis la découverte du silicium poreux, les caractérisations au MET se sont poursuivies [95, 26], donnant des tailles moyennes, mais sans donner les largeurs à mi-hauteur qui sont une donnée essentielle à la compréhension des caractéristiques de la PL (énergie et largeur à mi-hauteur). Les premières études sur les nc-Si entourés de SiO₂ ont, à notre connaissance, été faites par Iacona *et al.* [28] et Vinciguerra *et al.* [47], le premier pour des couches de SiO_x élaborées par PECVD, le deuxième pour des multicouches Si/SiO₂. Une telle étude a également été menée par Bonafos *et al.* [89] pour des ions silicium implantés dans de la silice. Leur travail est plutôt axé sur l'étude de la cinétique de croissance. Enfin, sur le système SiO/SiO₂, aucune distribution de taille donnée par MET n'est disponible dans la littérature. Heitmann *et al.* [29] utilisent la diffraction de rayons X et l'équation de Scherrer uniquement pour déterminer la taille des agrégats. Le tableau 2.8 rapporte les valeurs de taille moyenne et de largeur à mi-hauteur relevées dans chacun de ces travaux.

On constate que les échantillons multicouches que nous avons élaborés ont des largeurs à mi-hauteur comparables avec celles données dans la littérature. Nous avons donc, grâce à ce système, résolu le problème posé par les couches minces qui donnaient une très large distribution de taille. En outre, ce système nous permet de contrôler la taille des nc-Si.

<i>Auteurs</i>	<i>Type d'échantillon</i>	<i>diamètre moyen</i>	<i>largeur à mi-hauteur</i>
<i>Iacona et al.</i>	couches minces SiO _x préparées par PECVD		
	37 at%Si recuit à 1250°C	2,2 nm	≈1,2 nm
	42 at%Si recuit à 1250°C	3,4 nm	≈2,4 nm
	44 at%Si recuit à 1250°C	4,2 nm	≈2,4 nm
<i>Vinciguerra et al.</i> ^a	multicouches Si/SiO ₂ préparées par PECVD		
	d _{Si} =0,9 nm recuit à 1200°C	1,1 nm	0,8 nm
	d _{Si} =1,7 nm recuit à 1200°C	1,7 nm	1,2 nm
	d _{Si} =2,6 nm recuit à 1200°C	2,3 nm	2,4nm
<i>Bonafos et al.</i>	implantation de silicium dans SiO ₂		
	10 at% Si recuit à 1100°C	2,6 nm	0,8 nm
	20 at% Si recuit à 1100°C	2,8 nm	1,4 nm
<i>Heitmann et al.</i> ^b	multicouches SiO/SiO ₂ obtenues par évaporation sous atmosphère d'oxygène contrôlée		
		≈1 nm	≈1 nm
		≈2 nm	≈2 nm
		≈3 nm	≈2 nm
		≈4 nm	≈2 nm
<i>Jambois et al.</i> ^c	multicouches SiO/SiO ₂ obtenues par évaporation sous vide		
	d _{SiO} =2 nm	1,8 nm	1,2 nm
	d _{SiO} =3 nm	3,2 nm	1,3 nm
	d _{SiO} =4 nm	4,1 nm	1,7 nm
	d _{SiO} =5 nm	4,0 nm	4,6 nm

^a d_{Si} est l'épaisseur de Si déposée à chaque doublet Si/SiO₂

^b Les valeurs de tailles sont approximatives car lues sur la publication

^c Rappel des résultats de ce travail. d_{SiO} est l'épaisseur de SiO déposée à chaque doublet SiO/SiO₂

TAB. 2.8 – Comparaisons de nos résultats sur les distributions de taille avec ceux publiés dans la littérature.

V. Conclusion du chapitre

Ce chapitre traite du cheminement suivi pour obtenir les nc-Si de taille contrôlée. Les techniques de spectroscopie d'absorption infrarouge et de photoluminescence, la diffraction de rayons X aux petits angles et la microscopie électronique à transmission auront été utilisées pour caractériser les couches et suivre l'apparition des nc-Si. Après avoir caractérisé les couches active et barrière seules, il a été montré que la structure multicouche est stable même après recuit à 1050°C et permet d'obtenir des agrégats cristallins de silicium. L'étude de la distribution en taille a montré que les multicouches permettent d'obtenir des agrégats de taille limitée, contrôlée par l'épaisseur de SiO et de faible distribution en taille lorsque l'épaisseur de SiO est inférieure à 4 nm. Le chapitre suivant va traiter des mécanismes de luminescence dans ces multicouches. Il s'appuiera sur cette étude lorsque les questions de taille et de distribution en taille seront abordées.

Chapitre 3 Etude des mécanismes de luminescence par photoluminescence

I. Introduction

Au cours du chapitre précédent, nous avons montré qu'il est possible de fabriquer des multicouches SiO/SiO₂ par évaporation sous ultra-vide. Après recuit, la démixtion des couches de SiO permet d'obtenir des nanocristaux de silicium (nc-Si) insérés dans une matrice de SiO₂, la taille des nc-Si variant avec l'épaisseur de la couche de SiO. La structure multicouche est très stable et l'étude structurale a montré que les agrégats de Si présentent une distribution en taille très étroite, ce qui va nous permettre d'étudier leurs propriétés de PL de manière très fine. Après avoir décrit les dispositifs expérimentaux, nous décrirons dans ce chapitre les résultats de photoluminescence. Afin de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu, nous effectuerons une étude de la PL continue en fonction de la température, puis une étude de la PL résolue en temps.

II. Techniques expérimentales de mesures de photoluminescence

Nous disposons au laboratoire de deux dispositifs de mesure de la PL, l'un étant plutôt dédié à la PL continue et l'autre à l'étude de la résolution temporelle. Cette partie décrit les caractéristiques et les possibilités de chacun des bancs.

1. Dispositif 1

Sur ce montage (voir figure 3.1), la source d'excitation est une lampe à vapeur de mercure de 200 W. Cette lampe est ensuite filtrée pour enlever, par un miroir dichroïque, la composante visible. La longueur d'onde est ensuite choisie par un monochromateur. Les longueurs d'onde excitatrices sont habituellement les transitions à 313 nm (3,96 eV) et 334 nm (3,71 eV) du mercure. La lumière excitatrice est ensuite focalisée sur l'échantillon, qui est placé dans une enceinte régulée en température de 77 K à 600 K, conçue et réalisée au laboratoire. Une fenêtre en silice fondue a été choisie pour éviter l'absorption de l'excitatrice et du signal de luminescence.

Le signal émis par l'échantillon est ensuite focalisé sur l'entrée d'un monochromateur possédant une tourelle à trois réseaux, blazés à 500 nm (2,48 eV). Les trois réseaux ont respectivement 150, 300 et 1200 traits/mm. Le système de détection est une caméra CCD (charge coupled device) de 1024 par 256 canaux, refroidie à 140 K et ayant une forte sensibilité. Ce dispositif de mesure permet d'analyser des signaux de 400 nm (3,1 eV) à 950 nm (1,3 eV) en raison des limites imposées par les réseaux et le détecteur. L'avantage du dispositif multicanal est de pouvoir enregistrer en une seule acquisition toute la gamme spectrale de 400 à 950 nm (avec le réseau 150 traits/mm). Le dispositif de mesure a été précisément étalonné à l'aide d'une source à filament de tungstène. Les spectres présentés dans ce travail ont donc été corrigés de la réponse du dispositif de mesure.

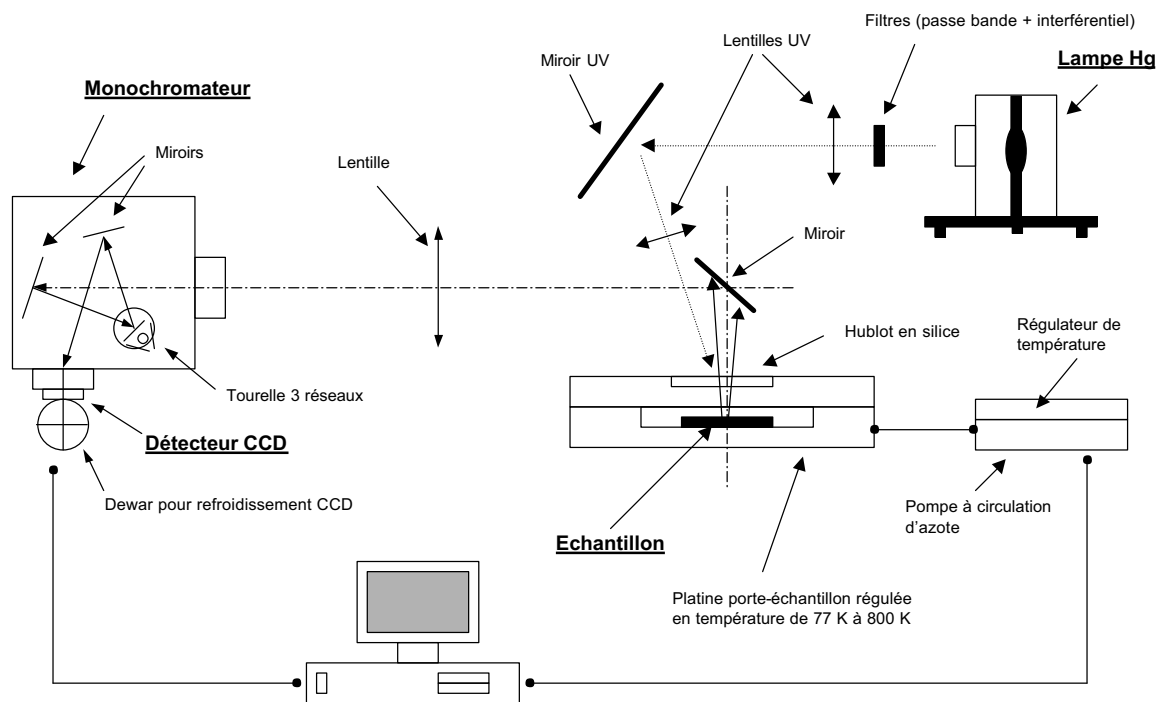


FIG. 3.1 – Schéma du système de détection de photoluminescence, qui sera également utilisé pour l'électroluminescence.

Les mesures obtenues dans ce travail ont été obtenues avec le réseau à 150 traits/mm, en effectuant une moyenne sur deux acquisitions et en utilisant des temps typiques de comptage de 2s pour la photoluminescence et de 30 s pour l'électroluminescence.

2. Dispositif 2

Le deuxième dispositif est constitué d'une source laser à impulsion, d'un monochromateur et d'un détecteur photomultiplicateur permettant la résolution en temps et la détection dans le visible et l'infrarouge. De plus, un cryostat permet de travailler à la température de

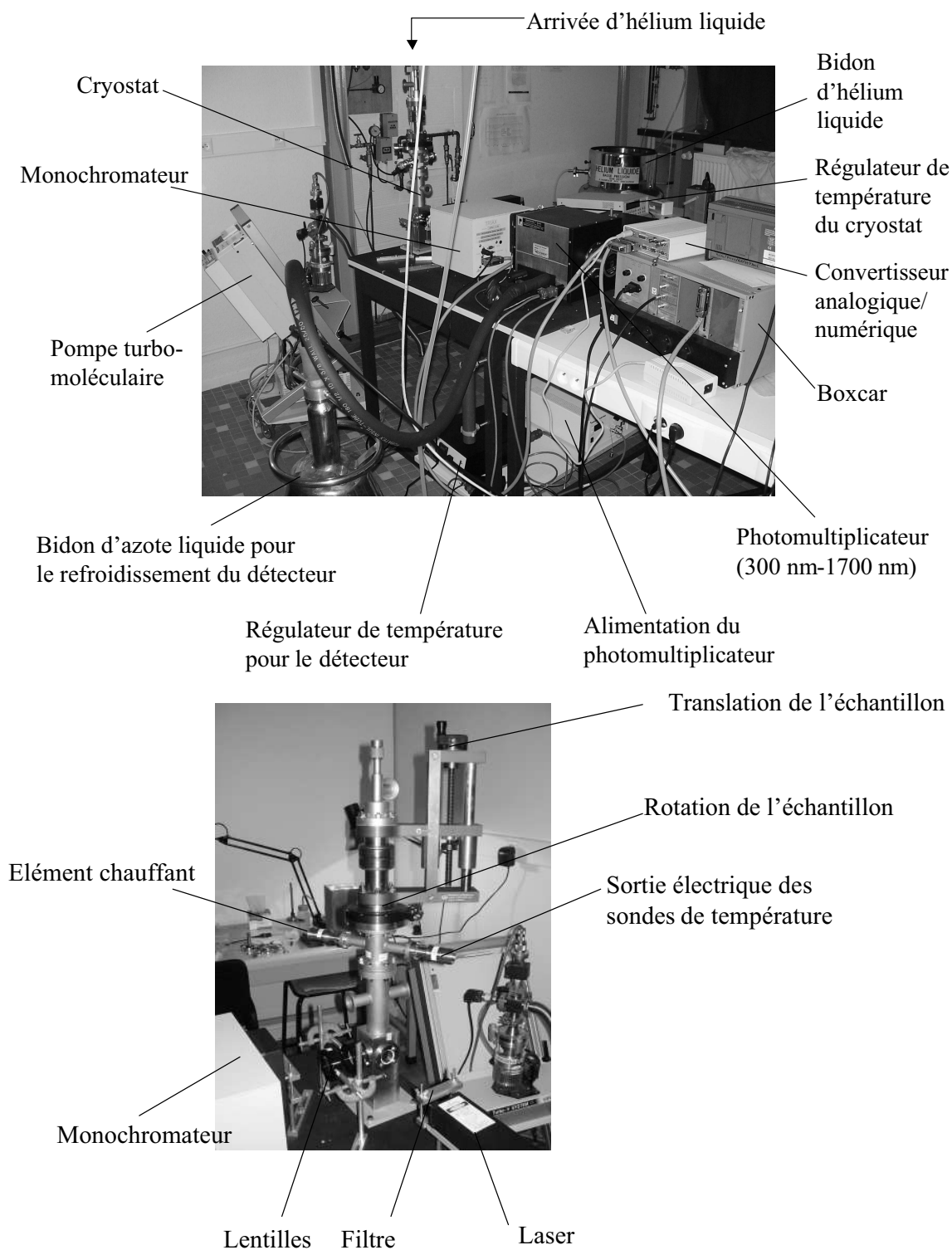


FIG. 3.2 – Photo du dispositif 2 montrant en haut l'ensemble du banc de photoluminescence avec ses éléments principaux dont le cryostat, montré de plus près en dessous.

l'hélium liquide (voir figure 3.2).

Le laser est un YAG : Nd³⁺ triplé en fréquence offrant une longueur d'onde d'émission à 355 nm (3,49 eV) avec une puissance moyenne de 20 mW/mm² à 3 kHz. La largeur des impulsions est de l'ordre de 10 ns.

Le monochromateur est identique à celui du dispositif 1 mais est équipé d'un réseau à 600 tr/mm, blazé à 500 nm (2,48 eV) et d'un réseau à 600 tr/mm, blazé à 1 μm (1,24 eV) permettant de couvrir la gamme de longueur d'onde 400 nm (3,1 eV) à 2 μm (0,62 eV). Le détecteur est un photomultiplicateur (PM) à photocathode InP/InGaAs permettant de détecter la gamme de 300 nm (4,13 eV) à 1,7 μm (0,73 eV). Le temps de montée du détecteur (i.e. sa résolution temporelle) est de quelques nanosecondes. Pour effectuer des mesures de photoluminescence en continu, le courant délivré par le PM traverse une résistance de forte valeur (1 MΩ) qui joue le rôle d'intégrateur et la tension aux bornes de la résistance est renvoyée sur un convertisseur analogique/numérique. Pour les mesures résolues en temps, une faible valeur de résistance doit être utilisée, car sinon le temps mesuré est celui imposé par la résistance et la capacité du PM. La tension aux bornes de la résistance est donc faible et un système moyennneur/intégrateur (Boxcar) rapide (temps de réponse de l'ordre de la nanoseconde) est utilisé pour mesurer le signal. L'échantillon peut être placé dans un cryostat permettant de travailler de 4 K à 300 K, conçu et réalisé au laboratoire. Le système de détection a également été étalonné avec une lampe tungstène et les spectres présentés sont corrigés de la réponse du dispositif.

III. Origine de la photoluminescence et modèle de confinement

Le tableau 3.1 récapitule le nom et les caractéristiques des multicouches étudiées :

nom	épaisseur quartz de SiO (nm)	nombre de doublets SiO/SiO ₂	épaisseur totale (nm)	taille moyenne (nm)	largeur à mi-hauteur (nm)
M2	2	25	175	1,8	1,2
M3	3	22	176	3,2	1,3
M4	4	20	180	4,1	1,7
M5	5	18	180	4	4,6
M6	6	16	176	1,3 et 6,4	1,2 et 6

TAB. 3.1 – Caractéristiques des échantillons étudiés (les épaisseurs sont celles données par les balances à quartz). Les deux dernières colonnes représentent la taille moyenne des grains et la largeur à mi-hauteur de la distribution de taille des échantillons recuits à 1050°C.

L'épaisseur de SiO₂ est maintenue constante égale à 5 nm.

1. Choix de la température de recuit des multicouches

Afin d'étudier la PL des nc-Si, il nous a fallu déterminer quelle température de recuit donnera le maximum d'intensité. La figure 3.3 montre l'évolution de l'intensité et de l'énergie du maximum de PL pour des températures de recuit allant de 900°C à 1100°C pour l'échantillon M3. Le spectre de PL en insert montre un maximum vers 1,57 eV.

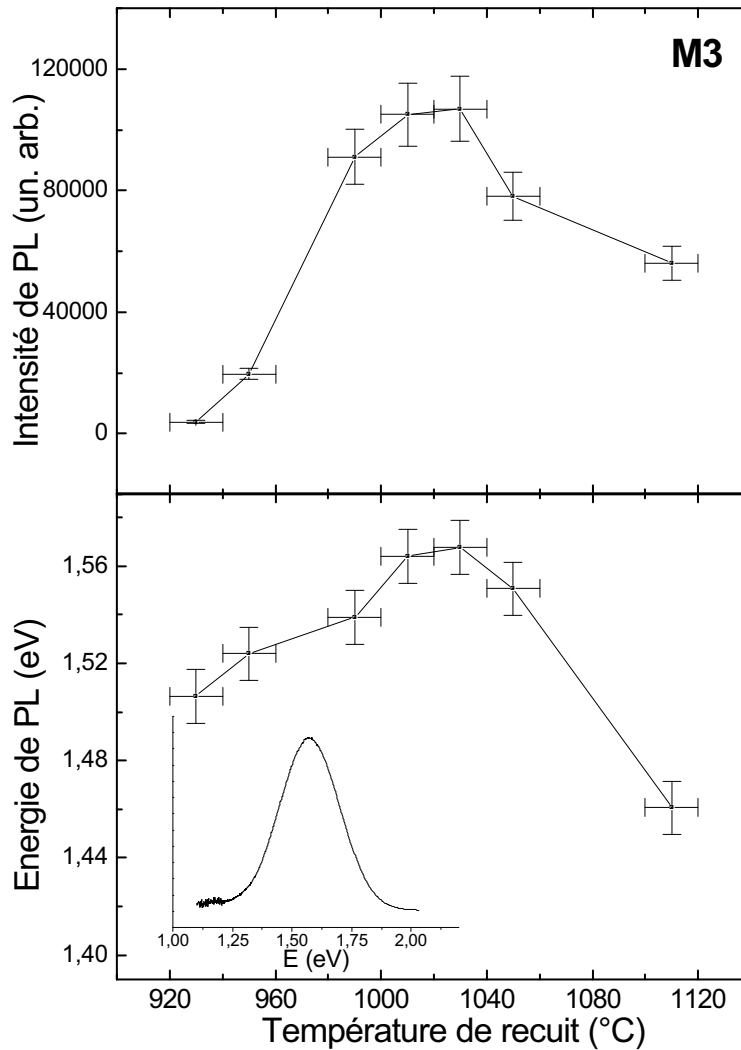


FIG. 3.3 – Intensité et énergie du maximum de PL pour la multicouche M3 en fonction de la température de recuit. Un spectre de PL est montré en insert.

Les deux évolutions ne sont pas monotones, elles montrent toutes les deux l'existence d'un maximum. Les évolutions observées avec la température de recuit seront discutées plus tard, mais remarquons déjà que l'intensité présente un maximum vers 1050°C. Cette température constituera donc notre température de recuit de référence pour l'étude des mécanismes de PL, sachant que c'est pour cette température que la caractérisation structurale précédente a

également été menée. L'énergie de PL se situe à une énergie plus élevée que celle du silicium massif (1,12 eV à température ambiante), ce qui constitue un signe que la PL provient des nc-Si.

Par conséquent, dans la suite, lorsque cela ne sera pas précisé, les échantillons seront tous recuit à 1050°C. L'étude plus précise de l'effet de la température de recuit sur la PL fera l'objet de la fin de cette partie.

2. Effet de la taille des nc-Si sur la PL

Les spectres bruts de PL obtenus pour les différentes multicouches à température ambiante sont représentés figure 3.4. Ces spectres montrent une évolution de l'énergie, de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur pour les différents échantillons testés. Chacune de ces caractéristiques est discutée dans la suite.

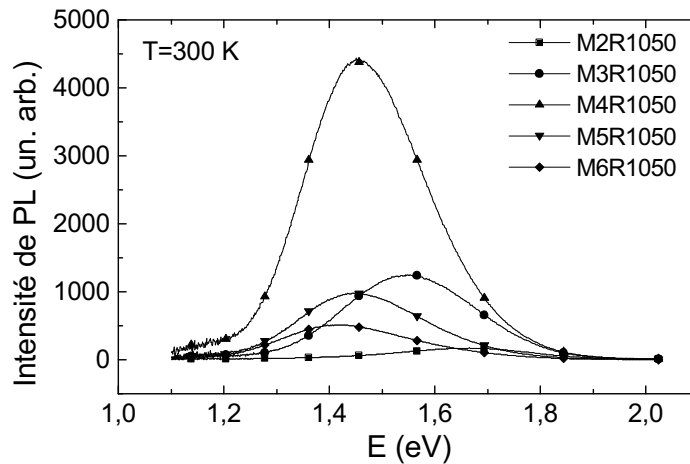


FIG. 3.4 – Spectres de PL des différentes multicouches à température ambiante.

a) Energie

Afin d'étudier l'évolution de l'énergie du maximum de PL en fonction de l'épaisseur des couches de SiO, les spectres précédents ont été normalisés; ils sont représentés figure 3.5(a). Pour l'épaisseur de couche active égale à 2 nm, l'énergie vaut 1,67 eV. Elle diminue fortement pour les épaisseurs de 3 nm et 4 nm, et pour l'épaisseur de 6 nm, elle vaut 1,41 eV. Corrélée à l'étude de structure en MET, cette évolution est en accord qualitatif avec la théorie du confinement quantique : plus l'exciton est localisé dans l'espace, plus son énergie d'émission est grande. Ce résultat constitue donc une première signature forte que la PL observée provient des nc-Si. Sur la figure 3.5(b), l'énergie du maximum de PL est tracée en fonction du diamètre moyen trouvé pour les multicouches M2R1050, M3R1050, M4R1050 et M5R1050 (la distribution de taille de l'échantillon M6R1050 étant bimodale, son énergie

de PL n'est pas représentée). Définissons l'énergie de confinement comme étant la différence d'énergie entre l'énergie de PL mesurée et l'énergie du gap du silicium. La variation de l'énergie de confinement en fonction du diamètre est de la forme $E_c \propto \frac{1}{d^n}$ avec $n=0,6 \pm 0,1$.

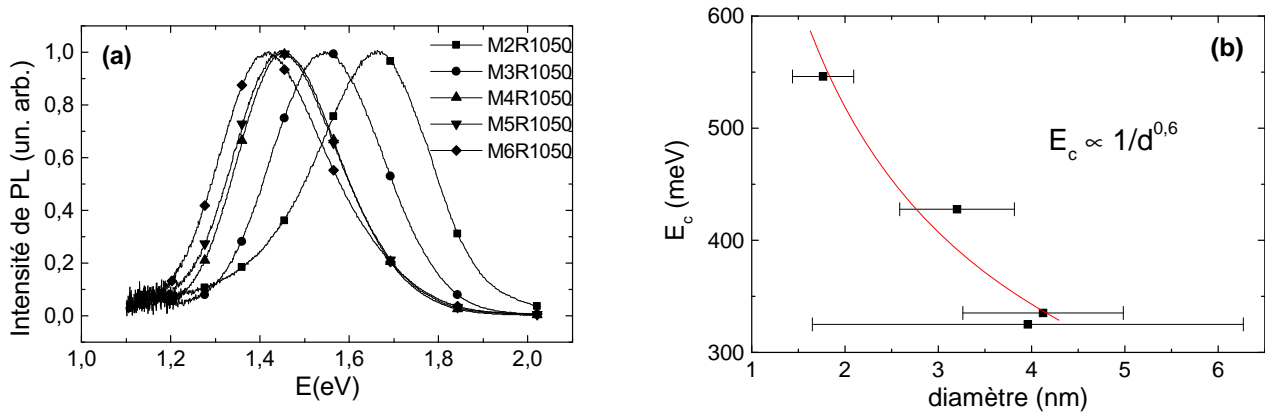


FIG. 3.5 – a) Spectres de PL de la figure 3.4 normalisés. b) Énergie de confinement en fonction du diamètre moyen des agrégats.

L'évolution expérimentale de l'énergie et la valeur de n sont identiques à celles reportées par Heitmann *et al.* [29]. Cependant pour une taille donnée, l'énergie de PL mesurée est plus élevée. Par exemple, pour un diamètre moyen de 2 nm, ils trouvent une énergie de confinement de 300 meV. Nos échantillons donnent une énergie de confinement de 550 meV. Les calculs théoriques de Delerue *et al.* [52] prévoient une dépendance de l'énergie de confinement en $E_c \propto \frac{1}{d^{1.39}}$ pour une cristallite passivée à l'hydrogène, ce qui donne une énergie de confinement de 1,4 eV environ. Nos résultats expérimentaux sont donc inférieurs aux prévisions théoriques. Cette différence peut s'expliquer par l'élément passivant qui est ici l'oxygène, réduisant l'énergie de confinement à 940 meV pour un grain de 2 nm [56]. Nous faisons aussi l'hypothèse que la stœchiométrie de la matrice joue un rôle sur l'énergie de PL. Cette hypothèse sera argumentée dans la partie IV de ce chapitre.

On peut de plus remarquer que l'échantillon M6R1050 a une énergie de PL plus basse que les autres, bien que contenant beaucoup de grains de taille inférieure à 2 nm. Ce résultat sera expliqué dans le paragraphe 5.

b) Intensité

L'évolution de l'intensité avec l'épaisseur de SiO est reportée figure 3.6. L'évolution n'est pas monotone avec l'épaisseur de SiO. L'intensité atteint un maximum pour la multicouche M4R1050, elle est 50 fois plus intense que la multicouche M2R1050, la moins intense. La diminution du nombre de couches de nc-Si pour chaque épaisseur étant relativement faible, elle ne peut expliquer la décroissance de l'intensité de PL observée. La baisse d'intensité entre les multicouches M4R1050, M5R1050 et M6R1050 se comprend aisément : quand l'épaisseur de SiO est grande, beaucoup de grains sont trop gros après recuit pour pouvoir luminescer,

ce qui diminue le nombre de grains luminescents, et donc l'intensité globale de PL. La baisse d'intensité pour les épaisseurs de SiO inférieures à 4 nm est moins attendue. L'effet du confinement quantique est d'augmenter le taux de recombinaison radiatif en raison de l'étalement des fonctions d'ondes dans l'espace des \vec{k} . Cependant, nous émettons plusieurs hypothèses quand à cette baisse d'intensité. La première est d'ordre structural : plus la couche de SiO est fine, plus la démixtion se fait difficilement, ce qui diminue la qualité de confinement du grain. Ainsi, les multicouches qui ont les plus faibles épaisseurs doivent être recuites à plus haute température afin que la démixtion se poursuive. Le deuxième argument se situe au niveau de la section efficace σ d'un grain : elle est égale au produit de la densité d'états N dans le grain et de la force d'oscillateur F ($\sigma \propto N \times F$) [65, 24]. Il a été observé expérimentalement dans les nc-Si que la section efficace n'était pas une fonction monotone de la taille des nc-Si : plus le grain est petit, plus la densité d'états est faible car les états d'énergie s'écartent sous l'effet du confinement, mais plus la force oscillante augmente [65]. Ces deux quantités variant en sens contraire avec la taille du grain, il apparaît une taille optimale où la section efficace est la plus grande, ce qui peut conduire à une intensité de PL plus grande comme il est observé dans nos échantillons.

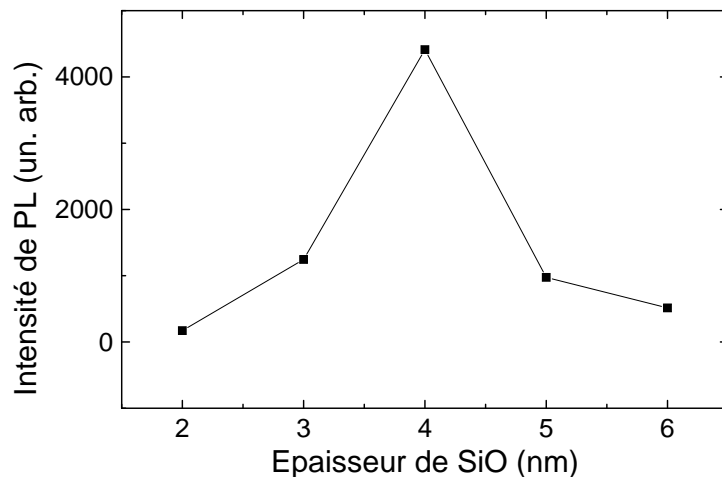


FIG. 3.6 – Intensité de PL des différentes multicouches en fonction de l'épaisseur de la couche active.

c) Largeur à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur des spectres de la figure 3.4 est représentée figure 3.7. Elle est minimale pour l'échantillon M4R1050 et vaut 265 meV, et elle est maximale pour l'échantillon M2R1050 avec une valeur de 305 meV. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur pour les échantillons M5R1050 et M6R1050 se comprend car la distribution en taille s'élargit. Par contre, puisque la distribution en taille est plus fine pour le M2R1050, on aurait pu s'attendre à ce que la largeur à mi-hauteur du spectre de PL soit également la plus fine, mais le contraire est observé. Nous avons émis précédemment l'hypothèse que l'intensité de

PL de cet échantillon était plus basse car la démixtion de la matrice se faisait à plus haute température, en raison de l'épaisseur de couche qui est plus faible. La moins bonne qualité de la matrice de l'échantillon M2R1050, c'est-à-dire un écart à la stœchiométrie de la silice SiO_2 se reflèterait alors sur l'élargissement des spectres. La raison se situe au niveau des barrières de potentiel qui, lorsqu'elles ne sont pas élevées, entraînent une réflexion partielle de la particule sur les bords du puits et un élargissement de son état d'énergie.

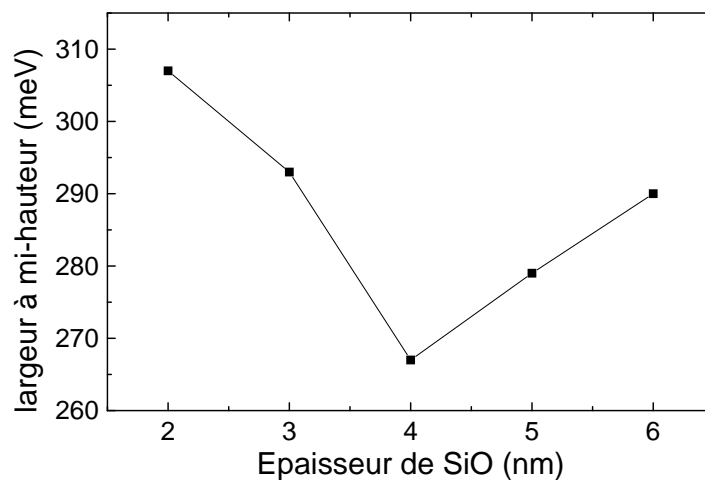


FIG. 3.7 – Largeur à mi-hauteur des spectres de PL des différentes multicouches en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Les recuits que nous effectuons durent une demi-heure en moyenne. On pourrait cependant s'attendre à ce qu'un recuit d'une heure par exemple conduise à une amélioration de l'état de la matrice d'où une augmentation de l'intensité et une diminution de la largeur à mi-hauteur. Cette expérience n'a pu être réalisée car le four à bombardement électronique décrit dans le chapitre précédent ne peut-être régulé aussi longtemps de manière fiable. Notons d'ailleurs que même avec une faible distribution de taille, la largeur à mi-hauteur du spectre ne pourra descendre beaucoup plus bas. En effet, les mesures de Linnros *et al.* [49, 50] ont montré que la largeur à mi-hauteur du spectre de PL d'un grain unique était compris entre 100 meV et 150 meV à 300 K, suivant que la recombinaison fait appel ou non à un phonon. En baissant la température à 40 K, ils trouvent une largeur à mi-hauteur de quelques meV et ne trouvent aucune corrélation entre l'élargissement et la taille des agrégats. Ils supposent donc que l'élargissement est un paramètre fonction de l'environnement, c'est-à-dire de l'interface avec la matrice, la géométrie du grain et sa pureté. Par conséquent, dès lors que l'on travaille avec une assemblée de grains, même de taille identique, les variations de l'environnement conduisent automatiquement à une largeur à mi-hauteur de l'ordre de la centaine de meV.

3. Etude de l'énergie de PL en fonction de la température de 40K à 300K

a) Rappels sur les modèles phénoménologiques de Varshni et de Pässler

La variation du gap d'un semi-conducteur en fonction de la température est approximativement bien décrite par la loi phénoménologique de Varshni [96] de 1967, fondée sur le comportement asymptotique du gap à basse et à haute température. Il est en effet observé que le gap varie de manière linéaire à haute température, et en T^2 à basse température. La loi de Varshni est donnée par l'expression :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta},$$

où β est une température caractéristique et α est la pente de la courbe pour $T \rightarrow \infty$ (i.e. $-\frac{dE_g(T)}{dT} \rightarrow \alpha$ quand $T \rightarrow \infty$). Depuis, des améliorations ont été apportées, comme la loi de Viña [97], où la statistique de Bose-Einstein est introduite afin de donner une signification physique à l'élargissement du gap. Cependant, cette loi ne rend plus compte du caractère quadratique de l'évolution du gap à basse température. Pässler [98, 99] a encore amélioré le modèle à partir des deux précédents, et a trouvé une loi de la forme :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\Theta}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^p} - 1 \right]$$

Cette théorie est fondée sur l'interprétation généralement acceptée que la dépendance du gap avec la température est un effet combinant l'interaction électron-phonon et l'expansion du réseau due à la température [100]. La loi phénoménologique contient quatre paramètres :

1. $E_g(0)$ est la valeur du gap aux environs de 0K et peut être trouvée directement à partir des mesures à basse température,
2. le paramètre α correspond à la pente de la courbe à haute température,
3. Θ est une température liée aux phonons, telle que l'asymptote à haute température coupe l'horizontale passant par $E_g(0)$ en $T = \frac{\Theta}{2}$. Ainsi, la température $\frac{\Theta}{2}$ marque le changement du caractère quadratique au caractère linéaire de la courbe. Elle correspond à la température β du modèle de Varshni.
4. le paramètre p est égal à 2 en général. Cependant, il est remarqué que ce paramètre est légèrement supérieur à 2 dans certains cas, notamment pour le silicium massif, où une valeur de 2,3 est trouvée. Ce paramètre intervient à basse température sur la forme de la courbe, et met en jeu des effets quantiques sur l'élargissement du gap.

b) Résultats expérimentaux

Evolution des spectres avec la température — La figure 3.8 montre l'évolution des spectres de PL pour l'échantillon M4R1050, de 300K à 40K. Pour des raisons de visibilité, les spectres ont été translatés en ordonnée. On voit qu'en descendant la température, la longueur d'onde du maximum de PL diminue : elle passe de 859 nm à 834 nm, soit une

augmentation en énergie de 1,44 eV à 1,49 eV. Cette augmentation de 50 meV correspond à la variation du gap du silicium qui vaut 1,12 eV à 300 K et 1,17 eV à 4 K. Il semble donc que l'énergie de PL évolue avec la température de la même façon que le gap du silicium. On peut alors se demander si l'énergie de PL des nc-Si évolue selon une loi de Pässler et si c'est le cas, quelle serait la valeur de ses paramètres.

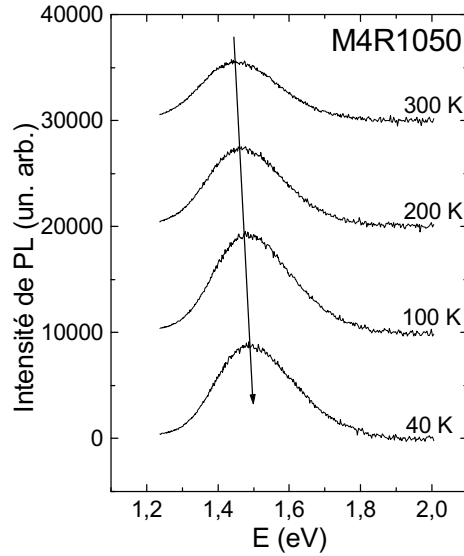


FIG. 3.8 – Evolution générale des spectres de PL avec la température de 40 K à 300 K. La flèche montre le décalage en énergie.

Application de la loi de Pässler — Les carrés de la figure 3.9 montrent l'évolution du maximum de PL en fonction de la température, de 40 K à 300 K, pour les quatre multicouches M2R1050, M3R1050, M4R1050 et M5R1050. On constate d'abord une augmentation de l'énergie de PL en diminuant la température pour tous les échantillons ; elle vaut à peu près 50 meV. Nous avons essayé d'ajuster les courbes expérimentales par une loi de Pässler. Pour cela, il a fallu tenir compte d'un effet de confinement dans les nc-Si qui se traduit par une augmentation du gap des nc-Si par rapport à celui du silicium massif. Nous avons donc utilisé une loi du type :

$$E_g(T) = E_g(T)^{Pässler} + E_{confinement},$$

où l'on suppose que la dilatation thermique du réseau ne joue pas sur l'énergie de confinement (il est montré en référence [101] que cette quantité est négligeable). La valeur de $E_{confinement}$ est trouvée de façon à ajuster au mieux la courbe, elle représente donc une valeur moyenne.

