



HAL
open science

Couches minces et membranes auto supportées de silicium poreux : nanocomposites hybrides et apport de la diffusion Raman infrarouge

Dorra Abidi

► **To cite this version:**

Dorra Abidi. Couches minces et membranes auto supportées de silicium poreux : nanocomposites hybrides et apport de la diffusion Raman infrarouge. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Université de Tunis El-Manar, 2009. Français. NNT: . tel-00396479

HAL Id: tel-00396479

<https://theses.hal.science/tel-00396479v1>

Submitted on 18 Jun 2009

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

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



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE ET DE L'UNIVERSITÉ DE
TUNIS EL-MANAR**

Spécialité

La physique de la particule à la matière condensée

Présentée par :

Mlle Dorra ABIDI

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE et de
l'UNIVERSITÉ DE TUNIS EL-MANAR**

Sujet de la thèse :

**Couches minces et membranes auto supportées de
silicium poreux : nanocomposites hybrides et apport de
la diffusion Raman infrarouge**

soutenue le 14 mai 2009 devant le jury composé de :

M. Denis CÔTE
M. Habib BOUCHRIHA
M. Gilles LERONDEL
M. Habib ELHOUCHECH
M. Samir ROMDHANE
M. Jean-Louis FAVE

Président
Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

À Shri Mataji

À toute ma famille

À Thierry

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en cotutelle entre le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à la Faculté des Sciences de Tunis (FST) et l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) dirigés par M. Habib BOUCHRIHA et M. Bernard PERRIN. Je tiens à les remercier pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je voudrais remercier chaleureusement mon co-directeur de thèse du côté français, M. Jean-Louis FAVE pour sa disponibilité et sa patience sans limite. Il a toujours été là pour répondre à mes questions les plus élémentaires. La valeur et la quantité de connaissances qu'il a su me transmettre, surtout au niveau expérimental, sont inestimables.

Un grand merci va également à mon co-directeur de thèse du côté tunisien, M. Samir ROMDHANE, pour son aide constante, sa disponibilité et ses conseils pratiques. C'est grâce à tout ceci que j'ai pu mener bien ce travail de recherche.

Je tiens à remercier Messieurs Gilles LERONDEL et Habib ELHOUCHEM pour avoir accepté de consacrer leur temps et leurs compétences à la lecture de ce manuscrit, et Messieurs Denis CÔTE et Habib BOUCHRIHA pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Que M. Bernard JUSSERAND trouve ici mes remerciements les plus sincères pour les expériences que nous avons menées ensemble et les nombreuses discussions scientifiques qui les ont suivies. Son esprit très clair ainsi que ses idées précises et ses bonnes remarques m'ont aidé à accomplir et à bien présenter les meilleurs résultats de ce travail.

Je remercie également Mme Aline BRUNET-BRUNEAU pour son aide précieuse concernant la partie ellipsométrie spectroscopique. Sans sa collaboration je n'aurai jamais pu présenter convenablement ces résultats. Sa spontanéité et la facilité de son contact m'ont été d'un grand profit.

Pendant ma thèse j'ai eu plusieurs fois recours à des mesures de microscopie électronique à transmission. Je remercie Mme Dominique DEMAILLE pour son aide au niveau de la préparation des échantillons et de la prise des images.

Un remerciement tout spécial va également à M. Camille ORTEGA et Mme Annie GROSMAN pour avoir mis à ma disposition tout leur équipement et leur savoir concernant

la fabrication du silicium poreux. L'accès à leur dispositif très complet m'a fait gagner beaucoup de temps, et les discussions que je ne cesse d'avoir avec Annie m'apportent beaucoup.

Je voudrai exprimer ma gratitude sans limite à M. Thierry BARISIEN. Sa participation très importante au niveau de l'incorporation de polymère dans les membranes poreuses a été précieuse pour finaliser le chapitre 5 de ma thèse. M. BARISIEN n'a jamais cessé de chercher avec moi des issues aux multiples problèmes que j'ai rencontrés et de me soutenir moralement pendant les moments difficiles. Sa bonne humeur quasi constante, et son sérieux quand c'est nécessaire, font de lui un chercheur hors du commun.

Je tiens à remercier aussi M. Michel SCHOTT pour les discussions scientifiques que nous avons eues et pour sa très grande disponibilité et ses conseils fondamentaux.

Que Madame Amel ROMDHANE, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide morale qu'elle ne cesse de m'offrir.

Je ne remercierai jamais assez mon cher collègue des deux premières années Fernand RODRIGUEZ pour sa sympathie, sa bonne humeur, et surtout m'avoir communiqué les gestes de base en chimie dont j'avais vraiment besoin.

Je remercie tous les membres de l'équipe « Nanostructures et Optique » pour m'avoir écouté et encouragé et spécialement M. Jean-Marc FRIGERIO et Joseph ROUSSEL pour les discussions et Mlles Céline VION et Caroline MAGNAIN pour leur sourire et leur bonne compagnie. Un grand merci également à mon collègue de bureau Abdelmalek AINSEBAA pour sa présence constante et son humour.

Je remercie également Mme Charlotte BOURGEOIS, responsable de la salle de chimie et de la salle blanche à l'INSP, pour son aide précieuse dès qu'il a s'agi d'utiliser l'une ou l'autre. Un grand merci va à M. Laurent LEGRAND aussi pour sa bonne humeur et ces blagues assez originales qu'il ne cesse de partager avec tous.

Je remercie profondément Mme Natalia BONNET du secrétariat et Mmes Miryam MELOÏS et Valérie GUEZO du service de la gestion pour leur disponibilité et pour m'avoir facilité énormément les tâches administratives à mon arrivée en France. Je remercie également Mme Elizabeth MARTIN pour sa gentillesse et sa disponibilité à la bibliothèque de l'INSP. Sans oublier bien évidemment M. et Mme SAMPAIO sans lesquels

je ne saurais même pas imaginer comment deviendra le laboratoire.

Je remercie du fond du cœur Stéphane CHENOT, Jules SILEMBO, Silbé MAJRAB pour leurs disponibilités, rapidité et efficacité que ce soit à résoudre des problèmes, réparer des pannes ou même fabriquer les pièces dont j'avais besoin durant la partie expérimentale de mon travail.

Je remercie les stagiaires et les post-doc qui sont passés par mon équipe et tous les membres de l'INSP pour leur sympathie et toutes celles et ceux qui ont participé d'une façon ou d'une autre à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie de tout cœur mes amis et collègues du laboratoire tunisien : Fayçal KOUKI, Anis RIHANI, Hanène BADIS, Kais MANNAI, Nebiha BEN SEDRINE, Raihane CHARGUIA pour l'ambiance réjouissante et sympathique qui régnait au laboratoire et qui m'a beaucoup aidé pendant mes périodes à Tunis.

Je ne saurais également oublier tout ce que je dois à mon père, ma mère et à toute ma famille qui m'a tant attendu et encouragé à distance. Leur soutien et leur affection m'ont toujours été d'un secours inestimable.

Table des matières

1	Présentation du silicium poreux	5
1.1	Introduction	6
1.2	Synthèse du silicium poreux	6
1.2.1	Régime de formation	6
1.2.2	Réaction chimique mise en jeu	8
1.2.3	Mécanisme de formation des pores	10
1.2.4	Stockage, oxydation et stabilisation	11
1.2.5	Les membranes poreuses de Silicium	12
1.3	Propriétés morphologiques des couches poreuses	13
1.3.1	Épaisseur et porosité	14
1.3.2	Morphologie	16
1.3.3	Surface spécifique	20
1.4	Propriétés optiques des couches poreuses	21
1.4.1	L'absorption	21
1.4.2	La photoluminescence	23
1.4.3	L'ellipsométrie spectroscopique	29
1.4.4	La réflectivité	31
1.4.5	La spectroscopie Raman	32
1.4.6	L'électroluminescence	34
1.5	Applications : Dispositifs hybrides	37
2	Elaboration des échantillons	45
2.1	Introduction	46

2.2	Elaboration du silicium poreux	46
2.2.1	Dispositif expérimental	46
2.2.2	Conditions de fabrication	48
2.2.3	Fabrication de membranes	50
2.3	Caractérisation structurale	51
2.3.1	Porosité et épaisseur	51
2.4	Nanocomposites	52
2.4.1	Silicium poreux-Rhodamine 590	52
2.4.2	Membrane poreuses-THD	53
3	Caractérisation microstructurale des plaquettes de silicium poreux et des membranes poreuses	59
3.1	Introduction	60
3.2	Microscopie électronique à transmission (MET)	60
3.2.1	Préparation des échantillons	61
3.2.2	Type n ⁺ (50% et 1 μm)	62
3.2.3	Membrane n ⁺ (60% et 10 μm)	64
3.2.4	Type n ⁺ (60% et 10 μm)	64
3.2.5	Type p ⁺ (80% et 3 μm)	66
3.2.6	Distribution de la taille des pores	66
3.3	Absorption optique de membranes libres de Sip	69
3.4	Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique	74
3.4.1	Principe	74
3.4.2	Appareillage et fonctionnement	77
3.4.3	Résultats	78
3.5	Conclusion	84
4	Spectroscopie Raman : microstructure, effet Fano et polarisation	87
4.1	Introduction	88
4.2	Raman résonnant	90
4.2.1	Dispositif expérimental	90

4.2.2	Résultats et modélisation de la microstructure	92
4.2.3	Limites des mesures Raman dans le visible	100
4.3	Diffusion Raman polarisée - Interférences de Fano	102
4.3.1	Échantillons et dispositif expérimental	102
4.3.2	Polarisation du Raman	105
4.3.3	Excitation non résonnante : effet Fano et sa disparition	108
4.3.4	Comparaison avec une excitation fortement résonnante (488 nm) et caractérisation microstructurale	116
4.3.5	Diagramme de polarisation de la membrane auto-supportée	121
4.4	Conclusion	129
5	Vers la réalisation de nanocomposites hybrides et leur étude photophysique	133
5.1	Introduction	134
5.2	Synthèse bibliographique	136
5.3	Nanocomposite Silicium poreux-Rhodamine 590	140
5.3.1	Présentation de la Rhodamine 590	140
5.3.2	Photoluminescence	143
5.3.3	Photoluminescence résolue en temps	153
5.4	Membranes poreuse-polymère THD	156
5.4.1	Polymérisation topochimique des diacétylènes	156
5.4.2	Présentation du THD	159
5.4.3	Résultats et discussion	162
5.5	Conclusion	168
A	Calcul analytique de l'intensité Raman en configurations parallèle et croisée	177
B	Procédure de correction de la réabsorption	182

Table des figures

1.1	<i>Représentation schématique de la dissolution du Si dans la solution d'acide fluorhydrique [13].</i>	9
1.2	<i>Nucléation fractale des pores sur la surface du Si [14].</i>	10
1.3	<i>Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction de la durée d'anodisation, pour un substrat type p (a) et pour un substrat type p⁺ (b) [33]. . .</i>	14
1.4	<i>Variation de la porosité en fonction de la densité de courant appliquée pour le type p (a) et le type p⁺ (b) [33].</i>	15
1.5	<i>Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes 1μm et 10μm de la couche poreuse type p (1 Ω cm) à 35% en HF [33].</i>	16
1.6	<i>Image prise par XTEM de quatre échantillons de silicium poreux : type p (a), type n (b), type p⁺ (c), type n⁺ (d). Les conditions d'anodisation sont les mêmes pour tous les substrats (49% en HF et J= 10 mA/cm²) [34]. . .</i>	17
1.7	<i>Image TEM montrant l'effet de la densité du courant d'attaque sur la structure poreuse dans le cas d'un substrat de type n [34].</i>	18
1.8	<i>Images MEB de la surface de Si macroporeux réalisé sur un substrat : a) type n orienté (100); b) type n orienté (111). Les conditions de fabrication sont les mêmes pour les deux échantillons [37].</i>	19
1.9	<i>Image prise par MEB de réseaux de macropores sans (a) et avec (b) une étape d'initiation par photolithographie [36].</i>	20
1.10	<i>Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon [33].</i>	21

1.11	<i>Variation de la transmission en fonction de l'énergie mesuré à température ambiante pour des membranes de Sip ayant la même épaisseur 40μm et différentes porosités. Les membranes sont obtenues à partir d'un substrat dopé p (1 Ω.cm) [33].</i>	22
1.12	<i>Variation de la transmission en fonction de l'énergie pour deux membranes de Sip ayant la même porosité (72%) et la même épaisseur (40μm) mais obtenues à partir de deux substrats différents : un substrat dopé p (1 Ω.cm) et un autre dopé p⁺ (0.01 Ω.cm) [33].</i>	23
1.13	<i>Spectres de luminescence d'un échantillon de Sip type p (10 – 15Ωcm) de porosité initiale 70%, ayant séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures [4].</i>	25
1.14	<i>Les modèles principaux proposés pour expliquer l'origine de la PL du Sip [48] : a) confinement quantique, b) Si amorphe hydrogéné, c) les hydrures de surfaces, d) les défauts, e) les siloxanes, f) les états d'interfaces.</i>	26
1.15	<i>Variation de tan Ψ en fonction de l'énergie d'excitation après un recuit sous vide à différentes températures. Les spectres sont enregistrés sous vide à température ambiante. La couche de Sip est de type p⁺ avec 500 nm d'épaisseur et 58% de porosité [66].</i>	29
1.16	<i>Variation de tan Ψ en fonction de l'énergie d'excitation après un recuit sous vide à 450°C ; le wafer est par la suite immergé dans une solution de HF dans le but de restaurer les liaisons hydrogène. La couche poreuse est la même que celle de la Figure 1.15 [66].</i>	30
1.17	<i>Spectre de réflectivité de SiO₂ poreux dans l'IR, ajusté en utilisant différentes théories de milieux effectifs. On note bien que le modèle de Bergman est celui qui reproduit le mieux le spectre expérimental</i>	32
1.18	<i>Spectres Raman du Si monocristallin massif et du Si poreux (68%)</i>	33
1.19	<i>Evolution de l'intensité de l'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse du type p [82].</i>	34

1.20	<i>Spectres d'électroluminescences d'une couche poreuse type n obtenus pour différentes tensions appliquées de -0.9V/ECS à -1.6V/ECS. Le spectre d'électroluminescence se déplace vers les hautes énergies lorsque la tension augmente [90].</i>	36
2.1	<i>Représentation schématique de la cellule en téflon utilisée dans la préparation des couches de Sip.</i>	47
2.2	<i>Deux images de deux échantillons de Sip (a) type p⁺ à 80% de porosité (b) type n⁺ à 60% de porosité.</i>	50
2.3	<i>Image de deux membranes de silicium poreux type p⁺ (a) et type n⁺ (b) déposées sur du quartz.</i>	51
2.4	<i>Schéma des pesées successives pour la détermination gravimétrique de la porosité et de l'épaisseur de Sip.</i>	52
2.5	<i>Réaction de l'HMDS avec les silanols de surface du silicium poreux.</i>	54
2.6	<i>Schéma du protocole de modification chimique par greffage d'HMDS en phase vapeur. La réaction est faite sous hotte.</i>	56
3.1	<i>Image MET en vue plane d'une couche poreuse type n⁺ à 50% de porosité à l'échelle de 50 nm.</i>	62
3.2	<i>Image MET en vue plane d'une couche poreuse type n⁺ à 50% de porosité à l'échelle de 10 nm.</i>	62
3.3	<i>Image MET en vue transverse d'une couche poreuse type n⁺ à 50% de porosité, 1µm d'épaisseur et à l'échelle de 100 nm. L'image montre bien la forme colonnaire des pores, ainsi que l'interface bien définie et assez régulière Sip/Si massif</i>	63
3.4	<i>Image MET en vue plane d'une membrane libre de silicium poreux type n⁺ poreuse de 60% et épaisse de 10 µm. Les points brillants représentent des pores droits qui traversent la membrane.</i>	64
3.5	<i>Image MET en vue plane qui représente le bord de la même membrane.</i>	65