Les courbes en lignes continues claires sont les ajustements avec les paramètres du silicium de Pässler [99]. On voit que l'accord est bon, ce qui confirme que la PL observée

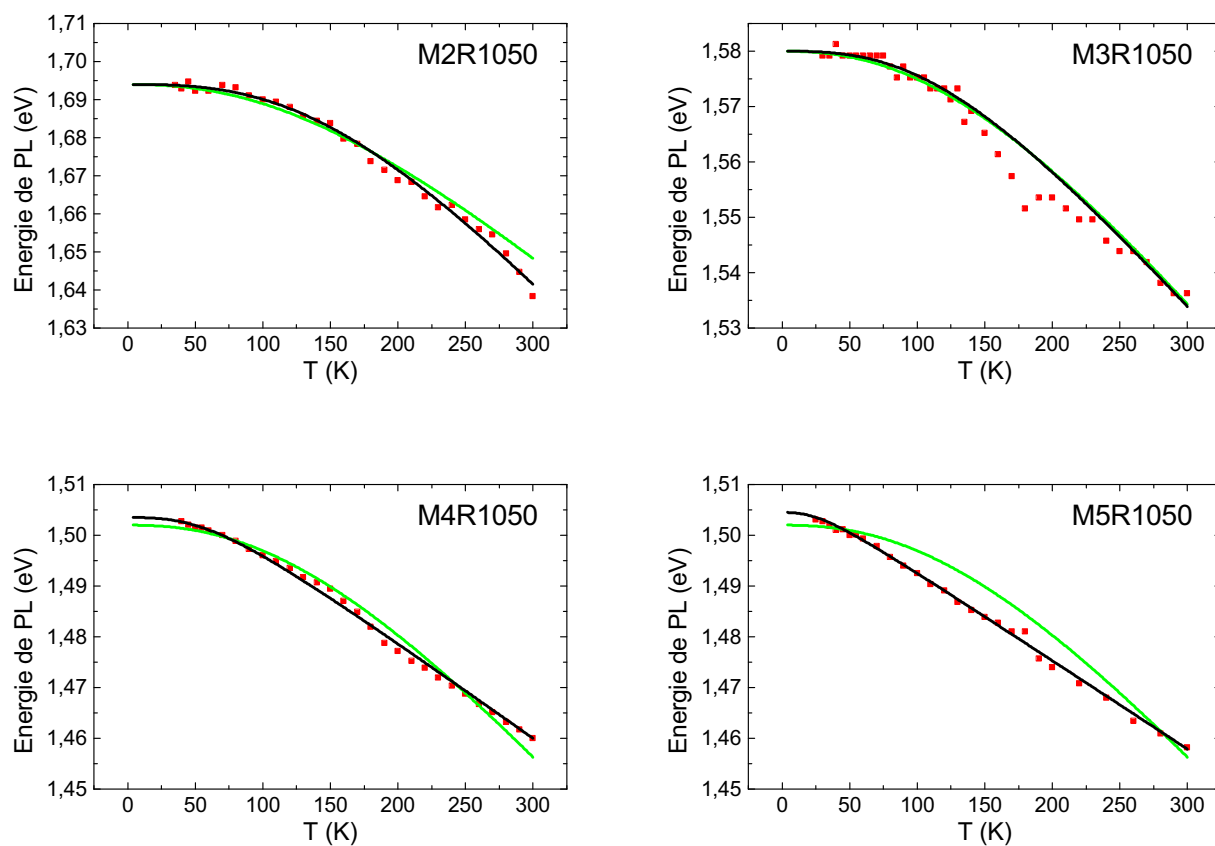


FIG. 3.9 – Evolution de l'énergie de PL en fonction de la température. La ligne claire est la simulation par la loi de Pässler avec les paramètres de Pässler. Sur la ligne foncée, nous avons ajusté les paramètres.

provient bien des agrégats de silicium massif. Une déviation est néanmoins observée de manière reproductible vers 170 K, en particulier pour l'échantillon M3R1050, dont l'origine n'est encore pas comprise. En changeant un peu les paramètres donnés par Pässler, on améliore les ajustements, qui sont représentés par les lignes continues foncées. La faible variation des paramètres est peut-être un effet dû à la petite taille des agrégats de silicium qui pourrait modifier l'interaction électron-phonon par rapport au silicium massif. Les paramètres optimaux choisis sont donnés dans le tableau 3.2. Remarquons pour finir que les valeurs de

Echantillon	$E_{confinement}$ (eV)	$E_g(0)$ (eV)	α (meV.K ⁻¹)	$\Theta/2$	p
silicium massif (Pässler)	0	1,17	0,317	202,8	2,33
M2R1050	0,524	1,17	0,4	200	2,8
M3R1050	0,410	1,17	0,28	150	2,8
M4R1050	0,333	1,17	0,19	73	2,8
M5R1050	0,333	1,17	0,175	34	2,5

TAB. 3.2 – Valeurs des paramètres de la loi de Pässler et de l'énergie de confinement trouvées par ajustement des résultats expérimentaux de l'énergie de PL en fonction de la température pour différents échantillons.

$E_{confinement}$ trouvées par l'énergie de PL à 300 K (figure 3.5) et l'ajustement de la loi de Pässler sont semblables.

c) Conclusion

Par conséquent, l'évolution de l'énergie avec la taille d'une part, et avec la température d'autre part sont deux signatures fortes que la PL observée provient des nc-Si, confirmant le modèle du confinement quantique. Certains points restent maintenant à éclaircir : nous avons pu observer figure 3.3 que l'énergie de PL augmentait avec la température de recuit, ce qui n'est pas un résultat trivial. De plus, nous avons vu que la multicouche M6R1050 contenait en plus des grains de taille limite voulue, des grains de petite taille (typiquement de 2 nm de diamètre). Pourtant, la PL observée est très basse en énergie. La partie suivante donne une interprétation de ces résultats.

4. Etude de l'énergie et de l'intensité de PL pour différentes températures de recuit

Afin de comprendre pourquoi de petits grains émettent à aussi basse énergie, nous allons revenir sur les résultats de l'étude de structure concernant la monocouche C4, caractérisée pour trois températures de recuit : 950°C, 990°C et 1050°C. Les résultats de PL de cette monocouche recuite à différentes températures entre 950°C et 1150°C vont être présentés et différentes hypothèses expliquant l'énergie de luminescence des grains de petite taille vont être discutées.

a) Corrélation entre l'étude de structure et la PL

Les évolutions avec la température de recuit, de l'énergie et de l'intensité du maximum de PL de l'échantillon C4 sont montrées figure 3.10. L'énergie, présentée sur l'ordonnée de gauche est une fonction croissante de la température de recuit. Elle atteint un plateau lorsque la température de recuit atteint 1090°C. On constate une variation d'énergie de 90 meV entre la plus basse température de recuit et la plus haute. L'intensité, présentée sur l'ordonnée de droite est aussi une fonction croissante de la température de recuit, sauf pour le dernier point, dont la baisse s'explique par l'évaporation partielle du film à cette température de recuit. L'augmentation d'intensité se fait sur un facteur 5 à 6. Rappelons que l'étude de structure montre que lorsqu'on recuit la couche, on voit la taille moyenne des grains augmenter et la densité de grains diminuer. Pour le recuit à 950°C, la taille moyenne est d'environ 2 nm, pour le recuit à 1050°C, elle vaut environ 4 nm. Par conséquent, l'évolution de l'énergie montre que des grains de 2 nm émettent à plus faible intensité et à plus basse énergie que des grains de 4 nm. Durant ce travail, nous nous sommes penchés sur plusieurs explications possibles. Le paragraphe suivant en expose deux, et enchaînera sur un modèle de confinement capable d'expliquer les évolution de l'énergie et de l'intensité observées.

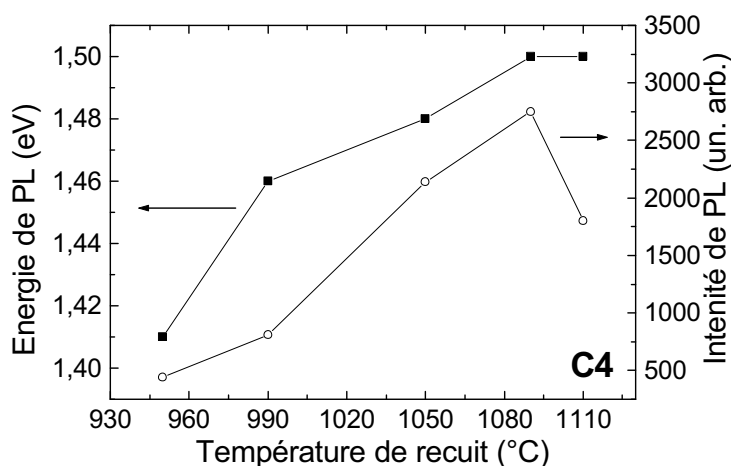


FIG. 3.10 – Evolution de l'énergie et de l'intensité de PL pour la monocouche C4 en fonction de la température de recuit.

b) Discussion

Dans la littérature, il a été montré que la luminescence de grains de silicium amorphes était possible, théoriquement [102] et expérimentalement [21]. Il est également montré dans la littérature que des agrégats amorphes de taille nanométrique élaborés par multicouches Si/SiO₂ cristallisent à beaucoup plus haute température que du silicium amorphe massif. Typiquement, ce dernier cristallise à 650°C, alors qu'un agrégat de silicium amorphe dans de la silice cristallisera, s'il est de très petite taille, aux alentours de 1100°C, essentiellement à

cause des contraintes provoquées par la matrice [46]. De plus, des grains amorphes émettant à plus faible énergie que des grains cristallins [102], le passage de l'état amorphe à l'état cristallin pour un grain de taille constante augmente l'énergie du gap. On aurait pu alors penser que l'augmentation d'énergie est due à la transition amorphe/cristalline. Cependant, l'étude de structure menée sur les couches uniques insérées entre deux couches de SiO_2 ainsi que sur les couches de SiO massif (d'épaisseur 40 nm) suggère que dans ce type de matériau, la formation des grains de silicium se fait directement sous forme d'agrégats cristallins, et donc qu'aucune transition amorphe/cristalline n'a lieu. Dans l'équipe, cette transition a précédemment été observée pour des couches minces d'oxydes de silicium préparées par évaporation réactive de silicium sous atmosphère d'oxygène, où des agrégats de silicium amorphe peuvent se former dès élaboration. Mais dans le cas présent, les couches ne présentent aucune phase de silicium pur dès élaboration.

Finalement, nous avançons l'hypothèse que la faible énergie émise par les grains de 2 nm est due à la matrice qui confine mal car étant en cours de démixtion, elle n'est toujours pas stœchiométrique. Ainsi, les couches de SiO_2 jouent un rôle sur le confinement des grains de 2 nm du film recuit à 950°C car l'exciton n'est en fait pas confiné sur les dimensions du grain, mais sur 4 nm, distance correspondant à la distance entre les deux couches barrières. Il est en effet possible que les grains de 2 nm possèdent une coque de silice sous-stœchiométrique de potentiel de confinement plus faible que la silice stœchiométrique. Le paragraphe suivant traite de ce modèle plus en détails.

5. Modèle de confinement

Afin de voir l'effet d'une coquille de potentiel plus faible sur l'énergie de confinement, nous avons résolu l'équation de Schrödinger dans un puits dont on définira la forme du potentiel, à une dimension. Ce calcul ne sera pas généralisé à trois dimensions, et n'a aucune valeur quantitative, mais il permet de se donner une idée qualitative de l'évolution de l'énergie de confinement lorsqu'on joue sur la barrière de potentiel, en considérant que l'énergie de confinement est égale à la valeur du premier état excité.

a) Présentation du modèle

Considérons dans un premier temps un nc-Si bien confiné entre deux couches de SiO_2 , et un grain de même taille dans un environnement moins riche en oxygène et avec le confinement de SiO_2 à plus grande distance (figure 3.11). La coquille, moins riche en oxygène présente un gap plus faible que SiO_2 . En conséquence, le confinement ressenti par une particule dans le grain du deuxième cas est moins grand, d'où une extension de sa fonction d'onde. La forme du potentiel vu par une particule dans le grain est schématisée à côté, où l'on fait l'hypothèse de barrières de potentiel abruptes.

Le calcul des énergies est basé sur la méthode Numerov [103]. Cette méthode consiste à trouver une relation de récurrence sur la fonction d'onde ψ , à partir d'un développement en série de Taylor de $\psi(x)$ et de sa dérivée seconde au quatrième ordre autour de x , x définissant

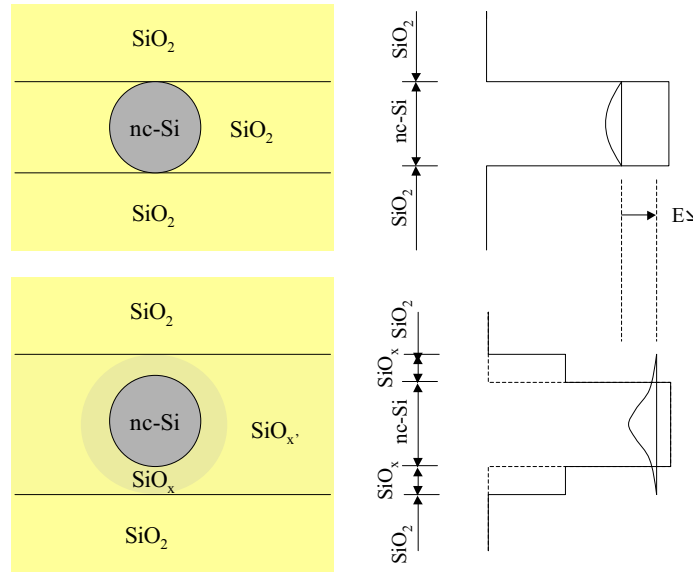


FIG. 3.11 – Schéma de la barrière vue par un grain bien confiné en haut, et par un grain de même taille entouré d'une coquille de silice sous-stœchiométrique à droite.

l'espace réel à une dimension. L'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = f_E(x)\psi(x) \quad (3.1)$$

est une équation différentielle homogène, linéaire, du second ordre qui impose de donner à la relation de récurrence deux valeurs initiales. La première valeur limite choisie est d'annuler la fonction d'onde en $x=0$. Cela signifie que la particule dans le puits a une probabilité nulle de se trouver en $x=0$, supposé à l'infini du puits. La deuxième valeur est choisie arbitrairement pour l'abscisse $x = \epsilon$, ϵ étant l'incrément en x dans le programme, car les fonctions sont normées après calcul de façon à ce que l'aire de la densité de probabilité ψ^2 vaille 1. Dans l'équation (3.1), $V(x)$ est la dépendance spatiale du potentiel vu par la particule dans la direction x à définir dans le programme, et E est l'énergie des états propres du puits. En développant $\psi(x)$ au quatrième ordre autour de x , ainsi que la dérivée seconde, on trouve une relation de récurrence sur ψ dans laquelle on injecte l'équation de Schrödinger, et on trouve :

$$\psi(x + \epsilon) = \frac{\psi(x) \left(2 + \frac{5\epsilon^2}{6} f_E(x)\right) + \psi(x - \epsilon) \left(\frac{\epsilon^2}{12} f_E(x - \epsilon) - 1\right)}{1 - \frac{\epsilon^2}{12} f_E(z + \epsilon)}$$

Connaissant $\psi(0)$ et $\psi(\epsilon)$, le programme va calculer la fonction d'onde ψ pour chaque valeur de x par pas de ϵ , pour une énergie E que l'on incrémente également par pas définis. Le théorème des nœuds stipule que la fonction d'onde $\psi_n(x)$, correspondant à la $(n+1)$ ème valeur propre du hamiltonien, présente n nœuds, un nœud étant défini comme le nombre de fois que la fonction d'onde s'annule (sans compter les bords du puits). Par exemple, dans un puits infini, le niveau fondamental ne contient pas de nœud, le premier niveau contient un nœud, etc... La valeur de ψ aux points limites du système est nulle, elle a été imposée égale

à 0 en $x=0$, et par une routine de dichotomie, le programme retient la fonction d'onde qui a la valeur de ψ le plus proche de 0 à l'autre extrémité.

b) Résultats et interprétation

Sur la figure 3.12, plusieurs cas de confinement sont représentés, ainsi que le calcul de l'énergie et de la fonction d'onde. Les calculs sont qualitatifs, sans unités. Sur la figure (a), un grain de largeur 2 est représenté, confiné par une barrière de hauteur 6, supposé être la différence de potentiel entre Si et SiO₂ (cette valeur est prise arbitrairement). L'énergie du premier niveau par rapport à $E=0$ vaut 0,741. Sur les figures (b) et (c), ce même grain est représenté avec une hauteur de 5 et de 1 respectivement. Ces hauteurs représentent une sous-stœchiométrie croissante de SiO_x. L'énergie du premier niveau diminue et vaut 0,708 pour le cas (b) et 0,426 pour le cas (c). Sur la figure (d), la barrière est la même qu'en (a), mais le grain est deux fois plus gros, et l'énergie du premier niveau vaut 0,236. On constate en regardant les figures de (a) à (d) que l'abaissement de la barrière de confinement réduit l'énergie du premier niveau dans le puits de potentiel. Ceci suggère donc que l'existence d'une coquille de moindre potentiel diminue l'énergie de confinement, pour une largeur de puits fixée (cas (a), (b) et (c)).

Cependant, ceci ne suffit pas, car si on considère que la coque est sphérique, un grain de largeur 2 (cas (a), (b) et (c)) aura toujours une énergie de confinement plus grande qu'un grain de largeur égale à 4 (cas (d)). En fait, en considérant que la hauteur de barrière du silicium et de SiO₂ est fixe et égale à 6, et que la coquille a un diamètre égal à 4, un grain de largeur égale à 2 aura son énergie de confinement comprise entre les valeurs données par le cas (a) où le confinement est optimal et le cas (d) où on se retrouve avec un grain de largeur égale à 4. Ceci n'explique donc pas pourquoi les grains de 2 nm de la monocouche C4R950, étudiée précédemment, luminescent à une énergie inférieure aux grains de 4 nm de la même monocouche lorsqu'elle est recuite à 1050°C.

Nous avons supposé que la coquille était une sphère, dont le diamètre est défini par l'épaisseur de couche active. Dans la direction perpendiculaire aux couches, les excitons dans les grains de 2 nm de la monocouche C4R950 voient le potentiel de SiO₂ 1 nm plus loin (la coquille a donc un diamètre de 4 nm). Mais dans la direction parallèle aux couches, la démixtion est en cours, et le confinement est réduit par rapport à SiO₂. Ainsi, il est légitime de penser que la coquille SiO_x s'étend dans les deux directions parallèles à la couche. Ceci a pour effet d'augmenter la délocalisation de l'exciton sur le plan, et d'abaisser son énergie. L'énergie résultante peut alors être inférieure à celle d'un exciton dans un grain de 4 nm, qui voit la barrière de potentiel de SiO₂ beaucoup plus proche.

Ce modèle rappelle celui de Kanemitsu *et al.* [104] où les nc-Si sont également entourés d'une coquille d'une certaine épaisseur. Ils n'observent pas de décalage de l'énergie de PL avec la taille, mais attribuent la PL aux nc-Si. Ils supposent que la coquille a une énergie plus basse que le bas de la bande de conduction du silicium, et qu'une fois l'exciton créé dans le grain, il migre vers la coquille et s'y recombine à énergie fixe. L'origine de la coquille est donc différente de la nôtre car elle est attribuée aux défauts de l'oxyde SiO₂. Or il existe

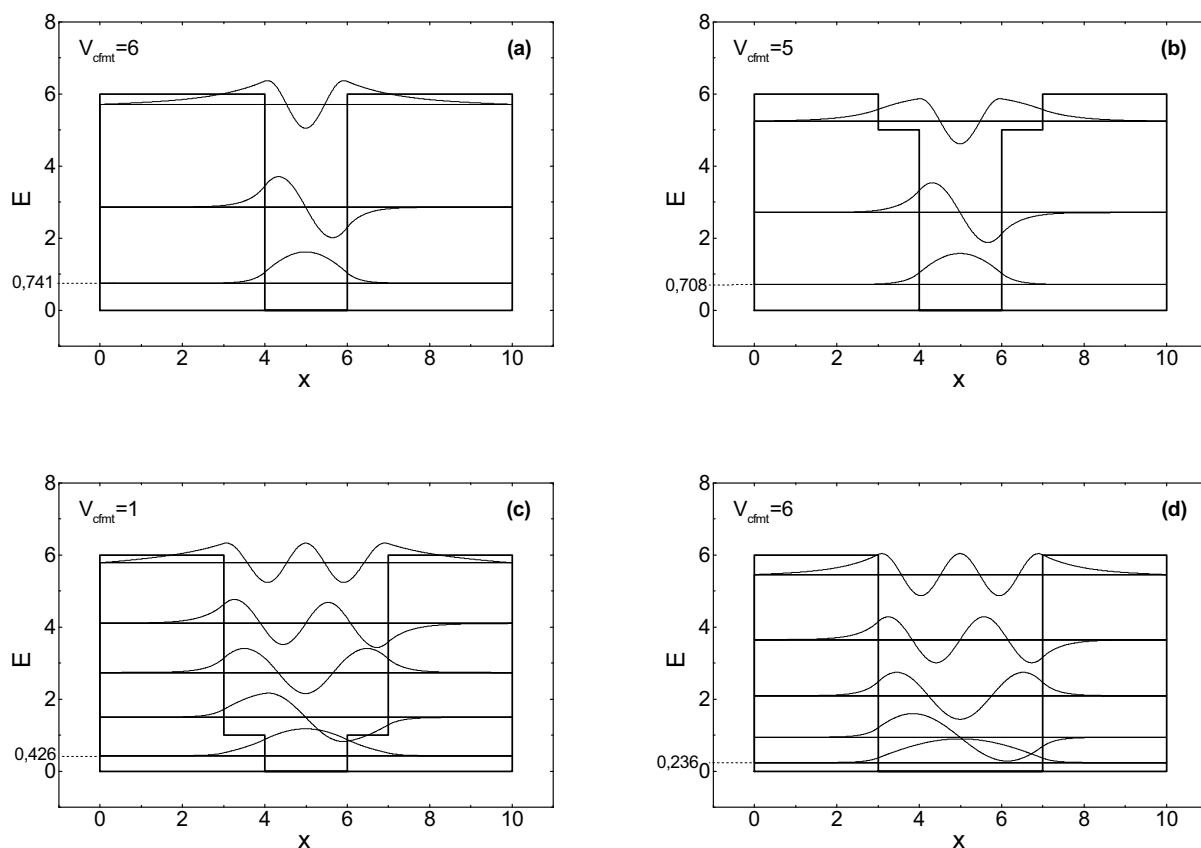


FIG. 3.12 – Calculs des états d'énergie pour différents profils de potentiel. Les unités sont arbitraires. Sur la figure a, la largeur du grain est de 2 et le potentiel vaut 6. Sur la figure d, le potentiel est le même et la largeur est double. Les figures b et c sont des cas intermédiaires où l'épaisseur de la coquille vaut 1. Ces calculs montrent qu'à l'effet de taille sur l'énergie de confinement il faut rajouter l'effet de la qualité de l'oxyde.

peu de défauts dans SiO_x qui ont une énergie inférieure au silicium, même confiné [105]. Dans le cas de notre modèle, nous justifions l'existence d'une coquille sous-stœchiométrique par l'étude d'absorption infrarouge qui montre que la démixtion de SiO continue de 950°C à 1050°C. Kovalev [61] suggère que l'énergie de confinement est plus faible lorsque le nc-Si est entouré d'une coquille SiO_x . Le profil de potentiel que nous proposons a déjà été évoqué par Porteau *et al.* [106], mais celui-ci opte pour le modèle de Kanemitsu. Nos expériences de PL confortent la suggestion de Kovalev.

Par conséquent, nous comprenons pourquoi les grains de 2 nm observés au MET ont une énergie inférieure à celle des grains de 4 nm. L'analyse par MET donne une image où le contraste est dû à la diffraction des électrons, mais l'image observée ne donne aucune information sur l'état de la matrice. Par contre, l'étude de l'absorption infrarouge montre que la démixtion se poursuit de 950°C à 1050°C. Et, en améliorant l'état du confinement, l'énergie de PL augmente. De plus, il est admis dans la littérature que plus on diminue la taille d'un grain, plus sa probabilité de recombinaison radiative augmente, sous l'effet du confinement quantique [61]. Cependant, si un petit grain est confiné par une coquille sous-stœchiométrique, ceci pourra favoriser la fuite des excitons dans la matrice. Ainsi un grain de petite taille peut avoir un rendement plus faible qu'un grain de plus grande taille bien confiné. Ceci nous permet de comprendre l'évolution de l'intensité avec l'épaisseur de couche active (figure 3.6). On observe une baisse d'intensité de PL lorsque l'épaisseur de la couche active est inférieure à 4 nm. Dans la multicouche M2R1050, la démixtion peut être plus difficile que dans la multicouche M4R1050 et les grains formés sont moins bien isolés, ce qui implique que la fuite de porteurs vers des sites non radiatifs est favorisée.

c) Conclusion

De ce modèle nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- l'énergie de PL ne dépend pas uniquement de la taille du grain, mais aussi de son environnement. Il est connu que meilleure est la passivation d'un grain, meilleur est son confinement est donc plus grande est l'énergie de confinement. Nous montrons ici que l'environnement est affecté au niveau d'une coquille sous-stœchiométrique, qui modifie la barrière de potentiel vue par le grain. Ainsi, un petit grain mal confiné peut donner une énergie de PL plus basse qu'un gros grain bien confiné. Ceci peut expliquer les différentes énergies d'émission observées dans la littérature en fonction de la taille.
- La coquille a un effet sur le rendement d'émission en favorisant la fuite des porteurs. Le rendement radiatif, en plus d'être régi par la taille, est donc aussi influencé par l'environnement.

IV. Etude de la photoluminescence par excitation optique continue

La PL en continue non résonante consiste à illuminer l'échantillon dans l'ultraviolet (360 nm) pour exciter tous les agrégats de silicium. Le but est d'étudier l'énergie, l'intensité, et la largeur à mi-hauteur de la PL en fonction de la température. L'énergie de PL en fonction de la température a déjà été présentée pour des températures de 4 K à 300 K. Ici, nous présenterons la courbe au complet c'est-à-dire de 4 K à 300 K, où un écart à la loi de Pässler est observé à basse température.

1. Résultats expérimentaux de photoluminescence en fonction de la température

a) Energie

La figure 3.13 montre l'évolution de l'énergie du maximum de PL en fonction de la température pour les quatre multicouches M2R1050, M3R1050, M4R1050 et M5R1050 de 4 K à 300 K. Les ajustements par une loi de Pässler y figurent également. On peut observer qu'en dessous de 40 K, un écart net à la loi de Pässler se produit pour tous les échantillons.

b) Largeur à mi-hauteur

La figure 3.14 montre la largeur à mi-hauteur pour les multicouches M2R1050 et M5R1050. L'évolution de la largeur à mi-hauteur est identique pour tous les échantillons, elle présente un minimum compris entre 100 K et 150 K.

c) Intensité

L'intensité de PL est présentée figure 3.15. Le comportement est identique pour les quatre échantillons, l'intensité croît de 4 K à 70 K et décroît de 70 K à 300 K. Ces résultats sont discutés dans la partie suivante.

2. Discussion sur l'évolution de l'énergie avec la température

a) Rappel des résultats de la littérature

Si beaucoup d'articles montrent l'évolution de l'intensité avec la température dans le silicium poreux et dans les nc-Si [107, 104, 108, 24, 27, 29, 109], en revanche, peu traitent de l'évolution de l'énergie [27, 29, 109], et encore moins de la largeur à mi-hauteur [29]. Dans la suite, il va d'abord être question de la variation de l'énergie avec la température, plus particulièrement de l'écart à la loi de Pässler. Les évolutions de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité seront discutées plus tard.

La forte augmentation de l'énergie en dessous de 40 K ainsi que la variation de la largeur à mi-hauteur ont été observées par Heitmann *et al.* [29] dans des nc-Si entourés de SiO₂. Ils proposent que cette hausse provient de la migration des excitons de grains à grains par

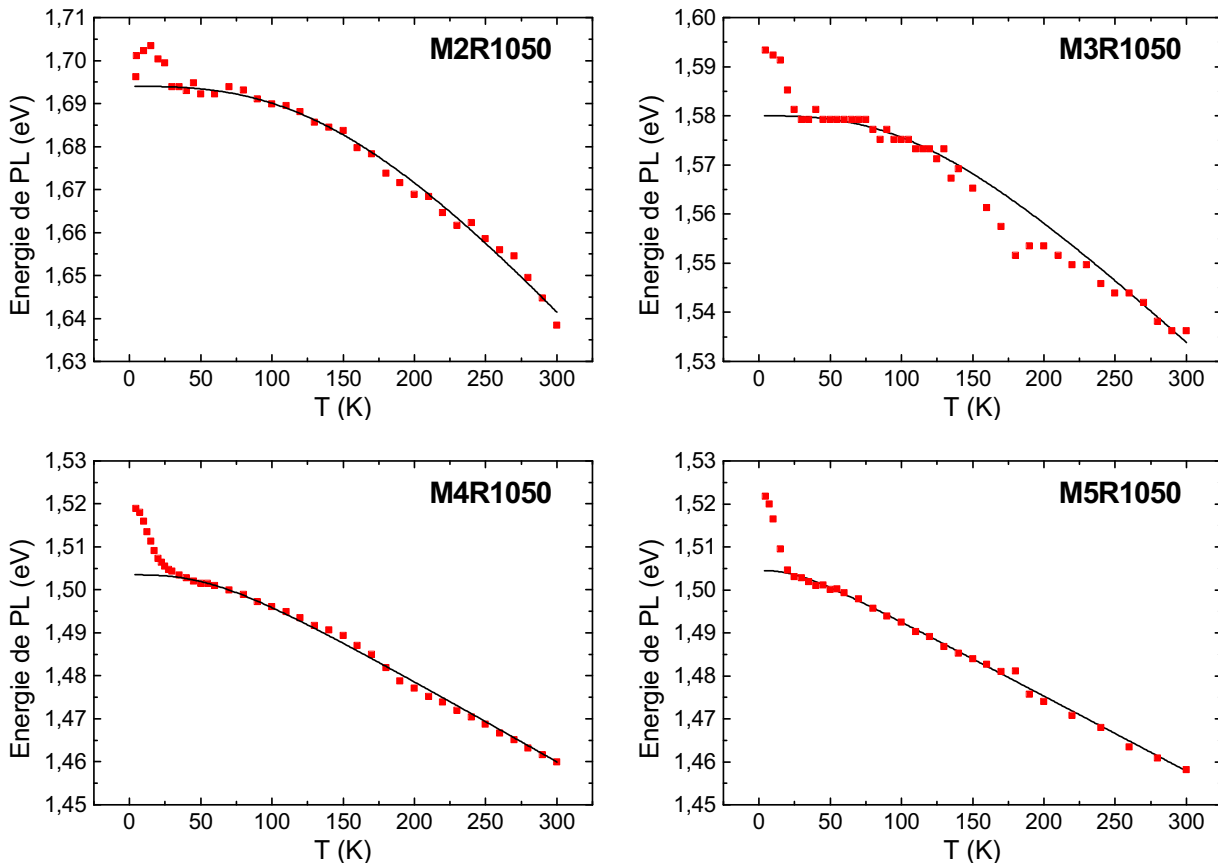


FIG. 3.13 – Energie de PL en fonction de la température de 4 K à 300 K pour les échantillons M2R1050, M3R1050, M4R1050 et M5R1050.

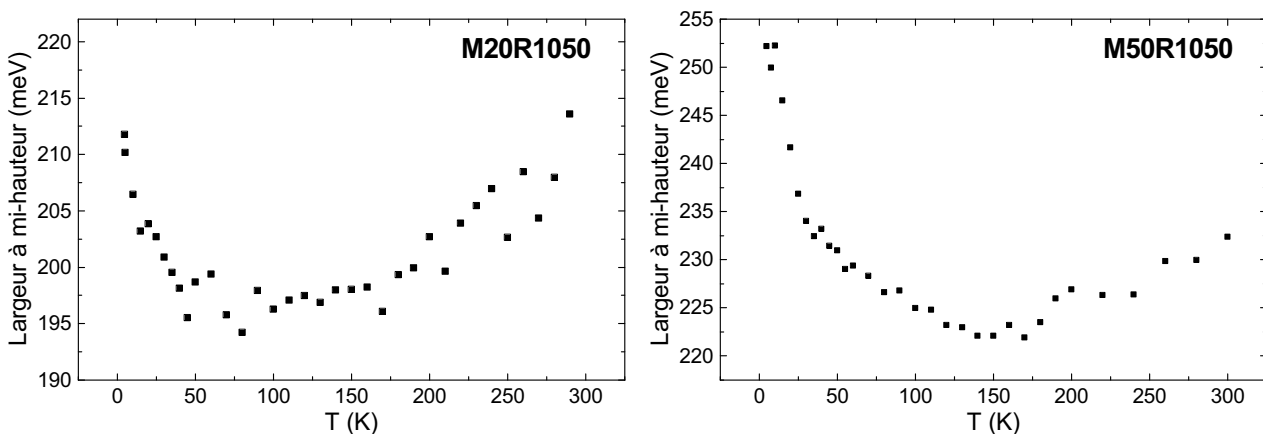


FIG. 3.14 – Largeur à mi-hauteur des spectres de PL en fonction de la température de 4K à 300K pour les échantillons M2R1050 et M5R1050.

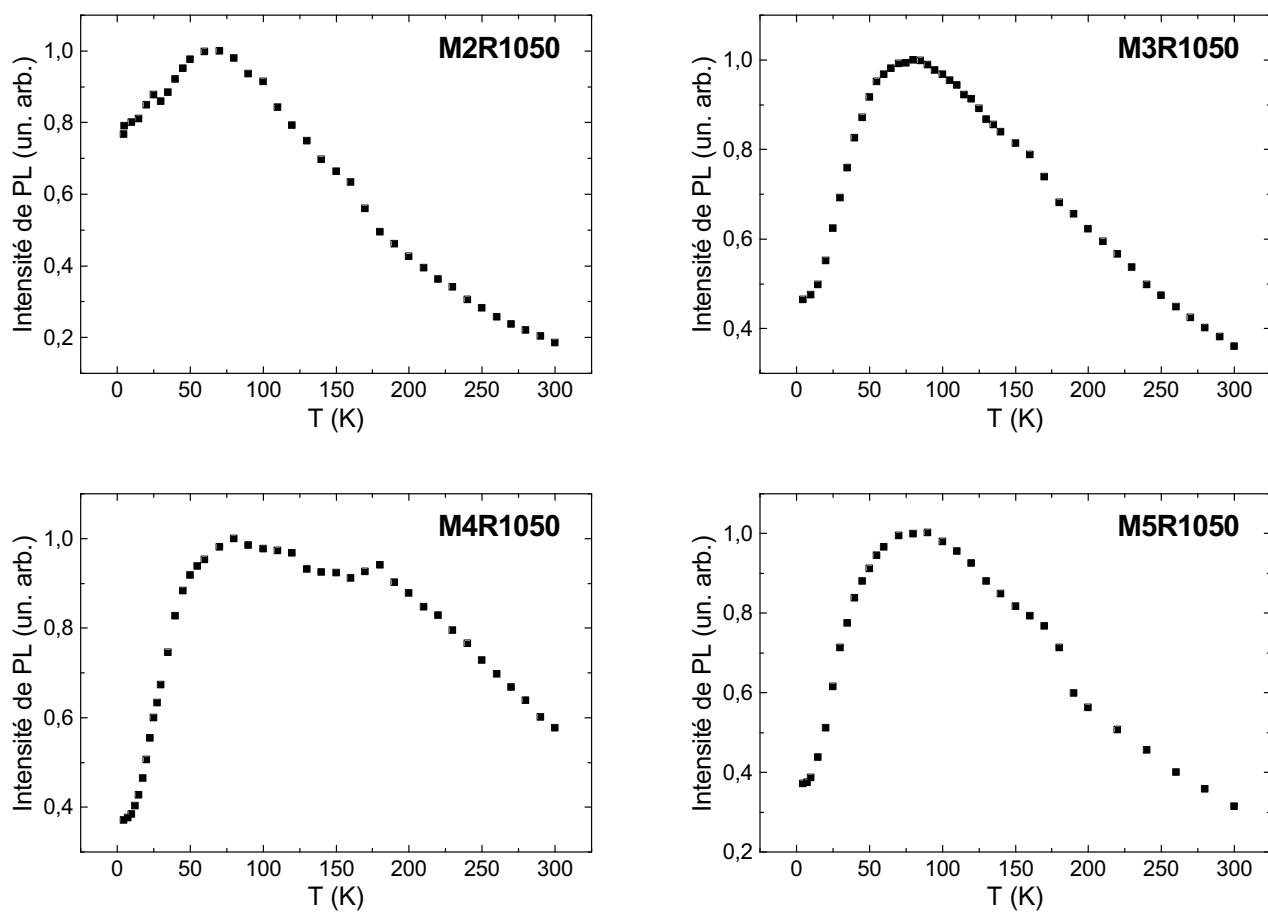


FIG. 3.15 – Intensité de PL en fonction de la température de 4K à 300K pour les échantillons M2R1050, M3R1050, M4R1050 et M5R1050.

extension du modèle de Pavesi [73] à basse température. Le modèle de Pavesi, établi à partir de mesures dans le silicium poreux, prévoit que les excitons créés dans un grain puissent migrer vers un autre grain pour s'y recombinaer. Dans un premier temps, reprenons plus en détail le modèle de Pavesi, qui montre que la migration des excitons des gros grains vers les petits est activée thermiquement, alors qu'elle est indépendante de la température des petits vers les gros.

Soient deux grains i et j , i étant un gros grain et j un petit, séparés d'une distance r_{ij} et d'une énergie $E_{ij} = E_j - E_i > 0$. On a :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow j} &\propto \exp(-\gamma r_{ij}) \exp\left(-\frac{E_{ij}}{kT}\right) \\ P_{j \rightarrow i} &\propto \exp(-\gamma r_{ij}) \end{aligned}$$

L'évolution des équations avec la température donne :

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow j} &\rightarrow 0 \quad \text{quand } kT \ll E_{ij} \\ P_{j \rightarrow i} &\rightarrow 1 \\ \\ P_{i \rightarrow j} &\rightarrow 1 \quad \text{quand } kT \gg E_{ij} \\ P_{j \rightarrow i} &\rightarrow 1 \end{aligned}$$

Par conséquent, à haute température, on voit la PL de toute la distribution, car les probabilités de transfert sont identiques dans les deux sens. En baissant la température, on défavorise la migration des gros grains vers les petits, alors que rien n'est changé dans l'autre sens. Les gros grains agissent donc comme des pièges et on voit préférentiellement leur luminescence. Dans ce cas, l'énergie de PL observée devrait être plus faible que l'énergie moyenne, et les points expérimentaux devraient être situés en dessous de la loi de Pässler. Le mécanisme de saut d'exciton proposé par Pavesi *et al.* n'est donc pas responsable de l'écart à la loi de Pässler.