3.6	<i>Image MET d'une couche de silicium poreux type n^+ (100) de porosité 60%. Les pores (en blanc) sont de section polygonale et de taille moyenne d'environ 15 nm. Ils sont séparés par des parois de Si d'environ 7 nm d'épaisseur.</i>	65
3.7	<i>Image MET en vue transverse d'une couche poreuse type n^+ à 60% de porosité à l'échelle de 100 nm. L'image montre bien la forme colonnaire des pores.</i>	66
3.8	<i>Image MET d'une couche de silicium poreux type p^+ (100) de porosité 80%. Les pores (en blanc) sont de section polygonale et de taille moyenne d'environ 30 nm. Ils sont séparés par des parois de Si d'environ 5 à 6 nm d'épaisseur.</i>	67
3.9	<i>Image MET en vue transverse d'une couche poreuse type p^+ à 80% de porosité à l'échelle de 100 nm. L'image montre bien la forme colonnaire des pores.</i>	67
3.10	<i>Histogramme représentant la distribution de la taille des pores en surface de l'échantillon type n^+ (50%, 1 μm)</i>	68
3.11	<i>Histogramme représentant la distribution de la taille des pores en surface de l'échantillon type n^+ (60%, 10 μm).</i>	69
3.12	<i>Histogramme représentant la distribution de la taille des pores en surface de l'échantillon type p^+ (80%, 3 μm)</i>	70
3.13	<i>Spectre de transmission d'une membrane poreuse de Si type p^+ de porosité 80% et d'épaisseur 3 μm, déposée sur une plaque de quartz.</i>	71
3.14	<i>Spectre de transmission d'une membrane poreuse de Si type n^+ de porosité 60% et d'épaisseur 10 μm, déposée sur une plaque de quartz.</i>	72
3.15	<i>Schéma du champ électrique incident \mathbf{E}^i et du champ électrique réfléchi \mathbf{E}^r.</i>	75
3.16	<i>Ellipsomètre à modulation par éléments tournants. Dans notre cas c'est un polariseur tournant.</i>	78
3.17	<i>La variation de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ dans l'infra rouge mesurées sur un échantillon de Si poreux type p^+ à 75° d'incidence.</i>	79

3.18	<i>La variation de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ dans l'infra rouge mesurée sur un échantillon de Si poreux type n^+ à 75° d'incidence.</i>	80
3.19	<i>La reproduction de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ avec le modèle de Bruggman pour l'échantillon type p^+</i>	81
3.20	<i>La reproduction de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ avec le modèle de Bruggman pour l'échantillon type n^+</i>	82
4.1	<i>Représentation schématique de quelques processus d'interaction lumière matière : l'absorption, la diffusion et la photoémission.</i>	88
4.2	<i>Représentation schématique de la diffusion Raman dans un semiconducteur</i>	89
4.3	<i>Schéma du montage expérimental utilisé pour la spectroscopie Raman.</i>	91
4.4	<i>Les spectres Raman d'échantillons de type p^+ massif et poreux à 488 nm d'excitation et à température ambiante.</i>	92
4.5	<i>Les spectres Raman d'échantillons de type n^+ massif et poreux à 488 nm d'excitation et à température ambiante.</i>	93
4.6	<i>a : Spectre Raman mesuré sur une couche de Sip type p^+ (cercle) superposé au spectre théorique (trait continu). Une distribution Gaussienne avec deux composantes C_1 ($L_0=8.00$ nm with $\sigma =0.87$ nm) et C_2 ($L_0=3.00$nm with $\sigma =0.5$ nm). b : Spectre Raman mesuré sur une couche de Sip type n^+ (cercle) superposé au spectre théorique (trait continu). Une distribution Gaussienne avec deux composantes C_1 ($L_0=12.0$ nm with $\sigma=2.3$ nm) et C_2 ($L_0=5.0$ nm with $\sigma =1.5$ nm).</i>	98
4.7	<i>La sensibilité du modèle à de légères variations des paramètres autour des résultats trouvés. Les détails sont présentés dans le texte.</i>	100
4.8	<i>Schéma du montage expérimental pour l'excitation dans le proche infrarouge.</i>	103
4.9	<i>Schéma de l'expérience de diffusion Raman polarisée. L'excitation est polarisée soit PA, soit CR. La direction de polarisation PA est parallèle à l'axe cristallographique [100] du silicium cristallin.</i>	104
4.10	<i>Structure cristallographique en diamant du silicium cristallin. Les atomes de Si sont disposés de façon tétraédrique.</i>	105

4.11	<i>Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman polarisée en détection PA et CR pour le Si massif type p^+.</i>	107
4.12	<i>Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman polarisée en détection PA et CR pour le Si massif type n^+.</i>	108
4.13	<i>Bande de valence du Si calculée avec l'Hamiltonien effectif $k.p$. Les vecteurs en rose montrent les transitions du continuum électronique intra-bande qui peuvent avoir lieu. La région hachurée correspond au nombre total de transitions pour une direction donnée dans l'espace des \mathbf{k}. μ représente l'énergie du niveau de Fermi tandis que ω_m représente la plus basse énergie de transition que peut avoir le continuum [13].</i>	109
4.14	<i>Processus Raman de création d'une paire électron-trou de fréquence ω près du niveau de Fermi.</i>	110
4.15	<i>Superposition des spectres Raman théorique et expérimental du Si cristallin type p^+.</i>	111
4.16	<i>Les spectres Raman à 750 nm d'excitation pour le type p^+. La ligne continue représente le Si massif, la ligne en cercles pleins représente la couche minces de Sip et la ligne en cercles vides représente la membrane libre. Les courbes ont été déplacées verticalement pour plus de clarté. La ligne de base est définie par le minimum anti résonnant. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés en $z(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins.</i>	112
4.17	<i>Spectre Raman du Sip type p^+ à 750 nm d'excitation (cercle vide) ajusté par la somme $0.75 \times \text{Si massif } p^+ + 2 \times \text{membrane auto supportée } p^+$ (ligne continue).</i>	114
4.18	<i>Les spectres Raman à 750 nm d'excitation pour le type n^+. La ligne continue représente le Si massif, la ligne en cercle pleins représente la couche de Sip et la ligne en cercle vides représente la membrane. Les courbes ont été déplacées verticalement pour plus de clarté. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés en $z(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins.</i>	115

4.19	<i>Les spectres Raman à 488 nm d'excitation pour le type p^+. La ligne solide représente le Si massif, la ligne en cercles pleins représente la couche minces de Sip et la ligne en cercles vides représente la membrane libre. Les courbes sont normalisées à 1. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés en $z(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins. . . .</i>	116
4.20	<i>Variation de l'interférence de Fano en fonction de la longueur d'onde d'excitation : 488 nm (cercle plein), 647 nm (cercle vide), 750 nm (carré plein). les spectres sont enregistré dans la configuration $z(xy)\bar{z}$.</i>	117
4.21	<i>Les spectres Raman à 488 nm d'excitation pour le type n^+. La ligne solide représente le Si massif, la ligne en cercles pleins représente la couche minces de Sip et la ligne en cercles vides représente la membrane libre. Les courbes sont normalisées à 1. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés en $z(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins. . . .</i>	118
4.22	<i>Les spectres Raman de la couche mince de Sip type p^+ en polarisation parallèle (ligne solide) et en polarisation croisée (cercles vides), enregistrés à 750 nm.</i>	121
4.23	<i>Degré de polarisation linéaire de la diffusion Raman en fonction de l'angle entre l'axe [100] et le plan d'oscillation du champs électrique extérieur de l'excitation pour les membranes type p^+ et n^+, en polarisation CR (cercles pleins) et en polarisations PA (carrés pleins). L'excitation est à 750 nm. .</i>	123
4.24	<i>Variation angulaire des intensités Raman I_{PA} et I_{CR} des membranes de Si poreux type p^+ (a) et n^+ (b). Les données sont celles de la Figure 4.23 après normalisation.</i>	125
4.25	<i>Variations angulaires normalisées de I_{PA} et I_{CR} pour : (a) plan (001), (b) famille de plans (101), (c) famille de plans (111)</i>	127
4.26	<i>Schéma simpliste de la rétrodiffusion Raman d'un microcristal facetté ou sphérique emprisonné dans une paroi inter-pores du silicium poreux. Seuls k_i et k_s correspondent strictement au modèle traité ici.</i>	127
5.1	<i>Schéma d'une molécule de Rhodamine 590.</i>	140

5.2	<i>Niveaux d'énergies dans une molécule de colorant typique avec les transitions non radiatives (trait discontinu) et radiatives (trait continu).</i>	141
5.3	<i>Spectre d'absorption du colorant Rhodamine 590 dans l'éthanol en fonction de la longueur d'onde [41].</i>	141
5.4	<i>Comparaison entre les spectres d'émission de la Rhodamine 590 en film mince et en solution dans l'éthanol 10^{-2} excités à deux longueurs d'onde différentes.</i>	142
5.5	<i>Dispositif expérimental de la manipulation de photoluminescence (1) et de photoluminescence résolue en temps (2) à 337.0 nm.</i>	144
5.6	<i>Les spectres de PL du Sip type p (trait continu), d'une solution de R6G $10^{-2}M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 488 nm.</i>	145
5.7	<i>Les spectres de PL du Sip type p^+ (trait continu), d'une solution de R6G $10^{-2}M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 488 nm.</i>	146
5.8	<i>Les spectres de PL du Sip type n^+ (trait continu), d'une solution de R6G $10^{-2}M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 488 nm.</i>	147
5.9	<i>Les spectres de PL du Sip type p (trait continu), d'une solution de R6G $10^{-2}M$ (cercles plein) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 457.9 nm.</i>	148
5.10	<i>Les spectres de PL du Sip type p^+ (trait continu), d'une solution de R6G $10^{-2}M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 457.9 nm.</i>	149
5.11	<i>Les spectres de PL du Sip type n^+ (trait continu), d'une solution de R6G $10^{-2}M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 457.9 nm.</i>	150
5.12	<i>Les spectres de PL du Sip type p^+ (trait continu), couche de R6G déposée sur du Si massif (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 337 nm.</i>	152

5.13	<i>Les spectres de PL du Sip type n^+ (trait continu), couche de R6G déposée sur du Si massif (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 337 nm.</i>	153
5.14	<i>Déclins du Sip type p^+ représentés en fonction de la longueur d'onde de détection. L'excitation est toujours à 337 nm.</i>	154
5.15	<i>Déclins d'un film de R6G déposé sur Si massif, représentés en fonction de la longueur d'onde de détection. L'excitation est toujours à 337 nm.</i>	155
5.16	<i>Déclins du nanocomposite R6G/Sip type p^+, représentés en fonction de la longueur d'onde de détection. L'excitation est toujours à 337 nm.</i>	156
5.17	<i>Déclins de la PL à 550 nm pour le Sip type p^+, la R6G en film déposée sur du Si massif et du nanocomposite R6G/Sip type p^+.</i>	157
5.18	<i>Résultat du fit par une exponentielle étirée.</i>	158
5.19	<i>Principe de la réaction topochimique des diacétylènes.</i>	158
5.20	<i>Formule développée du monomère THD.</i>	159
5.21	<i>Spectre d'absorption optique des chaînes de poly-THD dans leur cristal de monomère à la température de 250 K.</i>	161
5.22	<i>(a) Spectre d'émission type après traitement thermique d'une membrane type p^+ imprégnée au diacétylène THD; (b) Signal Raman de la membrane pour deux longueurs d'onde d'excitation 457.9 nm (courbe supérieure) et 488.0 nm (courbe inférieure) pour une incidence de $\sim 30^\circ$. Tous les spectres sont enregistrés à température ambiante.</i>	163
5.23	<i>Spectres de photoluminescence du THD déposé dans une membrane type n^+ traitée (solid circle) et non traitée (open circle) à l'HMDS. Excitation à 488 nm.</i>	164
5.24	<i>Configuration expérimentale de l'étude en fonction de l'angle d'incidence .</i>	165
5.25	<i>Évolution du signal de diffusion Raman en fonction de l'angle d'incidence.</i>	166
5.26	<i>Évolution du signal de photoluminescence en fonction de l'angle d'incidence</i>	167
A.1	<i>Représentation géométrique de l'expérience de la diffusion Raman et relation entre le repère du laboratoire et les axes cristallins de l'échantillon . .</i>	178

INTRODUCTION

Le silicium est à l'origine d'une révolution sans précédent dans la microélectronique. Plus de 95% des circuits qui ont révolutionné en quelques décennies la haute technologie ainsi que notre vie quotidienne emploient ce matériau peu onéreux et bien maîtrisé par l'industrie. Un domaine qui échappe encore partiellement à ce matériau est l'optoélectronique. En effet le silicium n'émet pas de lumière visible lorsqu'il est excité par une radiation ou traversé par un courant électrique en raison, d'une part, de la largeur de la bande interdite qui, à l'état massif, vaut 1,1 eV et correspond, par conséquent, à des transitions radiatives interbandes se situant dans l'infrarouge, et d'autre part du caractère indirect de ces transitions, responsable du piètre rendement radiatif du silicium, 10^4 fois plus faible que celui des matériaux ou composés à gap direct, beaucoup plus coûteux. Réussir à obtenir un rayonnement à partir du silicium constitue donc un enjeu économique très important. On comprend ainsi l'intérêt qu'a suscité le silicium poreux depuis que L.T. Canham, en 1991, a découvert sa photoluminescence visible, relativement intense, à l'ambiante, avec un rendement quantique de 3%, soit environ 1000 fois plus que le silicium massif. A partir de ce moment, les recherches se sont focalisées sur le silicium poreux dans le but de comprendre ses caractéristiques structurales, optiques, électriques, photovoltaïques et photoniques, et si possible, d'utiliser son électroluminescence dans des composants électroniques, qu'il soit dans son état « natif » ou utilisé en tant que hôte pour d'autres matériaux. En effet, ce matériau présente, grâce à la porosité ouverte de sa structure, une caractéristique supplémentaire : c'est une matrice idéale pour les matériaux organiques ou non, émetteurs de lumière. L'idée en soi est très intéressante car, tapisser la surface des pores, qui peut atteindre $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, avec des matériaux émetteurs permettrait de remédier au faible rendement d'électroluminescence du silicium poreux et, si achevée avec succès, d'obtenir des composants opto-électroniques efficaces et peu coûteux.

Du point de vue microstructure, s'il est relativement aisé d'observer et de caractériser les pores, les cristallites subsistant dans le squelette des couches poreuses sont plus difficilement accessibles. Mise à part la spectroscopie Raman, aucune méthode ne

permet de déterminer leurs tailles et leurs distributions; encore faut-il l'utiliser avec précautions.

Ce travail de recherche met la lumière sur ces différents aspects et se présente en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, on commence par donner un résumé bibliographique sur les couches minces de silicium poreux et les membranes poreuses auto-supportées de Si. Les techniques de fabrication, d'oxydation et de stabilisation sont décrites en premier lieu. En second lieu on montre la variation des propriétés morphologiques telles que l'épaisseur, la porosité, la surface spécifique et la forme des pores en fonction du choix du substrat et des conditions de fabrication des couches poreuses. On présente par la suite les différents modèles théoriques qui ont été élaborés pour expliquer la luminescence du silicium poreux (efficacité de 1 à 5 %) dans les quatre bandes observées (ultraviolette, bleue, rouge et infrarouge). A la fin du chapitre on présente les résultats de différentes études utilisant les techniques d'ellipsométrie spectroscopique et de diffusion Raman que nous utiliserons dans la suite, ainsi qu'un bref récapitulatif bibliographique concernant les nanocomposites hybrides silicium poreux - molécules organiques.

Dans le deuxième chapitre, on décrit les méthodes utilisées pour la fabrication de nos différents échantillons de couches minces de silicium poreux, membranes poreuses auto-supportées et nanocomposites hybrides (silicium poreux-Rhodamine 590 et membrane poreuse-THD).

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation microstructurale par microscopie électronique à transmission (MET), absorption et ellipsométrie spectroscopique. L'étude par MET a été réalisée sur des couches minces de silicium poreux et des membranes poreuses libres en coupe transverse et en vue plane, ce qui nous a permis d'établir des histogrammes représentant la distribution des tailles des pores en surface et de préciser la morphologie et la structure de nos couches. L'étude des spectres d'absorption de membranes poreuses libres de silicium déposées sur des plaques de quartz nous a permis de déterminer l'étendue de la bande d'absorption de nos structures et sa variation en fonction de la taille des cristallites. La modélisation des spectres d'ellipsométrie enregistrés dans le proche infrarouge sur des couches minces de silicium poreux a rendu la mesure de la

porosité et de l'épaisseur une tâche parfaitement non destructive.