Heitmann *et al.*, qui ont observé l'écart à la loi de Pässler proposent que le modèle de Pavesi est valable de 300 K à 50 K. L'évolution de la largeur à mi-hauteur traduirait ces mécanismes de migration. La diminution de cette quantité en baissant la température depuis la température ambiante reflète la diminution de la distribution en taille de grains mis en jeu pour la luminescence. A 300 K, on voit donc tous les grains et à 50 K, on ne voit plus que les plus gros. Par contre, en dessous de 50 K, ils proposent une extension au modèle, où le mécanisme de migration de Pavesi *et al.* s'arrête en dessous de 50 K, et où les excitons se recombinaent là où ils sont créés. Ainsi, lorsque la température descend sous 50 K, les petits grains participent de nouveau à la luminescence. Puisque l'énergie d'émission des petits grains est plus grande, l'énergie globale augmente fortement. Et l'augmentation de la largeur à mi-hauteur à basse température s'explique par l'augmentation de la population luminescente. Nous ne pensons pas que cette interprétation soit correcte.

Le doute se pose en premier lieu sur les énergies d'activation. En effet, l'écart à la loi de Pässler apparaît en moyenne vers 40 K, et ceci de manière nette. Dans le cadre d'une interprétation invoquant la migration des excitons de grains à grains, ceci signifie que la migration des excitons est déjà active en dessous de 40K, et que l'on ne voit plus que les gros grains au-dessus de 40 K. En théorie, l'intensité de PL est proportionnelle au rendement, égal à $\frac{\tau}{\tau_R}$. Le mécanisme de saut est caractérisé par un temps de vie τ_{saut} . Pour que ce

mécanisme domine, il faut que son temps de vie soit petit devant le temps de vie des autres mécanismes. Si on considère qu'à 4 K tous les grains luminescent, c'est que $\tau_{saut} \gg \tau_R$. A 40 K, l'énergie suit la loi de Pässler, donc $\tau_{saut} \ll \tau_R$ car on ne voit que la luminescence des plus gros grains. Puisque τ_R devient plus grand que τ_{saut} à 40 K, la probabilité qu'un exciton se recombine de manière radiative est faible et l'intensité chute. Or l'intensité ne commence à chuter qu'à partir de 90 K. De plus, le saut justifierait la diminution de la largeur à mi-hauteur de PL de 4 K à 40 K en raison d'une diminution de la distribution de grains luminescents, mais elle continue de descendre jusque 100 K au moins. Il semble donc que l'évolution de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité vont à l'encontre d'un mécanisme de saut des petits grains vers les gros en augmentant la température de 4 K à 100 K.

De plus, le modèle de Pavesi *et al.* a été élaboré à partir du silicium poreux qui est un matériau différent du nôtre. De part sa fabrication, il consiste en des fils de silicium ondulés où les cristallites sont très proches les unes des autres. Dans notre cas, les nc-Si sont distants d'environ 50 nm les uns des autres en moyenne. Ils sont de plus séparés par une matrice isolante. La probabilité qu'un exciton sorte d'un grain, parcourt une distance de 50 nm et se recombine de manière radiative dans un autre grain doit être faible. Par conséquent, le mécanisme de saut doit être un mécanisme minoritaire. Une polémique a eu lieu à la fin des années 90 afin de savoir si du saut d'exciton de grain à grain était possible dans le silicium poreux. Mihalcescu *et al.* [76] ont publié un article qui montre par comparaison d'expériences de PL résonante et de PL non résonante que le terme qui tient compte de l'arrivée d'excitons par saut dans l'équation maîtresse est négligeable ("feeding term"). L'absence de saut d'exciton est également revendiquée par Taneka *et al.* [77]. Il est donc légitime de se poser la question de savoir si un mécanisme de saut existe dans nos structures et, sinon, de trouver une autre interprétation à l'écart à la loi de Pässler.

b) Etude de la migration des excitons

Saut des excitons de grain à grain — Nous avons élaboré une multicouche en faisant varier l'épaisseur de la couche active : la multicouche M25R1050 consiste en l'alternance de couches actives de 2 nm et de 5 nm séparées par une couche barrière de SiO₂ d'épaisseur constante de 5 nm, elle est recuite à 1050°C. Les distributions en tailles sont connues et on obtient ainsi l'alternance de deux tailles différentes séparées par 5 nm de silice. L'étude structurale montre que les grains d'une couche sont distants en moyenne de 50 nm. Entre deux couches de nc-Si, la distance entre deux grains peut varier entre 5 nm (l'épaisseur de la couche barrière) s'ils se font face, et quelque dizaines de nanomètres. Ainsi, on peut considérer qu'un grain est plus proche d'un grain d'une couche adjacente qu'un grain de la même couche, distant de 50 nm en moyenne. Si un mécanisme de saut non symétrique intervient, c'est-à-dire un mécanisme entraînant les excitons vers les grains les plus gros à basse ou à haute température, on ne doit plus voir que le pic correspondant aux grains de 5 nm. Les spectres de PL de cet échantillon à 300 K, à 70 K et à 4,6 K sont représentés figure 3.16. Les spectres sont déconvolués par deux gaussiennes pour montrer l'évolution de l'intensité des deux couches. On observe très nettement que la couche de 2 nm luminesce à toutes les températures. Son intensité est un peu moins grande que celle de la couche de 5

nm, comme cela a déjà été vu figure 3.4, où l'on a vu que la multicouche M2R1050 luminesce moins que la multicouche M5R1050. Par conséquent, cette expérience suggère fortement qu'il n'y a pas de saut d'exciton des plus petits grains vers les plus gros grains, et ceci est vérifié sur toute la gamme de température de 4 K à 300 K.

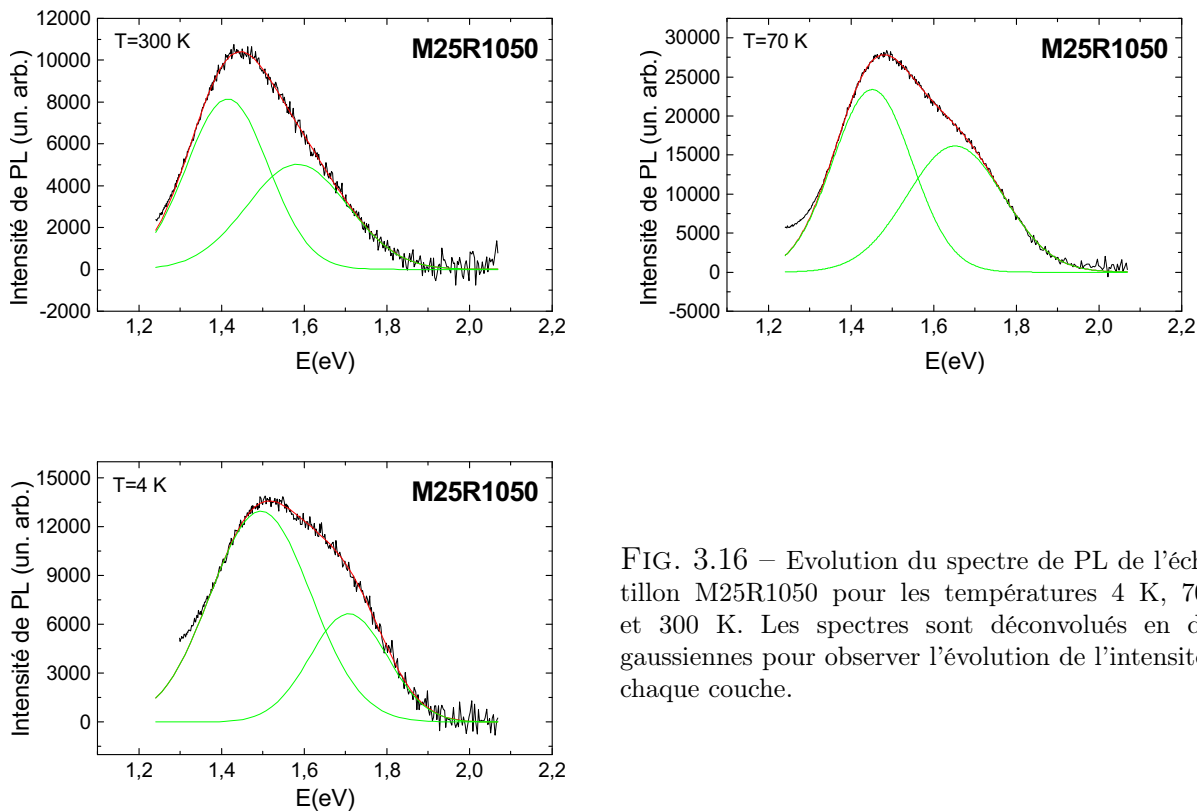


FIG. 3.16 – Evolution du spectre de PL de l'échantillon M25R1050 pour les températures 4 K, 70 K et 300 K. Les spectres sont déconvolués en deux gaussiennes pour observer l'évolution de l'intensité de chaque couche.

Fuite des excitons vers les défauts — La fuite des porteurs vers les défauts non radiatifs de la matrice est un mécanisme qui peut cependant avoir lieu. Pour tester cela, nous avons élaboré des "monocouches" de SiO de 4 nm d'épaisseur entourées par différentes épaisseurs de SiO₂. Le schéma d'une monocouche est représenté figure 3.17. Ces monocouches sont recuites à 1050°C pour obtenir des nc-Si. Le tableau situé à gauche de la figure 3.17 récapitule les épaisseurs des cinq monocouches testées.

L'intensité du maximum de PL des monocouches est représentée figure 3.18. Cette figure montre que l'intensité de PL est une fonction croissante de l'épaisseur de part et d'autre de la couche contenant les nc-Si. Nous interprétons ce résultat en terme de fuite non radiative des porteurs, soit vers le substrat, soit vers l'interface avec l'air. Les longueurs de saut sont donc très grandes à température ambiante : lorsque la couche du dessus est épaisse de 50 nm, on continue à observer une amélioration du signal. Ces couches n'ont pas été testées à 4 K car le signal des monocouches est faible. On peut cependant s'attendre à ce qu'en baissant la température, on supprime la possibilité qu'ont les porteurs de fuir vers une interface et

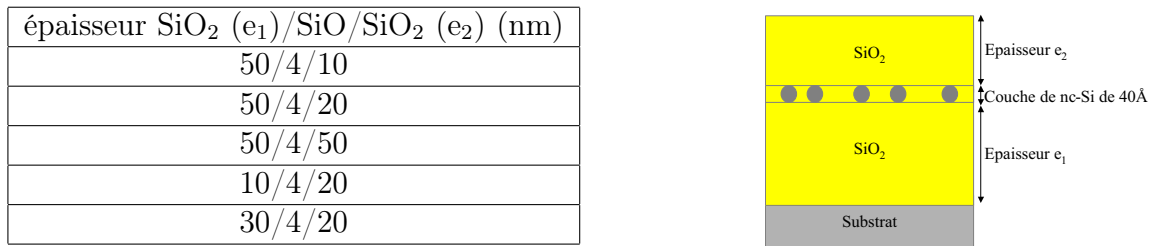


FIG. 3.17 – Afin d’observer la fuite des excitons, des monocouches d’épaisseurs de SiO₂ différentes ont été élaborées. Le tableau à gauche récapitule les épaisseurs étudiées, les notations étant indiquées sur le schéma à droite. L’épaisseur de couche active est maintenue constante et égale à 4 nm.

ainsi, l’intensité des cinq échantillons à 4 K devrait être la même.

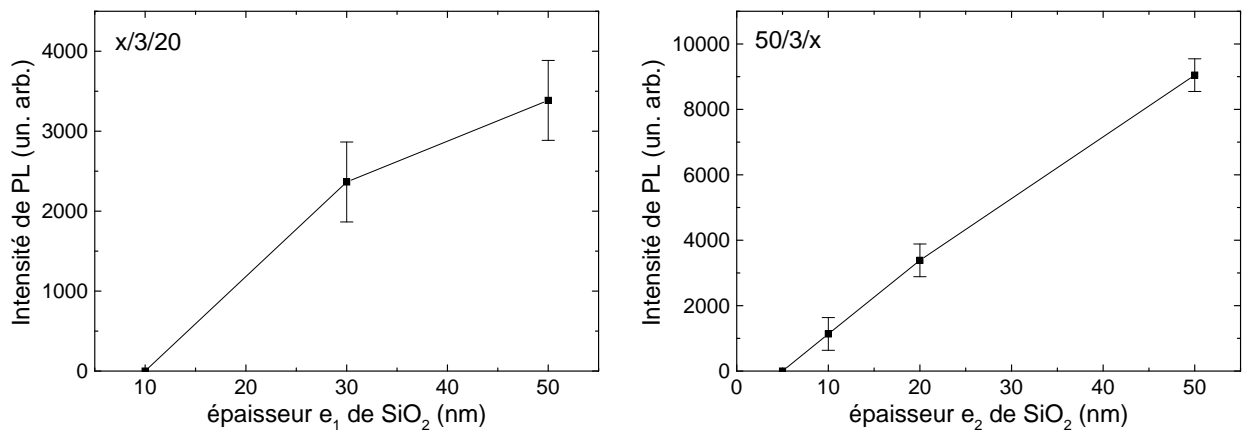


FIG. 3.18 – Intensité de PL en fonction de l’épaisseur de SiO₂. A gauche, l’épaisseur e₂ vaut 20 nm et l’épaisseur e₁ varie. A droite, l’épaisseur e₁ vaut 50 nm et l’épaisseur e₂ varie.

Par conséquent, ces deux études montrent que la fuite des porteurs existe et que les porteurs, lorsqu’ils s’échappent, ne se recombinent pas dans un grain de manière radiative, mais plutôt vers un défaut non radiatif. Et puisque les résultats ne montrent pas de saut privilégiant un sens de migration, il faut trouver une autre interprétation à l’écart à la loi de Pässler.

3. Effet de la saturation

L’intensité de PL est proportionnelle au rendement : $I \propto \frac{W_R}{W_R + W_{NR}}$. La baisse d’intensité de 90 K à 4 K montre qu’un mécanisme non radiatif intervient et que son importance croît par rapport à celle du mécanisme radiatif, à mesure que la température diminue. Les origines probables de la baisse d’intensité ont été déjà énoncées dans le chapitre 1. L’une d’entre elle, donnée par Kovalev *et al.* [24] implique la saturation des grains de silicium en raison de la trop grande puissance du laser. Ils ont étudié l’effet de la puissance et ont montré qu’à très

faible puissance, l'intensité ne descend plus à basse température, mais atteint un plateau. Ils relient donc la puissance laser au mécanisme non radiatif car si W_{NR} est négligeable à basse température, $I \propto \frac{W_R}{W_R+W_{NR}} \simeq cst$ et le rendement tend vers 1. Nous allons dans cette section voir quel est l'effet de la puissance sur les spectres de luminescence.

a) Effet de la puissance sur l'intensité

La figure 3.19 de gauche montre l'intensité de PL en fonction de la puissance pour différentes températures. Le laser dont nous disposons ne permet pas de descendre en dessous de 1 mW/mm^2 . L'effet de la puissance est donc étudié à partir de 1 mW/mm^2 , jusque 20 mW/mm^2 . On voit qu'à 300 K et à 70 K , la variation de l'intensité n'est pas tout à fait proportionnelle à la puissance. Par contre à 4 K , la courbe s'écarte fortement d'une droite. Nous verrons dans la suite que cette non-linéarité est liée au temps de vie des nc-Si qui augmente fortement à basse température. L'évolution de l'intensité de PL en fonction de la température est montrée pour trois puissances sur la figure 3.19 de droite. Les courbes sont normées de telle sorte que leurs intensités soient égales. La courbe correspondant à la puissance de 2 mW/mm^2 représentée par des triangles n'a que trois points, mais elle suffit à montrer l'évolution à basse température : plus la puissance du laser est grande, plus la baisse d'intensité en dessous de 90 K est prononcée. Cette étude montre qu'à basse température, on est dans un régime non-linéaire quelle que soit la puissance du laser.

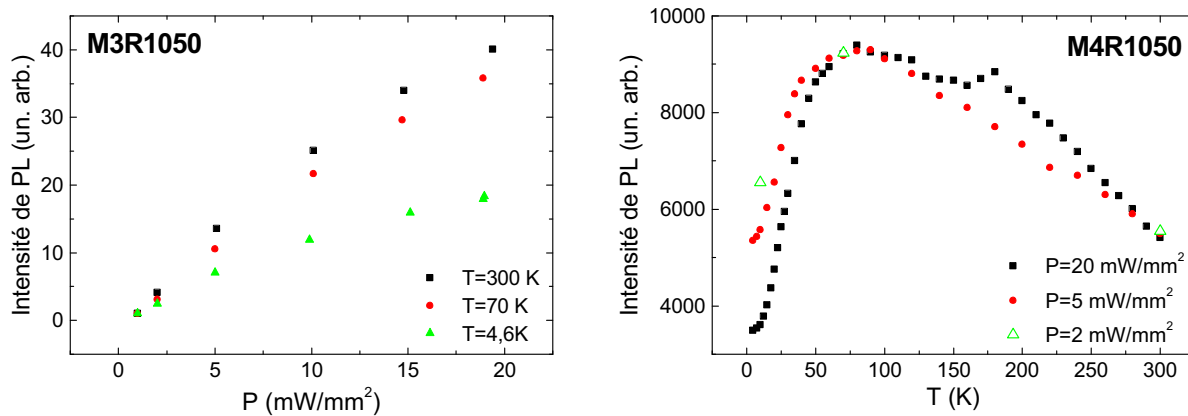


FIG. 3.19 – A gauche, évolution de l'intensité du maximum de PL en fonction de la puissance du laser pour trois températures. A 4 K , l'effet de saturation de l'intensité est observé. A droite, l'évolution de l'intensité en fonction de la température pour différentes puissances est présentée. Les courbes sont normées à 90 K . On constate que la baisse d'intensité à basse température est influencée par la puissance laser.

b) Effet de la puissance sur l'énergie

Un décalage de l'énergie de PL avec la puissance du laser a été observé, il est illustré figure 3.20 à 300 K et à 10 K . A 300 K , on voit qu'à haute puissance, le pic ne se décale pas en énergie, contrairement à 10 K . En ajustant les spectres par des gaussiennes pour estimer

l'énergie du maximum, on mesure un décalage de 10 meV à 10 K. Le décalage observé est de l'ordre de grandeur de l'écart à la loi de Pässler. De plus, les spectres se décalent à haute énergie lorsque la puissance augmente, comme l'écart à la loi de Pässler qui se fait dans le sens des énergies les plus grandes.

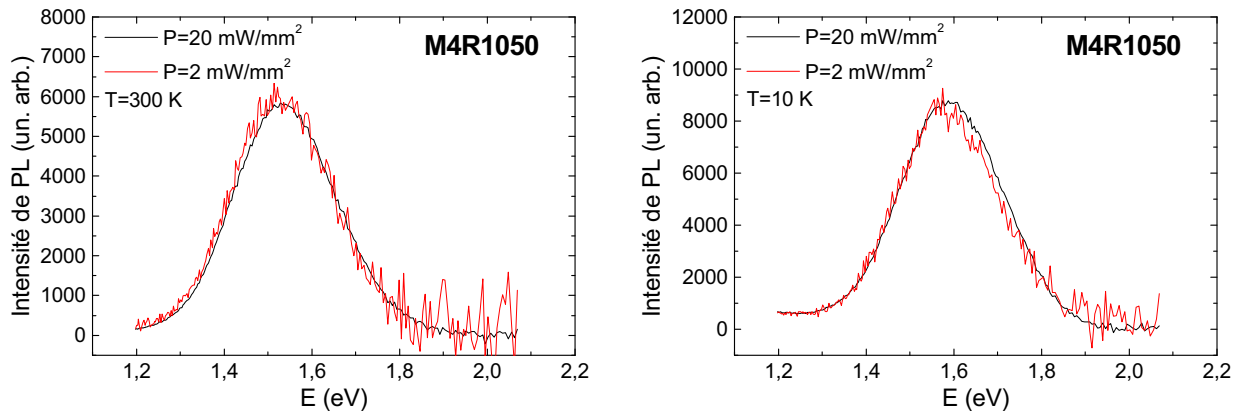


FIG. 3.20 – Effet de la puissance laser sur le spectre de PL à 300 K (à gauche) et à 10 K (à droite). A 300 K, aucun décalage n'est observé, alors qu'à 4 K, le spectre se décale à haute énergie à haute puissance. Les spectres sont normés pour permettre la comparaison.

Par conséquent, nous voyons d'une part qu'à 4 K, l'intensité sature lorsqu'on augmente la puissance du laser, et d'autre part que l'énergie de PL augmente d'une dizaine de meV avec la puissance, de 2 mW/mm² à 20 mW/mm². Lorsqu'un niveau excité est saturé en exciton, les photons excitateurs ne pourront le peupler davantage et l'intensité sature. Il est connu que le temps de vie radiatif diminue lorsque la taille des agrégats diminue [52]. Ainsi, si un mécanisme de saturation intervient à basse température, il sera plus important dans les plus gros grains. Le rendement des plus gros grains sera donc inférieur au rendement des plus petits et le pic se décalera à plus haute énergie. La saturation des niveaux excités due à la puissance laser peut donc être une interprétation de l'écart à la loi de Pässler. Si c'est le cas, l'écart doit être d'autant plus visible que la distribution en taille des grains d'un échantillon est grande. La figure 3.21 montre la valeur de l'écart à Pässler mesuré en fonction des distributions en taille des grains des échantillons mesurées en MET. On constate que l'écart augmente bien avec la largeur de la distribution en taille, l'écart étant très net pour l'échantillon M25R1050 qui a une très grande dispersion de taille, en tenant compte de l'énergie du maximum de PL. Ce résultat appuie donc notre interprétation. Il reste à comprendre pourquoi cet écart intervient uniquement en dessous de 40 K. Nous allons voir dans la suite que le temps de vie radiatif augmente de façon brusque en dessous de 40 K, ce qui favorise l'effet de saturation à basse température.

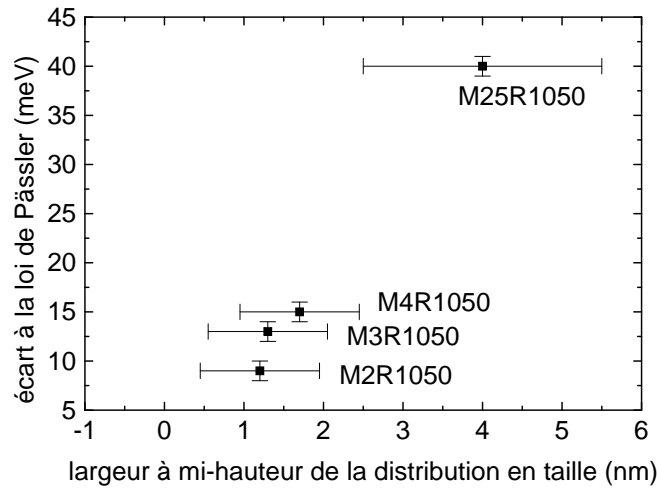


FIG. 3.21 – Ecart à la loi de Pässler en fonction de la distribution en taille des échantillons.

V. Caractérisation des processus radiatifs et non radiatifs

1. Photoluminescence résolue en temps

La PL résolue en temps permet de mesurer le temps de déclin du signal de PL. Pour cela, on doit placer le détecteur à une énergie de détection donnée et, en excitant les échantillons par impulsions, on obtient le spectre de déclin de la PL. Un spectre typique de PL résolue en temps est montré sur la figure 3.22.

Le calcul simple suivant montre que, pour un grain, la loi donnant l'évolution de l'intensité donne une exponentielle simple. Soit N le nombre d'électrons dans l'état excité de ce grain unique :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -\frac{N}{\tau} \quad (3.2)$$

où τ_R est le temps de vie radiatif, τ_{NR} le temps de vie non radiatif et τ le temps de vie total donné par l'expérience, ou temps de déclin. On retrouve la formule de Matthiessen, $\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$. La formule (3.2) exprime simplement le fait qu'une particule dans un état excité disparaît de cet état (signe -) soit de manière radiative, soit de manière non radiative, le temps de vie associé à chacun des processus reflétant l'inverse de la probabilité que ce processus soit actif. En intégrant l'équation (3.2) par rapport au temps, on obtient :

$$N = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

et, l'intensité I étant proportionnelle à N , l'évolution de I suit bien une exponentielle simple de temps de vie τ . Cette formule sera également valable dans le cas d'une assemblée de

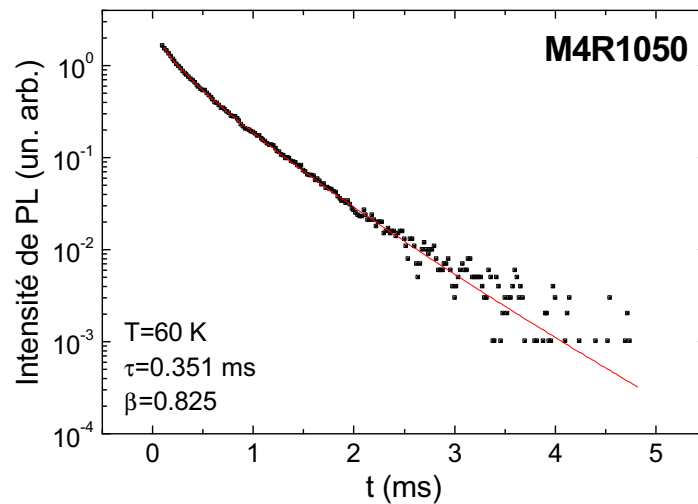


FIG. 3.22 – Courbe typique de déclin de l’intensité de PL avec le temps après un pulse laser.

nanocristaux isolés identiques. Sur la figure 3.22, on voit que le déclin de l’intensité ne suit pas une exponentielle simple, ce qui a déjà été largement observé dans la littérature. Il est néanmoins important de caractériser ces courbes par un temps de vie. Différentes approches ont été envisagées. Xie *et al.* [37], Calcott *et al.* [66, 67] définissent comme temps de déclin le temps que met l’intensité à décroître d’un facteur e . Suemoto *et al.* [108] remarquent que pour les grandes valeurs de t , la forme du déclin se rapproche d’une exponentielle simple. Ils utilisent le temps de vie aux grandes valeurs de t comme temps de vie du système. La plupart des autres auteurs utilisent une exponentielle étirée de la forme $I(t) = I(0) \exp(-(t/\tau)^\beta)$ [27, 29, 65, 72, 110]. Vial *et al.* travaillent au-dessus de la température ambiante, et définissent d’abord un temps de déclin moyen, égal à l’intégrale du spectre d’intensité en fonction du temps divisé par l’intensité initiale ($\tau = 1/I(0) \int I(t)dt$) [62] puis de manière plus précise utilisent la dérivée de l’exponentielle étirée $I(t) = I(0)t^{\beta-1} \exp(-(t/\tau)^\beta)$ [111]. La dérivée est également utilisée par d’autres auteurs [112]. L’exponentielle étirée doit être utilisée avec précaution car elle ne garantit pas une solution unique [26]. Cependant, les résultats donnés par ces différentes approches sont similaires et permettent d’obtenir des résultats très importants sur l’évolution du temps de vie moyen avec la température.

L’exponentielle étirée est observée dans une large classe de matériaux désordonnés et décrit les phénomènes de relaxation vers l’équilibre [71]. Le désordre est généralement attribué au fait que l’on a une distribution des temps de vie radiatifs et non radiatifs. Tout le problème consiste à déterminer d’où provient ce désordre. La puissance β est comprise entre 0 et 1 et reflète l’intensité de désordre, celui-ci augmente lorsque β tend vers 0 ; lorsque β vaut 1, on retrouve l’exponentielle simple, donc un seul temps de vie et un désordre nul. Dans la suite, nous traiterons les données à l’aide de cette loi, car elle reproduit bien nos mesures sur toute la gamme de températures utilisée, c’est-à-dire de 4K à 300K. Nous discuterons à la fin, de la signification que nous donnons à l’exponentielle étirée.

2. Mesures expérimentales

La figure 3.23 montre les spectres de PL résolue en temps pour l'échantillon M4R1050 pour différentes températures et pour une longueur d'onde de détection de 900 nm à gauche, et à 100 K pour différentes longueurs d'onde de détection à droite. Les courbes sont ajustées avec une exponentielle étirée. On voit sur ces courbes que le temps de vie évolue avec l'énergie de détection et la température. Le paramètre β varie aussi. Cette sous-section traite de l'évolution de ces deux paramètres.

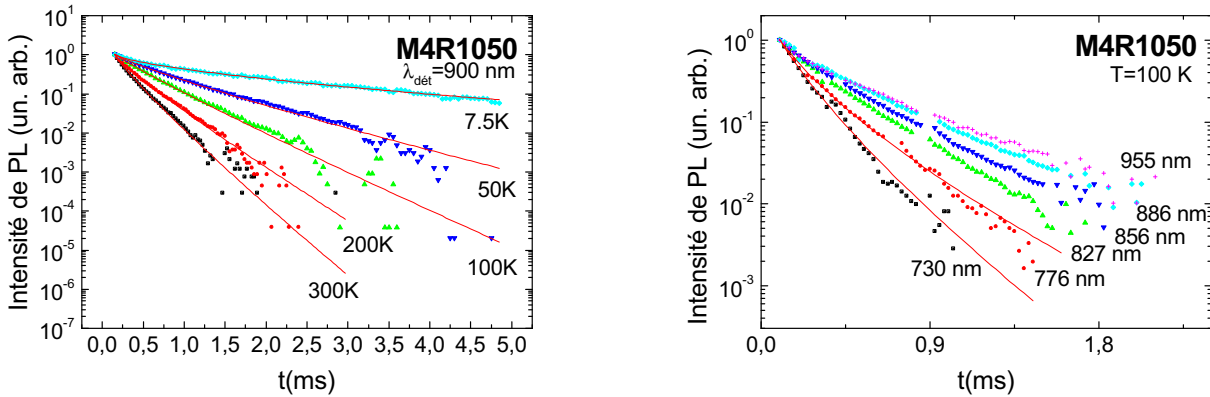
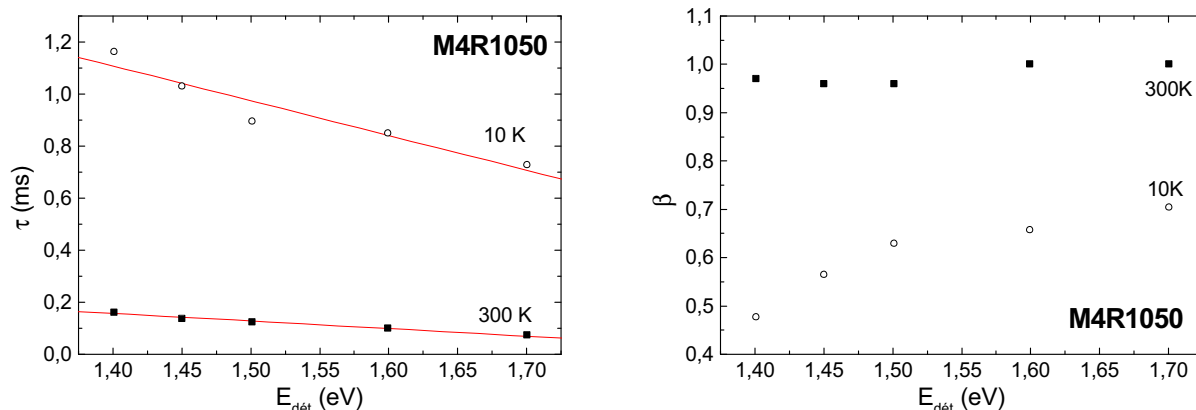


FIG. 3.23 – Evolution du déclin de l'intensité avec la température à gauche, et la longueur d'onde de détection à droite.

a) Evolution de τ et β avec l'énergie de détection

La figure 3.24 montre le temps de vie mesuré τ et le facteur de dispersion β pour l'échantillon M4R1050 en fonction de l'énergie de détection, à 10 K et à 300 K. On voit que le temps de vie n'est pas le même pour chaque énergie de détection. Plus l'énergie de détection est grande, plus le temps de vie est court. Les droites représentées sont un guide pour les yeux. Elles permettent de voir qu'à basse température, l'écart en temps de vie entre deux énergies extrêmes croît. Le facteur de dispersion β est quasiment constant à 300 K, légèrement inférieur à 1. A basse température, on observe une dépendance de β avec l'énergie, telle que la dispersion augmente quand l'énergie de détection diminue. Notons que la décroissance de τ avec l'énergie est celle observée dans la littérature [37, 39, 62, 72, 110, 112], avec cependant, dans notre cas, une pente plus prononcée à basse température [72, 110]. Les valeurs de β trouvées, proches de 0,9, sont semblables à celle trouvées dans les nc-Si à 300 K. Dans le silicium poreux, elles sont plus petites, comprises entre 0,7 et 0,9. A basse température, le paramètre β est plus petit, ce qui signifie que le caractère étiré de l'exponentielle augmente. β augmente avec l'énergie ce qui est en accord avec les mesures de Ookubo *et al.* dans le silicium poreux [110], et inverse de celle de Pavesi *et al.* [72].

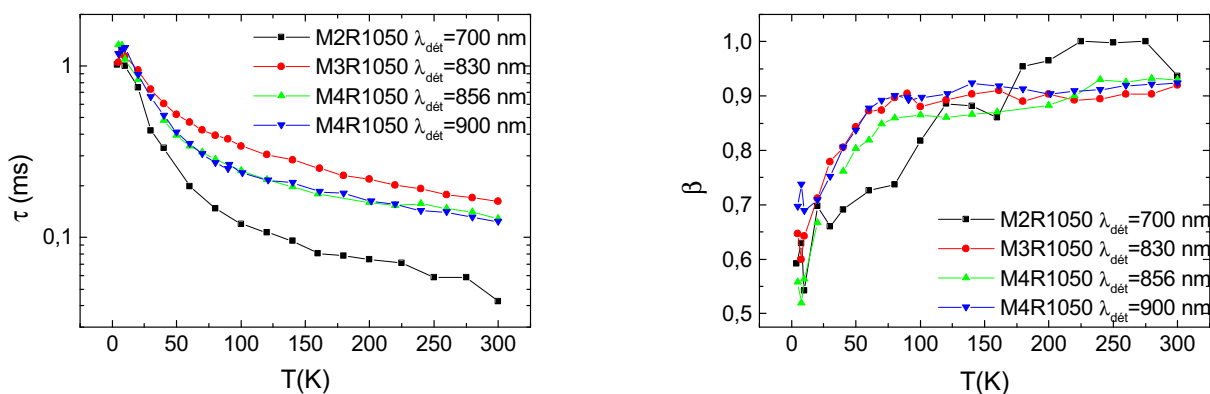
En résumé, retenons de ces premiers résultats que τ diminue avec l'énergie, ce qui est prévu par le confinement quantique et que β est constant à 300 K et varie avec l'énergie à

FIG. 3.24 – Evolution des paramètres τ et β en fonction de l'énergie de détection.

10 K, ce qui suggère que le déclin de l'intensité est géré par deux mécanismes différents à basse et à haute température. Ces mécanismes seront vus plus loin.

b) Evolution avec la température

En se plaçant à une énergie de détection donnée, nous avons mesuré τ et β en fonction de la température, par pas de 10 K environ. Les valeurs trouvées sont représentées figure 3.25 pour les échantillons M2R1050 ($\lambda_{det}=700$ nm), M3R1050 ($\lambda_{det}=830$ nm) et M4R1050 ($\lambda_{det}=856$ nm et $\lambda_{det}=900$ nm). De ces courbes, on voit la tendance générale de l'évolution de τ et β avec la température. Le temps de vie est une fonction décroissante de la température. Le facteur de dispersion β augmente avec la température : il est compris entre 0,5 et 0,7 à basse température et passe à environ 0,9 au-dessus de 100 K.

FIG. 3.25 – Evolution des paramètres τ et β en fonction de la température pour les multicouches indiquées.

3. Détermination du temps de vie radiatif : modèle de Calcott

Pour un grain de silicium unique, l'intensité de luminescence au temps t après une excitation est donnée par l'expression :

$$I(t) = \frac{I_0}{\tau_R} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

où le temps de vie total τ est géré par le mécanisme radiatif de temps de vie τ_R et les mécanismes non radiatifs de temps de vie τ_{NR} . L'intensité intégrée est obtenue en sommant l'expression précédente sur le temps :

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} I(t) dt \\ &= \frac{I_0}{\tau_R} \times -\tau \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]_0^{\infty} \\ &= I_0 \frac{\tau}{\tau_R} \end{aligned}$$

Expérimentalement, le temps de vie τ_{mes} que l'on mesure est déduit d'une exponentielle étirée. Nous ferons dans la suite l'approximation que $I \propto \frac{\tau_{mes}}{\tau_R}$. Ainsi, en divisant les valeurs de τ et d'intensité mesurées pour chaque température, on obtiendra le temps de vie radiatif, à un facteur multiplicatif près. La figure 3.26 montre l'évolution du temps de vie radiatif et du taux de recombinaison non radiatif égal à l'inverse du temps de vie, pour l'échantillon M4R1050 pour deux longueurs d'ondes de détection. On obtient un temps de vie radiatif dépendant fortement de la température. Plusieurs modèles d'évolution de τ_R ont été données dans la littérature [108, 113]. Le plus accepté est celui de Calcott *et al.* [66], qui prévoit qu'un des effets du confinement quantique est une levée de dégénérescence des états excités due à l'interaction d'échange. Cette levée de dégénérescence conduit à l'existence d'états excités à deux niveaux, l'un triplet dont le temps de vie est long, et l'autre singulet dont le temps de vie est court.

Le modèle de Calcott rend bien compte de nos résultats expérimentaux : on trouve un rendement radiatif qui est une combinaison de deux rendements, à basse et à haute température. La méthode pour trouver τ_R ne nous permet pas d'avoir le temps de vie singulet τ_S ni le temps de vie triplet τ_T car ils sont définis à partir de l'intensité qui est en unité arbitraire. Par contre, on peut remonter au produit $\frac{\tau_T}{\tau_S} = \frac{W_S}{W_T}$. Rappelons la loi de Calcott :

$$W_R = \frac{3W_T + W_S \exp(-\Delta/kT)}{3 + \exp(-\Delta/kT)},$$

où les W_i sont les taux de recombinaison et Δ est l'énergie d'échange. On a :

$$W_R \rightarrow \frac{3W_T + W_S}{4} \text{ quand } kT \gg \Delta$$

$$W_R \rightarrow W_T \text{ quand } kT \ll \Delta$$

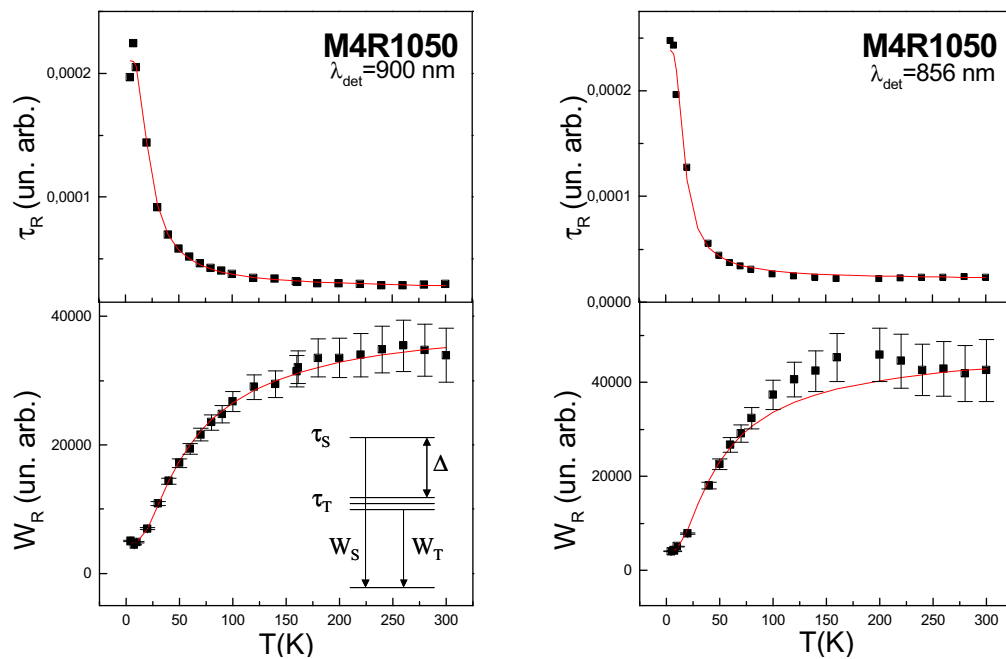


FIG. 3.26 – Valeurs du temps de vie τ_R et du taux de recombinaison radiatif W_R en fonction de T de l'échantillon M4R1050 pour deux longueurs d'onde de détection. A gauche est montré en insert un schéma de la levée de dégénérescence d'un état excitonique. τ_S , τ_T , W_S et W_T sont les temps de vie et les taux de recombinaison des états triplet et singulet. Δ est l'énergie d'échange dû à l'interaction entre le spin de l'électron et celui du trou.

Le tableau 3.3 donne les résultats tirés de la figure 3.26. Nous n'avons pas assez de valeurs pour en tirer une évolution, mais on pourra retenir que l'énergie d'échange donne 5 meV environ, et un rapport 50 environ est trouvé entre les temps de vie singulet et triplet. Les valeurs que l'on trouve sont comparables à celles de la littérature. Brongersma *et al.* [27] trouvent un rapport des temps de vie égal à 300 et une énergie d'échange de 8 meV pour une énergie de détection de 1,46 eV, dans des nc-Si obtenus par implantation ionique.

$E_{det}(eV)$	$\frac{\tau_T}{\tau_S}$	Δ (meV)
1,38	31	5,3
1,45	50	4,4

TAB. 3.3 – Valeurs du rapport $\frac{\tau_T}{\tau_S}$ et de l'énergie d'échange Δ calculés pour deux énergies de détection dans le cadre du modèle de Calcott.

On peut noter que certaines simulations des résultats conduisent à une différence entre modèle et expérience en dehors des barres d'erreurs (figure 3.27). Le modèle de Calcott tient

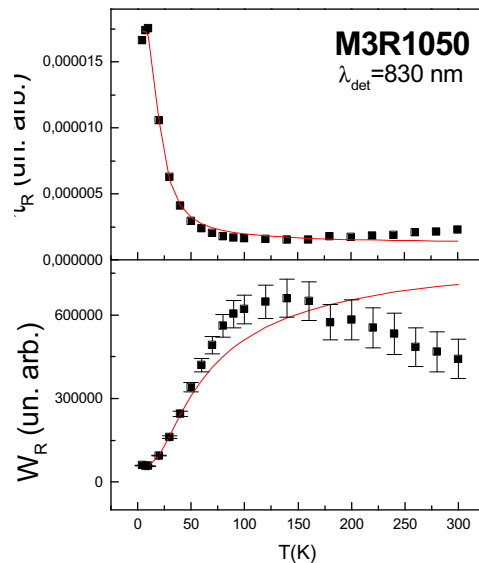


FIG. 3.27 – Temps de vie τ_R et taux de recombinaison W_R en fonction de T de l'échantillon M3R1050. La longueur d'onde de détection est 830 nm. L'ajustement par la loi de Calcott n'est pas satisfaisant.

compte d'un temps de vie radiatif associé à un grain caractérisé par τ_S , τ_T et Δ . Nos mesures prennent en compte une assemblée de grains, qui n'ont pas forcément la même taille. En effet, dans la littérature, les mesures de PL résonnantes montrent que la recombinaison radiative peut se faire sans phonon ou à l'aide de un ou plusieurs phonons [61]. Ainsi, pour une énergie

de détection E_{det} donnée, pour les transitions sans phonon, on verra les grains qui ont un gap égal à E_{det} . Si un phonon est émis lors de la recombinaison, on verra les grains qui ont un gap égal à $E_{det} + E_{phonon}$ (figure 3.28). Nous verrons que ceci induit une distribution de temps de vie qui se reflète sur le caractère étiré de l'exponentielle. Ainsi, le temps de vie mesuré correspond à une valeur moyenne, alors que le modèle de Calcott ne tient compte que d'un grain, d'où les écarts expérimentaux. Un ajustement parfait du modèle de Calcott devrait être obtenu pour des mesures de PL sur des nc-Si uniques.

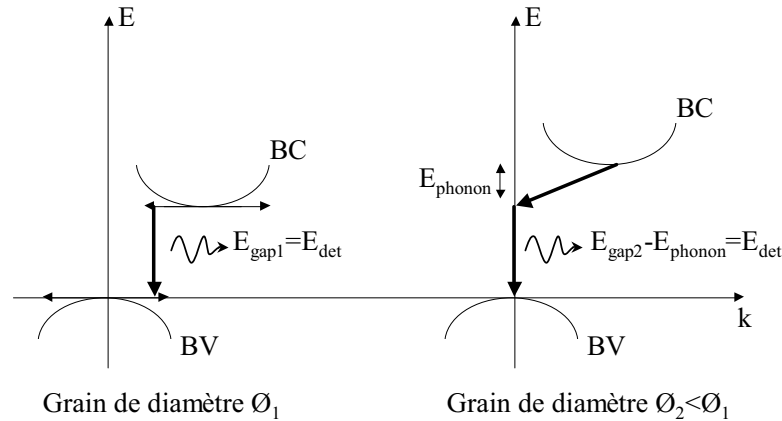


FIG. 3.28 – Pour une énergie de détection donnée, on détecte plusieurs tailles de grains : à gauche la transition est sans phonon et on détecte les grains de gap égal à l'énergie de détection. Les flèches horizontales symbolisent l'étalement des fonctions d'onde. A droite, la recombinaison est assistée par un phonon et l'énergie du gap du grain est supérieure à l'énergie de détection.

4. Description du processus non radiatif

Si le temps de vie non radiatif était très long devant le temps de vie radiatif quelle que soit la température, le temps de vie total serait régi par le temps de vie radiatif. Ainsi, l'intensité de PL continue serait constante quelle que soit la température ($I \propto \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \simeq 1$) quand bien même le temps de vie radiatif varierait avec la température. Or ce n'est pas ce qui est observé : la baisse d'intensité reflète l'importance des phénomènes non radiatifs de part et d'autre de 90 K où un maximum est observé. Nous ne pouvons pas quantifier ce processus, mais nous pouvons émettre des hypothèses qualitatives sur sa dépendance en température, connaissant le taux radiatif observé ci-dessus.

a) Processus à haute température

Si on considère le mécanisme de fuite de porteurs activé thermiquement observé dans la section précédente, on peut émettre l'hypothèse que la probabilité P_{fuite} de fuite est de la forme : $P_{fuite} = \exp(-\frac{E_a}{kT})$, où E_a est l'énergie qu'il faut apporter au porteur pour sortir du grain. Le taux de ce processus non radiatif W_{fuite} est proportionnel à la probabilité de fuite,

et le temps de vie de fuite τ_{fuite} est égal à l'inverse du taux. Le temps de vie de fuite est donc défini ainsi :

$$\tau_{fuite} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right).$$

Ce mécanisme de fuite de porteurs a déjà été proposé par Vial *et al.* [111]. Ils étudient la PL du silicium poreux au-dessus de 300 K et montrent que le mécanisme non radiatif correspond à du saut des porteurs vers les états de défauts. Cependant, la probabilité de fuite est liée à la distance du grain à un défaut et non à la température.

Ce processus activé thermiquement est dominant à haute température et négligeable à basse température (son taux tend vers 0). Il permet donc d'expliquer la baisse d'intensité à haute température, mais pas celle à basse température. Il doit donc exister un processus non radiatif dominant ou de même ordre de grandeur que le taux radiatif à basse température.

b) Processus à basse température

L'importance du mécanisme non radiatif à basse température vient du fait que le temps de vie radiatif augmente fortement, car les excitons peuplent l'état triplet, de temps de vie élevé. Ainsi, le temps de vie non radiatif doit être du même ordre de grandeur que le temps de vie de l'état triplet. Nous avons vu que la puissance du laser avait une influence sur la baisse d'intensité à basse température. Cet effet, étudié par Street [114] dans le silicium amorphe hydrogéné, est attribué à un mécanisme non radiatif de type Auger, dépendant de la puissance laser et indépendant de la température. Delerue et Vial *et al.* [63, 64] ont également observé une diminution de l'intensité de PL lorsque que l'échantillon de silicium poreux est soumis à une différence de potentiel, à température ambiante. Ils attribuent cela à une interaction entre les porteurs injectés dans les cristallites et les porteurs photoexcités. Lorsque la différence de potentiel appliquée est suffisante pour injecter des charges dans les grains, ces charges vont entrer en interaction avec le porteur photocréé, deux porteurs sont dans l'état excité, un transfert d'énergie non radiatif de type Auger se produit et le grain ne luminesce plus. Dans notre cas, nous avons observé que l'effet de saturation, dû à la puissance laser, agit essentiellement en dessous de 90 K. Nous interprétons donc la baisse d'intensité en dessous de 90 K à une interaction de type Auger, non radiative. Son temps de vie doit être du même ordre de grandeur que celui du temps de vie radiatif, en l'occurrence le temps de vie de l'état triplet, et nous le supposons constant avec la température, ce qui suppose que le mécanisme est négligeable au-dessus de 90 K.

c) Processus complet

On obtient comme expression complète du taux non radiatif :

$$W_{NR}(T) = W_{Auger} + W_{fuite}(T) = cst + W_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right).$$

Une représentation des différents taux et de l'intensité résultante est donnée figure 3.29, tel que :

$$I \propto \frac{W_{Calcott}}{W_{Calcott} + W_{Auger} + W_{fuite}}.$$

A 300 K, le processus non radiatif de fuite des porteurs est dominant et l'intensité est basse. En diminuant la température jusque 70 K, le taux non radiatif diminue fortement, alors que le taux radiatif est quasiment constant. Ce dernier devient dominant à 70 K et l'intensité augmente. En baissant encore la température, le taux radiatif diminue conformément au modèle de Calcott et entre en compétition avec le processus non radiatif que nous avons attribué à l'effet Auger. En conséquence, l'intensité diminue. Les différents termes non radia-

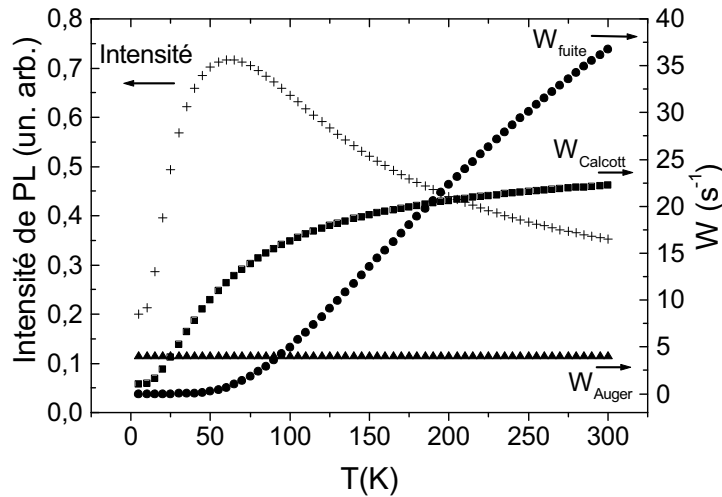


FIG. 3.29 – Evolution avec la température du taux des processus radiatifs et non radiatifs. Le processus radiatif est donné par la loi de Calcott avec ici $\tau_T=1$ ms, $\tau_S=0,01$ ms, $\Delta=5$ meV. Le processus non radiatif, constant avec la température et dominant à basse température est choisi tel que $\tau_{Auger}=0,25$ ms. Le processus non radiatif est défini tel que $\tau_0=0,01$ ms, et $E_a=25$ meV.

tifs sont identifiés d'après les expériences que nous avons faites, mais d'autres contributions non radiatives peuvent bien sûr être en cause. Par exemple, Suemoto *et al.* [108] proposent que le mécanisme non radiatif est également constitué d'une constante et d'un terme activé thermiquement dans le silicium poreux. Le terme constant est attribué à de l'effet tunnel des excitons vers des états de défauts, ce processus étant favorisé à basse température lorsque le temps de vie radiatif devient long.

5. Interprétation complète de l'écart à la loi de Pässler

Nous avons vu qu'à basse température, l'énergie de PL des nc-Si s'écarte de la loi prévue par Pässler. Cet écart intervient quand la température est inférieure à 40 K. Nous avons montré que le mécanisme de migration des excitons de grain à grain était négligeable dans nos échantillons, en raison de la grande distance entre grains par rapport au silicium poreux. Il faut donc trouver une autre explication à l'écart observé.

Les mesures de temps de vie permettent maintenant de comprendre cet écart. Nous avons vu qu'à basse température, le temps de vie radiatif augmentait de façon nette en dessous

de 40 K. Ceci favorise l'importance de mécanismes non radiatifs, entraînant une saturation de l'intensité (figures 3.26 et 3.29). De plus, comme le temps de vie dépend de l'énergie d'émission, l'effet de saturation de l'intensité doit lui aussi dépendre de l'énergie. Ainsi, plus un grain aura un temps de vie radiatif long, plus la probabilité qu'il se recombine de manière non radiative sera grande. Ceci implique que les grains les plus gros, qui ont un temps de vie radiatif plus long, ont un rendement plus faible. L'effet est alors visible par un décalage du spectre en énergie : si la population luminescente comprend de moins en moins de gros grains, le spectre se décale à haute énergie et l'énergie du maximum de PL résultante augmente. La figure 3.21 a montré que l'écart est lié à la largeur de la distribution de taille des grains, ce qui appuie cette interprétation.

6. Conséquences de cette interprétation sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur de PL

En ce qui concerne l'évolution de la largeur à mi-hauteur avec la température, si son évolution n'est pas due au hopping, il faut tenter de l'expliquer autrement. Son évolution suit l'évolution inverse de l'intensité de PL. La baisse d'intensité de part et d'autre de 90 K est attribuée à l'importance des mécanismes non radiatifs sur le mécanisme radiatif. On peut penser que l'élargissement de la largeur à mi-hauteur provient de la même cause.

Nous avons attribué le mécanisme non radiatif à haute température à la fuite des porteurs. Ce mécanisme est activé thermiquement, et l'agitation thermique, en donnant de l'énergie à l'exciton, peut être la cause de l'élargissement du spectre avec la température. Cette interprétation est la plus généralement acceptée dans les semi-conducteurs. On peut d'ailleurs remarquer qu'en ajustant l'évolution de la largeur à mi-hauteur avec la température représentée figure 3.14, de 100 K à 300 K par une droite, on obtient en extrapolant la droite de 0 K à 300 K une variation d'énergie d'environ 20 meV, qui correspondent à peu près à l'énergie thermique à 300 K.

En ce qui concerne l'augmentation en dessous de 90 K, nous proposons une interprétation qui reste très ouverte. La cause de l'élargissement d'un état énergétique discret peut être due à l'interaction du porteur photoexcité avec l'environnement : interaction électron-électron, électron-phonon. Les collisions élastiques ou inélastiques peuvent entraîner un élargissement de la raie émise par un niveau excité [115]. L'interaction de l'exciton avec un phonon explique la largeur des raies observées des semi-conducteurs à gap indirect (quelques meV [50]) par rapport aux semi-conducteurs à gap direct (quelques μeV). A basse température ($T < 90$ K), nous avons attribué la saturation de l'intensité à un effet Auger. Cet effet est dû à l'interaction entre porteurs de charge. Les ordres de grandeur sont moins connus pour nos matériaux et des mesures de concentration de porteurs par étude de la puissance seraient à entreprendre. Nous faisons l'hypothèse que c'est l'interaction entre les excitons, favorisée par le temps de vie qui croît, qui provoque l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du spectre quand la température diminue de 90 K à 4 K.

7. Discussion sur le paramètre β

Le paramètre β de l'exponentielle étirée a donné lieu à différentes interprétations dans la littérature. Le fait que l'exponentielle soit étirée est un fait incontesté, mais son origine est discutée. Pour Mihalcescu *et al.* [111], le désordre provient du fait que deux grains de même taille ne voient pas le même environnement. Celui-ci introduit différentes probabilités qu'un exciton se recombine de manière non radiative vers un défaut, d'où une distribution des temps de vie mesurés, causée par une distribution sur les temps de vie non radiatifs. Pavesi *et al.* [72, 73] expliquent l'exponentielle étirée par le mécanisme de saut de grain à grain, qui conduit à un temps de vie de saut dépendant de l'environnement (valeurs variables de E_{ij} et r_{ij}) mais aussi d'un temps de vie géré par le temps de piégeage dans le grain. La distribution de temps de vie est donc due, comme dans l'interprétation de Mihalcescu *et al.* à des différences d'environnement, mais aussi au temps de piégeage d'un grain. Nous voulons dans cette section discuter l'interprétation de Pavesi *et al.* en montrant qu'une autre interprétation est possible. Dans son modèle, il y a deux types de saut : de 4 K à 100 K, les plus gros grains agissent comme des pièges et une distribution sur le temps de piégeage conduit à une valeur de β faible. Dans ce mécanisme de piégeage et de dépiégeage multiple (multi trapping detrapping), il est prévu que β augmente de manière linéaire avec la température [72]. Au-dessus de 100 K, l'énergie thermique est suffisamment grande pour que le mécanisme de piégeage n'intervienne pas et du hopping simple intervient, limité par la topologie du milieu (caractérisé par les valeurs de E_{ij} et r_{ij} définis paragraphe IV.2.a). Ce mécanisme prévoit une valeur de β constante avec la température.

Nous avons vu que, dans nos couches, le mécanisme de saut d'un exciton d'un grain à un autre était peu probable, en raison d'une distance entre grains beaucoup plus grande que dans le silicium poreux. Nous trouvons pourtant une évolution de β comparable à celle obtenue par Pavesi *et al.* La dispersion de τ peut provenir soit de τ_R , soit de τ_{NR} . Pour se donner une idée de l'ordre de grandeur de β , nous avons simulé une distribution gaussienne sur le temps de vie soit radiatif, soit non radiatif. Nous allons calculer l'intensité en fonction du temps de l'assemblée de grains, en considérant qu'elle est la somme de l'intensité en fonction du temps de chaque grain. Le temps de vie de chaque grain est distribué suivant une gaussienne pour laquelle il faudra choisir un temps de vie moyen et une largeur à mi-hauteur. Nous verrons que l'intensité totale en fonction du temps a effectivement la forme d'une exponentielle étirée et nous en tirerons le temps de vie moyen τ et le facteur de dispersion β .

a) Première approche

Les décroissances de l'intensité en fonction du temps pour un grain et pour l'assemblée de grains sondés sont données par les expressions suivantes :

$$I_{grain}(t) = \frac{I_0(t)}{\tau_R} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{I_0(t)}{\tau_R} \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)\right)$$

$$I_{total}(t) = I(t) = \sum_{\text{tous les grains}} I_{grain}(t)$$

Le calcul va consister à additionner l'intensité pour chaque grain, en considérant que l'on a une distribution de temps de vie soit sur τ_R , soit sur τ_{NR} . Nous allons soit considérer que les

processus radiatifs sont dominants et $\tau_R \ll \tau_{NR}$, soit que ce sont les processus non radiatifs qui dominent et $\tau_{NR} \ll \tau_R$. Ainsi, nous allons considérer une distribution gaussienne de temps de vie soit radiatif $G(\tau_R)$, soit non radiatif $G(\tau_{NR})$. Si la distribution porte sur le processus non radiatif, on aura :

$$\begin{aligned} \mathbf{I}(t)_{\tau_R=cst} &= I_0 \int_{\tau_{NR}} \frac{G(\tau_{NR})}{\tau_R} \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)\right) d\tau_{NR} \\ &= I_0 \times \frac{1}{\tau_R} \int_{\tau_{NR}} G(\tau_{NR}) \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)\right) d\tau_{NR} \end{aligned}$$

et si la distribution porte sur le processus radiatif, on aura :

$$\mathbf{I}(t)_{\tau_{NR}=cst} = I_0 \int_{\tau_R} \frac{G(\tau_R)}{\tau_R} \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)\right) d\tau_R,$$

où le dénominateur dans le facteur pré-exponentiel est aussi distribué.

A 4 K, on a un temps de vie d'environ $1000 \mu\text{s}$. La distribution gaussienne sera donc choisie centrée sur $1000 \mu\text{s}$, et une largeur à mi-hauteur de $\pm 100 \mu\text{s}$ est d'abord testée. Le temps de vie non distribué est testé sur les valeurs 100, 1000, 10000 μs et la valeur infinie correspond à $\frac{1}{\tau_{i=R,NR}} = 0$. La figure 3.30 montre la forme de l'intensité totale en fonction du temps obtenu pour les deux cas, et le tableau 3.4 donne les résultats sur τ et β déduits des ajustements de ces courbes.

distribution sur τ_R	$\tau_{NR}(\mu\text{s}) =$	100	1000	10000	∞
	β	0,999	0,998	0,993	0,992
	$\tau (\mu\text{s})$	90	495	895	984
distribution sur τ_{NR}	$\tau_R(\mu\text{s}) =$	100	1000	10000	∞
	β	0,999	0,998	0,993	-
	$\tau(\mu\text{s})$	90	498	904	-

TAB. 3.4 – Calcul du paramètre β et du temps de vie τ en considérant une distribution de temps de vie gaussienne soit sur τ_R , soit sur τ_{NR} , centrée sur $1000 \mu\text{s}$ et de largeur à mi hauteur $\pm 100 \mu\text{s}$.

On constate que les valeurs de β sont très proches de 1, donc que l'écart à l'exponentielle simple est très faible. On voit que β diminue lorsque le terme non distribué a un long temps de vie. Lorsque ce terme est petit devant le terme distribué, le temps de vie tend vers la valeur de ce terme. Plus ce terme est grand, plus le temps de vie total τ tend vers le temps de vie moyen de la gaussienne. Afin d'augmenter l'étirement de l'exponentielle, des largeurs à mi-hauteur plus grandes ont été testées. Les résultats tenant compte d'une largeur à mi-hauteur de $5000 \mu\text{s}$ sont montrés figure 3.31 et le tableau 3.5 donne les paramètres déduits

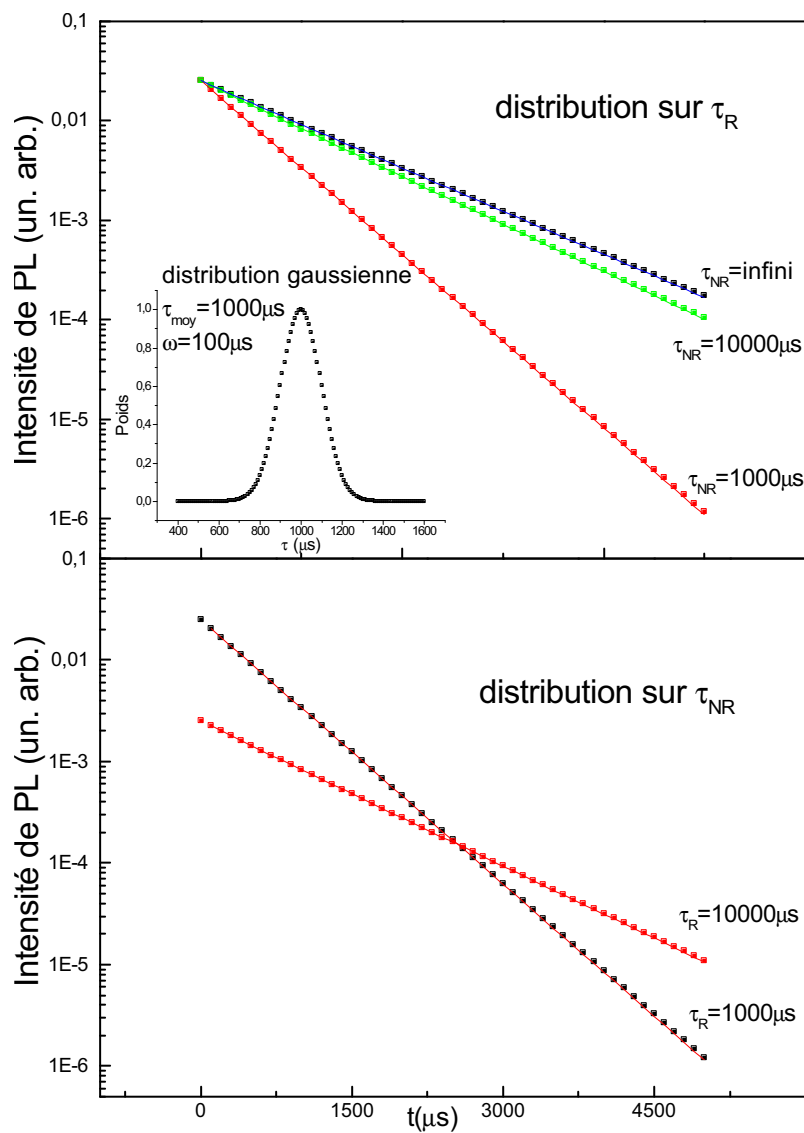


FIG. 3.30 – Calcul du déclin de l'intensité de PL en sommant le déclin de grains individuels dont le temps de vie de chacun est distribué sur une gaussienne. La distribution porte soit sur τ_R , soit sur τ_{NR} . La distribution est centrée sur $1000 \mu\text{s}$ et la largeur vaut $100 \mu\text{s}$ (voir en insert). On voit que les courbes ne sont quasiment pas étirées (β est proche de 1).

de cette simulation.

distribution sur τ_R	$\tau_{NR}(\mu\text{s})=$	100	1000	10000	∞
	β	0,990	0,865	0,758	0,73
	$\tau(\mu\text{s})$	83	351	541	570
distribution sur τ_{NR}	$\tau_R(\mu\text{s})=$	100	1000	10000	∞
	β	0,994	0,916	0,84	-
	$\tau(\mu\text{s})$	88	446	798	-

TAB. 3.5 – Calcul du paramètre β et du temps de vie τ en considérant une distribution de temps de vie gaussienne soit sur τ_R , soit sur τ_{NR} , centrée sur 1000 μs et de largeur à mi hauteur $\pm 5000\mu\text{s}$.

La valeur de β est plus petite quand la distribution a lieu sur le temps de vie radiatif. Cependant, la valeur de β trouvée n'atteint pas la valeur que l'on trouve expérimentalement à 4 K qui vaut 0,6. De plus, l'élargissement de la gaussienne pour obtenir cette valeur devient physiquement difficile à interpréter. Il est donc insuffisant de supposer une distribution uniquement sur le temps de vie radiatif, ou non radiatif pour expliquer les faibles valeurs de β obtenues expérimentalement à basse température. Par conséquent, nous avons dû trouver un autre modèle capable de conduire à de petites valeurs de β .

b) Deuxième approche

Dans le modèle de Calcott, l'état excité est séparé en deux niveaux dont la population de chacun dépend de la température. Si, à basse température, l'état singulet continue de contribuer au rendement, ceci peut conduire à une distribution de temps de vie très large, et physiquement justifiée par le fait que les deux temps de vie sont très différents. Dans la formule de Calcott :

$$W_R = \frac{3W_T + W_S \exp(-\Delta/kT)}{3 + \exp(-\Delta/kT)},$$

le terme $\exp(-\frac{\Delta}{kT})$ donne la population de l'état singulet. Cette valeur est comprise entre 0 et 1. A 10 K, si on suppose que Δ vaut 5 meV, on trouve que $\exp(-\frac{\Delta}{kT})$ est de l'ordre de un pour mille. A cela, il faut rajouter que le taux W_S du niveau singulet est environ 100 fois plus grand que celui du niveau triplet W_T . Ainsi, un facteur 10 sépare les deux termes du numérateur, ce qui signifie que la contribution du niveau singulet est non négligeable, pour cette valeur de Δ , à cette température. Ainsi, si on suppose que l'on détecte expérimentalement une certaine distribution en taille en raison du fait que des grains de tailles différentes peuvent émettre à la même énergie, la distribution en taille implique une distribution sur Δ qui conduit à une large distribution de temps de vie. La distribution gaussienne de Δ est schématisée figure 3.32. La gaussienne est centrée sur 5 meV. Pour les petites valeurs de Δ , l'état singulet est

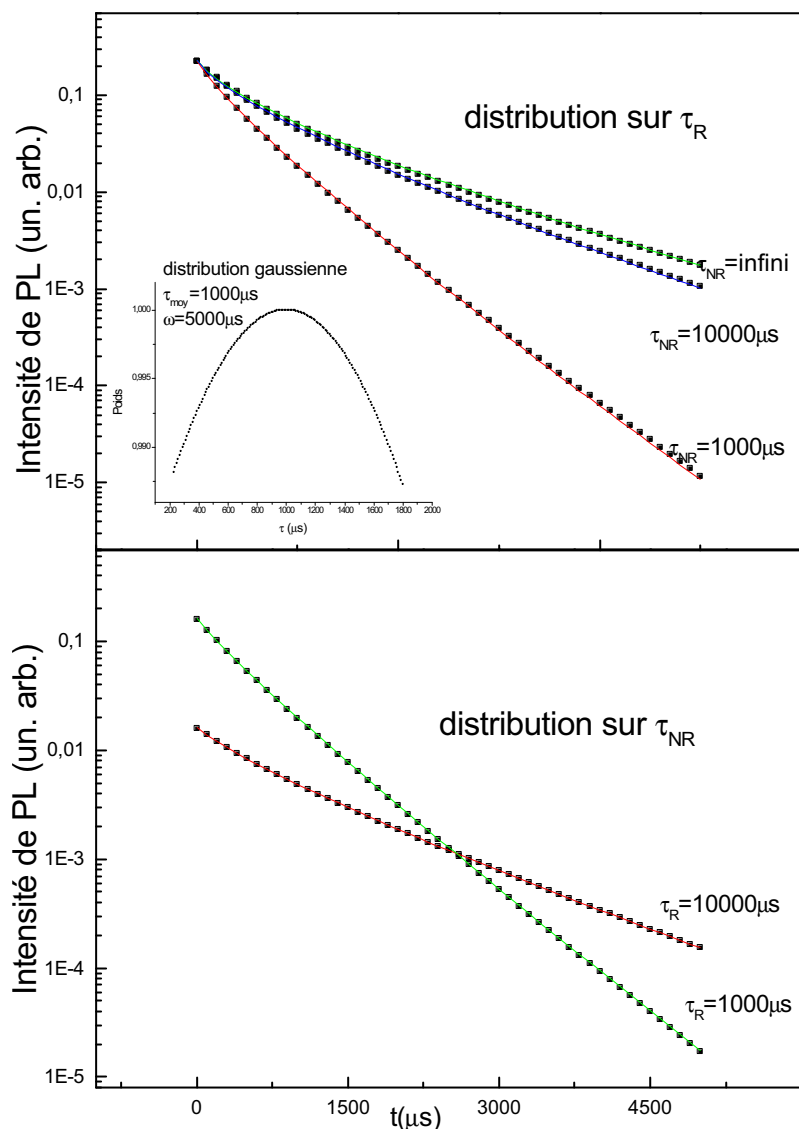


FIG. 3.31 – Calcul du déclin de l'intensité de PL en sommant le déclin de grains individuels dont le temps de vie de chacun est distribué sur une gaussienne. La distribution porte soit sur τ_R , soit sur τ_{NR} . La distribution est centrée sur $1000 \mu s$ et la largeur vaut $5000 \mu s$ (voir en insert). La valeur de β ne descend pas en dessous de $0,73$ alors qu'expérimentalement elle atteint $0,5$ à basse température. De plus cette largeur n'a plus trop de sens physiquement.

peuplé et τ_R se rapproche de τ_S . Pour les grandes valeurs de Δ , l'état singulet n'est plus peuplé et $\tau_R = \tau_T$.

Le calcul de simulation se fait ainsi : on introduit dans la formule de Calcott une distribution

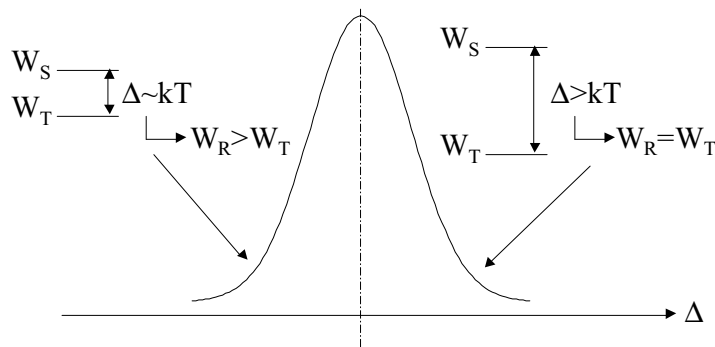


FIG. 3.32 – Schéma illustrant la distribution gaussienne sur l'énergie d'échange Δ . Pour les plus petites valeurs de Δ , l'énergie thermique est encore suffisante pour peupler l'état singulet et contribue à la PL. Quand Δ est grand, l'état singulet ne contribue plus. Cette distribution implique alors une distribution sur le temps de vie radiatif qui est une combinaison des temps de vie singulet et triplet dictée par la loi de Calcott.

gaussienne sur l'énergie d'échange Δ , qui entraînera une distribution sur τ_R . Remarquons que l'on aurait pu choisir deux gaussiennes centrées sur le temps de vie singulet et le temps triplet, mais il est plus simple de ne choisir qu'une seule distribution. On fait donc ici l'approximation que τ_S et τ_T sont constants quelle que soit Δ , mais que le poids de chacun est dicté par la valeur de Δ , pour une valeur de température donnée.

Dans la distribution choisie, Δ moyen vaut 5 meV et la largeur à mi-hauteur varie de 2 meV à 4 meV. Le choix de ces largeurs à mi-hauteur est justifié : dans le silicium poreux, les deux méthodes qui permettent de trouver Δ donnent un écart d'au moins 10 meV entre la valeur la plus petite de Δ et sa valeur moyenne, à une énergie de détection donnée [67]. Rappelons brièvement que la première méthode consiste à mesurer en PL résonnante l'énergie de seuil de PL, qui donne la plus faible valeur de Δ dans l'échantillon. La deuxième méthode est celle que nous avons utilisée dans cette étude, en ajustant le temps de vie radiatif par la loi de Calcott.

Les temps de vie de l'état triplet et singulet sont pris égaux à 5000 μs et 10 μs , conduisant à un rapport 500 entre les deux taux. Plus l'état singulet aura un taux de recombinaison grand devant le taux de l'état triplet, plus il contribuera à basse température et conduira à une distribution large sur le temps de vie. Enfin, le temps de vie du processus non radiatif, dont nous avons montré l'importance à basse température, est pris égal au temps de vie de l'état triplet. Les courbes obtenues sont montrées figure 3.33 et les paramètres déduits dans le tableau 3.6.

On voit sur ce tableau 3.6 l'influence de la largeur de la gaussienne sur β . Plus la distribution est large, plus la valeur de β est petite. Remarquons que lorsque la distribution devient trop large, l'ajustement devient moins bon. Mais l'effet de la distribution sur le temps de vie radiatif se ressent nettement sur l'écart à l'exponentielle. De plus, on voit que la valeur de τ

ω	τ	β
2	2468	0.99
3	2039	0.87
4	938	0.56

TAB. 3.6 – Simulation de la valeur de τ et β en choisissant une distribution gaussienne de l'énergie d'échange du modèle de Calcott. La largeur à mi-hauteur ω varie de 2 à 4 meV.

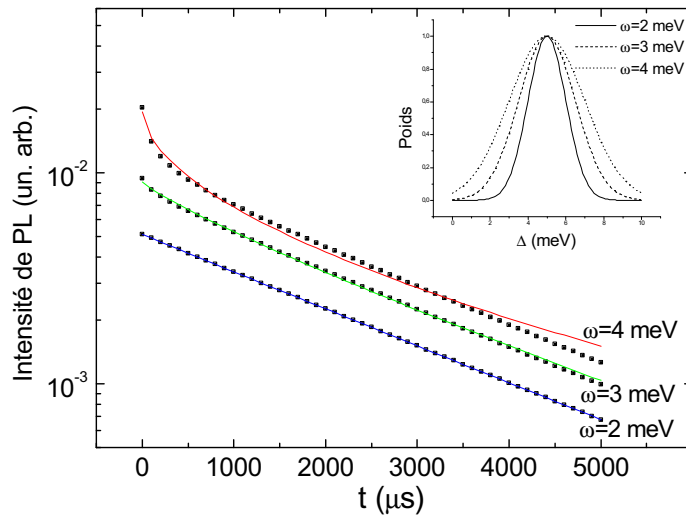


FIG. 3.33 – Intensité de PL en fonction de t simulée par une distribution gaussienne sur l'énergie d'échange, représentée en insert. Avec ce modèle, lorsque la largeur de la gaussienne est suffisamment grande, la distribution de temps de vie radiatif induite est très large et on trouve des valeurs de β très petites.

déduite de l'ajustement ne correspond pas à la valeur du temps de vie de l'état triplet. Ceci est dû au fait que plus l'élargissement sur Δ est grand, plus la contribution de l'état singulet est grande, et donc plus τ se rapproche du temps de vie de l'état singulet. Ainsi, le cas de figure où la largeur à mi-hauteur vaut 4 meV pourrait correspondre à nos échantillons. Une des conséquences du désordre occasionné par une distribution sur Δ , donc d'un β faible est que la valeur de τ que l'on mesure à basse température est sous-estimée par rapport à la valeur de l'état triplet, ce qui explique que la loi de Calcott ne suive pas toujours nos mesures expérimentales.

Notons finalement que dans le cadre de ce modèle qui explique pourquoi β diminue à basse température, si on pouvait descendre encore plus bas en température, on pourrait s'attendre à ce que β et τ augmentent, car l'état singulet serait de moins en moins peuplé.