Le chapitre quatre présente une étude assez complète de la diffusion Raman sur des couches minces de silicium poreux et des membranes autosupportées. On montre en premier lieu des spectres Raman de couches minces de silicium poreux moyennement dopées, sous une fréquence d'excitation très absorbée par le silicium poreux (488 nm). La modélisation des résultats par un modèle de confinement des phonons nous a permis de déterminer la taille des nanocristallites restantes dans les structures. Le fait d'avoir des distributions de tailles très étroites nous a amené à l'étude Raman réalisée en deuxième lieu, qui a visé aussi bien les couches minces que les membranes libres de silicium poreux correspondantes mais cette fois avec des niveaux de dopage assez élevés notamment pour le type p. Il s'agit de montrer les conséquences du choix de la longueur d'onde d'excitation (résonnante ou non résonnante) sur les tailles des nanocristallites estimées d'après la modélisation. Pour ce, plusieurs fréquences d'excitation ont été utilisées 488 nm (fortement absorbée), 647 nm (moyennement absorbée) et 750 nm (faiblement absorbée). L'excitation a été réalisée en configurations de polarisations parallèles et croisées sur les échantillons. Une interférence entre le Raman vibrationnel et le Raman électronique, induite par la concentration de dopants dans le substrat, a été observée et est discutée.

Dans le chapitre cinq, on présente des essais de fabrication de nanocomposites hybrides couches poreuses de Si-matériau organique. Notre choix a été focalisé sur le colorant laser Rhodamine 590 et le monomère réactif 1,6-bis(diphénylamino)-2,4-hexadiène appelé aussi THD et qui polymérise spontanément et facilement en un polymère conjugué, le poly-THD. L'étude a été réalisée par photoluminescence et diffusion Raman. On étudie les modifications qui apparaissent sur l'émission d'une molécule organique confinée dans la structure poreuse active et les échanges d'énergie entre la molécule incorporée et le silicium poreux. Ces études sont importantes d'un point de vue fondamental puisqu'elles permettent de mieux comprendre les processus de transfert d'énergie dans le nanocomposite.

Chapitre 1

Présentation du silicium poreux

1.1 Introduction

L'histoire du silicium poreux a commencé il y a plus d'un demi siècle. En effet, les premières couches de silicium poreux ont été fabriquées en 1956 par Uhlir et Turner [1], [2]. Pendant que ce dernier étudiait l'électropolissage du silicium en solution d'acide fluorhydrique (HF), il observa que la surface de l'échantillon présentait un dépôt mat qui pouvait être rouge, brun ou noir. Il supposa que ce dépôt était un suboxyde de silicium. Pendant les années suivantes, plusieurs auteurs parlèrent d'une couche similaire à celle d'Uhlir, mais durant plusieurs années sa nature resta inexpliquée. C'est Watanabe qui fut le premier à mettre en avant la nature poreuse de cette couche, et ses études ont permis de conclure que ce n'était pas une redéposition du silicium en surface, mais qu'il s'agissait d'une dissolution localisée du substrat de silicium [3]. En 1990, avec la découverte de la forte luminescence à température ambiante du silicium poreux, ce matériau attira l'attention du monde scientifique [4].

1.2 Synthèse du silicium poreux

1.2.1 Régime de formation

Les deux méthodes les plus connues pour la fabrication du silicium poreux (Sip) sont : l'anodisation et l'attaque purement chimique. L'anodisation, appelée aussi méthode électrochimique, se fait dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) dans l'éthanol et/ou l'eau. La forme de la cellule électrochimique est importante pour l'obtention de couches de Sip latéralement uniforme [5]. La polarisation est appliquée entre l'électrode de silicium (anode) et la contre électrode en platine (cathode), inattaquable par l'acide fluorhydrique. Le contact électrique au niveau du silicium est pris sur la face arrière de la plaquette (non polie) qui peut être préalablement aluminisée ou non. Toutes les propriétés de la couche de silicium poreux, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores, dépendent étroitement des paramètres d'anodisation suivants :

- 1) l'orientation cristallographique et le taux de dopage du silicium monocristallin
- 2) la concentration et la température de la solution d'acide fluorhydrique

- 3) la densité du courant d'attaque et le temps d'anodisation
- 4) l'éclairement du substrat (spécialement pour le type n)

En contrôlant attentivement ces paramètres de formation, la maîtrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats deviennent possibles.

L'illumination au cours de l'anodisation est essentielle pour fabriquer du Sip à partir de substrat type n faiblement dopé [6]. Dans de telles conditions et dans le cas où des couches de Sip sont formées, il est difficile d'éviter la formation de macropores et l'apparition d'une inhomogénéité assez prononcée en profondeur (gradient de porosité); celle-ci peut être une caractéristique du matériau.

La technique d'anodisation assistée par un champ magnétique est un développement intéressant qui a été utilisé par Koshida et al [7]. Une caractérisation préliminaire montre que la microstructure du Sip est sensible à l'intensité du champ magnétique, appliqué perpendiculairement au substrat. On a montré que les rendements de PL augmentent d'une façon remarquable (3 fois plus fort) avec l'augmentation de l'intensité du champ (l'intensité du champ varie entre 0 et 1.7 Tesla).

Pour l'attaque purement chimique, appelée aussi "Stain-Etching", Fathauer et al.[8] ont démontré en 1992 la formation de couches de Sip luminescentes à l'aide de cette méthode. Plus simple que l'anodisation électrochimique, le Stain-Etching s'effectue sans application ni de lumière ni de tension électrique, il exige simplement d'immerger le substrat de silicium dans une solution chimique adéquate. Cette technique est particulièrement utile pour rendre poreuses des structures à base de silicium déposées sur des substrats électriquement isolants (par exemple Si/saphir), et des structures au Si de formes complexes. Malheureusement elle ne permet pas d'obtenir des rendements de PL élevés comparés à l'anodisation électrochimique [8], [9]. Cette technique est surtout marquée par une mauvaise homogénéité [10] et des problèmes de reproductibilité [11].

Une troisième technique a été mise au point en 1997 par M.Saadoun [12] permettant de pulvériser du HF sur un substrat chaud de Si. La technique de "Spray-Etching" permet d'obtenir des couches poreuses minces et homogènes. Dans tous les cas, l'homogénéité et

la qualité des couches minces de Si p dépendent fortement de l'état de surface initial du substrat de Si et des différents prétraitements auxquels il a été soumis.

La technique utilisée durant ce travail de thèse est l'anodisation électrochimique.

1.2.2 Réaction chimique mise en jeu

Dans les conditions expérimentales d'anodisation détaillées précédemment, il est possible qu'il y ait des endroits plus favorables à l'attaque électrochimique, à cause d'une activité chimique différente des différents points de la surface du substrat de silicium due, par exemple, aux défauts du réseau cristallin. Ces défauts qui sont présents même dans le silicium de très haute qualité, deviennent des endroits énergétiquement privilégiés. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la dissolution chimique du Si mais le plus cité est celui présenté par Lehmann et Gösele en 1991 [13]; ce mécanisme de dissolution est détaillé dans la Figure 1.1

La surface du Si immergée dans l'acide fluorhydrique est initialement bien passivée par l'hydrogène. La liaison Si-H est légèrement polarisée. En l'absence du courant d'attaque, la surface du Si reste inerte aux ions F^- . Quand un trou, injecté par l'anode, atteint la surface, il polarise davantage la liaison $Si-H$ et rend possible le remplacement de cette liaison fragile par une liaison Si-F. Cette liaison polarise à son tour la liaison Si-H voisine et permet la création d'une nouvelle liaison Si-F avec libération de H_2 et un électron. Comme les liaisons Si-F sont plus fortement polarisées que les liaisons Si-Si une molécule SiF_4 se libère sous l'attaque du complexe $-SiF_2$ par HF ou H_2O . La surface résultante est ensuite de nouveau passivée par l'hydrogène. Une lacune de la dimension d'un atome de Si est donc créée à la surface du substrat. La modification de la surface va changer la répartition du champ électrique locale de telle façon que les transferts de trou ultérieurs auront lieu préférentiellement sur la zone déjà attaquée.

S'il y a passage de courant intense dans la cellule, la dissolution devient tétravalente : chaque atome de silicium nécessitera quatre trous pour être mis en solution sous la forme d'une molécule de SiF_4 . Dans ces conditions, il n'y a pas formation de pores mais plutôt le polissage du silicium (électropolissage de Uhler) avec formation d'un oxyde superficiel.

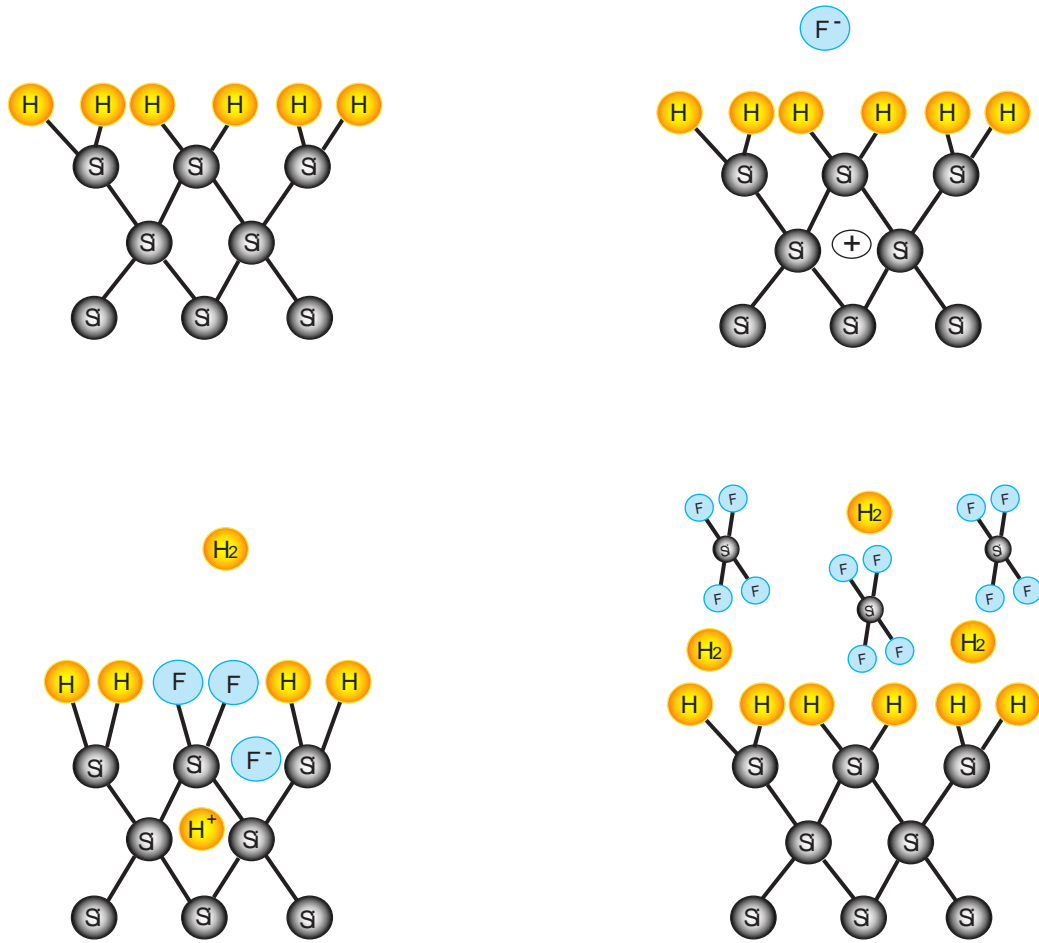


FIG. 1.1 – Représentation schématique de la dissolution du Si dans la solution d'acide fluorhydrique [13].

Pour avoir du silicium poreux, le transport des porteurs à l'interface silicium/solution HF semble donc constituer le phénomène limitant du mécanisme total de transport des charges, contrôlé en utilisant de faibles densités de courant. Quand l'échantillon est immergé dans la solution d'acide, la couche poreuse est aussi attaquée par simple voie chimique. En effet, l'oxyde produit en contact avec l'eau est dissout par l'acide fluorhydrique et la vitesse de cette réaction est contrôlée par le pH de la solution et augmente avec la concentration des ions OH^- . La quantité de silicium dissout chimiquement augmente avec le temps d'immersion dans l'acide et sature pour un temps qui dépend de la concentration en acide. La simultanéité de l'attaque électrochimique et de la dissolution chimique est ce qui rend délicat le contrôle du processus de formation du silicium poreux.

1.2.3 Mécanisme de formation des pores

Si les réactions chimiques et électrochimiques sont relativement bien comprises, il demeure une grande incertitude sur les mécanismes responsables de la dissolution localisée du Si et la formation des pores. En effet, comme on l'a déjà mentionné, l'attaque électrochimique peut commencer à un endroit plutôt qu'à un autre pour plusieurs raisons dont les défauts cristallins, les liaisons pendantes... Ces défauts catalysent les réactions superficielles et provoquent la formation d'un grand nombre de cavités élémentaires à la surface comme le montre la Figure 1.2

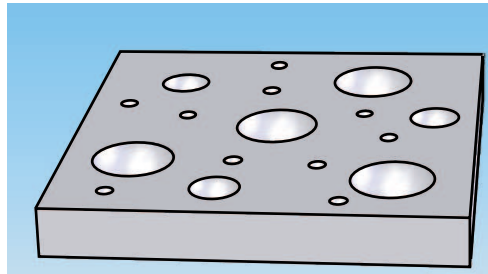


FIG. 1.2 – Nucléation fractale des pores sur la surface du Si [14].

Ces petites cavités représentent des zones privilégiées pour l'attaque électrochimique, ce sont des sites de nucléation. En effet, l'attaque du matériau commence au niveau de ces cavités, car ils constituent de très petits trous (faible rayon de courbure) sur la surface du silicium [15]. Plus le rayon de courbure de la cavité est faible plus le champ électrique à son niveau est fort, d'où une différence de courant entre le trou et la zone voisine qui accélère la dissolution à l'intérieur des cavités. Par ce mécanisme certains trous disparaissent, tandis que d'autres augmentent de taille et coalescent, le système n'est pas immédiatement dans un état stable. Peu de temps après on atteint une certaine stabilisation de la propagation des pores et la structure microscopique habituelle connue du Sip se développe.

La morphologie d'une couche poreuse de silicium dépend aussi des propriétés électroniques de ce dernier. L'élargissement d'un pore, par exemple, ne peut pas être infini : il atteint son maximum quand plusieurs sites de nucléations coalescent pour définir sa taille ; la dissolution continue alors seulement en proximité des autres pointes pour don-

ner lieu à la structure colonnaire. Ce n'est qu'à ce stade qu'on atteint état stationnaire : l'attaque électrochimique est concentrée au fond des trous et laisse inchangée le diamètre des pores. La profondeur des trous dépendra alors uniquement du temps pendant lequel le système restera dans cet état.

La propagation des pores ne dépend pas seulement des défauts superficiels qui fournissent des endroits privilégiés pour l'attaque électrochimique mais également des caractéristiques électrochimiques du semi conducteur de départ.

1.2.4 Stockage, oxydation et stabilisation

Les couches de Sip fraîchement préparées réagissent lentement avec l'air ambiant et de ce fait les propriétés structurales et électroniques peuvent continuellement évoluer avec le temps (de minutes en mois). Canham et al.[16] ont été les premiers à mettre en évidence l'accentuation des effets de vieillissement (dans un milieu oxydant comme l'air) sur le Sip luminescent hautement poreux. Il est bien établi que durant l'exposition du Sip fraîchement préparé à l'air ambiant, sa surface passivée relativement propre se convertit lentement en une couche d'oxyde contaminée [16],[17]. La vitesse et l'étendue avec lesquelles l'oxydation a lieu à travers l'imprégnation atmosphérique, à la température ambiante, dépendent de plusieurs facteurs; de même la croissance naturelle de l'oxyde s'arrête typiquement après environ 1 an. Le Sip est susceptible de se contaminer par différentes espèces chimiques présentes dans l'atmosphère [16], [17]. Puisqu'il y a une variabilité considérable dans la composition de l'air ambiant, la composition et la structure de l'oxyde naturel qui se développe peut aussi être fortement variable. L'hydrophobicité du matériau [18] fraîchement préparé est telle qu'il peut piéger une variété d'hydrocarbures, non seulement quand il est stocké à l'air [16], mais aussi dans les solutions aqueuses [18] et sous vide [19]. En tenant compte de ces considérations, la luminescence du Sip ne dépend pas seulement de la façon dont il a été séché, mais aussi du milieu de stockage. Par exemple, certaines boîtes de stockage contiennent des molécules complexes comme les "esters de phtalate", qui dégazent pendant des temps assez longs. Ces produits organiques peuvent graduellement imprégner le matériau fortement poreux et donner naissance à une

luminescence [20]. Cependant, dans la plupart des cas, la contamination induite par le stockage affecte principalement les propriétés de luminescence du Sip par l'introduction de processus non radiatifs. Il a été montré que plusieurs espèces organiques et inorganiques adsorbés à la surface interne du Sip diminuent son rendement de PL.

En ce qui concerne la stabilisation, plusieurs études ont été réalisées sur les traitements par oxydation, en vue de stabiliser les structures luminescentes et d'améliorer leur "photo-stabilité" contre les effets de vieillissement. Parmi ces travaux, nous citerons l'oxydation anodique [21], l'oxydation chimique [22], l'oxydation thermique [23], l'oxydation assistée par plasma [24] et l'oxydation améliorée par des techniques d'irradiation [25]. Toutes ces structures oxydées peuvent émettre une PL visible et ont généralement une meilleure stabilité comparée à celle des échantillons frais. Beaucoup d'efforts restent à faire dans ce domaine ainsi que dans les techniques d'encapsulation ou de remplissage des pores, pour produire une variété de structures luminescentes ayant une excellente stabilité optique vis à vis du vieillissement.

1.2.5 Les membranes poreuses de Silicium

Les membranes de Si poreux détachées du substrat ont été fabriquées et utilisées pour la première fois en 1990 par Halimaoui [33] dans le but d'étudier l'absorption optique du silicium poreux. Ce n'est qu'au début des années 2000 que les chercheurs ont commencé à s'intéresser sérieusement aux membranes poreuses de Si. Elles sont exploitées principalement dans le domaine des capteurs et réacteurs chimiques [26]. Elles sont également utilisées pour trier et filtrer des particules sous forme de gaz ou de liquide [27]-[29] et en tant que membranes séparatrices bioselectives [30]. Quelques travaux effectués concernant la fabrication et les différentes applications des membranes poreuses de Si seront présentés ci-dessous.

Splinter et al. [26] ont fabriqué un dispositif à base de membrane perméable en silicium poreux pour l'utiliser comme capteur de gaz . La fabrication se base sur deux technologies différentes : pour fabriquer la membrane ils ont utilisé la gravure anisotropique sur Si, et pour la perforer ils ont utilisé la technique d'anodisation du silicium poreux. Ils

ont trouvé que l'épaisseur et la morphologie de la membrane ont une très grande influence sur la qualité du résultat obtenu. Le silicium macroporeux, par exemple, est préférable pour cette application car les pores larges et ramifiés permettent un écoulement turbulent qui améliore la réaction de conversion du gaz CO en CO_2 .

Wallner et al. [28] utilisent les membranes poreuses de silicium comme filtres à particules. La membrane est de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur avec des macropores interconnectés, de diamètre moyen $1\ \mu\text{m}$. Le fait que les pores soient communicants permet de filtrer 100% des molécules dont le diamètre est compris entre 0.3 et $1\ \mu\text{m}$. L'utilisation des membranes s'étend également aux pompes électro-osmotiques intégrées sur puce ou encore comme source de vapeur d'eau pour la calibration des systèmes chromatographiques.

S. E. Létant et al. ont longtemps travaillé sur la chimie de surface du Sip [32] pour différentes applications dont la filtration bio-spécifique d'une solution biologique [30]. Cette filtration est basée sur l'interaction spécifique de la biotine avec la streptavidine. Une membrane macroporeuse est fonctionnalisée par des molécules de biotine. Cette membrane permet non seulement la filtration stérique de molécules dont le diamètre est supérieur à $0.5\ \mu\text{m}$ mais aussi la rétention de 40% des microsphères de polystyrène ($\varnothing = 200\ \text{nm}$) fonctionnalisées par des molécules de streptavidine ($10^7\ \text{microsphères/mL}$ dans une solution d'eau et de surfactant).

Jusqu'à maintenant, il ne semble pas que ces membranes détachées aient servi dans des nanocomposites et des études électriques.

1.3 Propriétés morphologiques des couches poreuses

Les propriétés microscopiques et macroscopiques des couches poreuses préparées par anodisation telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores, peuvent être regroupées en deux familles :

1 - Des caractéristiques qui dépendent surtout de la densité de courant et de la durée d'anodisation comme la porosité et l'épaisseur des couches ;

2 - Des caractéristiques qui dépendent du type et du niveau de dopage du substrat de silicium utilisé dans la réaction, comme la taille des pores et la surface spécifique.

1.3.1 Épaisseur et porosité

La porosité et l'épaisseur de la couche de Sip sont parmi les paramètres les plus intéressants qui caractérisent le Sip.

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est liée directement à la quantité de charge échangée, donc à la durée d'anodisation. Un simple contrôle de la durée d'anodisation alors détermine l'épaisseur. A. Halimaoui [33] a beaucoup travaillé sur les changements structuraux des couches de Sip en fonction des conditions expérimentales de fabrication. Comme on peut le voir sur la Figure 1.3, l'épaisseur de la couche est bien proportionnelle à la durée d'anodisation. On montre l'accroissement de l'épaisseur, mesurée gravimétriquement, en fonction de l'augmentation de la durée d'anodisation pour un substrat de type p (Figure 1.3(a)) et pour un substrat type p⁺(Figure 1.3(b)).

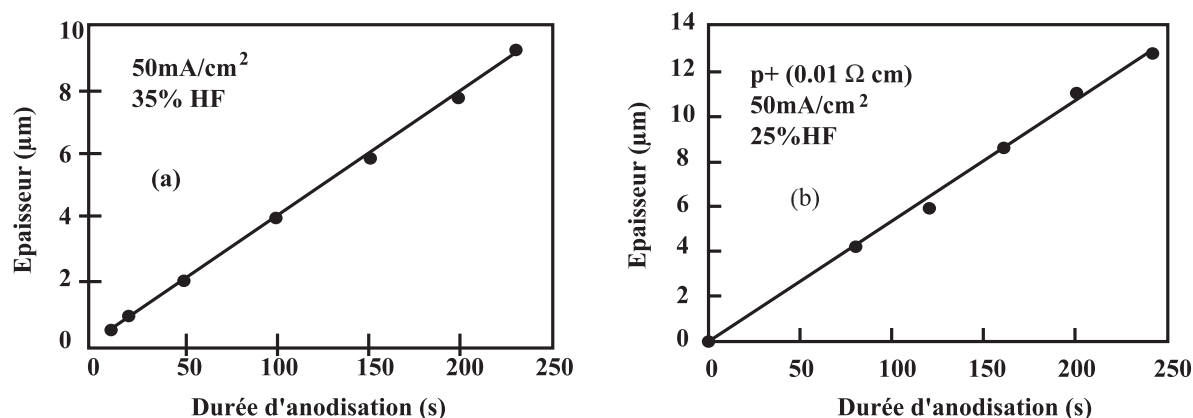


FIG. 1.3 – Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction de la durée d'anodisation, pour un substrat type p (a) et pour un sustrat type p⁺ (b) [33].

La porosité, définie comme étant la fraction de vide dans le volume de la couche poreuse, dépend du couple courant d'anodisation - concentration d'acide fluorhydrique

(HF). Pour une concentration d'acide donnée, la porosité varie proportionnellement au courant d'attaque, tandis que pour une densité de courant fixée, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte. La Figure 1.4 montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type p ($\rho = 1 \Omega.cm$) et de type p⁺ ($\rho = 0.01 \Omega.cm$).

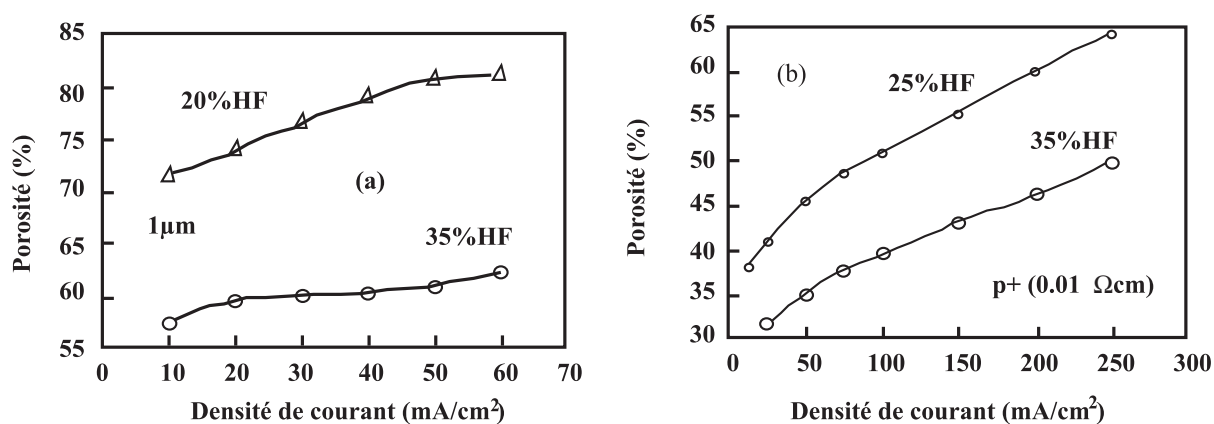


FIG. 1.4 – Variation de la porosité en fonction de la densité de courant appliquée pour le type p (a) et le type p⁺ (b) [33].

Toujours dans le cadre de ses travaux concernant la caractérisation structurale du Sip, Halimaoui [33] a prouvé que la porosité est d'autant plus grande que la couche poreuse est épaisse. Cet effet est montré sur la Figure 1.5. La couche la plus épaisse de Sip demeure dans l'acide plus longtemps, d'où une dissolution chimique plus importante du Si que dans le cas d'une couche fine, ainsi la couche plus épaisse présente-t-elle une porosité plus élevée.

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

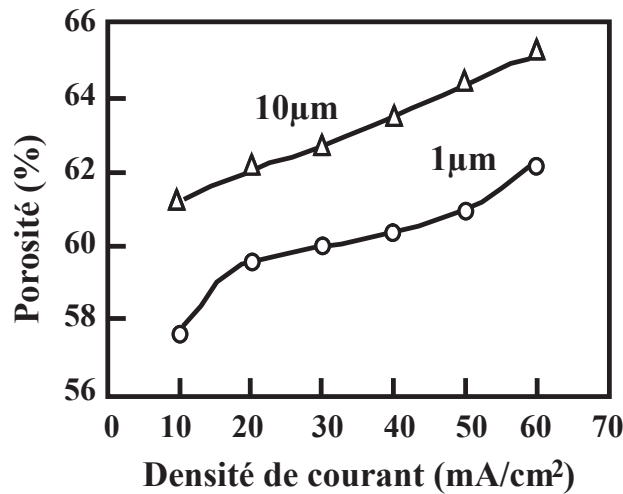


FIG. 1.5 – Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes $1\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ de la couche poreuse type p ($1\ \Omega\ \text{cm}$) à 35% en HF [33].

1.3.2 Morphologie

La morphologie (la taille et la forme des pores) du Sip est assez complexe et variée à cause du nombre élevé de paramètres entrant en jeu dans la nature du substrat et la fabrication. Il existe en fait une grande variété de morphologies de la structure poreuse. On peut parler essentiellement de trois familles différentes du Sip, définies en fonction du diamètre moyen " L " des trous : le macroporeux ($L > 50\ \text{nm}$) fabriqué à partir de substrats faiblement dopés n, le mésoporeux ($3 < L < 50\ \text{nm}$) obtenu soit avec des substrats fortement dopés p (appelés p^+) ou fortement dopés n (appelés n^+) et le nanoporeux ($L < 2\ \text{nm}$) obtenu avec des substrats de silicium faiblement dopés p. On précise que cette classification porte sur la taille maximale des pores. Il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse.

Sur la Figure 1.6 on voit que la morphologie du Sip dépend essentiellement du type et du niveau de dopage du substrat anodisé. Ces quatre images montrent les morphologies du silicium poreux obtenues respectivement sur substrats de type p, n, p^+ et n^+ [34].

Le Sip type p présente une structure homogène, isotrope, constituée de pores de forme quasiment sphérique, de taille nanométrique et interconnectés entre eux : structure

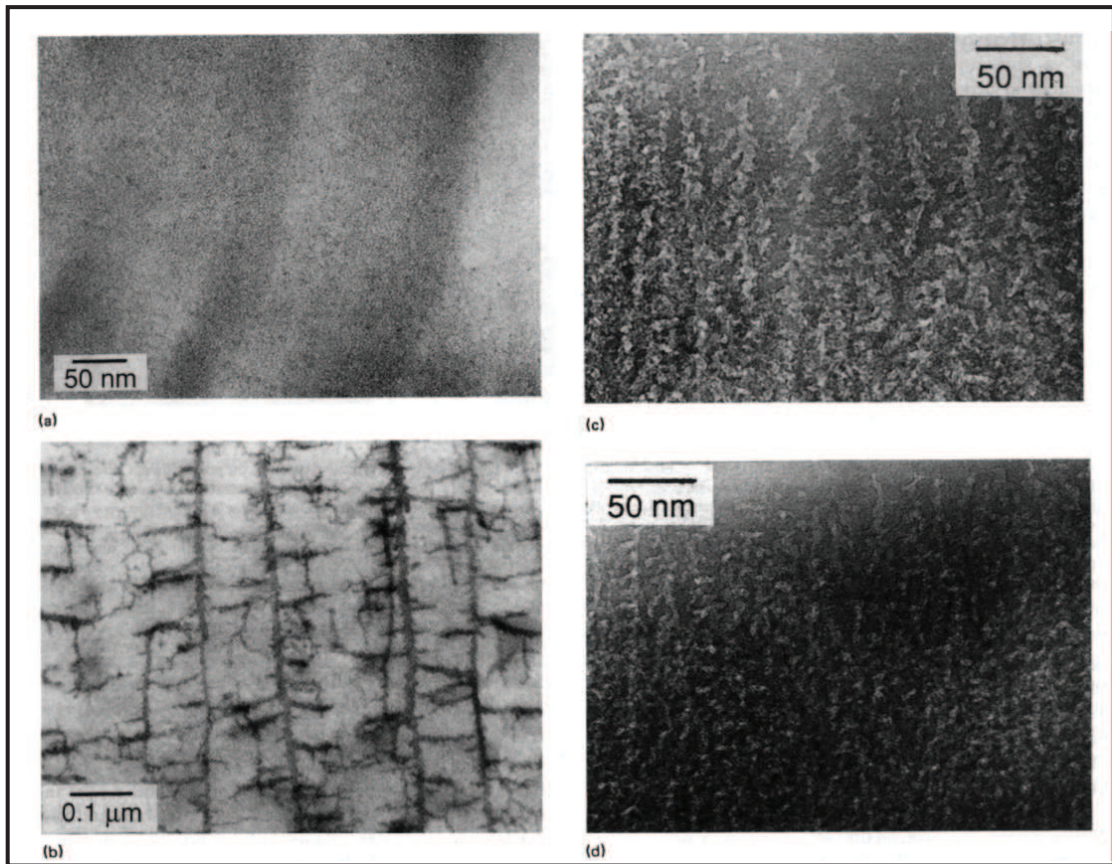


FIG. 1.6 – Image prise par XTEM de quatre échantillons de silicium poreux : type p (a), type n (b), type p⁺ (c), type n⁺ (d). Les conditions d’anodisation sont les mêmes pour tous les substrats (49% en HF et $J= 10 \text{ mA/cm}^2$) [34].

spongieuse (Figure 1.6(a)). La structure du type p⁺ est assez différente du type p car elle est anisotrope. Les pores sont sous forme colonnaire (canaux) de tailles plus grandes et avec un espacement plus important. La propagation de ces pores s’effectue perpendiculairement à la surface anodisée (Figure 1.6 (c)). La structure observée dans le cas du type n⁺ est sensiblement identique à celle du type p⁺ (Figure 1.6 (d)). La formation de Sip à partir de substrats de type n⁺ est possible sans éclaircissement [35]. L’oxydation d’un atome à la surface a lieu par injection d’électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d’espace du matériau très fortement dopé.