Par conséquent, ce modèle tient compte d'une part d'une forte distribution de temps de vie radiatif due aux temps de vie différents de l'état triplet et singulet, et d'autre part de la distribution en énergie d'échange induite par la collection de grains que l'on détecte même à une énergie de détection bien définie, permet d'expliquer la forte diminution du paramètre β à basse température. A haute température, l'énergie thermique est grande devant Δ et

la PL provient essentiellement de l'état singulet. L'origine du faible écart à l'exponentielle simple peut provenir d'une distribution des temps de vie non radiatifs de fuite, comme cela est suggéré par le modèle de Mihalcescu *et al.* [111]. Le modèle proposé dans la première approche est alors suffisant.

VI. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons d'abord montré que l'origine de la PL observée provenait des nc-Si. Pour cela, nous avons étudié l'énergie de PL en fonction de la taille des nc-Si et en fonction de la température. L'énergie croît lorsque la taille des agrégats diminue, montrant un effet de confinement quantique. De plus, une variation du gap en fonction de la température est observée de 40 K à 300 K selon la loi de Pässler en entrant les paramètres du silicium. Ceci constitue une deuxième signature sur l'émission de lumière provenant des nc-Si. La compréhension de l'évolution de l'énergie de PL en fonction de la température de recuit pour un échantillon donné nous a amené à élaborer un modèle de confinement dans lequel le grain est entouré d'une coquille sous-stoechiométrique. Des calculs effectués dans des puits de potentiel simples montrent que l'effet d'une telle coquille est de diminuer l'énergie de confinement pour une taille donnée.

La PL a été étudiée de 4 K à 300 K. L'intensité de PL est une fonction non monotone de la température et montre un maximum à 90 K. L'énergie de PL montre un écart à la loi de Pässler en dessous de 40 K. Pour comprendre l'évolution de l'énergie, la PL a été étudiée en fonction du temps afin de mesurer le temps de vie des échantillons, de 4 K à 300 K. La forme du déclin de l'intensité est une exponentielle étirée d'où l'on tire le temps de vie τ et le facteur de dispersion à l'exponentielle simple β . Le temps de vie est une fonction décroissante de la température. Des mesures de τ et de l'intensité, il est possible de déduire le temps de vie radiatif τ_R . La variation de τ_R est en accord avec le modèle proposé par Calcott *et al.*, consistant en un état excité à deux niveaux séparés par l'énergie d'échange. Nous avons mesuré des énergies d'échange de l'ordre de 5 meV. L'évolution de l'intensité de PL avec la température montre que les processus non radiatifs sont importants à basse et à haute température. Nous proposons qu'à basse température, l'effet Auger, favorisé par l'augmentation du temps de vie radiatif provoque la baisse d'intensité. A haute température, la baisse est due à la fuite des porteurs, dont le mécanisme est activé thermiquement.

L'écart à la loi de Pässler a été étudié. Nous avons montré qu'il n'y avait pas de mécanisme de saut d'exciton privilégiant la recombinaison dans une taille de grain dans nos couches. Par conséquent l'écart à la loi de Pässler ne peut s'expliquer par du transfert d'énergie excitonique. Nous mettons en cause la saturation de l'intensité due à la puissance du laser. Cette saturation affecte préférentiellement les gros grains car ils ont le temps de vie le plus long, et est active lorsque le temps de vie radiatif des grains devient comparable au temps de vie Auger, c'est-à-dire en dessous de 40 K.

Finalement, nous avons trouvé une autre interprétation à l'évolution du paramètre β déduit de l'exponentielle étirée. Nous ne pensons pas que dans nos couches, l'évolution de β est due au saut des excitons de grain à grain et à leur piègéage dans les grains les plus gros quand la température diminue. Par des simulations numériques, nous avons montré que pour que β atteigne 0,5, il fallait une dispersion de temps de vie énorme. Nous proposons que cette

dispersion provient des temps de vie très différents des deux niveaux du modèle de Calcott. En insérant une distribution d'énergie d'échange dans la formule de Calcott, due au fait que plusieurs tailles de grains sont sondés lors des expériences, nous montrons que β atteint les valeurs expérimentalement observées à basse température.

Chapitre 4 Electroluminescence

Le système SiO/SiO₂ est un système très efficace pour obtenir des nc-Si luminescents dont la taille est contrôlée. La suite logique de l'étude consiste à étudier le phénomène d'électroluminescence (EL), afin de comprendre le mécanisme d'excitation d'un grain. Pour obtenir un système électroluminescent, il faut être capable d'injecter des charges dans la couche sans la détruire par des champs ou des courants trop intenses. Puis il faut étudier les mécanismes de transport dans les isolants pour, par la suite, comprendre le mécanisme d'EL.

I. Etude bibliographique sur l'électroluminescence dans SiO_x

La luminescence dans SiO_x a été l'objet de très nombreuses études, aussi bien en PL qu'en EL. Plusieurs origines à l'EL ont été recensées. Ces origines sont les défauts de l'oxyde SiO_x (1 < x < 2), les nc-Si (à l'interface du grain ou dans le grain), la recombinaison électron-trou dans le substrat de silicium ou les plasmons de surface de l'électrode métallique polarisée positivement. Le mécanisme d'excitation d'un grain ou d'un défaut est soit de la recombinaison électron trou, soit de l'ionisation par impact. Ce paragraphe recense les travaux les plus récents sur les différentes origines de l'EL ainsi que leur mécanisme.

1. Electroluminescence due aux défauts dans l'oxyde

Lorsque le substrat utilisé est du silicium dopé p, l'électroluminescence peut provenir de l'injection de trous depuis le substrat et d'électrons depuis le métal vers les défauts qui servent de centre de recombinaison radiative. Les nanograins de silicium servent alors à augmenter l'injection de porteurs [116, 117] car les échantillons à nanoparticules sont plus conducteurs. Si l'échantillon ne contient qu'un seul type de défauts, le pic d'EL ne se décalera ni avec la tension, ni avec la température de recuit, ce qui est observé par certains auteurs [116, 118]. Qin *et al.* [119, 120] ont aussi observé pour une structure multicouche Ge/SiO₂ où ils font varier l'épaisseur de Ge, l'évolution du pic d'électroluminescence avec la tension (figure 4.1). Ils n'attribuent pas l'émission de lumière au confinement quantique dans les grains car l'énergie émise ne varie pas de façon continue avec la taille des grains (figure 4.2). Ils mettent alors en jeu un modèle à deux centres luminescents d'énergies différentes. Les électrons parviennent à ces centres par effet tunnel entre défauts et grains, et la tension appliquée permet d'accéder à l'un puis à l'autre des deux centres, d'où un décalage du spectre

d'électroluminescence avec la tension.

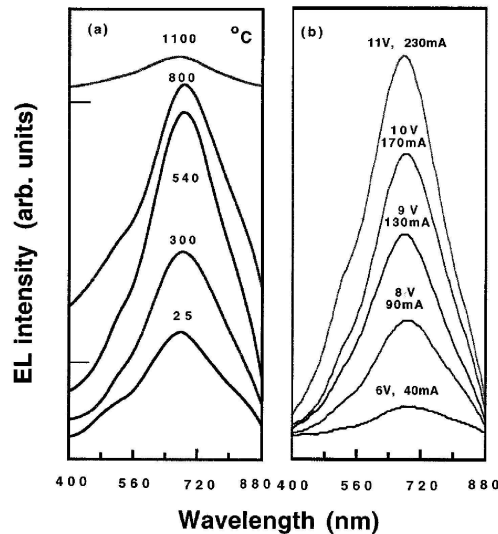


FIG. 4.1 – spectres d'EL de multicouches Ge/SiO₂ d'après [120]. A gauche, le spectre d'EL ne se décale pas en longueur d'onde avec la température de recuit alors que les grains de germanium grossissent. La luminescence ne fait donc pas intervenir le confinement quantique dans les grains de germanium. A droite, le spectre d'EL se décale aux basses longueurs d'onde avec la tension. Les spectres sont interprétés à l'aide d'un modèle à deux centres luminescents dans l'oxyde situés vers 640 et 680 nm. En fonction de la tension, l'un puis l'autre des centres domine d'où un décalage avec la tension .

Chen *et al.* ont élaboré des oxydes de silicium par pulvérisation, bombardés ensuite par du silicium, du germanium ou de l'argon [117]. Dans les trois cas, les spectres présentent deux pics à 1,8 eV (690 nm) et à 2,4 eV (520 nm). Le bombardement par le germanium ou l'argon fait apparaître un troisième pic à 2,2 eV (560 nm), contrairement au Si, car celui-ci n'est pas assez lourd pour créer ce défaut. Les pics sont déduits des spectres par déconvolution en gaussiennes. La correspondance entre l'énergie et le type de défaut est difficile mais ils interprètent ces résultats en attribuant le pic à 2,4 eV aux liaisons pendantes du silicium (défaut E'), le pic à 2,2 eV à une lacune en oxygène dans la matrice ou à un défaut E_{δ'}, et le pic à 1,8 eV aux centres liés à une lacune en oxygène (appelés "non-bridging oxygen hole center" : NBOHC). Certains de ces pics sont observés par d'autres auteurs : Wu *et al.* [118] observent le pic à 2,4 eV dans des films préparés par co-pulvérisation de SiO₂ avec du silicium, du germanium et de l'aluminium indépendamment du dopant. Ran *et al.* [121] élaborent une couche de SiO₂ enrichie en silicium par pulvérisation où ils ont observé un pic aux environs de 1,9 eV (650 nm) et un épaulement vers 2,4 eV. En bombardant la couche par des électrons à 4 MeV, ils augmentent la densité de défauts à ces mêmes énergies et obtiennent une luminescence plus intense. Citons encore Heikkila *et al.* [122] qui ont observé sur de la silice native, thermique et obtenue par CVD les deux pics vers 1,9 eV et 2,2 eV avec peut-être un épaulement vers 2,4 eV. Par conséquent, bien qu'on observe une disparité des énergies de luminescence due aux défauts, on peut citer trois origines de défauts luminescents, une vers 1,9 eV due aux NBOHCs, une vers 2,2 eV due aux lacunes en oxygène et une à 2,4 eV due aux liaisons pendantes du silicium dans la matrice.

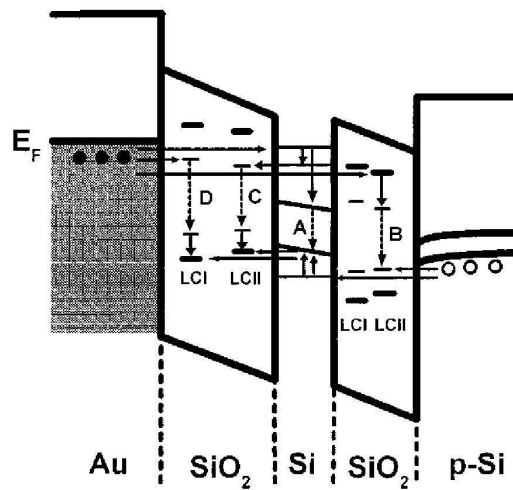


FIG. 4.2 – Diagramme schématisant les types de recombinaisons possibles dans une couche contenant des nanostructures de silicium et des centres luminescents (CL) (d'après [119]). Le processus (A) correspond à de la recombinaison e^-h^+ dans les grains, (B) correspond à du transport tunnel des porteurs dans un CL. Dans (C) et (D), les porteurs tunnelent déjà dans les grains, se thermalisent au niveau énergétique le plus bas, puis tunnelent vers le CL 1 ou 2.

La luminescence observée dans les travaux cités ci-dessus correspond à une polarisation de la jonction en direct pour un substrat dopé p, permettant de l'injection de trous du substrat et d'électrons du métal. D'autres auteurs observent l'électroluminescence quelle que soit la polarité. L'équipe de Bae a observé un maximum d'électroluminescence à 730 nm (1,69 eV) avec un épaulement à 870nm (1,42 eV) pour un film de SiO_x élaboré par évaporation recuit ou non (le recuit à 500 °C augmente l'intensité d'électroluminescence) [123], et un maximum à 750 nm (1,65 eV) avec un épaulement à 920 nm (1,34 eV) pour un film de SiO_2 implanté par du silicium et recuit à 500 °C [124]. Les spectres d'électroluminescence diffèrent complètement de ceux de photoluminescence qui donnent un maximum à 450 nm (2,7 eV) qu'ils attribuent aux centres neutres déficitaires en oxygène (appelés "neutral oxygen vacancy" : NOV). Ils interprètent leurs résultats ainsi : l'effet du champ, lorsqu'il est intense, est de créer un état intermédiaire dans le gap, luminescent. Lorsque l'échantillon est polarisé en direct, on observe deux transitions radiatives par passage par cet état intermédiaire ; lorsqu'il est polarisé en inverse, un électron de la couche d'inversion du substrat p ionise un électron de l'état fondamental et active ainsi ces deux centres luminescents (figure 4.3). Ainsi, l'énergie de PL du défaut NOV (2,7 eV) est proche de la somme des deux énergies d'EL (1,34 eV et 1,65 eV). De plus, ils remarquent que l'intensité d'EL est plus grande en inverse qu'en direct, alors que le courant est plus petit. Ils en déduisent que la recombinaison électron-trou est moins radiative que l'ionisation par impact d'un électron chaud. Ils justifient cela par le fait qu'en polarisation directe, le transport est plus facile car il est assisté par un flux de charge, donc que la recombinaison est moins probable.

La création de défauts par porteurs chauds dans les oxydes est connue ; que ce soit des électrons chauds ou des trous chauds [125, 126], ceux-ci sont les précurseurs du claquage

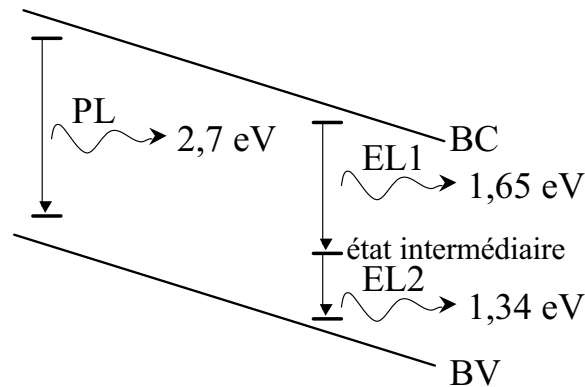
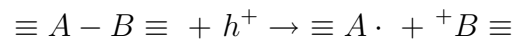


FIG. 4.3 – Diagramme d'énergie schématisant le gap de la silice avec à gauche la désexcitation du défaut NOV due au pompage optique et à droite la désexcitation due au pompage électrique. L'électroluminescence se fait en deux étapes par création, à cause du champ, d'un état intermédiaire.

dans l'oxyde. Le mécanisme de création de ces défauts est encore sujet à débat. Gebel *et al.* [127] ont étudié la corrélation entre les effets de charge et l'électroluminescence de grains de germanium implantés dans de la silice. Ils observent un maximum d'électroluminescence à 450 nm (2,72 eV) pour une couche de SiO₂ implantée par du Si sur substrat n qu'ils attribuent aux défauts NOV $\equiv Si - Si \equiv$ [128]. En comparant des mesures V(t) et C-V, ils montrent que la couche se charge de porteurs de charge positive et négative. En imposant un courant constant (électrode supérieure polarisée positivement), ils observent de l'accumulation d'électrons dans le volume de la couche puis de l'accumulation de trous à l'interface du substrat de silicium et de la couche SiO₂ (ils voient une augmentation puis une diminution de la charge totale). Les électrons chauds présents dans la bande de conduction à haut champ ont assez d'énergie pour ioniser des électrons de la bande de valence par impact. Si des pièges sont présents avant l'application du champ, il y a ionisation par impact assistée par les pièges. L'impact des électrons détruit la liaison dans SiO₂ et une paire électron-trou est créée. Les trous formés peuvent migrer et créer un défaut NOV par exemple. La présence de trous ici est donc due à de l'ionisation et non à de l'injection de trous. Le mécanisme de piégeage de trous est représenté par la relation suivante :



avec A et B un atome de Si ou de Ge. Un trou capturé par un centre déficitaire en oxygène (appelé "Oxygen Deficient Center" : ODC) qui est un exemple de NOV donne un centre E' (${}^+Si \equiv$). Ce processus est réversible car un centre E' peut piéger un électron et redonner un centre ODC.

L'électroluminescence a été observée à 390 nm (3,2 eV) et attribuée aux défauts NOV correspondants ($\equiv Ge - Si \equiv$ ou $\equiv Ge - Ge \equiv$). Ils observent que le seuil d'EL ne dépend pas de l'énergie d'implantation ni des conditions de recuit, alors que l'intensité en dépend. Ce seuil correspond à l'obtention d'électrons chauds. Le mécanisme d'électroluminescence est le suivant : elle est obtenue par ionisation par impact dans le centre luminescent cité auparavant. Plus on augmente la tension, plus le nombre d'ionisations et de recombinaisons devient important d'où une augmentation de l'intensité d'EL. Puis, lorsque le champ est

suffisamment intense, on a migration des trous formés par impact vers l'interface. L'énergie de piégeage des trous par les NOVs est atteinte et, puisque le nombre de centres luminescents diminue, l'intensité d'EL diminue aussi.

En résumé, il existe des défauts naturellement présents dans la silice comme les NBOHCs, les défauts E', les défauts NOVs. Les moins énergétiques sont les NBOHCs avec une énergie de 1,9 eV (650 nm) [31]. Lorsque l'électroluminescence est observée à plus basse énergie et qu'elle est attribuée aux défauts de l'oxyde, ces défauts sont créés par l'action du champ, par ionisation par impact. Leur nature exacte reste à définir.

2. Recombinaison électron trou dans les nc-Si

L'électroluminescence attribuée aux nc-Si a été obtenue sur plusieurs systèmes : les nc-Si obtenus par implantation de Si dans de la silice, par démixtion de SiO_x , ou dans des multicouches a-Si :H/ SiO_2 . Valenta *et al.* [129] ont observé récemment l'EL d'un grain de Si dans une couche de silice implantée. L'EL a les mêmes caractéristiques que la PL : même largeur à mi-hauteur (à température ambiante) de 125 meV, une dépendance de l'intensité avec l'angle de détection, et le phénomène de scintillement de l'intensité. Le mécanisme mis en jeu est de l'ionisation par impact créant la paire électron-trou. En comparant les efficacités de PL et d'EL, ils déduisent que l'excitation par impact peut être aussi efficace que la photoexcitation, à condition d'optimiser le nombre de grains luminescents et de diminuer les fuites de courant, ce qui relance l'intérêt de ce matériau pour l'optoélectronique. Ils ont obtenu l'électroluminescence d'une couche de silice implantée où les spectres de PL et d'EL coïncident avec cependant un pic supplémentaire pour l'EL correspondant aux défauts [130] (figure 4.4). Ils observent un décalage du spectre vers le bleu avec la tension qu'ils interprètent comme une signature de l'électroluminescence des nc-Si, car plus un grain est petit, plus le champ à appliquer doit être grand pour lutter contre la force électrostatique, et les plus petits grains émettent à plus grande énergie en vertu de la théorie du confinement quantique.

De la Torre *et al.* [131] ont également obtenu l'EL. Ils constatent que le maximum d'EL coïncide avec la PL d'où une origine de l'EL attribuée aux nc-Si. Ils proposent un mécanisme où les porteurs injectés sont directement piégés par les défauts en surface du grain et se recombinent avec une énergie plus faible que le gap du nc-Si.

Franzo *et al.* [132] ont obtenu l'EL à partir d'une couche mince de SiO_x ($x < 2$) déposée par PECVD recuite à 1000°C. Ils constatent que le courant et l'intensité d'EL augmentent lorsque la concentration de Si augmente. Le spectre d'EL coïncide avec celui de PL pour une concentration et une tension donnée (figure 4.5). Ils observent un décalage vers le bleu du spectre d'EL avec la tension car, plus le champ est élevé, plus on excite les petits grains. Le mécanisme mis en jeu est de l'excitation par impact par les électrons injectés.

Enfin, citons Ovchinnikov *et al.* [133] qui ont travaillé sur des multicouches a-Si :H/ SiO_2 . Ils observent un décalage du maximum d'intensité d'EL avec l'épaisseur de Si déposée, en accord avec le confinement quantique. Les spectres de PL et de EL coïncident (figure 4.6). Ils attribuent la PL et l'EL à la recombinaison dans les queues de bande des nanostructures de Si confinées.

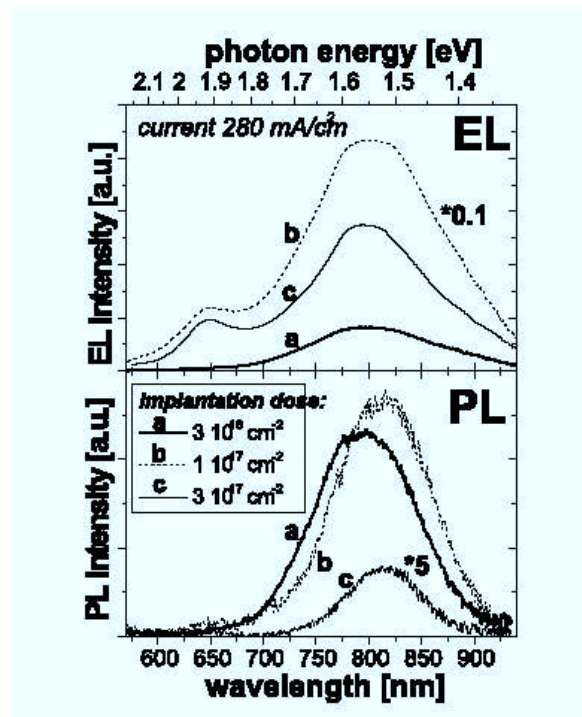


FIG. 4.4 – Spectres d'électroluminescence obtenus par Valenta *et al.* [130] comparés à leurs spectres de PL, sur de la silice implantée par des ions silicium.

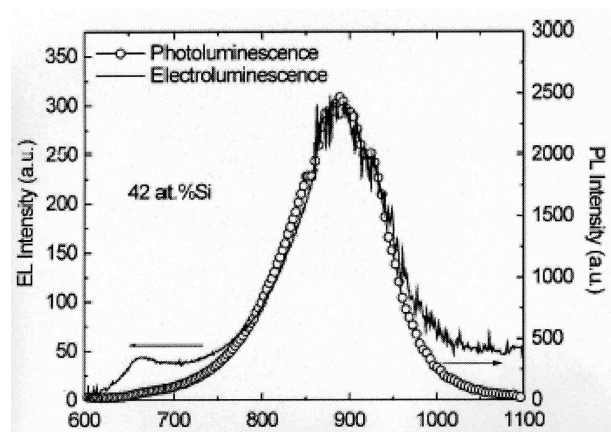


FIG. 4.5 – Spectres d'électroluminescence et de photoluminescence de Franzo *et al.* [132] sur des grains de silicium obtenus par démixtion.

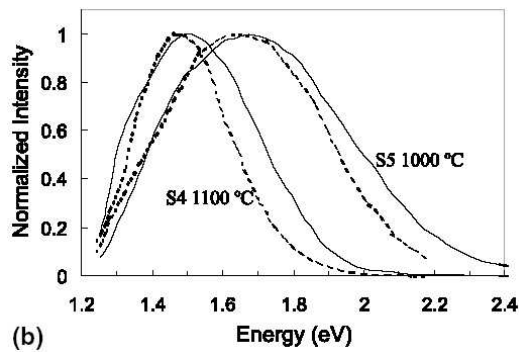


FIG. 4.6 – Spectres d'EL et de PL obtenus par Ovchinnikov *et al.* [133] sur des multicouches a-Si :H/SiO₂.

3. Recombinaison électron-trou dans le substrat

La luminescence dont l'énergie correspond à l'énergie du gap du silicium a été observée par Lin *et al.* [134, 135] sur des structures MOS. L'oxyde, élaboré par oxydation thermique, a une épaisseur très fine d'environ 3 nm. L'EL a été obtenue sur substrats p ou n et pour différentes orientations cristallographiques du substrat. La luminescence est observée en tension directe. La longueur d'onde d'émission ne varie pas avec la tension, elle vaut 1100 nm soit le gap du silicium. Ils attribuent la possibilité de voir de l'EL au confinement des trous à l'interface substrat/SiO₂ qui entraîne une relaxation des règles de sélection.

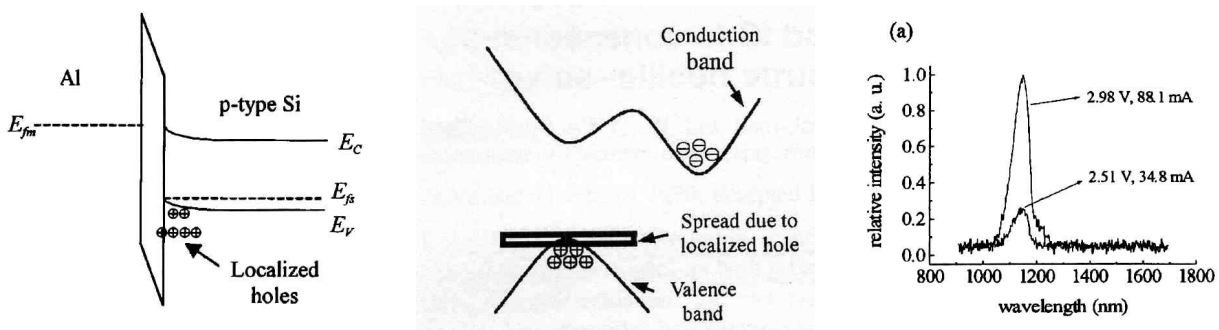


FIG. 4.7 – Recombinaison électron-trou dans le cas d'un substrat de silicium p [134]. A gauche, les trous sont localisés dans la zone d'accumulation dans le substrat de Si de type p. Au milieu, le diagramme de bandes dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} montre l'incertitude en k des trous due à leur localisation dans l'espace réel. A droite, spectres d'EL à 1100 nm pour deux tensions de polarisation.

4. Excitation radiative des plasmons de surface

Dimaria *et al.* [136] sont les précurseurs de l'étude de l'EL de films d'oxyde de silicium à base de nc-Si. Ils proposent dans leur article de 1984 que le phénomène d'EL puisse provenir de l'excitation de plasmons à la surface de l'électrode polarisée positivement. Les plasmons de surface sont des oscillations collectives d'électrons localisées à l'interface d'un métal avec

un diélectrique [137]. Ceux-ci peuvent être excités par des électrons ou des ondes électromagnétiques. La luminescence provenant d'un métal a déjà été observée par McCarthy et Lambe [138, 139] qui ont étudié le couplage photon-plasmon de surface pour la luminescence de jonctions tunnel. Lorsqu'un électron passe par effet tunnel à travers une jonction, il arrive avec une énergie supérieure au niveau de Fermi. Sa thermalisation entraîne l'excitation de plasmons de surface, qui pourront émettre des photons lors de leur désexcitation. Le couplage plasmon-photon est possible lorsque l'électrode présente une rugosité qui permet la conservation de la quantité de mouvement [140, 141]. Dimaria écarte l'hypothèse des plasmons comme origine de l'EL. Par contre, cette hypothèse est reprise par Gaburro *et al.* [142] dans une étude sur des multicouches Si/SiO₂ où l'émission de lumière se ferait à l'interface avec le substrat plutôt que dans la multicouche. D'autres travaux sur l'EL dans d'autres matériaux ont montré que la luminescence provenait de l'électrode supérieure [143] (figure 4.8).

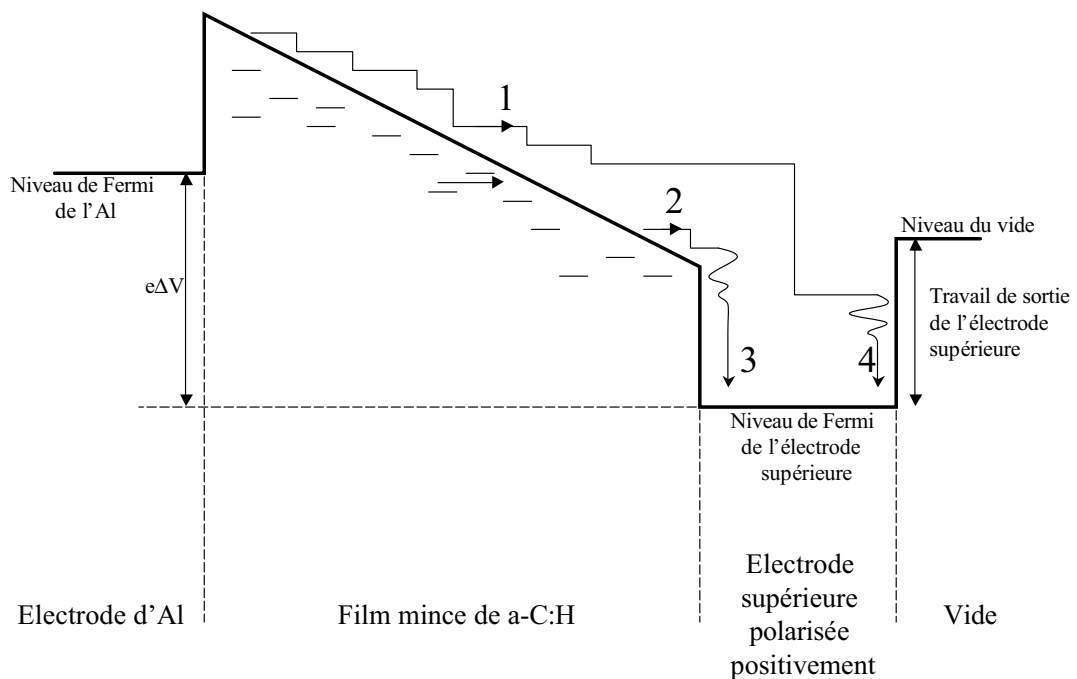


FIG. 4.8 – Mécanisme d'excitation des plasmons de surface de l'électrode par électrons chauds provenant de la couche (d'après [143]). Numéros 1 et 2 : les électrons arrivant à l'électrode sont chauds, ils ont une énergie supérieure au niveau de Fermi du métal. L'électron du chemin 1 parvient du côté extérieur de l'électrode, l'électron du chemin 2 arrive du côté intérieur. Numéros 3 et 4 : conversion de l'électron chaud en plasmon de surface. L'électroluminescence est due à la désexcitation des plasmons de surface de manière radiative.

II. Description des mécanismes de transports : modèles théoriques

1. Courant limité par une interface

a) Généralités

Selon le modèle de Schottky, lorsqu'on met en contact un métal (m) et un semi-conducteur (SC), la nature ohmique ou rectifiante du contact va dépendre des travaux de sortie ϕ_m et ϕ_{SC} du métal et du semi-conducteur et du dopage de ce dernier. La figure 4.9 représente un métal et un SC de type n éloignés à l'infini. Chacun a son niveau de Fermi propre, distant du niveau du vide de la quantité que l'on appelle travail de sortie.

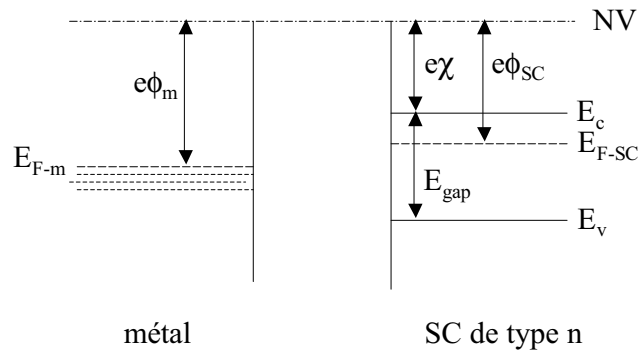


FIG. 4.9 – Diagramme des bandes d'énergie d'un métal caractérisé par son niveau de Fermi E_{F-m} distant du niveau du vide (NV) de la quantité $e\phi_m$, son travail de sortie, et d'un semi-conducteur de niveau de Fermi E_{F-SC} et de travail de sortie $e\phi_{SC}$. $e\chi$ est l'affinité électronique du SC, égal à l'énergie entre le niveau du vide et l'énergie du bas de la bande de conduction E_c . E_{gap} , le gap du SC, est la différence d'énergie entre E_c et E_v , l'énergie du haut de la bande de valence. Le métal et le SC sont éloignés à l'infini.

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, l'équilibre thermodynamique se fait, et impose un seul niveau de Fermi au système global. Ceci entraîne un flux de trous et d'électrons dans la structure et une courbure des bandes du SC. La figure 4.10 représente dans le cas d'un SC de type n les deux possibilités sur les travaux de sortie des matériaux. Dans le cas (a), $\phi_m > \phi_{SC}$: les électrons du SC vont migrer vers le métal et créer une zone d'appauvrissement en électrons, isolante, à l'interface avec le métal. Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre le métal et l'isolant et que la polarité conduit à un flux du SC vers le métal, rien ne s'oppose au mouvement des électrons. Par contre, pour la polarité inverse, les électrons, amenés à migrer du métal au SC doivent franchir la barrière de potentiel ϕ_b . A faible potentiel, aucun courant n'est possible. Ce contact est qualifié de redresseur du courant.

Dans le cas (b), $\phi_m < \phi_{SC}$. L'alignement des niveaux de Fermi provoque une migration des électrons du métal vers le SC et créent une zone d'accumulation d'électrons à l'interface. La relativement petite hauteur de barrière $\phi_m - \chi$ implique une caractéristique I-V linéaire avec une égale facilité pour le flux d'électrons à aller dans les deux sens : le contact est ohmique. Par conséquent, pour qu'un contact ohmique soit réalisé entre un métal et un SC

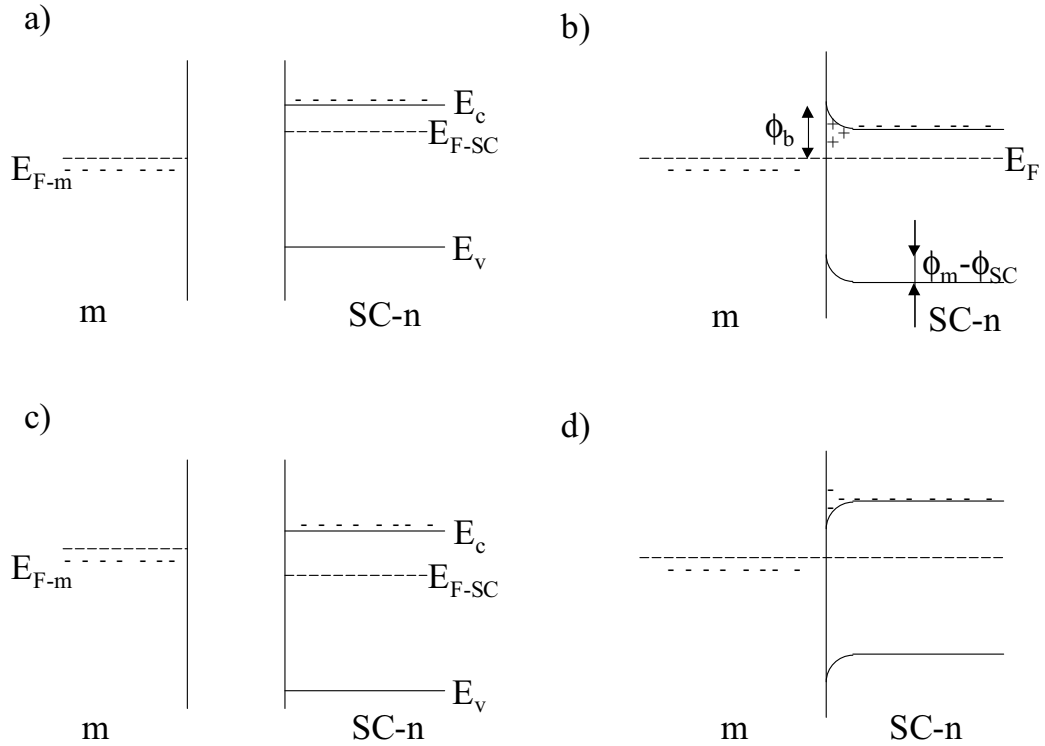


FIG. 4.10 – Mise en contact d'un SC de type n et d'un métal dans le cas (a) $\phi_m > \phi_{SC}$ et (b) $\phi_m < \phi_{SC}$. Dans le cas (a), une zone d'appauvrissement d'électrons, isolante, est créée par la mise en contact des deux matériaux à l'interface du SC, et le contact est redresseur. Dans le cas (b), une zone d'accumulation d'électrons est créée et le contact est ohmique.

de type n, il faut que $\phi_m < \phi_{SC}$ alors que, pour un contact rectifiant, il faut que $\phi_m > \phi_{SC}$. On a l'inverse pour un SC de type p. Dans la réalité, les hauteurs de barrières observées ne suivent pas ces simples règles.

La relative indépendance de la hauteur de barrière d'un contact Schottky avec le métal et le manque de corrélation apparent entre un contact ohmique et les travaux de sortie impliquent que la hauteur de barrière est essentiellement gouvernée par la large densité d'états de surface et que les contacts ohmiques sont des jonctions Schottky présentant une barrière de potentiel suffisamment fine pour permettre du transport tunnel à travers elle. Différentes théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de conduction possibles à travers la barrière Schottky (diffusion, émission thermoïonique, synthèse de l'émission thermoïonique et de la diffusion). La théorie de l'émission thermoïonique la plus largement acceptée donne une relation I-V pour un contact Schottky idéal de la forme :

$$I = A^* S T^2 \exp(-\phi_b/kT) [\exp(eV/kT) - 1] = I_s [\exp(eV/kT) - 1]$$

où A^* est la constante effective de Richardson, S l'aire du contact, I_s le courant de saturation,

e la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann et T est la température. De cette expression, on voit que la résistance à champ nul vaut kT/qI_s et le tracé du logarithme du courant en fonction de la tension appliquée pour $V \gg kT$ donne une droite de pente q/kT . L'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne I_s . Les mesures de contact Schottky font intervenir un facteur de qualité n du contact tel que la pente vaut en fait q/nkT .

Si l'émission thermoïonique au-dessus de la barrière était le seul mécanisme de conduction possible, dans les systèmes SC/m, alors le nombre de contacts ohmiques serait très limités. En fait, le mécanisme d'émission de champ est également possible (passage par effet tunnel à travers la barrière), le mécanisme dominant étant fonction de la température et de la concentration de dopants du SC. Par exemple, si on a une transition abrupte entre un M et un SC formant un contact rectifiant, avec de l'émission thermoïonique comme mécanisme dominant, si on augmente la concentration de dopants, même si la hauteur de barrière ϕ_b reste la même, l'épaisseur de barrière diminue en racine carrée de la concentration de dopants, et l'émission thermoïonique peut être assistée par de l'émission de champ. Enfin, si la concentration de dopants est très grande, l'épaisseur de barrière est tellement fine que l'émission par champ devient le mécanisme dominant et le contact commence à se comporter comme un contact ohmique avec une résistance de contact atteignant une valeur suffisamment faible.