Le cas du substrat de type n est assez particulier. Pour fabriquer du Sip sur un

substrat type n, il est nécessaire d'éclairer l'échantillon soit sur la face avant du côté de l'électrolyte, soit du côté de la face arrière [36]. En effet, la concentration de trous dans le substrat est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux, et ceux ci doivent être créés par photogénération. Sur la Figure 1.6 (b) on voit des pores distincts formant deux réseaux imbriqués ; le premier constitué de colonnes orientées perpendiculairement à la surface d'attaque et le deuxième de branchements plutôt orientés dans une direction orthogonale au premier. Cet effet, comme le montre la Figure 1.7, est amplifié avec l'augmentation de la densité du courant d'attaque c'est à dire en s'approchant du régime d'électropolissage. Lehmann explique la formation de ces mésopores par un claquage dans la zone de charge d'espace à la suite de l'application de potentiels élevés [36].

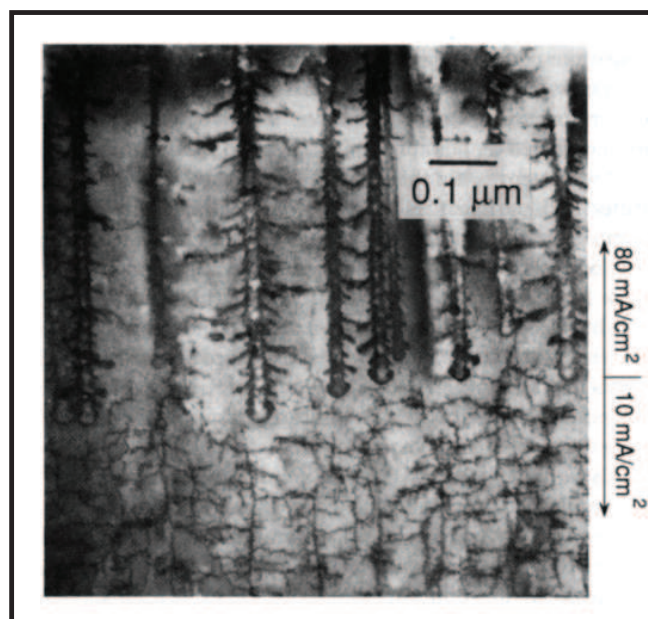


FIG. 1.7 – Image TEM montrant l'effet de la densité du courant d'attaque sur la structure poreuse dans le cas d'un substrat de type n [34].

Sur la Figure 1.7 aussi on voit que l'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation de la taille des pores. Cette remarque est vraie quel que soit le type de dopage du substrat utilisé. De même le fait d'augmenter la porosité de l'échantillon revient à diminuer la taille des cristallites de Si restantes. On a montré que le sens de

propagation des pores dépend de l'orientation cristallographique du substrat [37], [38]. Sur un substrat orienté (100) les macropores sont de forme carré, tandis que dans le cas de substrats (111), les pores sont plutôt de forme triangulaire comme on peut voir sur la Figure 1.8.

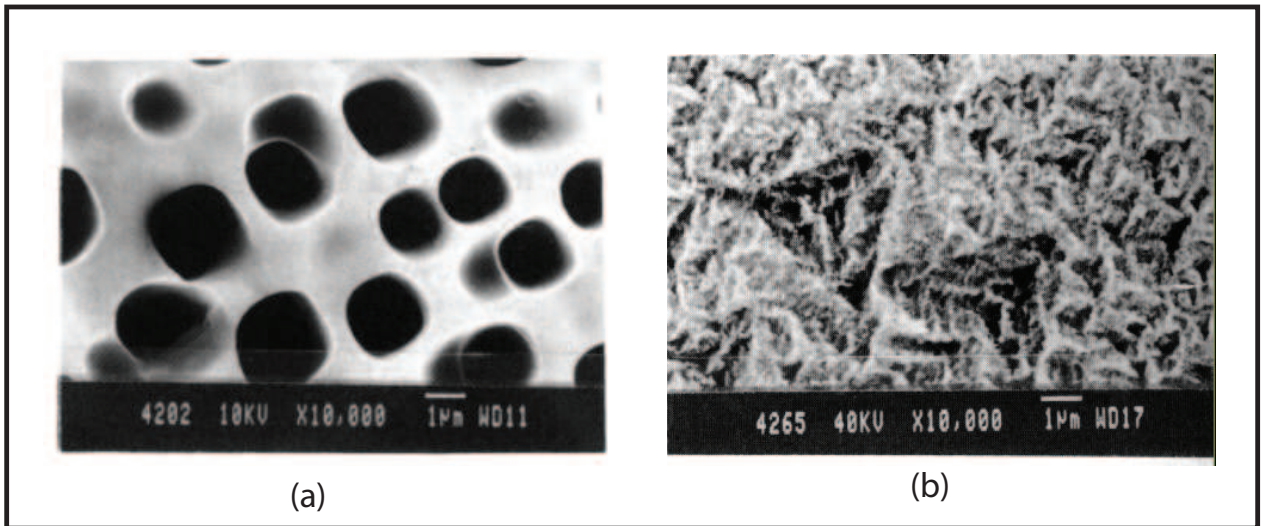


FIG. 1.8 – Images MEB de la surface de Si macroporeux réalisé sur un substrat : a) type n orienté (100); b) type n orienté (111). Les conditions de fabrication sont les mêmes pour les deux échantillons [37].

La taille et la distribution des pores du Sip sont complètement aléatoires et dépendent fortement de la géométrie de surface initiale de la plaquette de Si massif comme on le voit sur la Figure 1.8(a). Ottow et al. [39] ont montré qu'on peut contrôler la taille et l'épaisseur des pores en choisissant les bons paramètres de fabrication. Lehmann a réussi à amorcer la fabrication des pores à partir d'une technique lithographique, comme le montre la Figure 1.9, [36].

En examinant bien cette figure, on constate que la croissance des pores est parfaitement initiée par le réseau régulier de cavités gravé par lithographie. Ces résultats confirment l'importance de la géométrie de la surface dans le processus d'initiation des pores.

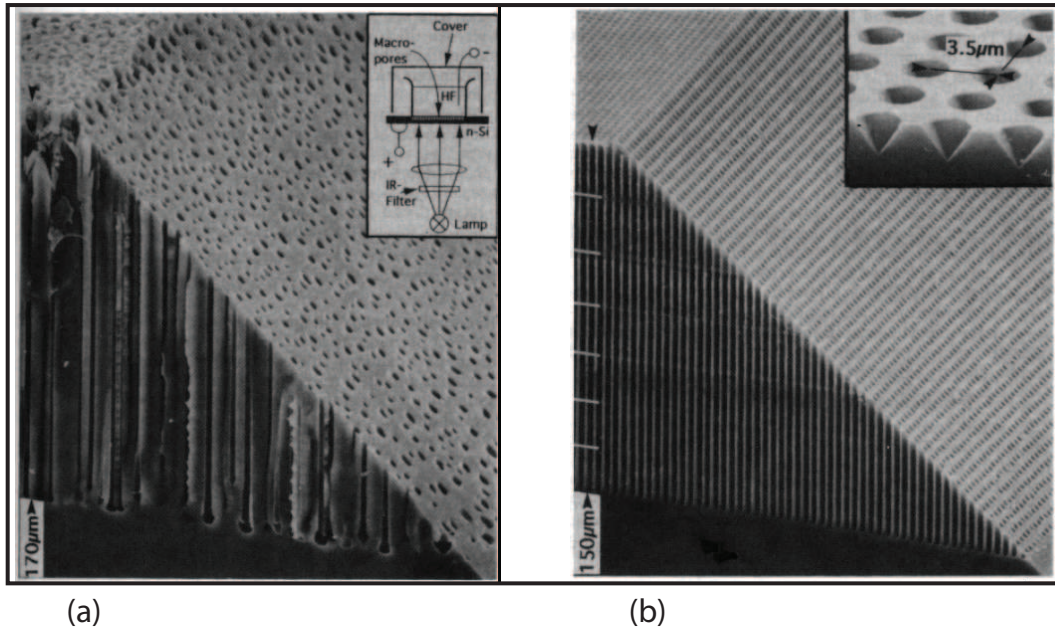


FIG. 1.9 – Image prise par MEB de réseaux de macropores sans (a) et avec (b) une étape d'initiation par photolithographie [36].

1.3.3 Surface spécifique

Vu sa nature poreuse, le Sip présente une surface spécifique très importante. La surface spécifique est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche. La Figure 1.10 montre la variation de la surface spécifique du Sip de type p en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur ($1 \mu\text{m}$) et des porosités différentes : 51% (●) et 65% (○) [33]. Les valeurs indiquées avec un triangle sont des valeurs prises de la littérature [8],[40]. La porosité de l'échantillon est mesurée gravimétriquement, elle dépend principalement de la concentration d'acide fluorhydrique et de la densité du courant d'attaque. La vitesse de l'attaque chimique est directement proportionnelle la surface développée et peut être déterminée, pour une série d'échantillon donnée, à partir de $\frac{dM}{dt} = ASW$ où A est la vitesse d'anodisation ($A=0.5 \text{ \AA}/\text{min}$), S est la surface spécifique et W est l'épaisseur de la couche [33].

On constate que, au dessus d'une porosité de 50%, la surface spécifique diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de $900 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ pour une porosité de 50% à environ $100 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ pour une porosité de 95% (Figure 1.10).

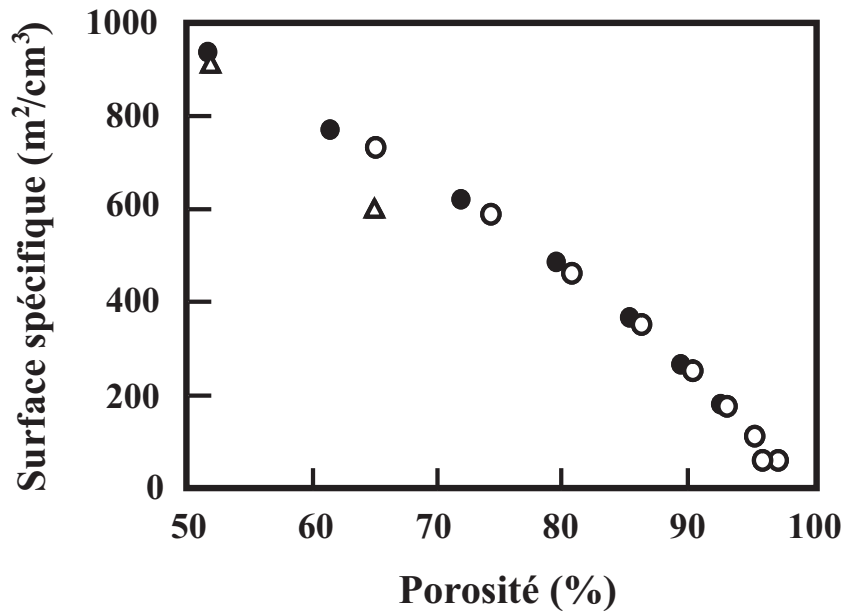


FIG. 1.10 – Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon [33].

1.4 Propriétés optiques des couches poreuses

1.4.1 L'absorption

L'effet de la taille des cristallites, supposée être à l'origine de la photoluminescence du Sip, est encore plus clair quand on fait l'étude de la transmission optique des membranes libres de Sip. La Figure 1.11 montre l'évolution du coefficient de transmission T en fonction de l'énergie pour trois membranes libres de silicium poreux, fabriquées à partir d'un substrat dopé p, ayant la même épaisseur ($40 \mu\text{m}$) et différentes porosités.

En premier lieu, le coefficient d'absorption α est déterminé à partir de l'expression suivante :

$$T = T_0 \exp[-\alpha e(1 - p)]$$

avec : T_0 est la valeur du plateau vers les basses énergies, e est l'épaisseur et p est la porosité. D'autre part on remarque sur cette même figure que les spectres de transmission se déplacent vers les hautes énergies avec l'augmentation de la porosité.

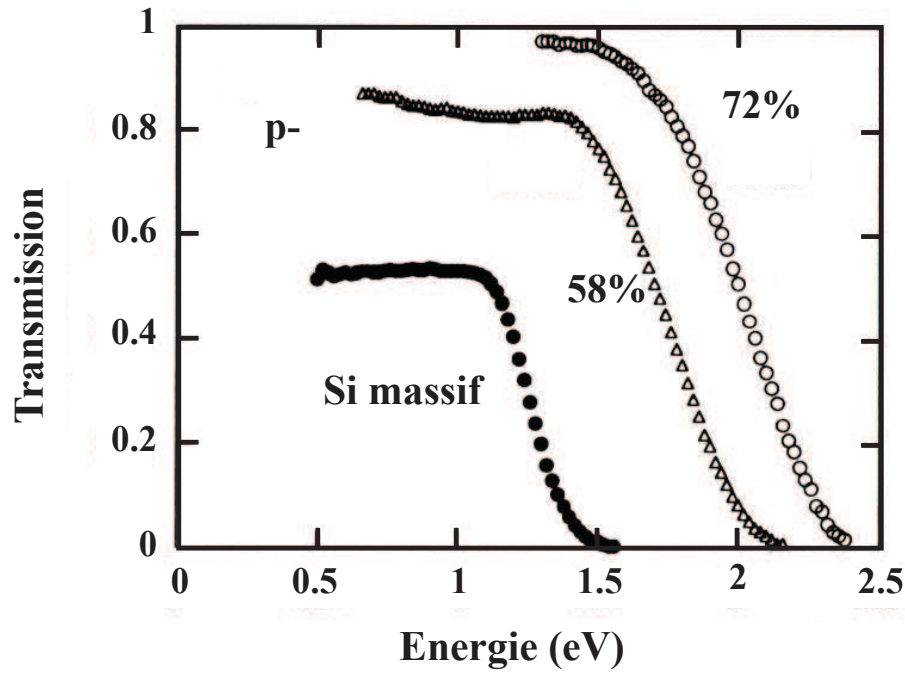


FIG. 1.11 – Variation de la transmission en fonction de l'énergie mesuré à température ambiante pour des membranes de Sip ayant la même épaisseur $40\mu\text{m}$ et différentes porosités. Les membranes sont obtenues à partir d'un substrat dopé p ($1\ \Omega.\text{cm}$) [33].

Une explication possible pour le déplacement du seuil d'absorption est l'effet de la taille des cristallites [13], [41]. Plus la porosité augmente, plus la taille des cristallites diminue et plus le confinement est important ce qui induit un déplacement du spectre d'absorption vers les hautes énergies. Cette explication est confirmée lors de la comparaison des coefficients de transmission de deux membranes ayant la même épaisseur et la même porosité mais obtenues à partir de deux substrats différents, l'un dopé p et l'autre dopé p⁺. La taille moyenne d'une cristallite type p⁺ est de 10 nm alors que celle d'une cristallite type p est de 3 nm. La Figure 1.12 montre que le spectre de transmission de la membrane type p se déplace vers les hautes énergies comme il est attendu par le modèle du confinement quantique.