Il est établi que pour un contact ohmique de meilleur qualité entre un métal et un SC peu dopé, il est nécessaire d'insérer une couche semi-conductrice très dopée (figure 4.11). Popovic [144] montre qu'il suffit que l'épaisseur de la couche dopée soit de la même épaisseur que la zone d'appauvrissement.

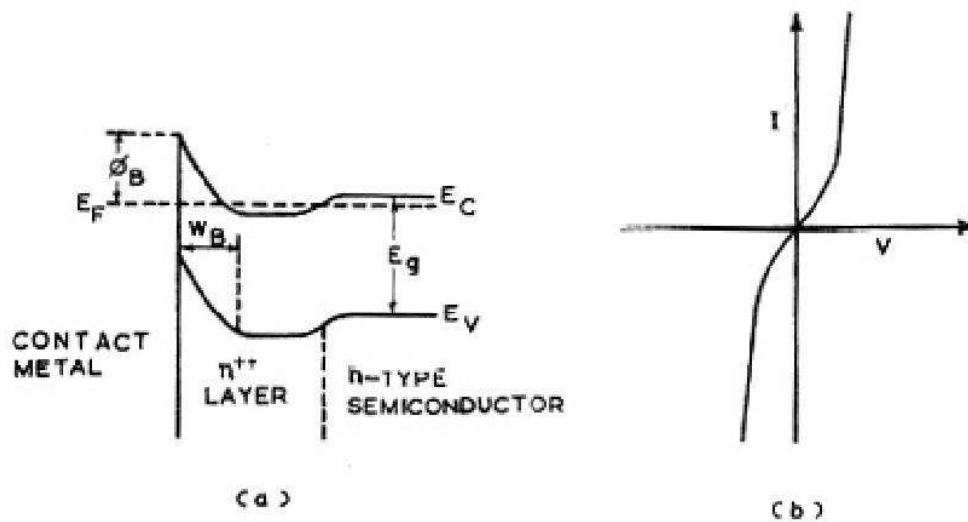


FIG. 4.11 – Représentation schématique du diagramme de bandes d'énergie (a) et caractéristique I-V (b) d'un contact ohmique comportant une couche intermédiaire très dopée (d'après [145]).

b) Emission thermoïonique assistée par champ : relation Richardson-Schottky

Les équations précédentes font l'hypothèse d'une barrière de potentiel abrupte entre le métal et le semi-conducteur par exemple et donnent les équations générales d'une diode Schottky (contact métal semi-conducteur) ou d'une hétérostructure (contact semi-conducteur- semi-conducteur). Le problème d'une différence de potentiel abrupte est qu'elle entraîne un champ électrique $F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$ infini. Elle n'a donc pas de réalité physique [146, 147]. En réalité, le potentiel croît doucement en raison de la force image. Lorsque l'électron s'échappe du métal pour aller dans l'isolant, la surface devient polarisée et exerce sur l'électron une force attractive $\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x^2}$ avec ϵ_r la constante diélectrique et x la distance de l'électron à la surface de l'électrode. L'énergie potentielle de l'électron due à la force image est :

$$\phi_{im} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x}$$

Si on tient compte de la force image, le potentiel au niveau de l'interface devient :

$$\phi(x) = \phi_0 + \phi_{im} = \phi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x}$$

En ce qui concerne la singularité en $x = 0$, Schottky a supposé que la force image intervenait pour x supérieur à une valeur critique x_0 et qu'en dessous, la force image est constante (voir ligne AB sur la figure 4.12).

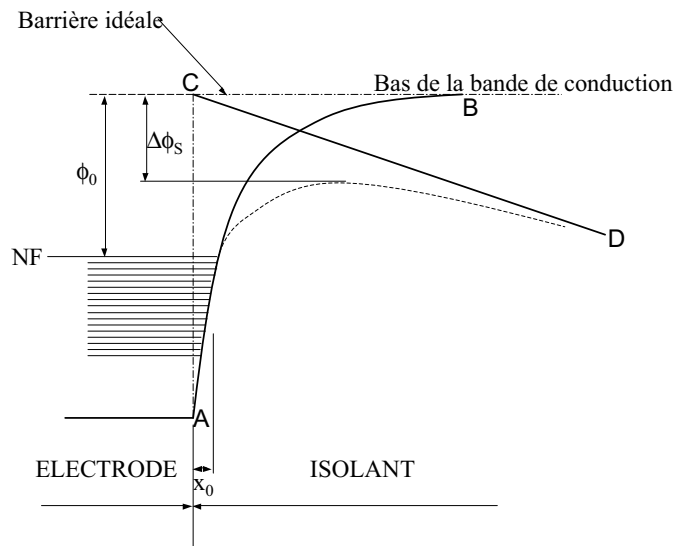


FIG. 4.12 – Effet de la force image et du champ électrique sur la hauteur de barrière à l'interface.

En présence d'un champ, celui-ci interagit avec la force image, ce qui a pour effet de diminuer la hauteur de barrière. La ligne CD de la figure 4.12 représente le potentiel dû à un champ uniforme qui entraîne la forme du potentiel illustré par la courbe en pointillés. Sous

champ, le potentiel devient :

$$\phi(x) = \phi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eFx$$

cette équation a un minimum en $x_m = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r F}\right)^{1/2}$. On obtient une diminution de la barrière de :

$$\Delta\phi_{RS} = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}\right)^{1/2} F^{1/2} = \beta_{RS}F^{1/2}$$

Alors le courant est régi par la loi de Richardson-Schottky [147] :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\frac{\beta_{RS}F^{1/2}}{kT}$$

avec $A = 4\pi em(kT)^2/h^2$, $\beta_{RS} = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}\right)^{1/2}$. Cette loi est valable lorsque le courant est limité par l'interface.

c) Emission de champ

Fowler et Nordheim [148] ont calculé en 1928 la probabilité qu'a un électron de passer une barrière de potentiel par effet tunnel. Pour cela, ils ont calculé la probabilité $D(W)$ qu'a un électron d'énergie W de passer une barrière tunnel définie. En se basant sur le modèle de Sommerfeld qui considère les électrons du métal comme un gaz de particules libres obéissant à la statistique de Fermi-Dirac, ils calculent le flux d'électrons $N(W)$ dans la direction perpendiculaire à la surface ayant une énergie comprise entre W et $W+dW$. Le produit $N(W)D(W)$ donne le nombre d'électrons ayant une énergie comprise entre W et $W+dW$ qui traversent la barrière de potentiel suivant la direction perpendiculaire par unité de temps et de surface. L'expression de la densité de courant est obtenue en intégrant sur toutes les énergies :

$$J = e \int_0^\infty N(W)D(W)dW.$$

Le calcul est fait en négligeant l'effet de la température, c'est à dire à $T=0K$. Le détail du calcul peut se trouver référence [147]. La forme finale la plus souvent utilisée correspond à une barrière de potentiel triangulaire et donne :

$$J = \frac{q^2}{8\pi h\phi} F^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*q\phi^3}}{3hF}\right) = \frac{1,54.10^{-6} F^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6,83.10^9 \phi^{3/2}}{F}\right),$$

avec h la constante de Planck, ϕ la hauteur de la barrière de potentiel et m^* la masse effective de l'électron.

2. Courant limité par le volume de la couche

Pour étudier les effets du volume, il faut supposer un contact ohmique aux électrodes (en tout cas beaucoup moins résistif que le volume) [147, 149, 150]. Il s'établit alors une région

de charge d'espace dans la bande de conduction (chemin (a) figure 4.13) et le courant est limité par cette charge d'espace. Si le diélectrique contient des sites qui peuvent piéger les électrons (sous la bande de conduction chemin (b)), ceux-ci vont diminuer la population dans la bande de conduction et limiter le courant. D'autres impuretés dans le diélectrique peuvent aussi agir comme source de porteurs quand ils sont activés par des champs intenses (chemin (c)). Enfin, le transport peut s'effectuer par états localisés sous la bande de conduction.

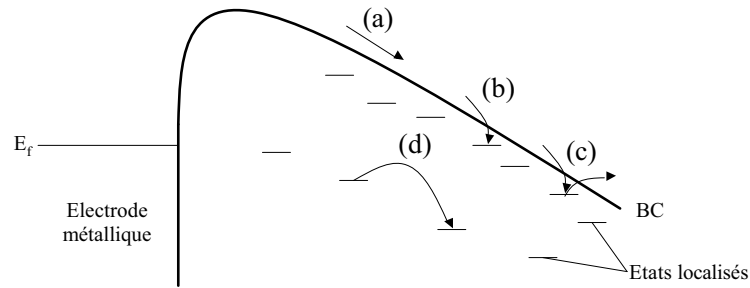


FIG. 4.13 – Schéma des différents mécanismes de conduction (voir le texte pour le détail).

Supposons d'abord que le diélectrique est parfait, c'est-à-dire qu'il ne contient pas d'états dans le gap entre la BV et la BC. On suppose que les trous ont une mobilité infiniment petite. Dans tout système à l'équilibre thermique, il y a une certaine densité de porteurs libres dans la bande de conduction. Si ces porteurs ont été générés thermiquement, il y a une densité équivalente de trous dans la bande de valence et il n'y a alors pas de charge d'espace. Des porteurs extérieurs peuvent être injectés tant que le même nombre de porteurs est extrait de l'autre électrode et retient ainsi cette neutralité de charge. La charge d'espace existe quand il y a un excès d'électrons par rapport aux trous.

L'équation générale d'un flux de courant est :

$$J = (n_0 e + \rho) \mu F \quad (4.1)$$

où n_0 représente la densité de porteurs libres activés thermiquement, ρ la densité de charge d'espace, et μ la mobilité des porteurs de charge. Le champ est lié à l'excès de charge par la relation de Poisson :

$$\frac{\delta F}{\delta x} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.2)$$

et le potentiel est défini par :

$$V_x = \int_0^x F dx$$

a) Porteurs générés thermiquement

Si $\rho = 0$, on a un système sans excès de charges injectées. D'après (4.2), le champ est constant, égal à $\frac{V}{s}$ avec s l'épaisseur du film et $J = n_0 e \mu \frac{V}{s}$, avec $n_0 = N_c \exp(-\frac{E_c - E_f}{kT})$ la densité de charges libres. N_c est proportionnel à $(m^* T)^{3/2}$, avec m^* la masse effective de l'électron et donc $\ln(JT^{-3/2}) \propto \frac{1}{T}$. Or, sur une certaine plage de température, le terme en

$T^{-3/2}$ varie très peu et on trouve une loi du type $\ln(J) \propto T^{-1}$.

Donc :

$$\begin{cases} J \propto V \\ \ln(J) \propto \frac{1}{T} \end{cases}$$

b) Conduction limitée par la charge d'espace

Supposons $n_0 = 0$. Alors

$$\rho = \frac{J}{\mu F} \Rightarrow \frac{\delta F}{\delta x} = \frac{J}{\mu F \varepsilon_r \varepsilon_0}$$

En utilisant l'approximation de la cathode virtuelle [147], le champ vaut zéro à l'électrode injectrice et on obtient l'équation obtenue par Mott et Gurney :

$$J = \frac{9\mu\varepsilon_r\varepsilon_0 V^2}{8s^3} \quad (4.3)$$

où on a supposé que la mobilité μ ne dépendait pas du champ F et les effets de diffusion sont négligés. Lampert et Rose [151] ont étudié l'influence des états localisés dans le gap sur cette loi.

Piégeage des électrons par les défauts — Lorsque l'isolant contient des défauts, ceux-ci pourront agir comme des pièges pour les électrons. Ainsi, une grande partie des électrons injectés seront perdus pour la conduction. La densité de porteurs libres sera donc inférieure au cas d'un isolant parfait.

Repartons de l'équation 4.1 où la densité de charge ρ de l'isolant sans défauts sera séparée en deux composantes : ρ_f pour les porteurs libres et ρ_t pour les porteurs piégés. La densité de porteurs générés thermiquement est toujours supposée nulle, c'est-à-dire $n_0 = 0$. Les équations deviennent :

$$J = \rho_f \mu F \quad (4.4)$$

$$\frac{dF}{dx} = -\frac{\rho_f + \rho_t}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (4.5)$$

Supposons dans un premier temps que tous les pièges sont situés à la même énergie. Soient N_t la densité de pièges et n_t la densité d'occupation de pièges. Les pièges ont une énergie E_t . Alors :

$$n_t = N_t \exp\left(\frac{-(E_t - E_F)}{kT}\right); n = N_C \exp\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \Rightarrow \frac{n}{n_t} = \frac{N_C}{N_t} \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) = \theta$$

θ est très petit devant 1, typiquement : $\theta < 10^{-5}$ [147, 149]. En incluant θ dans les équations (4.4) et (4.5), on trouve finalement :

$$J = \theta \frac{9\mu\varepsilon_r\varepsilon_0 V^2}{8s^3} \quad (4.6)$$

Ainsi, le courant est réduit d'un facteur θ . De plus, θ dépend de la température, donc le mécanisme limité par la charge d'espace est un processus activé thermiquement (plus la

température augmente, plus la densité de charge libre est grande). En pratique, il est difficile de ne pas avoir de piègeage dans les états peu profonds dans les diélectriques minces [149]. Si on introduit maintenant une distribution en énergie exponentielle pour les pièges dans le gap qui décroissent en nombre quand on s'éloigne du bas de la bande de conduction :

$$N_t(E) = A \exp\left(\frac{E - E_C}{kT_c}\right)$$

où E est l'énergie mesurée à partir du bas de la bande de conduction, T_c est une température caractéristique d'autant plus grande que la densité de pièges s'étale dans le gap. Si $T_c < T$, les pièges sont localisés, proches de la bande de conduction. Si $T_c > T$, en posant $\frac{T_c}{T} = t$, le courant limité par la charge d'espace est :

$$J = e\mu N_C \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{e N_0 T_t}\right)^t \frac{V^{t+1}}{s^{2t+1}}$$

Transition du régime ohmique au régime de conduction limité par la charge d'espace — De $0V$ à V_x , le régime est ohmique car les porteurs générés thermiquement sont plus nombreux que les charges injectées du régime SCLC (régime (a) figure 4.14). De V_x à V_{TFL} , les charges injectées sont en excès et I varie en puissance de V (b). Ceci reste valable tant que le nombre d'électrons injectés est inférieur au nombre de pièges. Pour une certaine tension, le nombre de charges injectées est suffisant pour remplir tout les pièges et on revient à la loi d'un isolant sans pièges : le courant varie toujours en loi de puissance, mais il est augmenté d'un facteur θ . La tension seuil est appelé V_{TFL} figure 4.14 (trap filled limited).

c) Conduction par les impuretés : le modèle Poole Frenkel

L'augmentation de la conductivité d'un isolant ou d'un semi-conducteur à haut champ est due à l'augmentation du nombre de porteurs libres et non à l'accroissement de leur mobilité. Pour expliquer ce phénomène, considérons le diélectrique comme un système d'atomes neutres, c'est-à-dire sans électrons libres. Lorsqu'un atome est ionisé, l'électron va être soumis au potentiel attractif de l'ion positif avant de pouvoir se mouvoir dans le milieu environnant. Si l'on applique un champ électrique F , l'énergie qu'aura à vaincre l'électron pour sortir du puits de potentiel va être diminuée par un mécanisme analogue à l'effet Schottky pour l'émission thermoïonique des métaux. La figure 4.15 montre en traits pleins l'énergie potentielle de l'électron en fonction de sa distance avec l'ion positif en l'absence de champ.

Les pointillés montrent l'abaissement Δ_{PF} de la barrière avec le champ. Cette quantité vaut :

$$\Delta_{PF} = eFr_0 + \frac{e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 r_0}$$

où r_0 , la distance du maximum de potentiel est donné par $e^2/\varepsilon_r \varepsilon_0 r_0^2 = eF$. Donc $r_0 = (e/\varepsilon_r \varepsilon_0 F)^{1/2}$ et

$$\Delta_{PF} = 2eFr_0 = 2e(eF/\varepsilon_r \varepsilon_0)^{1/2}.$$

En l'absence de champ électrique, le nombre de porteurs libres dus à l'ionisation thermique des atomes est proportionnelle à $\exp(-E_d/2kT)$, où E_d est l'énergie d'ionisation, la

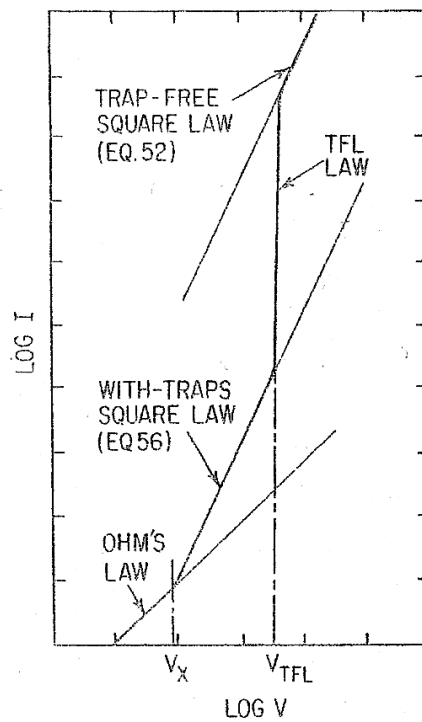


FIG. 4.14 – Caractéristique I-V en échelle log-log montrant la transition du régime ohmique au régime de charge d'espace. La transition se fait à V_x . A V_{TFL} , les défauts sont saturés et le courant est multiplié par une quantité θ .

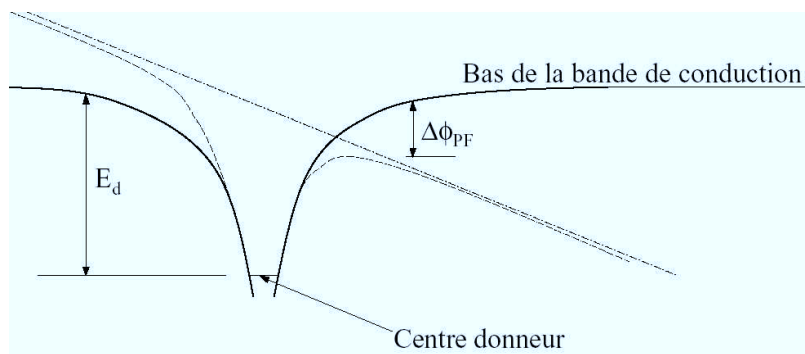


FIG. 4.15 – Schéma montrant l'abaissement Δ_{PF} par le champ de la barrière coulombienne autour du centre donneur.

conductivité électrique en présence du champ va être proportionnelle à :

$$\exp(-(E_d - \Delta_{PF})/2kT).$$

Nous obtenons donc :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta_{PF}}{2kT}\right) = \sigma_0 \exp\left(\frac{e^3 F / \varepsilon_r \varepsilon_0}{kT}\right)^{1/2},$$

différant de la loi de Poole par la substitution de F par $F^{1/2}$ [152, 147].

d) Modifications du modèle Poole Frenkel

Le modèle Poole-Frenkel établi en 1938 par Frenkel prévoit une loi du type $\ln(J/F) \propto F^{1/2}$. Cette variation a été vérifiée expérimentalement sur SiO par exemple [153, 154, 155, 156]. Cependant, les valeurs physiques déduites de cette loi (ε_r , β_{PF}) ne donnent pas de valeurs réalistes. En fait, pour trouver une valeur de permittivité physique, le modèle Schottky Richardson fonctionne (abaissement de la barrière par la force image), alors qu'il a été vérifié que le courant varie avec l'épaisseur du film [156]. Un large débat sur la faille dans l'établissement de la loi par Frenkel a été mené dans les années 60. D'une part, le modèle tient compte d'une barrière de type coulombien en $1/r$, alors qu'autour d'un piège, elle doit être plus abrupte [150]. D'autre part, dans le modèle de Frenkel, l'émission est considérée à une dimension, alors qu'elle peut se faire dans les trois dimensions de l'espace [157, 158]. D'autres modifications font intervenir deux types de défauts, des états ionisables et des pièges [156]. Les effets de la diffusion des états donneurs [159] et de la température [160] ont été étudiés. Ces différentes modifications n'ont pas trouvé jusqu'ici de loi unificatrice. Par contre, l'effet de ces changements va être de trouver un coefficient Poole Frenkel effectif compris entre β_{PF} et $\beta_{PF}/2$, d'où une valeur de permittivité qui correspond à celle attendue [161].

e) Mécanismes tunnel

Saut à portée variable — Le mécanisme de saut à portée variable ou "variable range hopping" a été établi par N.F. Mott à la fin des années 60 [162, 163]. Considérons deux états électroniques i et j localisés autour des positions r_i et r_j , d'énergie respective E_i et E_j . Supposons $E_i < E_j$. Mott considère la probabilité $P_{i,j}$ qu'un électron passe de l'état i à l'état j :

$$P_{i,j} \propto \exp\left[-\left(\frac{r_{i,j}}{\xi} + \frac{E_{i,j}}{kT}\right)\right]$$

avec $r_{i,j} = |r_i - r_j|$, $E_{i,j} = E_j - E_i$ et ξ est la longueur de localisation de l'électron sur chaque site. Mott est parvenu à cette loi en considérant que la probabilité tunnel pour un électron de passer d'un site à l'autre décroît quand $r_{i,j}$ augmente, ce qui implique que l'écart énergétique entre E_i et E_j doit diminuer pour favoriser le passage tunnel. Ainsi, le site j que choisira l'électron se trouve sur le meilleur compromis distance et énergie. Le saut le plus probable correspond aux distances et différence d'énergie :

$$r_{i,j} = r_{Mott} = \xi \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}} \text{ et } E_{i,j} = E_{Mott} = T \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}},$$

avec d la dimension du système. Ce mécanisme de saut à portée variable dominera à *basse température* sur une loi de type Arrhénius car il donne une divergence de la résistance extrêmement lente quand $T \rightarrow 0$. La loi de Mott généralisée donne :

$$\rho \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}$$

Remarquons, sans entrer dans le détail, que ce modèle a été amélioré par Efros-Shklovskii qui prédissent une dépendance de la résistivité en $T^{-\frac{1}{2}}$ quelle que soit la dimension du système en raison de l'interaction coulombienne des porteurs [164].

Alliages granulaires métalliques : modèle d'Abeles — Pour charger un grain métallique, il faut apporter une énergie qui dépend de sa capacité C , donc de sa taille [165]. L'électron injecté dans une structure granulaire aura à sa disposition différents chemins de percolation dépendant de son énergie. En tenant compte de la probabilité tunnel qu'a l'électron de passer par effet tunnel d'un grain à l'autre et en sommant sur tous les chemins de percolation, on trouve :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(2\sqrt{\frac{C}{kT}}\right)$$

On retrouve la dépendance en $T^{-\frac{1}{2}}$ du modèle Efros-Shklovskii.

III. Description et mise au point du dispositif de mesures

1. Description de l'appareillage

Les mesures électriques sont faites dans le même dispositif expérimental que celui utilisé pour la PL dans le visible, déjà décrit dans le chapitre précédent. Celui-ci permet de travailler sous vide et comporte un porte-substrat qui permet de refroidir l'échantillon à la température de l'azote liquide et de chauffer l'échantillon jusqu'à 600 °C. Des passages électriques ont été adaptés afin de connecter l'échantillon aux générateurs et aux appareils de mesure. Il sera également possible de réaliser des mesures d'électroluminescence en utilisant le même système de détection que celui de la PL. La polarisation et la mesure du courant se font soit avec un picoampèremètre source de tension HP4140B lorsque les résistivités sont élevées, soit avec un sourcemètre Keithley 2400 source de courant et de tension et multimètre. Pour acquérir les données, il a fallu développer un programme, le logiciel "testpoint" a été choisi. La connectique avec les appareils de mesure et l'ordinateur est assurée par une carte IEEE.

2. Mise au point du dispositif de mesures

Deux types de configuration sont possibles pour caractériser le transport dans les couches, la configuration longitudinale où le courant passe parallèlement au substrat, et la configu-

ration transverse lorsque le courant passe perpendiculairement au substrat. Les premières caractérisations ont été réalisées en configuration longitudinale. Dans ce cas, le substrat isolant est en verre, on y dépose la couche mince puis deux électrodes métalliques. La métallisation se fait par évaporation, et la distance entre électrodes est déterminée par un masque dont la taille minimale est d'un millimètre (figure 4.16). Cette configuration, très simple à mettre en œuvre, a déjà permis d'étudier différentes couches dans l'équipe comme le silicium amorphe hydrogéné [20] ou l'alliage Fe-SiO [165]. Par contre, elle n'est pas adaptée à l'étude de matériaux trop résistifs. En effet, d'une part, le rapport $\frac{\text{longueur}(l)}{\text{surface}(S)}$ conduit à une résistance R très élevée (typiquement $R = \rho \frac{l}{S} \simeq \rho \times \frac{1\text{mm}}{(200\text{nm} \times 5\text{mm})} = \rho \times 10^4$, ρ résistivité du matériau en $\Omega.cm$). De plus, puisque la résistance de la couche est élevée, le risque que le courant passe dans le substrat existe. Par conséquent, pour l'étude de nos couches, il a fallu travailler en configuration transverse : la couche mince est alors déposée sur un substrat conducteur en silicium dopé, une électrode est déposée sur la couche et une autre sur le substrat (figure 4.16). Le diamètre des électrodes est de l'ordre du millimètre. Ainsi, le courant passera perpendiculairement à la couche. L'épaisseur de la couche étant d'une centaine de nanomètres, on diminue la résistance : $R = \rho \times \frac{200\text{nm}}{1\text{mm}^2} \simeq \rho \times 10^{-3}$.

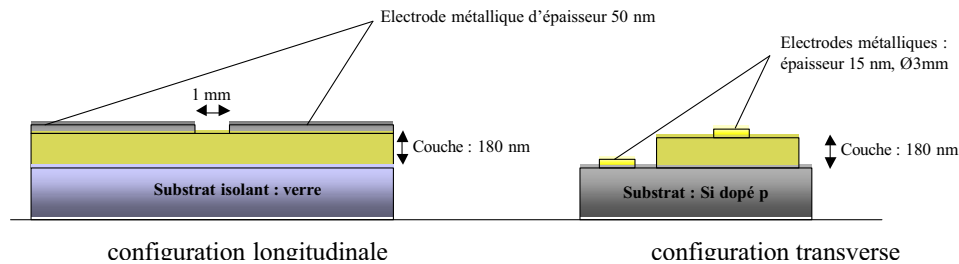


FIG. 4.16 – Schéma des mesures électriques en configuration longitudinale et en configuration transverse.

L'élaboration des échantillons pour mesures de conductivité et d'électroluminescence se fait ainsi : nous déposons d'abord la couche sur le substrat. L'ensemble subit un traitement thermique pour former des nc-Si dans la couche, puis nous déposons les électrodes métalliques après recuit, par évaporation. La forme des électrodes est réalisée à l'aide de masques en cuivre béryllium dans lesquels des trous circulaires de 2 mm de diamètre sont faits. Les masques sont placés sur l'échantillon pendant l'élaboration des électrodes dans l'évaporateur. Afin d'obtenir un système à base de nc-Si électroluminescents, il a fallu étudier préalablement chacune des composantes du système. En premier lieu, il a fallu choisir un métal qui ne diffuse pas dans SiO. De plus, la détection de l'EL se faisant au-dessus de l'échantillon, l'électrode supérieure doit être semi-transparente. Ensuite, puisque le courant doit passer dans le substrat, celui-ci est dopé. Pour tester l'influence de l'injection de trous, nous avons testé le dopage p ou n. L'influence de la concentration de dopage sur le contact avec l'électrode métallique a été testée, afin de déterminer le type ohmique ou redresseur du contact.

a) Choix de l'électrode et étude du contact métal/semi-conducteur (diode Schottky)

Diffusion de l'électrode dans la couche : mise à l'écart de l'aluminium — Les premiers essais de caractérisation du transport électrique en configuration transverse ont été réalisés à l'aide d'électrodes métalliques d'aluminium. La couche étudiée était une couche mince de SiO. Le problème survenu est, qu'au cours du temps, la résistance des échantillons chute sans que l'on ait imposé de champ capable de provoquer le claquage de la couche. Au bout d'un mois environ, les jonctions étaient court-circuitées. Nous avons supposé que ce phénomène pouvait provenir de la diffusion des atomes de l'électrode dans la couche, jusqu'à la création d'un canal de conduction. Pour vérifier cela, des multicouches SiO/Al ont été étudiées en diffraction de rayons X. Cette étude montre que les pics de diffraction caractéristiques de la périodicité de la multicouche disparaissent au bout d'un mois : on perd la structure multicouche. A titre de comparaison, une multicouche SiO/Fe conserve la périodicité des couches au bout du même temps. Par conséquent, l'aluminium, en plus des problèmes d'oxydation à la surface, présente l'inconvénient de diffuser dans SiO. D'autres métaux comme le fer, l'argent ou l'or ne présentent pas ce problème.

Influence du type et de la concentration de dopage du substrat — Lorsqu'on met en contact un métal et un semi-conducteur, l'équilibre thermodynamique de la structure formée impose aux niveaux de Fermi de s'aligner. La structure de bandes qui en résulte à l'interface dépend du dopage du semi-conducteur et du travail de sortie du métal. En conséquence le contact à l'interface pourra être de nature ohmique, laissant passer le courant dans les deux sens, ou redresseur, ne laissant passer le courant que dans un sens [23]. Le tableau 4.1 récapitule les différents cas possibles.

dopage n	$\phi_m < \phi_{SC}$	contact ohmique
dopage n	$\phi_m > \phi_{SC}$	contact redresseur
dopage p	$\phi_m < \phi_{SC}$	contact redresseur
dopage p	$\phi_m > \phi_{SC}$	contact ohmique

TAB. 4.1 – Nature du contact métal/semi-conducteur en fonction du dopage du semi-conducteur et des travaux de sortie.

Pour comprendre et connaître quelle concentration de dopage et quel métal choisir, nous avons testé quatre substrats de différents types et de différentes concentrations de dopants, et dans un premier temps le fer et l'argent comme électrode métallique. Les résistivités des substrats utilisés données par le constructeur sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{substrat n : } \rho > 1000\Omega.cm & \text{substrat n+ : } \rho \simeq 10^{-2}\Omega.cm \\ \text{substrat p : } \rho > 100\Omega.cm & \text{substrat p+ : } 5.10^{-3}\Omega.cm < \rho < 2.10^{-2}\Omega.cm \end{array} \right.$$

Les notations "+" désignent les substrats les plus dopés, pour lesquels on voit que la résistivité est la plus faible. On peut calculer la position du niveau de Fermi par rapport au niveau du vide (NV) dans le substrat, ainsi que son travail de sortie. Les lignes suivantes donnent le calcul pour les substrats n et p, à température ambiante, de la densité d'électrons dans la bande de conduction :

$$n = \frac{\sigma}{e\mu_n} = \frac{1}{\rho e\mu_n}$$

avec, par définition :

$$n = N_c e^{-(E_c - E_f)/kT}$$

où σ est la conductivité, μ_n est la mobilité des électrons et vaut $1350 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, N_c est la densité effective d'états dans la bande de conduction et vaut $2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, E_c est l'énergie du bas de la bande de conduction sous le niveau du vide et vaut $4,01 \text{ eV}$, ces paramètres étant valables dans le cas du silicium.

La position du niveau de Fermi sous le niveau du vide vaut donc :

$$E_f = E_c + kT \ln \left(\frac{1}{\rho e\mu_n N_c} \right) = -4,39 \text{ eV}$$

et le travail de sortie du substrat n :

$$\phi_{SC-n} = E_{NV} - E_f = -E_f = 4,39 \text{ eV}$$

Pour le substrat p, on obtient la densité de trous dans la bande de valence :

$$p = \frac{\sigma}{e\mu_p} = \frac{1}{\rho e\mu_p} \text{ avec } p = N_v e^{-(E_f - E_v)/kT}$$

où μ_p est la mobilité des trous et vaut $480 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, N_v est la densité effective d'états dans la bande de valence et vaut $1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et E_v est l'énergie du haut de la bande de valence sous le niveau du vide et vaut $5,13 \text{ eV}$.

Donc la position du niveau de Fermi sous le niveau du vide vaut :

$$E_f = E_v - kT \ln \left(\frac{1}{\rho e\mu_p N_v} \right) = -4,84 \text{ eV}$$

et le travail de sortie du substrat p :

$$\phi_{SC-p} = E_{NV} - E_f = -E_f = 4,84 \text{ eV}$$

Le tableau 4.2 récapitule les résultats du travail de sortie calculé pour les quatre substrats et les prévisions sur le contact métal/substrat par le modèle de Schottky (voir section II.1.a), en considérant que l'argent a un travail de sortie de $4,3 \text{ eV}$ et le fer un travail de sortie de $4,4 \text{ eV}$.

Les échantillons ont été élaborés, consistant uniquement en un substrat sur lequel on dépose plusieurs électrodes métalliques de 2 mm de diamètre. L'analyse des caractéristiques

type de dopage	n	n+	p	p+
ϕ_{SC} (eV)	4,39	4,16	4,84	5,07
électrode d'Ag	ohmique	redresseur	redresseur	redresseur
électrode de Fe	redresseur	redresseur	redresseur	redresseur

TAB. 4.2 – Travail de sortie du substrat calculé et prévision de la nature du contact pour une électrode d'argent et une électrode de fer.

substrat	$R(\Omega)$	$\rho(\Omega.cm)$	contact Ag/substrat :
n	$2,88.10^3$	$1,5.10^3$	ohmique
n+	38	20	redresseur
p	$2,4.10^3$	$1,27.10^3$	redresseur
p+	6	3	ohmique

TAB. 4.3 – Résultats sur la nature du contact pour l'électrode d'argent.

I-V obtenues se fait ainsi : si la courbe est linéaire et symétrique, le contact est considéré comme ohmique. Si elle est non linéaire, le contact est considéré comme redresseur du courant.

Les données expérimentales sont résumées dans les tableaux 4.3 et 4.4. La résistivité est mesurée pour les tensions positives. Si on compare les résistivités expérimentales du contact et les résistivités du substrat données par le constructeur, on voit que l'accord est bon pour les substrats n et p. Par contre, pour les substrats fortement dopés, la résistivité est au moins 1000 fois plus grande, ce qui signifie que le courant est limité par le contact. Considérons maintenant la nature du contact. Notons avant tout que les divergences entre prévisions et expériences sont parfois difficiles à interpréter car on ne connaît pas exactement les travaux de sortie, ni l'influence des états de surface. Dans le cas des substrats les moins dopés p et n, l'accord est en général bon par rapport aux prévisions. En ce qui concerne les substrats les plus dopés, le fait que l'on ait un contact ohmique s'explique par le fait que l'épaisseur de barrière Schottky diminue quand le dopage augmente. Ceci permet aux porteurs de passer la barrière par effet tunnel. Cette propriété est connue et utilisée dans les applications

substrat	$R(\Omega)$	$\rho(\Omega.cm)$	contact Fe/substrat :
n	$3,4.10^3$	$1,8.10^3$	redresseur
n+	29	15	ohmique
p	200.10^3	10^5	redresseur
p+	46	24	ohmique

TAB. 4.4 – Résultats sur la nature du contact pour l'électrode de fer.

pour s'affranchir des problèmes de barrière Schottky (voir figure 4.11 dans le paragraphe II.1.a). Ceci explique donc pourquoi on mesure une caractéristique à peu près ohmique et l'influence de la barrière joue au niveau de la résistivité du contact. En ce qui concerne le contact Ag/n+, l'interprétation est moins claire. En conclusion, pour avoir un contact ohmique avec un substrat p, vu que son travail de sortie sera compris entre 4,57 eV et 5,13 eV et que les métaux qu'on utilise ont un travail de sortie inférieur à 4,5 eV (on est dans le cas $\phi_m < \phi_{SC}$), le seul moyen d'avoir un contact suffisamment conducteur est d'utiliser un substrat très dopé pour favoriser le passage des porteurs par effet tunnel à l'interface, cela est vérifié expérimentalement. Dans la suite du manuscrit, les substrats p dopés fortement seront utilisés lorsque rien ne sera précisé, dans le but d'avoir de l'injection de trous dans la couche pour l'électroluminescence.

Etude de l'or : résistance de contact et transmission optique — Sachant qu'il faut un substrat très dopé pour obtenir un bon contact ohmique, nous n'avons testé la qualité du contact que pour les substrats p et n les plus dopés de l'étude précédente (notés p+ et n+). Il faut noter qu'au cours de l'étude, les substrats p ont changé car ils proviennent d'un autre lot, ils seront notés p+II. Le transport électrique sera étudié en fonction de la température, nous avons donc vérifié que la résistivité du contact ne changeait pas trop avec celle-ci. La caractéristique I-V pour le substrat p+ est montrée figure 4.17 pour une température de mesure de -190°C .

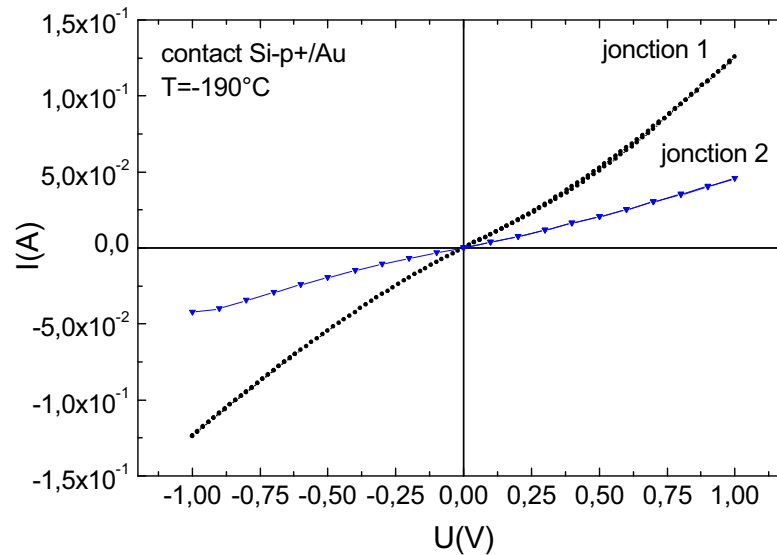


FIG. 4.17 – Caractéristique I-V du substrat p+ pour deux jonctions différentes.

Les résistivités du contact or/substrat sont données dans le tableau 4.5 à la température ambiante et à celle de l'azote liquide. La résistivité est calculée avec un diamètre d'électrode de 3 mm et une longueur de 5 mm. On voit le bon accord avec les mesures précédentes pour les substrat p+ et n+. Pour le p+II, on sait qu'il est moins dopé, d'où une résistivité

	25°C		-190°C	
	R(Ω)	$\rho(\Omega.cm)$	R(Ω)	$\rho(\Omega.cm)$
p+	19	3	39	5
n+	111	15	133	18
p+II	64	9	843	115

TAB. 4.5 – Résistance des différentes jonctions pour les deux extrêmes de température.

plus grande. Dans la suite, la résistance de ce contact représente 10% de la résistance d'une multicouche.