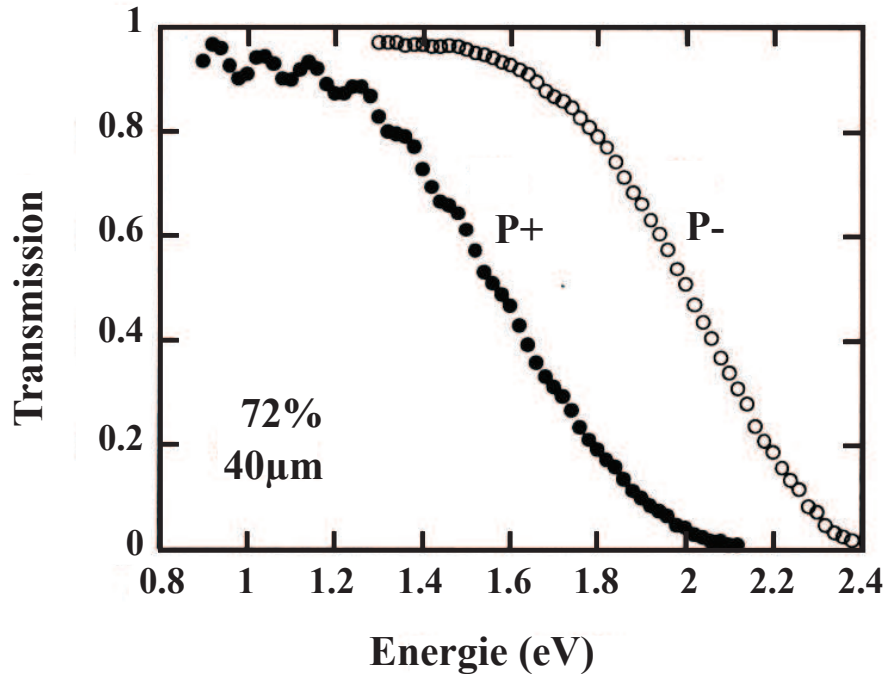


FIG. 1.12 – Variation de la transmission en fonction de l'énergie pour deux membranes de Sip ayant la même porosité (72%) et la même épaisseur ($40\mu\text{m}$) mais obtenues à partir de deux substrats différents : un substrat dopé p ($1\ \Omega\cdot\text{cm}$) et un autre dopé p^+ ($0.01\ \Omega\cdot\text{cm}$) [33].

1.4.2 La photoluminescence

Le Si cristallin massif a une structure de type diamant, avec un paramètre de maille de $5.43\ \text{\AA}$. Son gap, $1.12\ \text{eV}$ à température ambiante, est indirect d'où sa faible efficacité quantique (0.001%); il émet une photoluminescence (PL) infrarouge extrêmement faible. On comprend donc bien l'intérêt de la découverte de la forte luminescence (efficacité 1 – 5%) du silicium poreux à température ambiante par Canham [4]. En réalité le Sip émet de la lumière dans 4 bandes différentes : la bande rouge, la bande bleue, la bande infrarouge et la bande ultraviolette.

La bande rouge ou $\ll S - band \gg$ s'étale entre 1.4 et 2.2 eV et elle est distinguée par une longue durée de vie (μs à ms) [42], [43]. Plusieurs modèles ont été proposés pour essayer d'expliquer l'origine de cette PL dont le modèle du confinement quantique ou encore celui des hydrures de surface. Ces modèles seront détaillés plus loin.

La bande bleue ou $\ll F - band \gg$ s'étale entre 1.8 et 2.8 eV et elle est caractérisée par une courte durée de vie (ns). Des études ont montré que cette luminescence est liée à l'oxydation partielle de la surface du Si poreux [44].

La troisième bande se trouve dans la zone infrarouge. Elle a été observée pour la première fois par Fauchet et al. [45] sur des structures recuites sous ultra vide. L'explication de cette luminescence a été attribuée à la recombinaison électron-trou sur les liaisons pendantes.

La dernière bande se trouve dans la zone ultraviolette. Jiang et al [46] étaient les premiers à découvrir cette luminescence pendant l'étude de couches de Sip oxydées par rayonnement X, et on pense qu'elle est probablement liée à la couche d'oxyde défectif sur le Sip vu qu'elle n'a été observée que sur des couches oxydées [47].

La Figure 1.13 montre les spectres de photoluminescence d'un échantillon type p de porosité initiale de 70%, trempé ensuite dans une solution de HF pendant différentes durées dans le but d'augmenter sa porosité [4]. On remarque que la PL, initialement située vers 1.45 eV, se déplace vers le bleu avec l'augmentation de la porosité.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de la photoluminescence du Sip ; on peut les classer en six modèles différents [48] (Figure 1.14)

Modèle du confinement quantique

Le modèle du confinement quantique dans des cristallites de Si est le premier modèle proposé pour expliquer la PL intense du Sip [4]. Dans ce modèle, la luminescence prend son origine dans la recombinaison des porteurs confinés dans la partie cristalline du squelette poreux. La taille et la forme de la structure de Si sont les facteurs dominants

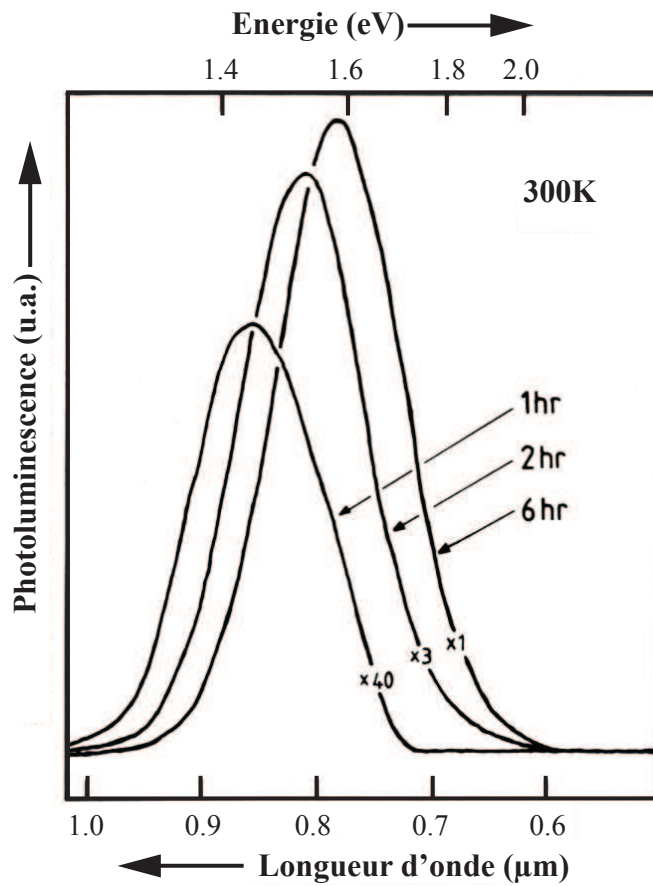
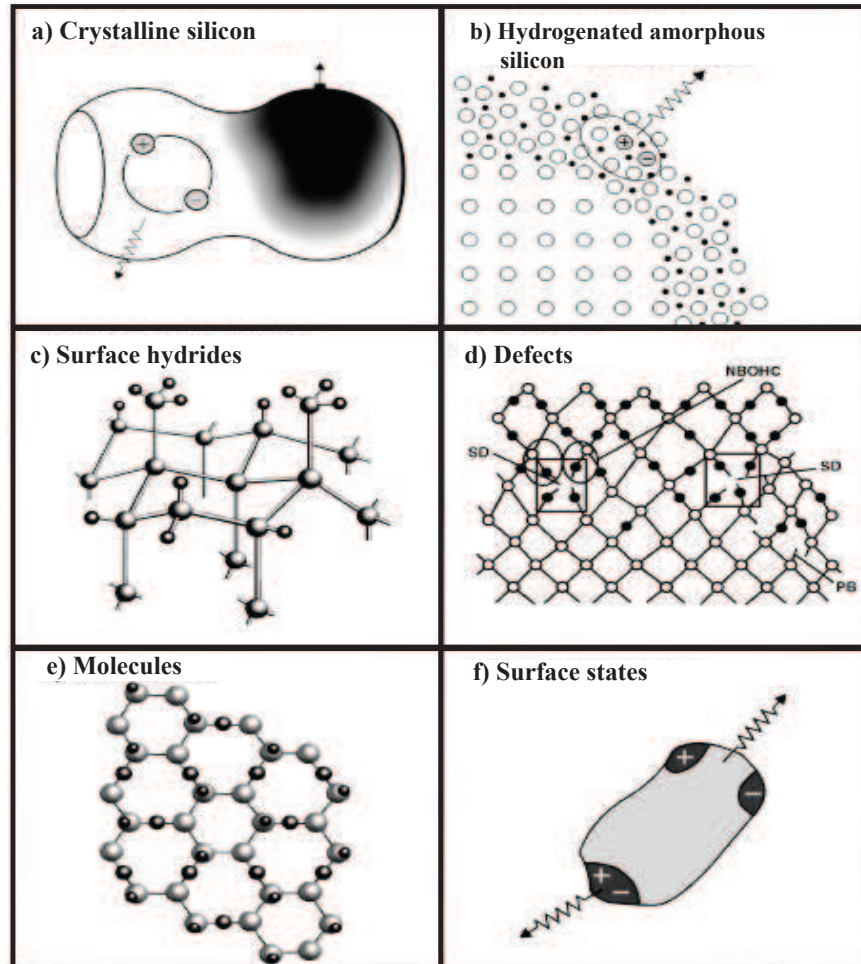


FIG. 1.13 – Spectres de luminescence d'un échantillon de Sip type p ($10 - 15\Omega\text{cm}$) de porosité initiale 70%, ayant séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures [4].



Key
○ - Silicon atoms
● - Oxygen atoms
• - Hydrogen atoms

FIG. 1.14 – Les modèles principaux proposés pour expliquer l'origine de la PL du Sip [48] :
a) confinement quantique, b) Si amorphe hydrogéné, c) les hydrures de surfaces, d) les défauts, e) les siloxanes, f) les états d'interfaces.

qui déterminent la position spectrale et la largeur à mi-hauteur de la bande de PL. La passivation de la surface est considérée importante, surtout pour augmenter l'intensité de la PL. Les contraintes à l'intérieur de la nanostructure, le milieu qui l'entoure, et les propriétés électriques de l'interface entre les deux, sont supposés influencer l'émission sans en être responsables.

Modèle du Si amorphe

Dans ce modèle, la luminescence proviendrait d'une phase amorphe oxydée ou hydrogénée ($a - SiOH_x$ ou $a - Si : H$) créée lors de l'anodisation et connue par sa luminescence dans le visible [49]. Les chercheurs se sont donc basés sur les corrélations entre les spectres de PL (la position du maximum de bande et sa largeur à mi-hauteur) et les spectres Raman qui montrent dans certains cas la présence d'une phase amorphe dans les couches poreuses. Mais des expériences ultérieures en MET ont prouvé l'inverse. D'autre part, le rendement de luminescence des couches poreuses à température ambiante est compris entre 1 et 5%, alors qu'il est bien connu que le silicium amorphe n'émet pas au dessus de 100K. Enfin, les expériences d'excitation résonnante illustrent clairement la structure électronique et vibrationnelle du silicium cristallin et non une éventuelle nature amorphe.

Modèle des hydrures de surface

Ce modèle est apparu suite à l'observation d'une chute spectaculaire de l'intensité de la PL du Sip frais après la désorption thermique de l'hydrogène. Proposé par Prokes et al. [50], ce modèle considère que les chaînes $Si-H_x$ sont responsables de la PL du Sip. Cependant, les études par Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR) ont montré que la majorité de l'hydrogène reste à la surface du Sip bien que la PL soit éteinte [51]. Une PL intense peut aussi être obtenue à partir d'une couche poreuse où la passivation par les hydrures est remplacée par de l'oxygène; ceci constitue peut être la plus grande évidence que la PL du Sip n'émane pas des espèces hydrures. En plus le Si macroporeux peut avoir une surface interne bien passivée en hydrures, mais sans présence de PL visible. D'où la non fiabilité de ce modèle.

Modèle des siloxanes ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$)

Les molécules luminescentes siloxanes ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) ont des propriétés d'émission très semblables à celle du Sip, et peuvent être considérées comme l'origine de la luminescence de ce dernier [52]. Toutefois, les couches réalisées sous atmosphère neutre ne présentent aucune raie d'oxygène en spectroscopie infrarouge. Certaines couches chauffées à 1000°C , température à laquelle les composés tels que le siloxane sont détruits, luminescent également. Ce résultat ainsi que les données spectroscopiques de PL résonnante prouvent qu'un composé tel que le siloxane ne peut pas être à l'origine de la luminescence du SiP.

Modèle des défauts

Dans ce modèle la PL du Sip peut être due à la localisation des porteurs de charges sur les centres de défauts dans le Si cristallin ou dans la couche d'oxyde qui entoure la cristallite [53]. En effet, les porteurs de charges excités passent de la bande de valence vers la bande de conduction et entre temps ils peuvent être piégés par ces défauts qui sont situés initialement à l'intérieur du gap et sur eux les porteurs de charges peuvent se recombiner (électron-trou) radiativement ou non radiativement. Évidemment, le modèle développé autour des défauts dans une couche d'oxyde ne peut pas expliquer la PL dans une couche de Sip non oxydée.

Modèle des états d'interface

Les états d'interface peuvent être de plusieurs formes : des liaisons interatomiques cassées ou perturbées, un pincement dans la forme de la cristallite, un dopant... Ce modèle s'approche beaucoup du modèle du confinement quantique dans la mesure où il considère que l'absorption se fait au coeur de la cristallite et que la recombinaison radiative des porteurs de charges se fait plutôt au niveau des états localisés à sa surface ou encore à la région interfaciale Si-SiO₂. Le point fort de ce modèle est qu'il peut expliquer la différence d'énergie entre les pics d'absorption et la luminescence due à la relaxation des porteurs de charges aux états d'interface.

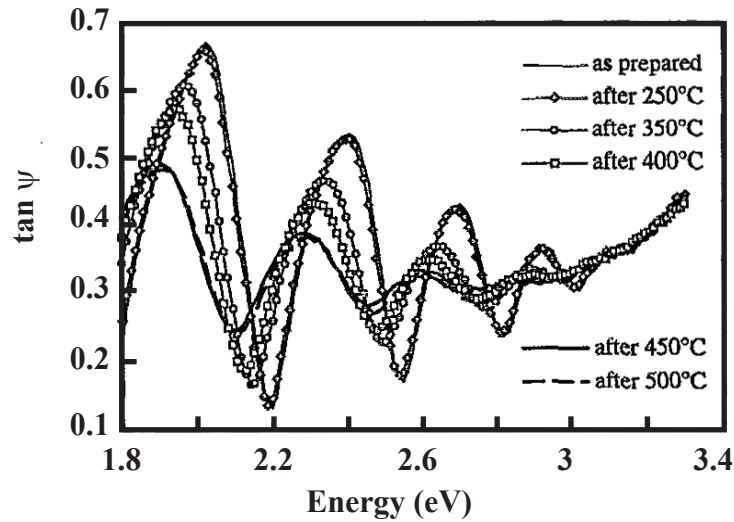


FIG. 1.15 – Variation de $\tan \Psi$ en fonction de l'énergie d'excitation après un recuit sous vide à différentes températures. Les spectres sont enregistrés sous vide à température ambiante. La couche de Sip est de type p^+ avec 500 nm d'épaisseur et 58% de porosité [66].

1.4.3 L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique basée sur la mesure du changement de polarisation qui se produit après la réflexion (ou la transmission) d'un faisceau polarisé par un échantillon donné [54]. C'est une technique bien connue, utilisée depuis plus de 100 ans et soutenue par une description théorique complète [54].

De nos jours l'ellipsométrie spectroscopique a un grand nombre d'applications intéressantes. En particulier, elle est principalement employée dans le domaine de la recherche et la fabrication des semi-conducteurs dans le but de mesurer les propriétés optiques ainsi que les dimensions des systèmes complexes tels que les empilements multicouches constituées de couches minces et les interfaces entre ces couches [55]-[57]. Cette technique est devenue également très importante pour d'autres disciplines telles que la biologie et la médecine [58], [59]. Ces secteurs posent de nouveaux défis à la spectroscopie ellipsométrique comme les mesures sur les surfaces liquides instables et l'imagerie

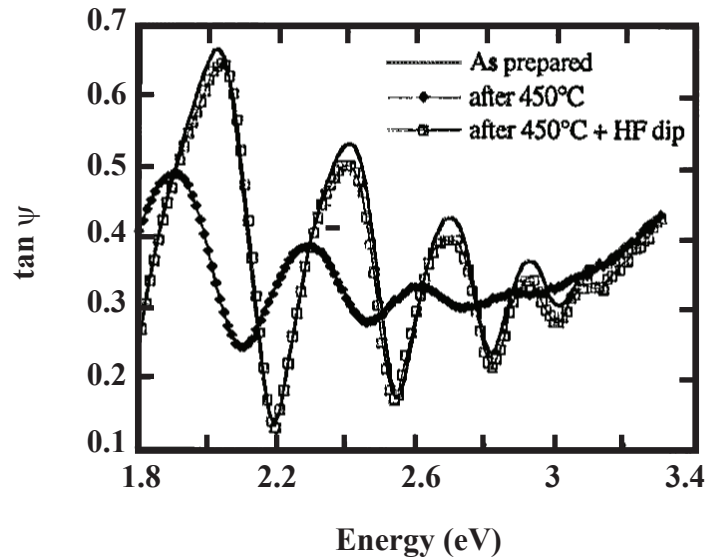


FIG. 1.16 – Variation de $\tan \Psi$ en fonction de l'énergie d'excitation après un recuit sous vide à 450°C ; le wafer est par la suite immergé dans une solution de HF dans le but de restaurer les liaisons hydrogène. La couche poreuse est la même que celle de la Figure 1.15 [66].

microscopique [60]-[62].

L'ellipsométrie est une méthode non destructive pour la détermination de plusieurs caractéristiques telles que l'épaisseur de la couche, les constantes optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction), la rugosité de la surface, la composition de la couche, l'anisotropie optique [61], [63], [64]. Pour ces raisons cette technique s'est avérée très intéressante pour l'étude du Sip [65]-[68]. Les spectres d'ellipsométrie du Sip sont bien reproduits en utilisant l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (*AME*) [65], [69].

Cette approche permet d'étudier l'influence des conditions de formation du Sip sur sa microstructure [67], [70] et sur ses propriétés optiques [68]. Larré et al. [66] ont étudié, par ellipsométrie spectroscopique, l'effet du recuit sur l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du Sip et ont montré qu'ils augmentent après le recuit. La Figure 1.15 montre la variation de $\tan \Psi$ avant et après le recuit à différentes températures.

Tous les spectres sont dominés par des franges d'interférences à périodes décroissantes, indiquant le changement de l'indice optique n en fonction de l'énergie. L'amplitude des franges d'interférence diminue brusquement vers $350^{\circ}C$ pour se stabiliser vers $450^{\circ}C$ ce qui peut être expliqué par le changement des propriétés optiques du Sip à la suite de la désorption de l'hydrogène.

La Figure 1.16 montre que l'effet est réversible : quand des échantillons sont remis à l'atmosphère et plongés dans l'HF l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption rediminuent. Ces changements de propriétés optiques du matériau peuvent être attribués à une modification des contraintes intrinsèques à la structure du Sip induite par la désorption d'hydrogène à la suite du recuit.

1.4.4 La réflectivité

La réflectivité est une technique de caractérisation simple et directe qui permet d'apprécier l'effet physique de différents paramètres tels que : la dispersion d'indice, la rugosité d'interface. . . Cette technique est particulièrement intéressante grâce à la facilité relative de l'expérience de l'IR jusqu'à l'UV et au fait qu'aucune préparation préalable de l'échantillon n'est nécessaire. Pour étudier des couches poreuses de Si, deux approches complémentaires ont été développées. La première a été proposée par W. Theiss et al.[71], elle consiste à appliquer au silicium poreux un modèle d'indice effectif qui tient compte de la morphologie du matériau (modèle de Bergman). Les résultats ont montré que ce modèle est beaucoup mieux adapté pour le cas de matériaux à microtopologie spécifique, tel que le silicium poreux, et que le modèle de Bruggeman souvent utilisé de manière empirique dans le proche IR – visible ne peut en aucun cas décrire l'indice effectif du matériau sur toute la gamme spectrale. Cependant, vu l'inhomogénéité des couches poreuses de silicium et le fait que la morphologie du matériau n'est jamais parfaitement connue, l'approche a toujours gardé une limite intrinsèque (voir Figure 1.17).

La deuxième approche a été proposée par G. Lérondel et al. [72]. Elle consiste à « mesurer » l'indice effectif à partir d'une analyse fine des spectres de réflectivité. Cette approche a montré le rôle de la diffusion de la lumière dans l'analyse quantitative des

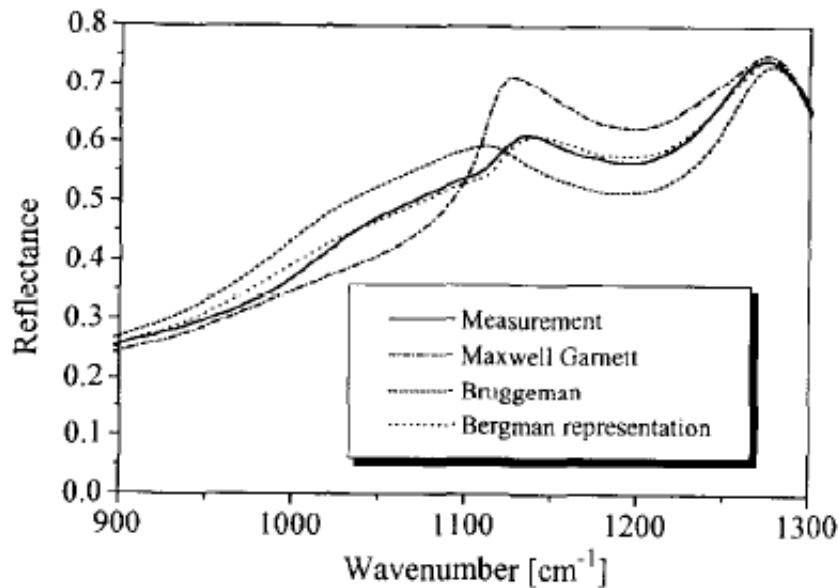


FIG. 1.17 – Spectre de réflectivité de SiO_2 poreux dans l'IR, ajusté en utilisant différentes théories de milieux effectifs. On note bien que le modèle de Bergman est celui qui reproduit le mieux le spectre expérimental

mesures de réflectivité [72]. En effet, la lumière diffusée par le Si poreux ne peut provenir que des fluctuations d'interface silicium poreux - silicium cristallin [73]. Dans le cas de structure nanoporeuses on trouve des fluctuations à l'échelle du micron « roughness » qui donne lieu à une contribution cohérente, par contre dans le cas des couches mesoporeuses on parle plutôt de « waviness » à l'échelle de plusieurs centaines de microns (contribution incohérente).

1.4.5 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet d'estimer la taille moyenne des nanocristallites dans une couche de Sip. La diffusion Raman se produit suite à l'interaction des phonons optiques longitudinaux et transversaux avec les photons incidents [74]. Pour le silicium massif, une telle interaction photon - phonon est limitée au centre de la zone de Brillouin mais, dans le cas du Sip, la présence des nanostructures relaxe la règle de sélection associée de sorte que le pic Raman dépend de

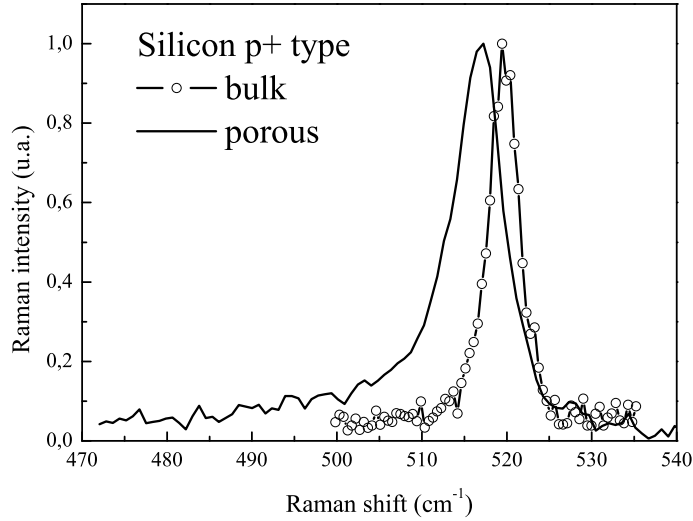


FIG. 1.18 – Spectres Raman du Si monocristallin massif et du Si poreux (68%)

la forme et de la taille des nanostructures [75],[76]. La Figure 1.18 illustre la différence entre le spectre Raman du Si monocristallin massif et celui du Sip. En effet, le Raman du Sip est asymétrique, élargi et décalé vers les basses énergies.

Ainsi, une modélisation du spectre Raman reproduisant la position, largeur à mi hauteur et l'asymétrie du pic, permet d'extraire des informations sur la microstructure du Sip bien qu'il existe plusieurs autres paramètres dont la compétition complique la procédure d'ajustement du spectre tels que la distribution des tailles, les tensions, les modes de surface... Le modèle principal utilisé est le modèle de confinement de phonons proposé par Richter [77] et amélioré plus tard par Campbell et Fauchet [78]. Plusieurs autres modèles sont apparus plus tard proposant des distributions en taille des cristallites [79], différentes fonctions de confinement [76] ainsi que différentes fonctions de dispersion [80]. Comme dans le cas de la photoluminescence, la spectroscopie Raman appliquée au Sip a profité des travaux déjà effectués sur les nanoparticules et les nanostructures de semiconducteurs.

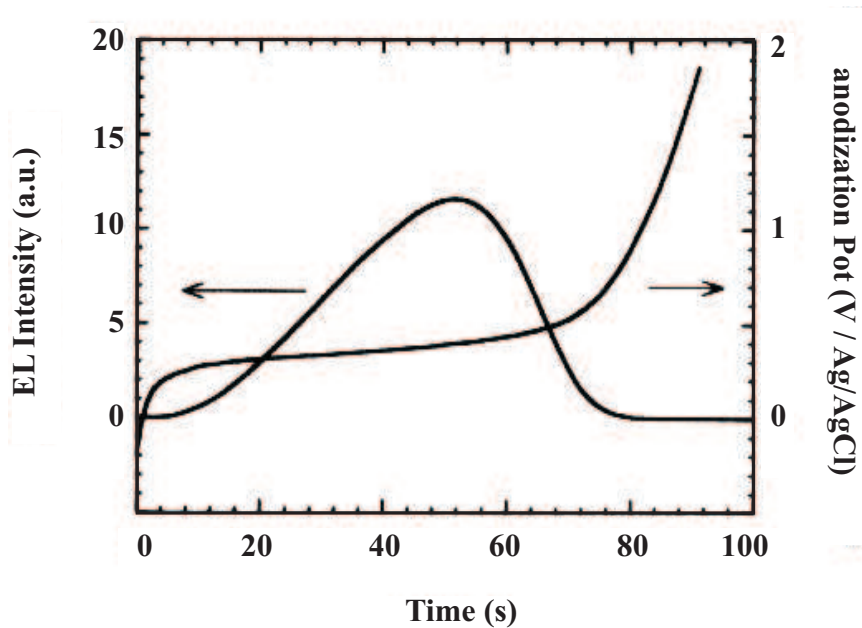


FIG. 1.19 – Evolution de l'intensité de l'électroluminescence et du potentiel d'anodisation lors de l'oxydation anodique d'une couche poreuse du type p [82].

1.4.6 L'électroluminescence

L'électroluminescence du silicium poreux a été observée pour la première fois lors d'une expérience d'oxydation anodique par Halimaoui en 1991 [82] ce qui a révélé une nouvelle potentialité de ce matériau. En montrant qu'en excitant le silicium poreux électriquement on pouvait observer de la lumière, comme le montre la Figure 1.19, son application pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques devenait évidente. Le spectre de la Figure 1.19 a été obtenu en phase liquide, le contact électrique se faisant via une solution aqueuse sans HF contenant un sel inerte KNO_3 .

L'électroluminescence et la photoluminescence ont des caractéristiques spectrales très semblables : elles sont visible à l'oeil nu et à température ambiante et elles se situent toutes les deux dans le même domaine spectral. Pour expliquer l'origine de l'électroluminescence du silicium poreux, les même arguments que pour la photoluminescence ont été utilisés : l'émission provient sans doute de la recombinaison des porteurs dans des cristallites de silicium de taille quantique [83]. Comme le montre la Figure 1.19, pendant l'oxydation de

la couche poreuse, le courant étant fixé, le potentiel augmente. Cette augmentation a pour effet de permettre aux trous de pénétrer dans la structure poreuse et ainsi de se recombinaison radiativement. Donc contrairement à la photoluminescence, les porteurs ne sont pas directement générés dans la structure poreuse. Plus le potentiel est important et plus le nombre de cristallites excitées est grand, et par conséquent l'électroluminescence. Quand l'oxydation se termine on aboutit à une rupture du contact électrique entre la cristallite et le silicium massif, l'injection de porteurs dans la structure poreuse s'arrête, entraînant l'extinction de l'électroluminescence. Si l'injection des trous se fait via le silicium cristallin, celle des électrons depuis l'interface avec le liquide ne peut se faire que par réaction électrochimique et plus précisément par l'oxydation même du matériau (liaisons Si-Si à la surface de la cristallite) [84]. Cette méthode présente l'énorme inconvénient d'être irréversible, car la couche est oxydée de façon continue, en plus la durée de l'expérience est très limitée à cause de la rupture du contact électrique. Pour remédier à ces défauts on peut procéder à polarisation cathodique avec un injecteur de trous [91], l'électroluminescence est alors réversible et non destructive. La Figure 1.20 montre qu'en fonction du potentiel on observe un changement de l'émission. Sur substrat de type n en polarisation cathodique, le spectre d'électroluminescence se déplace vers les faibles longueurs d'onde à mesure que la tension diminue ($V < 0$) [85]. Ce fait est expliqué d'une part par une injection progressive des électrons dans les cristallites de grande, puis de petite taille et d'autre part par un processus de recombinaison non radiatif de type Auger dans les cristallites contenant au moins un électron [85], [86].

Dans un dispositif électrique à base de silicium poreux, l'électroluminescence ne peut se produire que lorsque l'injection des porteurs passe par un contact électrique solide. La première démonstration de l'électroluminescence en phase solide est donnée par Richter en 1991 [88]. Le contact électrique est pris au moyen d'un film mince métallique d'or semi transparent déposé par évaporation sous vide. Pour une densité de courant de 370 mA/cm^2 apparaît une émission dans le visible, centrée à 700 nm , observable à l'oeil nu dans l'obscurité. Depuis cet essai plusieurs dispositifs électroluminescents ont été réalisés mais le facteur limitant restait toujours l'efficacité quantique qui est de l'ordre de 0.01% [89]. Une mauvaise injection des porteurs dans la structure poreuse due à un dépôt principalement

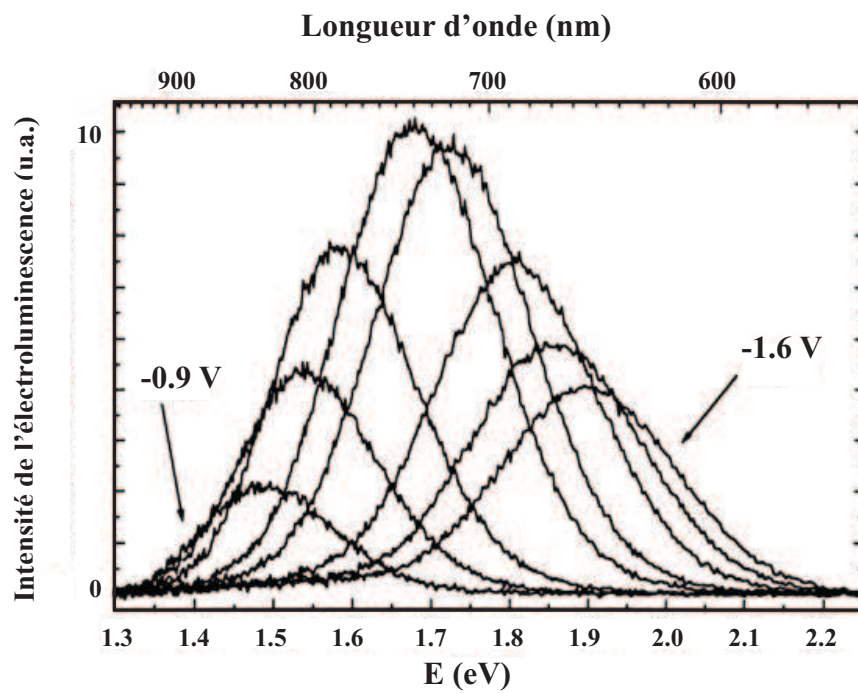


FIG. 1.20 – Spectres d'électroluminescences d'une couche poreuse type n obtenus pour différentes tensions appliquées de $-0.9V/ECS$ à $-1.6V/ECS$. Le spectre d'électroluminescence se déplace vers les hautes énergies lorsque la tension augmente [90].

en surface de la couche pourrait expliquer cette valeur.