La transmission optique de l'or et du fer ont été mesurées dans le domaine visible afin de déterminer l'électrode la mieux adaptée aux mesures d'électroluminescence. Ces mesures sont représentées figure 4.18 pour des couches métalliques d'épaisseur 15 nm. Le fer transmet dans le domaine visible de manière à peu près constante avec une transmission de 20 %. L'or, quant à lui transmet 80 % dans le domaine visible. Ce métal est donc adapté à notre étude.

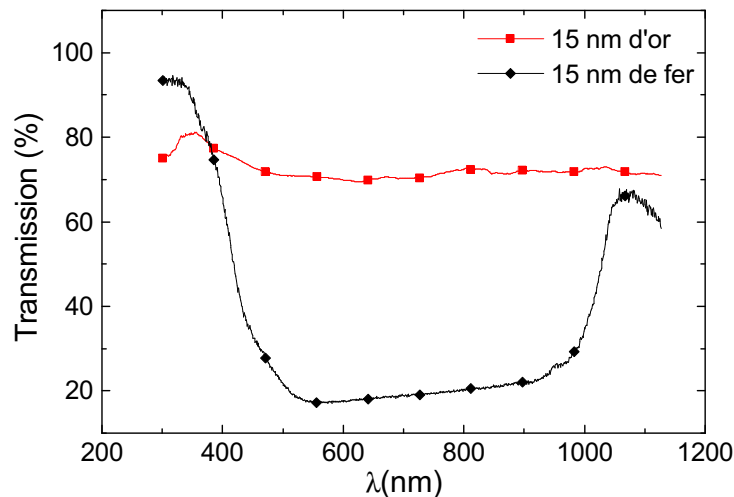


FIG. 4.18 – Transmission optique de l'or et du fer.

b) Choix des prises de contact

La prise de mesure a d'abord été effectuée en appliquant des pointes de tungstène taillées au laboratoire sur les électrodes métalliques, le contact étant assuré par une légère pression de la pointe sur l'électrode. Cependant, nous avons rencontré des problèmes de chutes de résistivité au cours de la caractérisation. En fait, on peut remarquer qu'après avoir appliqué la pointe de tungstène, l'électrode est rayée. Il est connu que l'or adhère mal sur le verre, ce qui explique pourquoi les électrodes n'adhèrent pas sur la couche. Ainsi, sous l'effet des vibrations de la pompe turbomoléculaire par exemple, la pointe raye l'électrode et ceci conduit à ce

qu'il n'y ait plus de métal et donc à une résistance infinie. Parfois, nous avons aussi constaté que les résistivités des couches sont anormalement basses. Nous avons constaté finalement que les pointes de tungstène traversent à la fois l'électrode et la couche. Pour remédier à ces problèmes, plusieurs solutions étaient possibles : changer l'électrode d'or par de l'ITO, oxyde d'indium étain qui a les propriétés d'être conducteur et transparent même pour de grandes épaisseurs déposées. La deuxième solution est de déporter l'application des pointes sur une zone hors de la jonction. La première solution aurait demandé une étude sur l'élaboration de l'ITO qui risquait d'être longue. La deuxième, séduisante, aurait demandé d'imaginer une structure différente, mais pour cela, il faut être capable d'élaborer un isolant plus résistif que nos couches pour être sûr que le courant ne passe que dans la jonction, ainsi qu'une étape de lithographie. Cette solution est en cours d'étude et ne figure pas dans ce travail. Nous avons choisi une solution moins élaborée mais qui a vite porté ses fruits : nous avons finalement choisi de remplacer les pointes en tungstène par des fils de cuivre directement collés sur les électrodes par une colle époxy. Celle-ci est polymérisée à 180°C pendant quelques heures dans une étuve (cette température n'influence pas la microstructure des couches). Il faut tout de même faire attention à faire un collage de très petite surface car, cette colle n'étant pas transparente, elle obstrue une partie de l'électrode.

3. Conclusion sur la mise au point du dispositif

Nous avons vérifié que les couches d'or que nous déposons rendaient la détection de l'EL possible. En ce qui concerne la résistance du contact avec le substrat, nous devons choisir des substrats très dopés pour que la résistance de ce contact ne nuise pas à la mesure des caractéristiques du transport. La prise de contact sur les électrodes est faite par des fils de cuivre collés à la colle époxy.

IV. Caractérisation du transport électrique et électroluminescence

Par convention, la polarisation de la jonction dans le sens direct se réfère au type de dopage du substrat. Si le dopage du substrat est de type p, le sens direct consiste à appliquer une différence de potentiel positive entre le contact sur le substrat (contact inférieur) et le contact sur la couche (contact supérieur). Par exemple, lorsque la tension sera notée avec un signe "-", ceci correspondra à une polarisation en inverse. Lorsque le substrat de type n sera testé, la polarisation est dite directe lorsque le substrat est polarisé négativement par rapport à l'électrode supérieure.

1. Préambule sur le protocole de mesure

La caractérisation électrique nécessite parfois d'imposer de grands champs électriques. Ces champs peuvent être suffisamment intenses pour "altérer" la jonction, c'est-à-dire changer sa résistivité, sa caractéristique I-V, sans pour autant la claquer complètement. Statisti-

quement, on a pu dégager la tendance suivante en fonction de la tension et de la polarisation :

- régime reproductible : si on polarise la jonction entre $-3V$ et $+3V$, les mesures sont reproductibles. On peut noter que le courant diminue légèrement avec le temps à tension constante lorsque la tension est négative, et augmente légèrement quand la tension est positive, mais de manière négligeable.
- oscillation de la résistivité entre deux états : au-delà de $-3V$, et en dessous d'environ $-10V$, le courant subit une hausse très importante, il peut être multiplié par un facteur pouvant atteindre 10^4 . L'échantillon se retrouve alors dans un état de faible résistivité, stable même si on polarise la jonction positivement, à condition de ne pas dépasser la tension maximale en valeur absolue que l'on a appliquée. Si on dépasse la tension appliquée en négatif, l'échantillon devient plus conducteur encore. Par contre, si on le polarise positivement au-dessus de la tension maximale, l'échantillon devient très résistif. Il ne retrouve pas forcément la résistance initiale. Plus la polarisation positive sera importante, plus il va devenir résistif. Si on revient en polarisation négative à bas champ, l'échantillon reste résistif. Ainsi, on peut osciller entre un état de grande résistivité et un état de basse résistivité.
- claquage de la jonction : si on dépasse environ $\pm 10V$, l'échantillon claque définitivement.

La figure 4.19 illustre ces changements de résistivité des jonctions. Dans la suite, la caractérisation électrique et l'étude de l'électroluminescence se font **dans le régime reproductible**. Nous avons passé beaucoup de temps à analyser ce qui se passait en dehors de ce régime, mais sans comprendre suffisamment ce qui se passe pour reporter ici les détails de cette étude.

2. Résistivité d'une couche mince de SiO en fonction de la température de recuit

Nous savons que, sous l'effet du recuit, SiO va se décomposer en deux phases stables de Si et SiO₂. Le changement de structure doit avoir une influence sur le transport des charges. Par conséquent, l'étude de la résistivité d'une couche mince de SiO en fonction de la température devrait permettre de dire en première approximation si les grains de silicium formés contribuent au transport. Une couche mince de SiO a donc été recuite par pas de $150^{\circ}C$ de $350^{\circ}C$ à $950^{\circ}C$. La résistivité à bas champ des couches est mesurée et est représentée figure 4.20.

Les études précédentes dans l'équipe ont montré que la couche SiO déposée non recuite ne contient pas de phase de silicium pur [20]. La conduction doit donc se faire par les défauts de l'oxyde. On constate que la couche est très résistive : $\rho = 7.10^{10} \Omega.cm$. Si on recuit la couche à $350^{\circ}C$, elle devient encore plus résistive, signe que des réarrangements structuraux s'opèrent et que l'on élimine des défauts. Puis, au-delà de $500^{\circ}C$, la résistivité chute pour atteindre $10^6 \Omega.cm$ lorsque la température de recuit vaut $900^{\circ}C$. Puisque l'effet du recuit

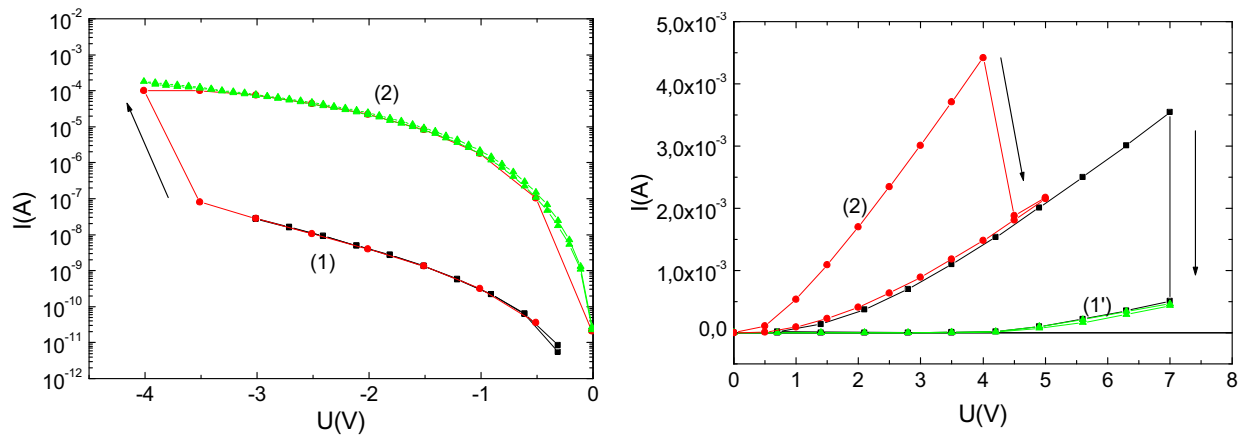


FIG. 4.19 – Caractéristiques I-V montrant différents "états" de résistance des jonctions. A gauche, la polarisation est négative. L'état initial est l'état (1), stable. Si l'on applique une tension trop grande, on passe dans l'état (2), moins résistif (le courant est plus grand). A droite, en appliquant une tension positive, on reste dans l'état (2). Si la tension positive est trop grande, on revient dans un état résistif proche de l'état (1) (le courant diminue).

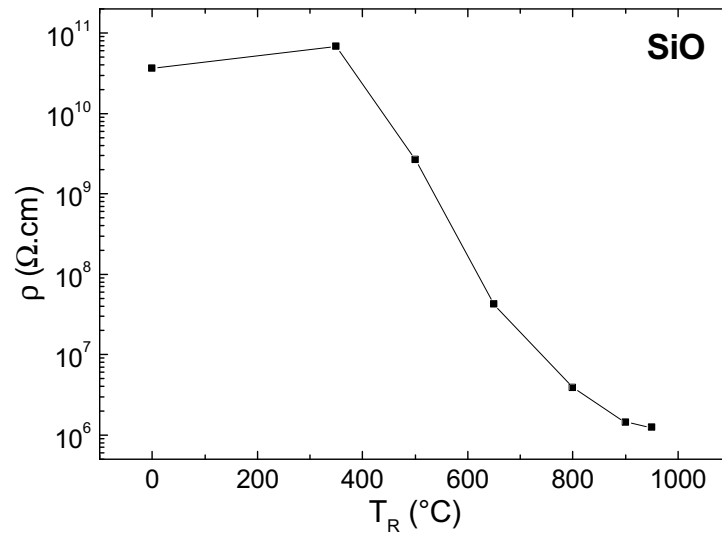


FIG. 4.20 – Résistivité d'une couche de SiO recuite à différentes températures.

thermique est de supprimer des défauts (c'est la méthode employée par ceux qui élaborent des nc-Si par implantation de silicium : ils recuisent le film à 1000°C pour supprimer les défauts dus à l'implantation) et que la résistivité chute, c'est que les charges trouvent un autre chemin de conduction. L'étude de la structure de ces couches montre que la démixtion s'opère à partir de 500°C. Par conséquent, on peut faire ici l'hypothèse que les électrons transitent par les grains de silicium. Il ne faut cependant pas écarter la possibilité qu'en recuisant, on améliore en même temps les propriétés d'injection dans la couche au niveau de l'interface substrat/couche.

Par conséquent, cette étude est un premier point favorisant le fait que lorsque les couches sont recuites au-delà de 900°C, le transport des charges se fait dans les agrégats de silicium. Pour confirmer cela, la suite de l'étude va appliquer les modèles cités au début de ce chapitre.

3. Caractérisation du transport dans les multicouches SiO/SiO₂

Le reste de cette partie sur la caractérisation électrique tente de rapprocher les modèles théoriques reportés dans la littérature aux résultats expérimentaux. Cependant, il est clair qu'il est peu probable qu'un seul mécanisme de conduction domine. En effet, en fonction de la tension et de la température, les différentes résistances en série que sont les interfaces et le volume de la couche réagissent différemment. De plus, l'altération de la jonction pour des tensions supérieures à ± 3 V ne permettent pas de voir le courant évoluer sur beaucoup de décades. Par conséquent, l'analyse des caractéristiques I-V permettra de dégager une tendance sur le processus de conduction pour la compréhension du mécanisme d'électroluminescence, mais n'aura pas pour but d'isoler chaque mécanisme.

Les multicouches sont constituées de couches de SiO d'épaisseur variable séparées par des couches de SiO₂ d'épaisseur égale à 5 nm. Le nom des couches étudiées dans ce chapitre et leur caractéristiques sont donnés dans le tableau 4.6.

nom	épaisseur de SiO (nm)	nombre d'alternances	épaisseur totale (nm)
M2	2	25	175
M3	3	22	176
M4	4	20	180
M5	5	18	180
SiO ₂	—	—	180 de SiO ₂

TAB. 4.6 – Caractéristiques des échantillons étudiés (les épaisseurs sont celles données par les balances à quartz).

Les couches sont recuites à 1050°C afin de faire apparaître les nc-Si dans les échantillons. Pour observer si les nc-Si ont un rôle sur le transport, les multicouches sont comparées à une couche de SiO₂ recuite à la même température, car elle ne contient pas de nc-Si.

a) Caractéristiques I-V à basse tension et haute tension

Les caractéristiques I-V mesurées à bas champ permettent d'obtenir la résistivité des multicouches. Elles sont représentées figure 4.21 à température ambiante.

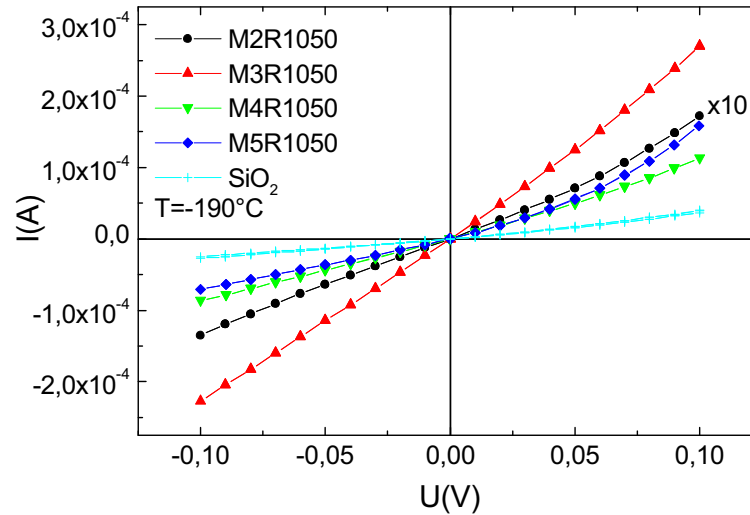


FIG. 4.21 – Caractéristiques I-V à basse tension des multicouches et d'une couche mince de SiO₂.

Les résistivités des multicouches ainsi que de la couche de SiO₂ sont données dans le tableau 4.7. L'écart entre les résistivités n'est pas significatif et aucune évolution n'est mise en évidence ; on peut dire que ces cinq couches ont une résistivité de l'ordre de 10⁶ Ω.cm. Par conséquent, la résistivité ne nous donne pas l'information si les grains de silicium jouent un rôle ou non dans le transport des charges.

nom	résistivité à T _a
M2R1050	1,210 ⁷ Ω.cm
M3R1050	6,910 ⁵ Ω.cm
M4R1050	1,810 ⁶ Ω.cm
M5R1050	2,210 ⁶ Ω.cm
SiO ₂ R1050	3,610 ⁶ Ω.cm

TAB. 4.7 – Résistivité des différents échantillons.

Les caractéristiques courant-tension présentées figure 4.22 à gauche sont mesurées en polarisation directe pour des tensions plus importantes. Ces courbes seront traitées par la suite pour tenter d'identifier les mécanismes de transport. L'échantillon M3R1050 a été étudié avec substrat p+ et substrat n+. Les caractéristiques I-V sont représentées sur la figure 4.22 à droite, en polarisation directe pour le substrat p+ et en polarisation inverse pour le substrat n+.

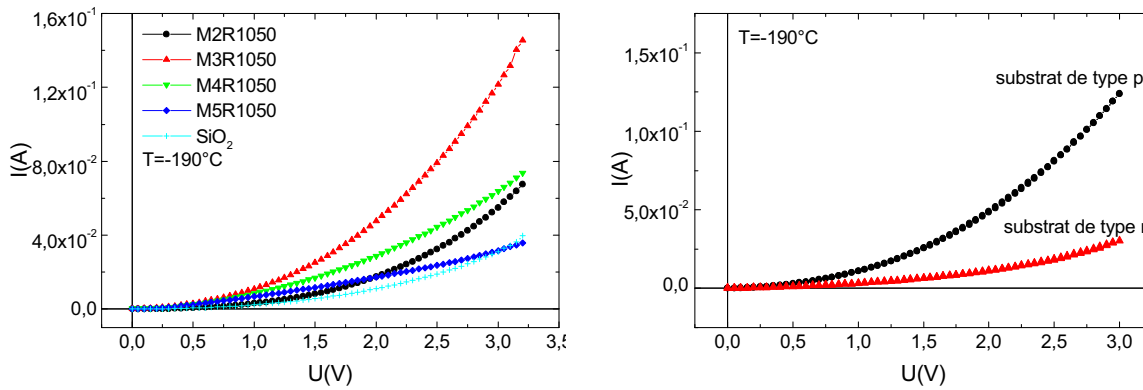


FIG. 4.22 – A gauche, caractéristiques I-V en polarisation directe pour différentes multicouches et la couche de SiO₂. Sur la figure de droite, l'échantillon M3R1050 a également été testée avec un substrat n+, la jonction est polarisée en inverse sur cette figure.

La figure 4.23 schématise les polarisations directe pour le substrat p+ et inverse pour le substrat n+. Pour le premier, cette polarisation permet l'injection des électrons du métal et des trous du substrat dans la couche. Pour le deuxième, puisque le substrat ne contient que très peu de trous (uniquement générés thermiquement), seuls les électrons du métal sont injectés dans la couche. Or sur la figure 4.22 à droite, on peut constater que les courants sont à peu près équivalents. Si l'on avait également un courant de trous pour le substrat p, le courant devrait être plus important. La barrière que voient les trous pour l'injection est plus grande que celle que voient les électrons. Ces résultats tendent donc à montrer que l'on n'injecte pas de trous dans la structure, et que le courant n'est dû qu'à un type de porteurs, les électrons. Ceci sera utile pour l'interprétation de l'électroluminescence.

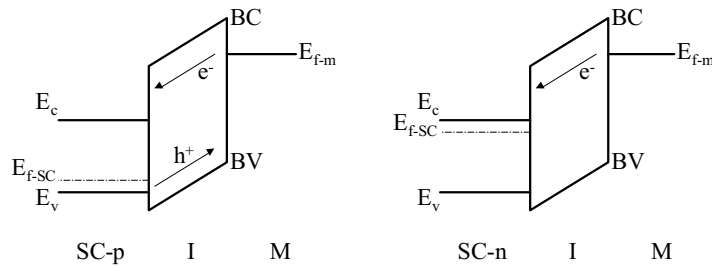


FIG. 4.23 – En polarisation directe, à gauche, on a deux types de porteurs. A droite, en polarisation inverse, on n'a qu'un courant d'électrons.

b) Courant limité par la charge d'espace

Rappelons que le mécanisme de courant limité par la charge d'espace décrit des charges qui se déplacent dans les états localisés dans le gap en énergie et dans l'espace, là où la mobilité est très faible. Les charges étant piégées dans ces états localisés, elles bloquent le

passage des charges qui suivent, d'où le nom de ce mécanisme : les charges piégées créent une charge d'espace qui écrante le passage des autres charges, elles limitent donc le courant. Ce modèle prévoit une loi en $I \propto V^\alpha$ avec $\alpha = 2$ dans le cas d'une seule énergie de défaut sous la bande de conduction et $\alpha \neq 2$ dans le cas d'une distribution en énergie des états localisés.

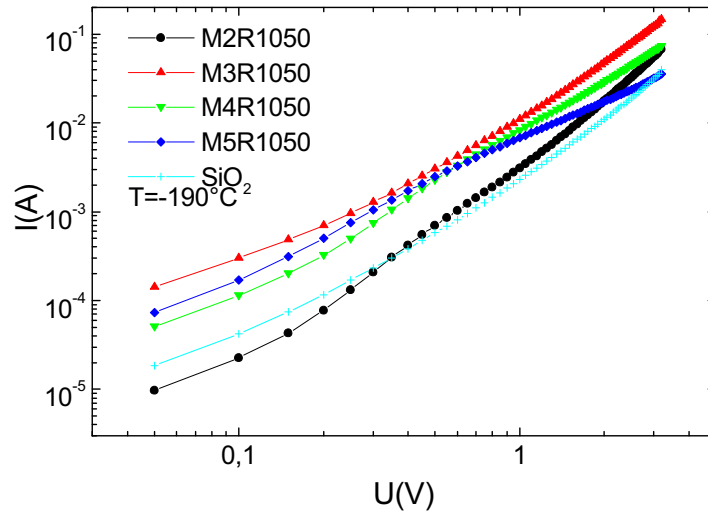


FIG. 4.24 – Caractéristiques I-V de différentes multicouches et de la couche SiO_2 en représentation log-log. La pente donne la puissance de V .

La figure 4.24 montre les caractéristiques I-V en échelle logarithmique. Les courbes I-V deviennent approximativement linéaires lorsque la tension est supérieure à 1 V. La pente de ces courbes pour $V > 1$ V donne directement la puissance α . Les valeurs de α trouvées sont données dans le tableau 4.8.

nom	α (V^α)
M2R1050	2,58
M3R1050	2,29
M4R1050	1,93
M5R1050	1,44
$\text{SiO}_2\text{R1050}$	2,5

TAB. 4.8 – Valeurs de α trouvées dans le cadre du modèle de courant limité par la charge d'espace.

On constate que les valeurs de α avoisinent 2. Dans le cas d'une conduction en volume, cela suggère que l'on mesure un excédent de charges dues à l'injection par rapport aux charges générées thermiquement (voir section II.2.b). La valeur de α est caractéristique de la distribution en défauts sous la bande de conduction. Dans SiO_2 , l'origine des états localisés provient du caractère amorphe de la couche. Les multicouches présentent non seulement des

défauts dus aux défauts de SiO_2 , mais aussi des états localisés dus à la présence des nc-Si. Leur présence a donc pour effet de varier la distribution en états localisés permettant le transport des électrons. Il est peu probable que la conduction ait lieu dans la bande de conduction de SiO_2 vu la valeur de son gap d'environ 9 eV.

On peut remarquer que la valeur de α des multicouches décroît de manière monotone quand l'épaisseur de SiO croît, c'est-à-dire lorsque la taille des grains augmente. Ceci suggère que la distribution des états localisés en énergie varie. Or seule la variation de taille des grains peut faire varier la distribution en énergie des états localisés, si on suppose que la matrice qui entoure les grains est identique d'un échantillon à l'autre. Par conséquent, l'étude par le modèle SCLC suggère une variation de la distribution en énergie avec la taille des grains sur l'exposant caractéristique de la dépendance de J avec V, donc le rôle des nc-Si dans le transport des électrons.

c) Mécanisme Poole-Frenkel : courant d'émission thermoionique assisté par champ

Etude de SiO_2 — La conduction dans les films SiO a déjà été étudiée dans la littérature [156, 157, 159]. Elle est de type Poole-Frenkel, mais correspond à une valeur de permittivité trop grande, ce qui a conduit à un débat sur la validité du modèle et à l'apport de modifications depuis l'énoncé par Frenkel de cette loi en 1938. Pour vérifier si la loi PF est valable pour nos échantillons, nous traçons $\ln(I/V)=f(V^{1/2})$. Les symboles diamants de la figure 4.25 représentent l'échantillon de SiO_2 . La valeur de permittivité est 10,67, valeur bien trop élevée pour SiO_2 qui a une permittivité de 3,9. Les modifications du modèle PF conduisent à remplacer la valeur du coefficient Poole-Frenkel par une valeur effective β_{eff} tel que $\frac{\beta_{PF}}{2} < \beta_{eff} < \beta_{PF}$. Ainsi, cela revient à trouver une permittivité comprise entre celle déduite de la pente et la même divisée par 4. Nous trouvons donc que la valeur expérimentale doit être divisée par 2,75 pour aboutir à la valeur de la constante diélectrique de SiO_2 . Nous allons appliquer cette méthode à l'étude des multicouches.

Application aux multicouches — Le tableau 4.9 donne la valeur de permittivité trouvée avec la méthode du coefficient effectif à partir de la figure 4.25.

nom	permittivité ϵ_r
M2R1050	2,1
M3R1050	4,8
M4R1050	9,8
M5R1050	42,5
SiO_2	3,9

TAB. 4.9 – Valeurs de permittivité des différents échantillons déduits du modèle Poole Frenkel.

Pour les échantillons M2R1050 et M5R1050, on voit que, malgré le fait que l'on trouve une loi en $V^{1/2}$, les valeurs de permittivité ne sont pas réalistes. Par contre, pour les échantillons

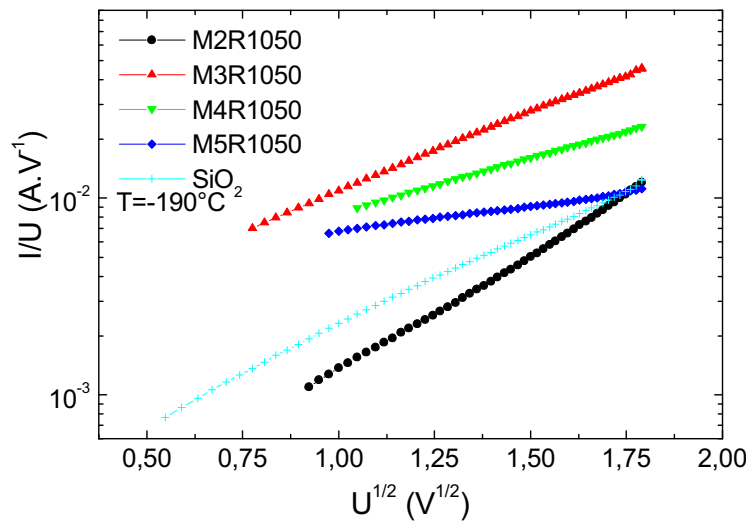


FIG. 4.25 – Caractéristiques I-V des différentes multicouches et de la couche de SiO_2 en représentation Poole-Frenkel.

M3R1050 et M4R1050, les valeurs sont tout à fait correctes. En outre, elles sont supérieures à la valeur de la permittivité de SiO_2 . D'après le théorème des milieux effectifs, dans un matériau hétérogène, la permittivité résultante est une combinaison des permittivités des matériaux seuls qui le composent. Ainsi, la permittivité du silicium étant de 12, la permittivité des multicouches doit être comprise entre 3,9 et 12, si les nc-Si jouent un rôle, ce qui est bien le cas ici. Par conséquent, pour les échantillons M3R1050 et M4R1050, il est probable que la conduction se fasse par émission thermoionique assistée par champ, par les défauts de SiO_2 et par les nc-Si. Ces résultats suggèrent donc qu'il est possible d'injecter des porteurs de charge dans les nc-Si, condition nécessaire à l'obtention de leur électroluminescence. Par contre pour les échantillons M2R1050 et M5R1050, les résultats sont moins clairs bien que les courbes soient linéaires en représentation PF. On peut supposer que pour l'échantillon M2R1050 la permittivité du silicium est altérée pour ces très petites tailles. Pour l'échantillon M5R1050, peut-être que leur gros diamètre fait qu'on ne peut plus les considérer comme des états localisés ce qui conduit à des permittivités erronées, mais cela signifierait que le transport s'effectue également dans les nc-Si.

Validité du modèle de conduction à basse température — Lorsqu'on fait varier la température de 25°C à -190°C , on observe que le courant varie très peu, sur moins d'une décade. Le courant diminue lorsque la température diminue; leur variation ne donne ni une loi d'Arrhénius ($I \propto T^{-1}$), ni une loi de type Mott ($I \propto T^{-0,25}$). Si on ajuste tout de même la caractéristique I-T par une loi de type Arrhénius, on trouve une énergie d'activation d'une centaine de meV à 0,1 V entre 125°C et 25°C . On doit certainement mesurer une énergie d'activation moyenne entre défauts et grains dans le gap (figure 4.26). De plus, bien que la loi n'est pas très linéaire, il semble que, si on chauffe à plus haute température, l'énergie

d'activation mesurée sera plus grande. L'expérience n'a pas été possible à cause des contacts qui ne supportent pas les températures élevées. Même si on ne peut remonter à une loi typique, on peut dire que le transport est assisté thermiquement.

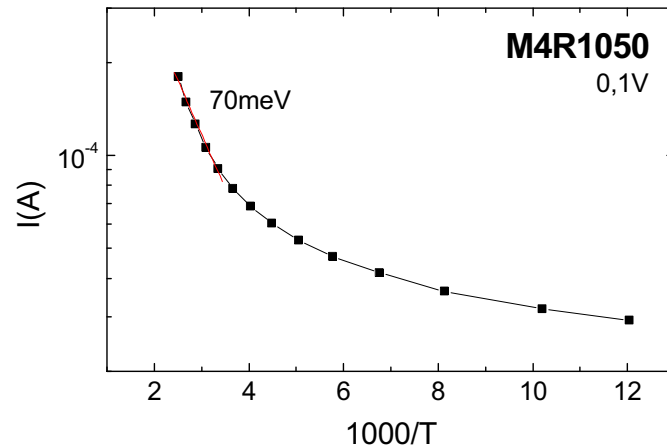


FIG. 4.26 – Variation du courant en fonction de la température pour l'échantillon M4R1050. L'énergie d'activation est calculée pour $T > 25^{\circ}\text{C}$ ($1000/T < 3$)

La linéarité des caractéristiques I-V en représentation Poole-Frenkel est à peu près conservée pour différentes températures de -190°C à 25°C . Mais en représentation Fowler-Nordheim ($\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = f\left(\frac{1}{V}\right)$), une évolution de la caractéristique est observée, et à -190°C , la courbe est linéaire pour une tension supérieure à $1,5\text{V}$ environ. Par conséquent, à -190°C , on peut supposer que les électrons utilisent les mêmes chemins de conduction (les défauts et les grains) mais que l'injection est plus difficile car moins d'énergie thermique est disponible. L'influence de la barrière se ressent donc plus qu'à 25°C , d'où une nécessité de passer par effet tunnel, ce que prévoit le modèle Fowler-Nordheim.

d) Synthèse des mesures de transport

Même s'il est difficile d'obtenir des résultats définitifs sur les mécanismes de transport, il est possible de dégager certaines tendances. L'étude de l'influence du substrat suggère tout d'abord que les électrons sont majoritairement responsables du courant. De plus, différents modèles de transport ont été testés en polarisation directe, comme le modèle de courant limité par la charge d'espace et le modèle Poole Frenkel. Les résultats tendent à montrer que le transport se fait par états localisés dans la couche. Le modèle SCLC montre de plus une évolution de la puissance de V caractéristique d'une évolution de la distribution en énergie de ces états localisés. La matrice étant la même dans les différentes multicouches, ceci suggère que l'évolution est due à la variation de la taille des grains, donc que ceux-ci participent au transport des électrons dans la couche. En appliquant le modèle PF modifié, des permittivités cohérentes physiquement ont été obtenues pour certains échantillons, ce qui suggère

encore une contribution des grains dans le transport des charges. Notons que les courants de fuite sont très importants et qu'il serait intéressant d'utiliser la technique de lithographie dans le but d'améliorer le dispositif, afin de sonder plus finement les propriétés des couches.

4. Résultats d'électroluminescence

a) Mesure de l'électroluminescence

Dans nos systèmes, l'EL est un mécanisme beaucoup moins efficace que la PL. En effet, une intensité de luminescence élevée requiert des nc-Si bien isolés les uns des autres. Cela est possible avec une matrice avec un grand gap et sans défauts. Cependant, ces propriétés nuisent au transport des charges de grain à grain. Ainsi, en PL, on peut supposer qu'on parvient à exciter tous les grains de l'échantillon car la silice est quasiment transparente à l'excitation dans le proche UV. Dans le cas d'injection de charges, les porteurs suivent le chemin de conduction le plus facile, ce qui signifie que beaucoup moins de grains seront excités, et le spectre d'EL résultant ne correspondra alors pas forcément à celui de la PL. Expérimentalement, le temps d'acquisition des spectres d'EL est beaucoup plus long, typiquement de 30 s au lieu de 1 s pour la PL (sur la caméra CCD). Lorsqu'on applique une tension constante à la jonction, un effet de charge est observé à température ambiante, ce qui entraîne une diminution du courant avec le temps. Cet effet est beaucoup moins prononcé à -190°C . Il est important d'avoir un courant stable à tension constante pour la mesure du spectre car les fluctuations de courant peuvent entraîner des spectres différents. La comparaison des spectres serait alors difficile. Par conséquent, les spectres présentés sont ceux mesurés à -190°C . Les tensions maximales appliquées sont à peu près de 3 V, afin de rester dans le régime reproductible décrit dans le paragraphe IV.1. Les spectres présentés ont été corrigés du bruit environnant. Pour faire le spectre du bruit, un spectre d'EL est enregistré pour une différence de potentiel appliquée nulle.

b) Couche SiO_2 recuite à 1050°C

Nous avons testé si une couche de SiO_2 pure recuite à 1050°C présentait le phénomène d'électroluminescence. La figure 4.27 montre le spectre enregistré pour une tension de 3 V. Cette figure montre qu'une couche mince de SiO_2 de 180 nm d'épaisseur recuite à 1050°C ne montre pas d'EL. La couche barrière utilisée pour les multicouches ne montre donc pas d'EL.

c) Multicouche non recuite

L'EL d'une multicouche non recuite a également été étudiée. En général, un signal très faible sortant du bruit peut être détecté, il fait une centaine de coups environ. Une des multicouches a montré un signal un peu plus important, des spectres pris à différentes tensions sont montrés figure 4.28.

On voit que l'intensité d'EL augmente avec la tension. De plus, l'énergie du maximum est à peu près constante lorsque la tension augmente et vaut environ 1,65 eV (750 nm). Ce

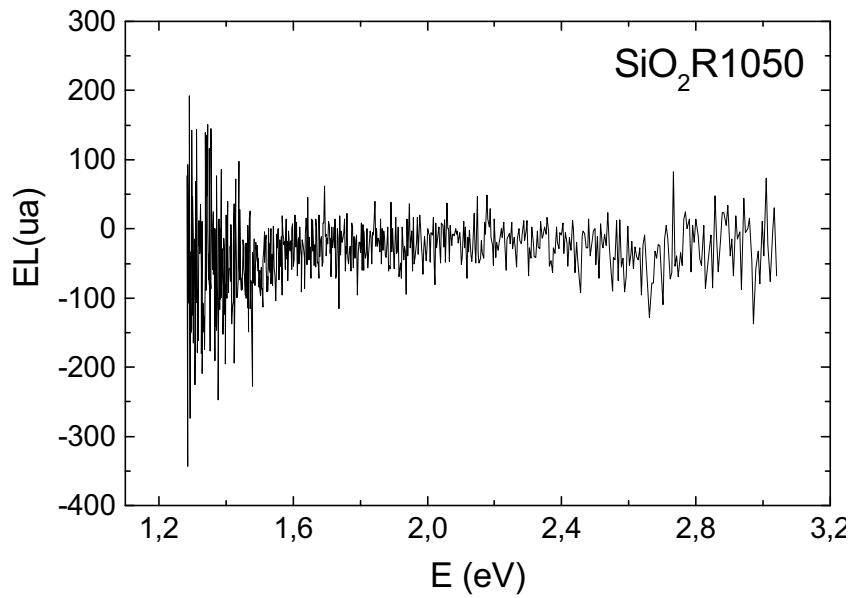


FIG. 4.27 – Spectre d'EL de l'échantillon SiO₁₆₃ recuit à 1050°C : aucun signal d'EL n'est détecté.

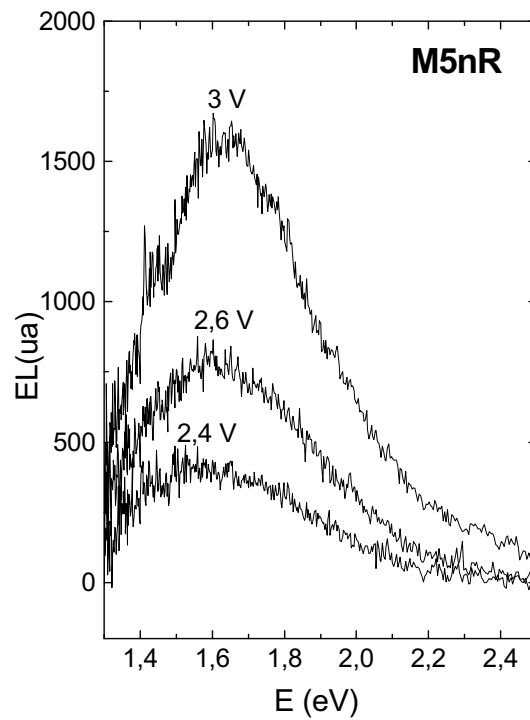


FIG. 4.28 – Spectres d'électroluminescence de la multicouche M5nR.

résultat sera utilisé dans la suite.

d) multicouche recuite à 1050°C

L'EL a été testée sur les quatre multicouches recuites à 1050°C et a été obtenue pour les quatre. Les spectres d'EL des échantillons M4R1050 et M2R1050 sont montrés figure 4.29. Le résultat le plus frappant est que pour une même tension, l'intensité du signal est environ 1000 fois plus importante que les multicouches non recuites. De plus, on observe un décalage net du spectre vers le bleu lorsque la tension appliquée augmente. Enfin, les spectres sont plus larges que la PL. Notons qu'aucun effet de taille n'est directement observé entre les multicouches.

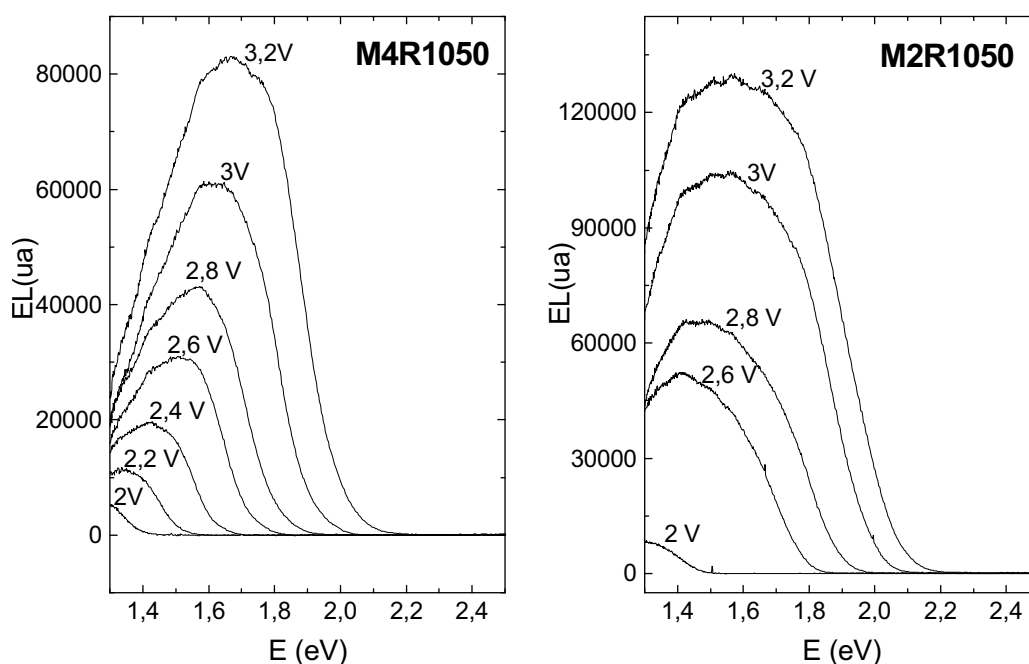


FIG. 4.29 – Spectres d'EL des multicouches M4R1050 et M2R1050.

e) Changement de polarisation

L'EL a également été observée en polarisation inverse. Le spectre d'EL de l'échantillon M3R1050 est représenté figure 4.30. Le décalage vers le bleu du maximum d'EL avec la tension est également observé. En outre, le spectre à 3 V montre un pic à 1,8 eV (690 nm) beaucoup plus piqué.

5. Origine de l'électroluminescence et modèle proposé

Les spectres d'EL des multicouches recuites à 1050°C ont une largeur à mi-hauteur plus grande que les spectres de PL. La figure 4.31 montre le spectre de PL superposé aux spectres d'EL du même échantillon (M4R1050), pour différentes tensions appliquées, où on voit la

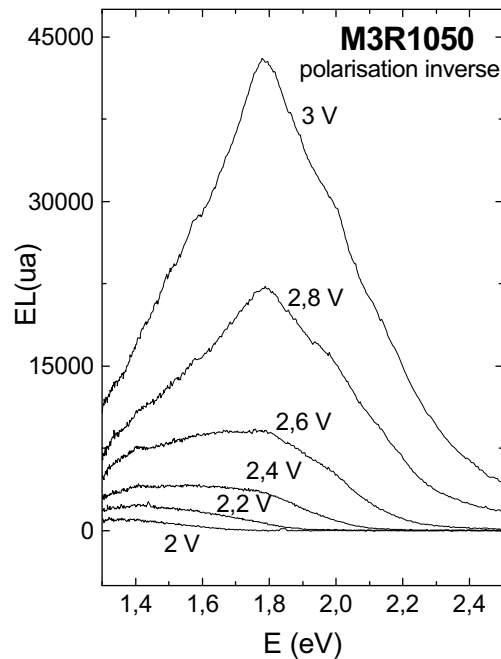


FIG. 4.30 – Spectres d'EL de l'échantillon M3R1050 en polarisation inverse.

différence de largeur à mi-hauteur. Par conséquent, si on suppose que l'EL provient des nc-Si, et qu'en PL on excite tous les grains capables de luminescer, une autre origine d'EL est à mettre en cause. Le fait que le spectre de l'échantillon non recuit émette un signal d'EL, même avec une faible intensité, alors qu'il ne présente pas de nc-Si montre également que d'autres sources luminescentes sont présentes dans la jonction. Puisque l'échantillon est polarisé en direct, on ne peut supposer que l'EL provient de la désexcitation radiative de plasmons de surface de l'électrode métallique supérieure. En effet, suivant cette polarité, l'électrode supérieure ne peut recevoir un courant d'électrons chauds, responsables de l'excitation des plasmons de surface. On peut donc supposer que la luminescence fait intervenir des centres luminescents dans le volume de la couche. Un signal d'EL situé à 1,65 eV (750 nm) a déjà été observé par Bae *et al.* [124] dans de la silice implantée par des ions Si, qu'ils attribuent à des défauts radiatifs de la silice créés par le champ (voir paragraphe I. 1.). Par conséquent, à 3 V, tension pour laquelle le spectre est large avec un maximum à 1,65 eV de même énergie que l'échantillon non recuit, l'EL fait vraisemblablement intervenir des défauts radiatifs de la silice émettant à 1,65 eV.

Cependant, contrairement à la multicouche non recuite, nous observons également sur les multicouches recuites un décalage de l'énergie vers le bleu lorsque la tension augmente, pour des tensions inférieures à 3 V. Valenta *et al.* [130] suggèrent que ce décalage est une signature de la contribution des nc-Si dans le spectre d'EL. En effet, l'énergie électrostatique \mathcal{E} nécessaire pour charger électriquement un grain de capacité C est $\mathcal{E} = \frac{Q^2}{2C}$ avec Q la

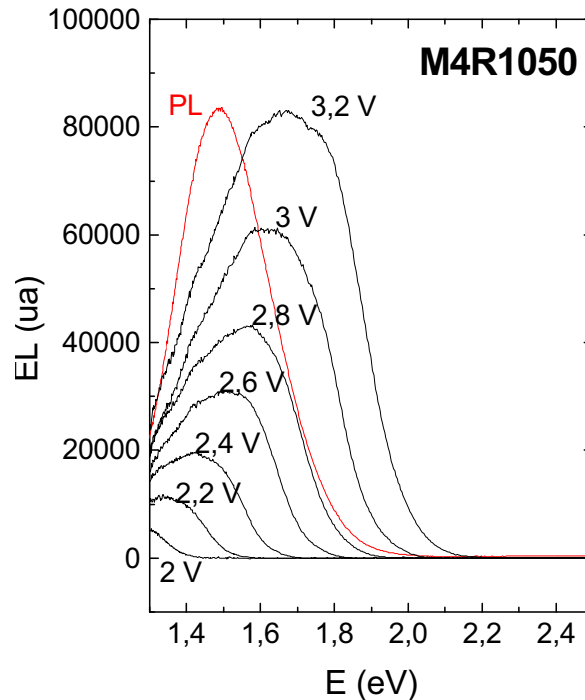


FIG. 4.31 – Spectres d'EL de l'échantillon M4R1050 superposés au spectre de photoluminescence.

charge emmagasinée par le grain. Puisque la capacité d'un grain va diminuer avec sa taille (la capacité d'une sphère est proportionnelle à son rayon), charger un petit grain demande plus d'énergie. Par conséquent, en augmentant la tension, on permet aux électrons de charger des grains de plus petite taille, et puisque ceux-ci luminescent à plus haute énergie, le spectre se décale vers le bleu. Et comme on excite plus de grains, l'intensité globale augmente. En résumé, à basse tension, des électrons sont injectés dans la couche. Leur énergie étant petite, ils ne passent que par les plus gros grains et l'énergie d'EL observée est à basse énergie. En augmentant la tension, les électrons ont suffisamment d'énergie pour charger les plus petits grains et le spectre se décale vers le bleu. En même temps, l'énergie des électrons devient suffisante pour exciter les défauts et le pic s'élargit, montrant à 3,2 V un maximum d'intensité caractéristique des défauts (voir figure 4.32).

L'EL a été observé pour les deux polarisations. En polarisation inverse, on n'a pas d'injection de trous. Ceci va dans le sens que l'EL ne provient pas de la recombinaison des porteurs de différents types (électrons et trous) injectés car en polarisation, on n'injecte pas de trous. Or, pour qu'un électron qui migre dans la bande de conduction se recombine dans un grain, il faut une place disponible dans la bande de valence du grain, donc un mécanisme capable de générer des trous. Ceci est possible lorsqu'un électron, en chargeant le grain a suffisamment d'énergie pour céder son énergie à un électron de la bande de valence pour qu'il accède à la

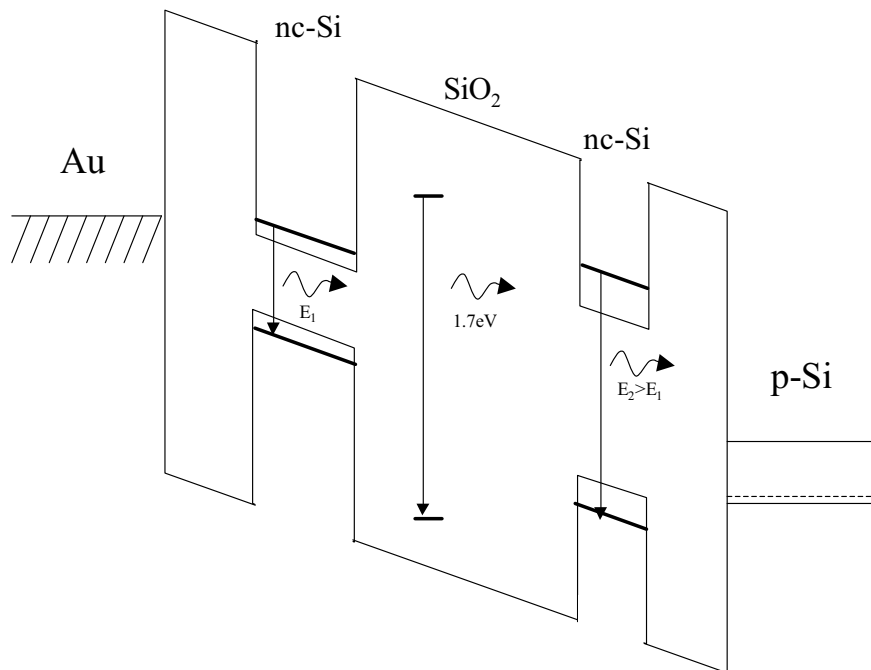


FIG. 4.32 – A faible tension, les électrons excitent les grains les plus gros, d'énergie plus faible. Lorsqu'on augmente la tension, les charges peuvent exciter les nc-Si plus petits, d'où un décalage du spectre d'EL vers le bleu. Lorsque la tension est suffisamment grande, les électrons excitent les défauts radiatifs de la silice.

bande de conduction. L'électron promu se recombine ensuite de manière radiative. Franzo *et al.* [132] suggère que ce mécanisme est responsable du signal d'EL qu'ils observent. Nous pensons également que le phénomène d'EL est assisté par un mécanisme d'ionisation par impact dans les nc-Si.

Pour comparer l'EL en fonction de la taille des nc-Si pour les différentes multicouches, il faudrait pouvoir exciter tous les grains, comme en PL. Cependant, le mécanisme d'excitation des grains est plus compliqué qu'en PL car les grains excités sont ceux qui permettent le passage du courant. Il est alors difficile de définir une tension ou un courant de référence qui permettrait une comparaison des spectres. On pourrait supposer qu'au delà d'une certaine tension, tous les grains sont excités, ce qui permettrait de comparer les échantillons comme en PL. Pour que cela soit possible, il faudra trouver un moyen de supprimer la contribution des défauts dans le signal d'EL.

V. Conclusion du chapitre

En conclusion, trois principaux résultats sont à retenir de ce chapitre. Le premier est que nous avons mis en évidence le rôle joué par la présence des nc-Si sur le transport de charges. Le deuxième est que nous avons observé l'EL des multicouches recuites. L'intensité d'une multicouche contenant des nc-Si est 1000 fois plus grande qu'une multicouche non recuite. Enfin, les résultats d'EL suggèrent que les nc-Si sont à l'origine du signal mesuré en raison du décalage du spectre vers le bleu. Une contribution des défauts radiatifs de la matrice a également été mis en évidence.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'élaboration de nc-Si de taille contrôlée et à l'étude de leur luminescence. Le principe de l'obtention de ces nc-Si est de recuire une couche de sous-oxyde SiO entourée de deux couches de SiO₂. Le recuit va donner lieu à une séparation de phases de la couche SiO en Si et SiO₂. Le rôle de la couche de SiO₂ est de bloquer la croissance des nc-Si et donc de contrôler la taille. Une fois les couches élaborées, la caractérisation structurale a été menée par spectroscopie d'absorption infrarouge, par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à transmission. Le résultat principal est qu'en faisant varier l'épaisseur de SiO, l'épaisseur de SiO₂ ayant été maintenue constante et égale à 5 nm, nous avons montré qu'après recuit à 1000°C la taille des grains est bien contrôlée pour des épaisseurs de SiO de 2 à 4 nm avec une fine largeur à mi-hauteur. Pour les épaisseurs de SiO supérieures, la taille moyenne n'est plus contrôlée et la distribution en taille devient très large. Ces résultats font l'objet du chapitre 2.

L'étude de la PL des couches a ensuite été effectuée dans le chapitre 3. Un signal de PL, très intense et de faible largeur à mi-hauteur est observé pour les multicouches recuites à plus de 1000°C, montrant l'intérêt de la multicouche par rapport aux couches de SiO massives où la luminescence est très faible et le spectre très large. L'origine de la PL est attribuée de façon claire aux nc-Si. L'effet de la taille des nc-Si sur l'énergie de PL, c'est-à-dire l'augmentation de l'énergie de PL quand la taille des nc-Si diminue montre l'existence d'un effet de confinement quantique. En outre, l'énergie de PL a été mesurée en fonction de la température, de 300 K à 4 K. Les multicouches étudiées montrent une augmentation de l'énergie de PL de 50 meV de 300 K à 40 K, dont l'évolution est en accord avec la loi prévue par Pässler pour le silicium, ce qui constitue une deuxième signature des nc-Si comme origine de la PL.

Les résultats de l'étude de l'énergie de PL en fonction de la température de recuit ont permis d'observer qu'un grain de 2 nm mal confiné pouvait émettre à plus basse énergie qu'un grain de 4 nm bien confiné. Ceci a été compris en supposant l'existence d'une coque SiO_{x<2} autour des grains pour les basses températures de recuit. La présence de cette coque, légitimée par les mesures d'absorption infrarouge, a pour effet de diminuer l'énergie de PL par abaissement de la barrière autour du grain. Une simulation numérique de l'équation de Schrödinger montre que ce modèle est valide qualitativement, à condition de supposer que la coque s'étend dans le plan de la couche active. Ce résultat montre l'importance de la qualité de l'oxyde sur l'énergie de confinement et peut expliquer une énergie de PL observée expérimentalement plus faible que celle obtenue par les calculs théoriques donnés dans la littérature.

Nous avons étudié les mécanismes de recombinaison radiative et non radiative par des mesures de PL résolue en temps. Les mesures de déclin de luminescence en fonction du temps montrent une décroissance de l'intensité suivant une exponentielle étirée de dispersion β , comme cela a été observé dans la littérature. Le temps de vie radiatif a pu être mesuré en fonction de la température. Les résultats montrent que le modèle de Calcott *et al.*, prédisant une levée de dégénérescence des états excitoniques par interaction d'échange, s'applique à nos couches, donnant lieu à un état singulet et un état triplet de plus basse énergie. Des hypothèses sur les mécanismes de recombinaison non radiatives ont été proposés. Le premier mécanisme non radiatif suggéré est l'effet Auger, déduit de la saturation de l'intensité avec la puissance du laser, observée essentiellement en dessous de 70 K. Le deuxième mécanisme non radiatif est la fuite des excitons créés dans un grain vers des défauts non radiatifs. Ce mécanisme est activé thermiquement et a été mis en évidence par les mesures d'intensité de PL en fonction de l'épaisseur des couches barrières.

Nous avons montré que le mécanisme de migration des excitons de grain à grain n'a pas lieu dans nos échantillons. En élaborant un échantillon où coexistent des nc-Si de 2 nm et de 5 nm, nous avons montré que le spectre de la PL de la multicouche élaborée correspondait à la somme de la luminescence de chaque famille de grains, quelle que soit la température de 4 K à 300 K, ce qui montre que les deux couches sont découplées. Les résultats de structure appuient également cette conclusion en montrant que la densité de grains est très faible, contrairement au silicium poreux. Par conséquent, nous montrons que le modèle de Pavesi *et al.* traitant de la migration d'excitons de grain à grain ne s'applique pas à nos échantillons.

D'autre part, un écart à la loi de Pässler est observé en dessous de 40 K pour toutes les multicouches. Cet écart a déjà été observé par Heitmann *et al.*; ils l'ont interprété comme un effet de la migration des excitons de grain à grain. Nous proposons une interprétation différente de l'écart à la loi de Pässler. Un effet de saturation a été observé à basse température, lié à l'augmentation abrupte du temps de vie radiatif en dessous de 40 K. De plus, le confinement quantique implique que le temps de vie radiatif augmente quand la taille des grains augmente. Par conséquent, l'effet de saturation agit préférentiellement sur les plus gros grains car ils ont le temps de vie radiatif le plus long. Ainsi, en dessous de 40 K, les plus gros grains de la distribution de grains luminescents n'émettent plus. Et plus la température diminue, plus la taille des grains qui luminescent est petite, ce qui décale l'énergie du spectre de PL vers les hautes énergies et entraîne un écart à la loi de Pässler.

Le dernier résultat apporté par les mesures de PL est l'origine du désordre conduisant à une évolution de forme exponentielle étirée des courbes de déclin de l'intensité de PL. L'hypothèse la plus acceptée est que le transfert excitonique de grain à grain est responsable du désordre car il conduit à des temps de vie de saut dépendant de l'environnement. Nos résultats montrent qu'il n'y a pas de transfert d'exciton de grain à grain et nous proposons que l'évolution de β s'explique par la dispersion sur les temps de vie radiatif, en raison d'une distribution sur les énergies d'échange du modèle de Calcott justifiée par la présence d'une distribution en taille. A haute température, la PL provient essentiellement de la recombinaison radiative provenant de l'état singulet, le désordre est faible et β est proche de 1. A basse température, l'état triplet devient dominant, mais l'introduction d'une distribution

sur l'énergie d'échange implique que certains grains ont une énergie d'échange suffisamment petite pour que l'état singulet soit encore peuplé. A basse température, la recombinaison radiative provient donc des deux niveaux. Et comme ces deux niveaux ont des temps de vie très différents, ceci introduit une grande dispersion sur le temps de vie radiatif et le temps de vie total, et le facteur de dispersion β diminue.

Enfin, le chapitre 4 aborde l'excitation des nc-Si par pompage électrique. Pour cela, un dispositif de caractérisation électrique a été élaboré et adapté au système de détection de la PL. La caractérisation électrique des couches a été effectuée et montre que les nc-Si jouent un rôle important sur le transport électrique. Des premiers résultats d'électroluminescence ont été obtenus sur les multicouches contenant des nc-Si. Les résultats d'EL en fonction de la tension suggèrent que la luminescence provient des nc-Si, et qu'au-delà d'une certaine tension, les défauts radiatifs de l'oxyde contribuent également à la luminescence de la jonction.

A la fin de cette thèse, nous pouvons dire que l'élaboration de nc-Si de taille contrôlée est bien maîtrisée, ce qui ouvre des horizons très prometteurs pour les recherches futures de l'équipe. Celle-ci s'est déjà orientée vers le dopage des couches avec des terres rares comme l'erbium. Le contrôle de la taille des nc-Si permettra de progresser dans la compréhension du transfert d'énergie du nc-Si vers l'ion erbium. D'autres terres rares sont également à l'essai comme le thullium. Par ailleurs, la faible densité de grains observée dans les couches pourra permettre l'étude de la luminescence d'un grain isolé. Ceci nécessitera une utilisation des techniques lithographiques afin d'isoler un seul grain dans la couche. En outre, les échantillons sont actuellement en cours d'étude dans le groupe de P.M. Fauchet afin d'observer un éventuel effet d'amplification dans les nc-Si. Du point de vue du transport électrique, la faible densité de grain peut aussi être mise à profit pour élaborer des systèmes qui permettraient de voir le blocage de Coulomb dans un grain. Il faudrait pour cela pouvoir élaborer des électrodes très fines séparées de quelques nm, ce qui est envisageable en lithographie électronique. L'élaboration du système électroluminescent pourra également être menée de manière plus élaborée, en utilisant des techniques de lithographie et de gravure pour améliorer les contacts électriques.

Bibliographie

- [1] A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature* **353**, 335 (1991).
- [2] M. S. Hybertsen, *Physical Review Letters* **72**, 1514 (1994).
- [3] P. M. Fauchet, *Materials Today* **8**, 26 (2005).
- [4] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surface Science Reports* **38**, 1 (2000).
- [5] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, P. J. Reece, and M. Gals, *Nature* **412**, 805 (2001).
- [6] N. Lalic and J. Linnros, *Journal of Luminescence* **80**, 263 (1998).
- [7] A. Irrera, D. Pacifici, M. Miritello, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, and P. G. Fallica, *Physica E* **16**, 395 (2003).
- [8] V. Ioannou-Sougleridis, A. G. Nassiopoulou, T. Ouisse, F. Bassani, and F. A. d'Avitaya, *Applied Physics Letters* **79**, 2076 (2001).
- [9] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
- [10] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, B. Danese, L. Pavesi, F. Iacona, G. Franzo, and F. Priolo, *Journal of Applied Physics* **96**, 5747 (2004).
- [11] K. Luterova, K. Dohnalova, V. Švrček, I. Pelant, J.-P. Likforman, O. Cregut, P. Gilliot, and B. Honerlage, *Applied Physics Letters* **84**, 3280 (2004).
- [12] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, and A. Axmann, *Applied Physics Letters* **43**, 943 (1983).
- [13] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, and A. Carnera, *Applied Physics Letters* **64**, 2235 (1994).
- [14] W. Jantsch, S. Lanzerstorfer, L. Palmetshofer, M. Stepikhova, and H. Preier, *Journal of Luminescence* **80**, 9 (1998).
- [15] G. Franzò, F. Priolo, and S. Coffa, *Journal of Luminescence* **80**, 19 (1998).
- [16] H.-S. Han, S.-Y. Seo, J. H. Shin, and N. Park, *Applied Physics Letters* **81**, 3720 (2002).
- [17] V. Švrček, A. Slaoui, and J.-C. Muller, *Thin Solid Films* **451**, 384 (2004).
- [18] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe, and K. Chan, *Applied Physics Letters* **68**, 1377 (1996).
- [19] G. Ledoux, M. Ehbrecht, O. Guillois, F. Huisken, B. Kohn, M. A. Laguna, I. Nenner, V. Paillard, R. Papoular, D. Porterat, and C. Reynaud, *Astronomy and Astrophysics* **333**, L39 (1998).
- [20] H. Rinnert, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, (1999).

- [21] M. Molinari, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, (2002).
- [22] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Physical Review B* **14**, 556 (1976).
- [23] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*. Dunod, 5e édition.
- [24] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, *Physica Status Solidi (b)* **215**, 871 (1999).
- [25] L. T. Canham, *Applied Physics Letters* **57**, 1046 (1990).
- [26] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *Journal of Applied Physics* **82**, 909 (1997).
- [27] M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater, *Applied Physics Letters* **76**, 351 (2000).
- [28] F. Iacona, G. Franzo, and C. Spinella, *Journal of Applied Physics* **87**, 1295 (2000).
- [29] J. Heitmann, F. Muller, L. Yi, M. Zacharias, D. Kovalev, and F. Eichhorn, *Physical Review B* **69**, 195309 (2004).
- [30] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, *Journal of Applied Physics* **68**, 1212 (1990).
- [31] G. Pacchioni and G. Ierano, *Physical Review B* **57**, 818 (1998).
- [32] S. M. Prokes, *Applied Physics Letters* **62**, 3244 (1993).
- [33] X. Huang, Z. Li, W. Wu, K. Chen, X. Chen, and Z. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **198**, 821 (1996).
- [34] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, and N. Itoh, *Journal of Applied Physics* **75**, 7779 (1994).
- [35] S. Guha, M. D. Pace, D. N. Dunn, and I. L. Singer, *Applied Physics Letters* **70**, 1207 (1997).
- [36] P. Allongue, V. Costa Kieling, and H. Gerisher, *Electrochimica acta* **40**, 1353 (1997).
- [37] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Macaulay, and T. D. Harris, *Journal of Applied Physics* **71**, 2403 (1992).
- [38] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, *Surface Science* **254**, 195 (1991).
- [39] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas, *Journal of Applied Physics* **86**, 6128 (1999).
- [40] D. J. Lockwood, Z. H. Lu, and J.-M. Baribeau, *Physical Review Letters* **76**, 539 (1996).
- [41] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Blasing, *Applied Physics Letters* **80**, 661 (2002).
- [42] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *Journal of Applied Physics* **91**, 798 (2002).
- [43] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole, and P. D. Townsend, *Journal of Applied Physics* **83**, 6018 (1998).

- [44] S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa, and K. Yamamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 3840 (1993).
- [45] L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Dutttagupta, M. Zacharias, P. M. Fauchet, J. P. McCaffrey, and D. J. Lockwood, *Applied Physics Letters* **72**, 43 (1998).
- [46] M. Zacharias and P. Streitenberger, *Physical Review B* **62**, 8391 (2000).
- [47] V. Vinciguerra, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella, *Journal of Applied Physics* **87**, 8165 (2000).
- [48] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston, and S. K. Buratto, *Physical Review Letters* **80**, 5405 (1998).
- [49] J. Valenta, R. Juhasz, and J. Linnros, *Applied Physics Letters* **80**, 1070 (2002).
- [50] I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta, and J. Linnros, *Physical Review Letters* **94**, 087405 (2005).
- [51] E. Martin-Lampin, Thèse de l'Université des Sciences et des Technologies de Lille, (1997).
- [52] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Physical Review B* **48**, 11024 (1993).
- [53] B. Delley and E. F. Steigmeier, *Applied Physics Letters* **67**, 2370 (1995).
- [54] L.-W. Wang and A. Zunger, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 2394 (1994).
- [55] D. J. Lockwood, *Solid State Communications* **92**, 101 (1994).
- [56] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Physical Review Letters* **82**, 197 (1999).
- [57] P. G. Kik, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Applied Physics Letters* **76**, 2325 (2000).
- [58] O. J. Glembocki and F. H. Pollak, *Physical Review B* **25**, 1193 (1982).
- [59] M. Rosenbauer, S. Finkbeiner, E. Bustarret, J. Weber, and M. Stutzmann, *Physical Review B* **51**, 10539 (1995).
- [60] Y. Kanemitsu and S. Okamoto, *Physical Review B* **58**, 9652 (1998).
- [61] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, and F. Koch, *Physical Review Letters* **81**, 2803 (1998).
- [62] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R. M. Macfarlane, *Physical Review B* **45**, 14171 (1992).
- [63] I. Mihalcescu, J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Muller, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan, *Physical Review B* **51**, 17605 (1995).
- [64] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J. C. Vial, R. Romestain, F. Muller, and A. Bsiesy, *Physical Review Letters* **75**, 2228 (1995).
- [65] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. A. Moreno, J. R. Morante, L. Pavesi, and M. Cazzanelli, *Applied Physics Letters* **82**, 1595 (2003).
- [66] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *Journal of Physics : Condensed Matter* **5**, L91 (1993).
- [67] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *Journal of Luminescence* **57**, 257 (1993).

- [68] K. J. Nash, P. D. J. Calcott, L. T. Canham, and R. J. Needs, *Physical Review B* **51**, 17698 (1995).
- [69] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, *Physical Review B* **62**, 16820 (2000).
- [70] E. Martin, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Physical Review B* **50**, 18258 (1994).
- [71] J. Kakalios, R. A. Street, and W. B. Jackson, *Physical Review Letters* **59**, 1037 (1987).
- [72] L. Pavesi and M. Ceschini, *Physical Review B* **48**, 17625 (1993).
- [73] L. Pavesi, *Journal of Applied Physics* **80**, 216 (1996).
- [74] H. E. Roman and L. Pavesi, *Journal of Physics : Condensed Matter* **8**, 5161 (1996).
- [75] H. E. Roman and L. Pavesi, *Journal of Physics : Condensed Matter* **10**, 1449 (1998).
- [76] I. Mihalcescu, J. C. Vial, and R. Romestain, *Physical Review Letters* **80**, 3392 (1998).
- [77] S. Tanaka, H. Koyama, and N. Koshida, *Applied Physics Letters* **73**, 2334 (1998).
- [78] L. R. Tessler and F. Alvarez, *Journal of Physics : Condensed Matter* **10**, 1447 (1998).
- [79] O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, G. Ledoux, and F. Huisken, *Journal of Applied Physics* **95**, 3677 (2004).
- [80] M. Vergnat, Thèse de Doctorat d'état de l'Université Henri Poincaré, (1988).
- [81] M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel, and W. Paul, *Physical Review Letters* **41**, 1492 (1978).
- [82] G. Lucovsky and J. D. Joannopoulos, *The physics of hydrogenated amorphous silicon II*, **325** (1984).
- [83] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **4**, 689 (1986).
- [84] S. Y. Lin, *Journal of Applied Physics* **82**, 5976 (1997).
- [85] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu, *Applied Physics Letters* **72**, 356 (1998).
- [86] J. Benedict, R. Anderson, and S. J. Klepeis, Recent developments in the use of the tripod polisher for TEM specimen preparation. Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials III, MRS proceeding, Browman *et al.*, Pittsburgh, Pennsylvania, **254**, 121 (1992).
- [87] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy*. Plenum Press NY, (1996).
- [88] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, and A. Claverie, *Materials Science and Engineering B* **69**, 380 (2000).
- [89] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, and A. Claverie, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **178**, 17 (2001).
- [90] N. Ishii, M. Kumeda, and T. Shimizu, *Solid State Communications* **50**, 367 (1984).
- [91] M. Marinov and N. Zotov, *Physical Review B* **55**, 2938 (1997).
- [92] K. P. Jain, A. K. Shukla, R. Ashokan, S. C. Abbi, and M. Balkanski, *Physical Review B* **32**, 6688 (1985).

- [93] S. Veprek, F.-A. Sarott, and Z. Iqbal, *Physical Review B* **36**, 3344 (1987).
- [94] L. A. Nesbit, *Applied Physics Letters* **46**, 38 (1985).
- [95] H. Morisaki, F. W. Ping, H. Ono, and K. Yazawa, *Journal of Applied Physics* **70**, 1869 (1991).
- [96] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [97] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Physical Review B* **30**, 1979 (1984).
- [98] R. Pässler, *Physica Status Solidi B* **193**, 135 (1996).
- [99] R. Pässler, *Solid-State Electronics* **39**, 1311 (1996).
- [100] R. Pässler, *Journal of Applied Physics* **89**, 6235 (2001).
- [101] D. Lüerßen, R. Bleher, and H. Kalt, *Physical Review B* **61**, 15812 (2000).
- [102] G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Physical Review Letters* **78**, 3161 (1997).
- [103] B. Numerov, *Publ. Obs. Central Astrophys.* **2**, 188 (1933).
- [104] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, and K. Takeda, *Physical Review B* **48**, 4883 (1993).
- [105] P. Deak, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, and M. S. Brandt, *Physical Review Letters* **69**, 2531 (1992).
- [106] H. E. Porteanu, E. Lifshitz, T. Dittrich, and V. Petrova-Koch, *Physical Review B* **60**, 15538 (1999).
- [107] X. L. Zheng, W. Wang, and H. C. Chen, *Applied Physics Letters* **60**, 986 (1992).
- [108] T. Suemoto, K. Tanaka, and A. Nakajima, *Physical Review B* **49**, 11005 (1994).
- [109] J. De La Torre y Ramos, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- [110] N. Ookubo and S. Sawada, *Physical Review B* **51**, 17526 (1995).
- [111] I. Mihalcescu, J. C. Vial, and R. Romestain, *Journal of Applied Physics* **80**, 2404 (1996).
- [112] Y. Kanemitsu, *Physical Review B* **49**, 16845 (1994).
- [113] G. C. John and V. A. Singh, *Physical Review B* **54**, 4416 (1996).
- [114] R. A. Street, *Physical Review B* **23**, 861 (1981).
- [115] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, chapitre 3. Dunod, 2e édition.
- [116] G. G. Qin, A. P. Li, B. R. Zhang, and B.-C. Li, *Journal of Applied Physics* **78**, 2006 (1995).
- [117] Y. Chen, G. Z. Ran, Y. K. Sun, Y. B. Wang, J. S. Fu, W.-T. Chen, Y.-Y. Gong, D.-X. Wu, Z. C. Ma, W. H. Zong, and G. G. Qin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **183**, 305 (2001).
- [118] X. M. Wu, L. J. Zhuge, N. Y. Tang, C. N. Ye, Z. Y. Ning, W. G. Yao, Y. M. Dong, and Y. H. Yu, *Surface and Coatings Technology* **154**, 82 (2002).
- [119] G. G. Qin, Y. Q. Wang, Y. P. Qiao, B. R. Zhang, Z. C. Ma, and W. H. Zong, *Applied Physics Letters* **74**, 2182 (1999).

- [120] G. G. Qin, C. L. Heng, G. F. Bai, K. Wu, C. Y. Li, Z. C. Ma, W. H. Zong, and L.-P. You, *Applied Physics Letters* **75**, 3629 (1999).
- [121] G. Z. Ran, W. C. Qin, Z. C. Ma, W. H. Zong, and G. G. Qin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **173**, 299 (2001).
- [122] L. Heikkilä, T. Kuusela, and H.-P. Hedman, *Journal of Applied Physics* **89**, 2179 (2001).
- [123] H. S. Bae, W. S. Lee, T. G. Kim, C. N. Whang, J. H. Song, and S. Im, *Thin Solid Films* **398**, 485 (2001).
- [124] H. S. Bae, T. G. Kim, C. N. Whang, S. Im, J. S. Yun, and J. H. Song, *Journal of Applied Physics* **91**, 4078 (2002).
- [125] D. J. DiMaria, D. W. Dong, C. Falcony, T. N. Theis, J. R. Kirtley, J. C. Tsang, D. R. Young, F. L. Pesavento, and S. D. Brorson, *Journal of Applied Physics* **54**, 5801 (1983).
- [126] M. Kimura and H. Koyama, *Journal of Applied Physics* **85**, 7671 (1999).
- [127] T. Gebel, L. Rebohle, J. Sun, W. Skorupa, A. N. Nazarov, and I. Osiyuk, *Physica E* **16**, 499 (2003).
- [128] L. Rebohle, J. von Borany, R. A. Yankov, W. Skorupa, I. E. Tyschenko, H. Frob, and K. Leo, *Applied Physics Letters* **71**, 2809 (1997).
- [129] J. Valenta, N. Lalic, and J. Linnros, *Applied Physics Letters* **84**, 1459 (2004).
- [130] J. Valenta, N. Lalic, and J. Linnros, *Optical Materials* **17**, 45 (2001).
- [131] J. De La Torre, A. Souifi, A. Poncet, C. Buseret, M. Lemiti, G. Bremond, G. Guillot, O. Gonzalez, B. Garrido, J. R. Morante, and C. Bonafos, *Physica E* **16**, 326 (2003).
- [132] G. Franzo, A. Irrera, E. C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica, and F. Priolo, *Applied Physics A* **74**, 1 (2002).
- [133] V. Ovchinnikov, A. Malinin, V. Sokolov, O. Kilpelä, and J. Sinkkonen, *Optical Materials* **17**, 103 (2001).
- [134] C.-F. Lin, C. W. Liu, M.-J. Chen, M. H. Lee, and I. C. Lin, *Journal of Applied Physics* **87**, 8793 (2000).
- [135] S. T. Chang, K. F. Chen, C. R. Shie, C. W. Liu, M.-J. Chen, and C.-F. Lin, *Solid-State Electronics* **46**, 1113 (2002).
- [136] 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, *Journal of Applied Physics* **56**, 401 (1984).
- [137] D. Courjon and C. Bainier, *Le champ proche optique : théorie et applications*, chapitre 5.
- [138] S. L. McCarthy and J. Lambe, *Applied Physics Letters* **30**, 427 (1977).
- [139] S. L. McCarthy and J. Lambe, *Applied Physics Letters* **33**, 858 (1978).
- [140] T. N. Theis, J. R. Kirtley, D. J. DiMaria, and D. W. Dong, *Physical Review Letters* **50**, 750 (1983).
- [141] H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec, *Physical Review B* **58**, 6779 (1998).

-
- [142] Z. Gaburro, G. Pucker, P. Bellutti, and L. Pavesi, *Solid State Communications* **114**, 33 (2000).
- [143] A. Foulani, C. Laurent, and P. Canet, *Journal of Non-Crystalline Solids* **187**, 415 (1995).
- [144] R. S. Popovic, *Solid-State Electronics* **21**, 1133 (1978).
- [145] B. L. Sharma, *Semiconductors and semimetals : Ohmic contacts to III-V compound semiconductors*. Edited by R.K. Willardson and A.C. Beer, **15**, 1 (1981).
- [146] W. Schottky, *Zeitschrift Physik* **15**, 872 (1914).
- [147] J. G. Simmons, *Electronic conduction through thin insulating films*, chapitre 14.
- [148] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London A* **119**, 173 (1928).
- [149] R. M. Hill, *Thin Solid Films* **1**, 39 (1967).
- [150] A. K. Jonscher, *Thin Solid Films* **1**, 213 (1967).
- [151] A. Rose, *Physical Review* **97**, 1538 (1955).
- [152] J. Frenkel, *Physical Review* **54**, 647 (1938).
- [153] H. Hirose and Y. Wada, *Japanese Journal of Physics* **4**, 639 (1965).
- [154] I. T. Johansen, *Journal of Applied Physics* **37**, 499 (1966).
- [155] T. E. Hartman, J. C. Blair, and R. Bauer, *Journal of Applied Physics* **37**, 2468 (1966).
- [156] J. G. Simmons, *Physical Review* **155**, 657 (1967).
- [157] M. Jourdain and J. Despujols, *Thin Solid Films* **17**, 329 (1973).
- [158] J. L. Hartke, *Journal of Applied Physics* **39**, 4871 (1968).
- [159] R. M. Hill, *Thin Solid Films* **8**, R21 (1971).
- [160] R. B. Hall, *Thin Solid Films* **8**, 263 (1971).
- [161] M. M. El-Samanoudy, *Applied Surface Science* **207**, 219 (2003).
- [162] N. F. Mott, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1**, 1 (1968).
- [163] F. Ladieu and M. Sanquer, *Annales de Physique Françaises* **21**, 267 (1996).
- [164] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, Springer, Heidelberg, 1984.
- [165] M. Anas, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, (2002).