Malheureusement, les problèmes d'efficacité et de stabilité des propriétés physico-chimiques du silicium poreux ne permettent pas le développement de son utilisation jusqu'à son intégration dans la technologie à grande échelle du silicium. Ces inconvénients seront contournés par les tentatives d'insertion de molécules organiques dans la matrice poreuse de silicium.

1.5 Applications : Dispositifs hybrides

Le silicium poreux est un matériau intéressant pour différentes applications, et dans divers domaines. Grâce à sa surface spécifique importante, son électroluminescence, son indice de réfraction modulable, ses propriétés optiques non linéaires et ses propriétés de détection, le silicium poreux a été beaucoup utilisé dans la fabrication des composants électriques tels que les micro-condensateurs et les diodes électroluminescentes, dans la fabrication des guides d'onde, des mémoires optiques et des détecteurs, ainsi que dans le domaine biomédical.

On vise dans ce travail de thèse à étudier des nanocomposites hybrides à base de silicium poreux et de molécules organiques. Le premier qui a essayé d'imprégner les pores du silicium poreux de molécules organiques était Canham [92]. Il a utilisé différents colorants laser tels que la coumarine, la xanthène et l'oxazine, dissouts dans l'éthanol, dans le but d'obtenir des laser à colorants solides. Suivant le type du colorant, différentes émissions ont été détectées s'étendant du bleu au rouge. Il a montré aussi que l'état de surface du silicium poreux agit beaucoup sur les propriétés de luminescence des colorants imprégnés. Létant et al [93] ont aussi essayé d'imbiber les pores de Rhodamine 700. Les spectres de réflectivité qu'ils ont trouvés montrent une bonne dispersion des molécules dans la matrice poreuse. Elhouichet et al [94] ont étudié le transfert d'énergie entre le silicium poreux et la Rhodamine 590 et ont attribué les nouvelles propriétés de photoluminescence au transfert énergétique des nanocristallites de silicium vers la rhodamine et à l'interaction ion-dipôle entre la surface du silicium et le colorant. L'imprégnation de

matériaux transparents a été également étudiée par plusieurs auteurs [95]-[97]. L'incorporation de matériaux conducteurs ou semiconducteurs luminescents, tels que les polymères et/ou les petites molécules conjuguées, dans les pores est une approche très intéressante pour la réalisation de dispositifs efficaces en électroluminescence. En effet, l'électroluminescence d'un dispositif électrique fabriqué en silicium poreux est peu stable à cause de la forte localisation du champ électrique due à la façon de prendre les contacts. L'incorporation de polymère dans la matrice ouverte sert à améliorer le contact électrique et l'uniformité de l'injection des porteurs de charge dans le but d'augmenter l'efficacité et la luminance de la structure. Matveeva et al. [98], Koshida et al. [99] et Halliday et al. [100] ont utilisé la poly(aniline) électrodéposée, la poly(pyrro1e) électrodéposée et la poly(aniline) déposée par spin coating, respectivement, comme contacts électriques et ils ont trouvé de bonnes améliorations de l'efficacité de l'électroluminescence. Dong et al. [101] ont fabriqué une structure Au/PCDM/silicium poreux/Si/Al (où PCDM : poly-4-dicyanomethylene-4H-cyclopenta@2,1-b :3,4-b8]dithiophene) et ont remarqué, en plus de la forte électroluminescence observable à l'oeil nu dans la lumière du jour, une stabilité remarquable de l'émission au cours du temps qui peut aller jusqu'à 3 mois. Une étude bibliographique plus approfondie sera présentée dans le chapitre 5 de la thèse.

Le problème qui persiste toujours dans la fabrication de ce genre de dispositif est d'arriver à exploiter au maximum la surface spécifique du silicium poreux sachant qu'elle est organophobe, et par la suite vérifier qu'on est arrivé à remplir tout le volume de la façon la plus homogène possible.

Bibliographie

- [1] A. Uhlir, Electronics Shaping of Germanium and Silicon, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956)
- [2] D.R. Turner, *Journal of Electrochemical Society*, **105**, 402 (1958)
- [3] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Ygarashi, *Journal of Electrochemical Society* (1975)
- [4] L.T. Canham, *Applied Physics Letters*, **57** (10), 1046 (1990)
- [5] A. Halimaoui, dans "Porous Silicon Science and Technology", Edité par J.C.Vial et J.Derrien (Spinger, Berlin, 1995) p 33.
- [6] N. Koshida and H. Koyama, *Jpn.J.Appl.Phys.* **130**, L373 (1992).
- [7] T. Nakagawa, H. Koyama and N. Koshida, *Appl.Phys.Lett.* **69**, 3206 (1996).
- [8] R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R.P. Vasquez, *Appl.Phys.Lett.* **60** 995 (1992).
- [9] S. Shih, K.H. Jung, T.Y. Hsieh, J. Sarathy, J.C. Campbell and D.L. Kwong, *Appl.Phys.Lett.* **60** 1863 (1992).
- [10] R.R. Chandler-Anderson, J.L. Coffey and L.A. Filessesler, *J.Electrochem.Soc.* **141** L166 (1994).
- [11] M.T.Kelly, J.K.M.Chun and A.B.Bocarsly, *Appl.Phys.Lett.* **64**, 1693 (1994).
- [12] M.Saadoun, DEA, Faculté des sciences de Tunis, Nov. 1997.
- [13] V. Lehmann et U. Gosele, *Applied Physics Letters*, **58**, 856 (1991)
- [14] V.M. Aroutiounian, M.Zh. Goolinian, H. Tribuch , *Appl. Surf. Scien.*, **162-163**, 122 (2000)

- [15] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M. J. Uren, A.G. Cullis, J.D. Benjamin, *Applied Physics Letters*, **46** (1), 86 (1985)
- [16] L.T.Canham, M.R.Houlton, W.Y.Leong, C.Pickering and J.M.Keen, *J.Appl.Phys.* **70**, 422 (1991)
- [17] L.T.Canham and G.Blackmore, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.* **256**, 31 (1992).
- [18] L.T. Canham and A.J. Groszek, *J.Appl.Phys.* **72**, 1558 (1992).
- [19] A. Loni, A.J. Simons, L.T. Canham, H.J. Philips and L.G. Earwaker, *J.Appl.Phys.* **76**, 2825 (1994).
- [20] L.T. Canham, A. Loni, P.D.J. Calcott, A.J. Simons, C. Reeves, M.R. Houlton, J.P. Newey, K.J. Nash and T.I. Cox, *Thin Solid Films* **276**, 112 (1996).
- [21] A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller and J.C. Oberlin, *J.Acoust.Soc.Am.* **138**, 3450 (1991).
- [22] A. Nakajima, T. Ikatura, S. Watanabe and N. Nakajama, *Appl.Phys.Lett.* **61**, 1780 (1993).
- [23] S.Shih, C.Tsai, K.H.Li, K.H.Jung, J.C.Campbell and D.L.Jwong, *Appl.Phys.Lett.* **60**, 633 (1992).
- [24] Y.Xiao, M.J.Heben, J.M.McCullough, Y.S.Tsuo, J.Pankove and S.K.Deb, *Appl.Phys.Lett.* **62**, 1152 (1993).
- [25] J.S. Fu, J.C.Mao, E.Wu, Y.Q.Jia, B.R.Zhang, L.Z.Zhang, G.C.Qin, G.S.Wui and Y.H.Zhang, *Appl.Phys.Lett.* **66**, 836 (1995).
- [26] A. Splinter, J. Sturmman, O. Bartels, W. Benecke, *Sensors and Actuators B*, **83**, 169 (2002).
- [27] J. Zheng, M. Christophersen, P.L. Bergstrom, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**, 1662 (2005).
- [28] J.Z.Wallner, P.L. Bergstrom, *phys. stat. sol. (a)*, **204**, 1469 (2007)
- [29] D.N. Pagonis, A.G.Nassiopoulou, *Microelectronics Engineering*, **83**, 1421 (2006).
- [30] S.E. Létant, B.R.Hart, A.W.Van Buuren, L.J.Terminello, *Nature Materials*, **2** (6), 391 (2003).
- [31] V. Lehmann, *Phys. Sta. Sol. (a)*, **202**, 1365 (2005).

- [32] S.E. Létant, B.R.Hart, S.R.Kane, M.Z.Hadi, S.J.Shields, J.G.Reynolds, *Advanced Materials*, **16**, 689 (2004)
- [33] A. Halimaoui , *Porous silicon science and technology*, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, (1994).
- [34] R.L. Smith, S.D. Collins, *Journal of Applied Physics* , **71 (8)**, R1 (1992).
- [35] I. Ronga Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (1993).
- [36] V. Lehman, *Journal of Electrochemical Society*, **140**, 2836 (1993).
- [37] C. Levy -Clement, *Porous silicon science and technology*, **lecture 20**, 327-344, Les Editions de Physique-Springer, (1994).
- [38] S. F. Chuang, S.D. Collins, R.L Smith, *Applied Physics Letters*, **55 (7)**, 675 (1989).
- [39] S. Ottow, V. Lehmann, H. Foll, *Applied Physics Letters*, **A63**, 153 (1996).
- [40] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux, *Journal of Electrochemical Society*, **134**, 1994 (1987).
- [41] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. A Badoz, *Applied Physics Letters*, **62**, 1155 (1993).
- [42] J.C.Vial, A.Bsiesy, F.Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, R.M. Macfarlane, *Phys. Rev. B*, **45**, 14171 (1992).
- [43] Y.H. Xie, W.L. Wilson, F.M. Ross, J.A. Mucha, E.A. Fitzgerald, J.M. Macaulay, T.D. Harris, *J. Appl. Phys.*, **71**, 2403 (1992).
- [44] D.I. Kovalev, I.D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch, F. Koch, *Applied Physics Letters*, **64**, 214 (1994).
- [45] P.M. Fauchet, E. Ettetdgui, A. Raisanen, L.J. Brillson, F. Seiferth, S.K. Kurinec, Y.Gao, C. Peng, L. Tsybeskov, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* , **298**, 271 (1993).
- [46] D.T. Jiang, I. Coulthard, T.K. Sham, J.W. Lorimer, S.P. Frigo, X.H. Feng, R.A. Rosenberg, *J. Appl. Phys*, **74**, 6335 (1993).
- [47] J. Lin, G.Q. Yao, J.Q. Duan, G.G. Qin, *Solid State Commun.* , **97**, 221 (1996).
- [48] O. Bisia, S. Ossicinib, L. Pavesic, *Surface Science Reports*, **38**, 1-126 (2000).

- [49] R.W. Fathauer, T.George, A. Ksendzov, R.P. Vasquez, *Appl. Phys. Lett.* , **60**, 995 (1992).
- [50] S.M.Prokes, O.J.Glembocki, V.M.Bermudez, R.Kaplan, L.E.Friedersdorf and P.C.Searson, *Phys.Rev.B*, **45**, 13788 (1992).
- [51] M.B.Robinson, A.C.Dillon and S.M.George, *Appl.Phys.Lett.* **62**, 1493 (1993).
- [52] Z. Y. Xu, M. Gal, M. Gross, *Appl.Phys.Lett.***60**, 1375 (1992).
- [53] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, *Phys.Rev.B*, **48**, 2827 (1993).
- [54] R.M.A. Azzam, and N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, Nord-Holland, Amsterdam (1989).
- [55] S. Zangoie, M. Schubert, C. Trimble, D.W. Thompson, J.A. Woollam, *Appl. Opt.*, **40**, 906 (2001).
- [56] E.V. Astrova, V.B. Voronkov, A.D. Remenyuk, V.B. Shuman, and V.A. Tolmachev, *Semiconductors*, **33**, 1149 (1999).
- [57] L.A.A. Pettersson, L. Hultman, H. Arwin, *Appl. Opt.*, **37**, 4130 (1998).
- [58] E. Garcia-Caurel, J. Nguyen, L. Schwartz, and B. Drevillon, *Thin Solid Films*, **455**, 722 (2004).
- [59] H. Arwin, *Thin Solid Films*, **313**, 764 (1998).
- [60] F. Ferrieu, A. Halimaoui, and D. Bensahel, *Solid State Commun.*, **84**, 293 (1992).
- [61] P.C. Wu, T.H. Kim, A.S. Brown, M. Losurdo, G. Bruno, and H.O. Everitt, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 3119 (2007).
- [62] R. Seitz, R. Brings, and R. Geiger, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 154 (2005).
- [63] S. Strehlke, S. Bastide, O. Polgar, M. Fried, and C. Lévy Clement, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 636 (2000).
- [64] T.H. Ghong, T.J. Kim, Y.D. Kim, D.E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 946 (2004).
- [65] C. Pickering, L. T. Canham and D. Brumhead , *Appl. Surf. Sci.*, **63**, 22 (1993).
- [66] A. Larré, A. Halimaoui, F. Glowacki, F. Ferrieu, Y. Campidelli, and D. Bensahel, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1566 (1994)

- [67] S. Zangoie, R. Jansson and H. Arwin, *Appl. Surf. Sci.*, **136**, 123 (1998).
- [68] E. V. Astrova and V. A. Tolmachev, *Mater. Sci. Eng. B*, 69/70, 142 (2000)
- [69] C. Wongmanerod, S. Zangoie and H. Arwin, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 117 (2001)
- [70] U. Rossow, U. Frotscher, M. Thönissen, M. G. Berger, S. Frohnhoff, H. Münder and W. Richter, *Thin Solid Films*, **255**, 5 (1995)
- [71] W.Theiss, S. Henkel, M. Arntzen, *Thin Solid Films*, **255**, 177 (1995)
- [72] Reflexion and light scattering properties of porous silicon edited by L. Canham p 241 (1997)
- [73] G. Léron del, R. Romestain and S. Barret, *Journal of Applied Physics*, 71, 196 (1997)
- [74] S. Perkowitz, *Optical Characterisation of Semiconductors : Infrared, Raman and Photoluminescence* (Academic, London, 1993)
- [75] B. Champagnon, I. Gregora, Y. Monin, E. Duval, and L. Saviot, in *Porous Silicon Science and Technology*, edited by J.-C. Vial and J. Derrien (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1995), p. 247.
- [76] P. M. Fauchet, in *Light Scattering in Semiconductor Structures and Superlattices*, edited by D. J. Lockwood and J. F. Young (Plenum, New York, 1991), p. 229
- [77] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [78] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [79] Md. N.Islam and Satyendra Kumar, *Appl.Phys.Lett.* **78**,715, (2000).
- [80] V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **86**, 1921 (1999).
- [81] L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dossorm, T.I. Cox, T.P. Lynch, *Nature*, **368**, 133 (1994).
- [82] A. Halimaoui, G. Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon and F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 304 (1991).
- [83] F. Muller, R. Hérino, M. Ligeon, F. Gaspard, R. romestain, J. C. Vial and A. Bsiesy, *J. Lum.* **57** 283 (1993).

- [84] S. Billat, *J. Electrochem. Soc.* **143** (3), 1055 (1996).
- [85] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller and R. Romestain, *J. Electrochem. Soc.* **141** (11), 3071 (1994).
- [86] I. Mihalcescu, J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Muller, R. Romestain, E. Martin, C. Delerue, M. Lannoo and G. Allan, *Phys. Rev. B* **51** (24), 17605 (1995).
- [87] A. Bsiesy, M. A. Hory, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and J. C. Vial, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **358**, 619 (1995).
- [88] A. Richter, P. Steiner, F. Kolowski and W. Lang, *IEEE EDL* **12**, 691 (1991).
- [89] W. Lang, Optoelectronic properties of porous silicon - The electroluminescent devices, dans *Porous silicon science and technology* edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique - Springer, p 293 (1994).
- [90] M. A. Hory, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I (1995).
- [91] P. M. M. C. Bressers, J. W. J. Knapen, E. A. Meulenkaamp, J. J. Kelly, *Applied Physics Letters*, **61**, 1, 108 (1992).
- [92] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 337 (1993).
- [93] S. Létant, J.C. Vial, *J. Appl. Phys.* **82**, 397 (1997).
- [94] H. Elhouichet, M. Oueslati, *Materials Science and Engineering* **B79**, 27–30 (2001).
- [95] C. Savaniu, et al., *Thin Solid Films* **349**, 29 (1999).
- [96] J.A. Roger, et al., *Semicond. Sci. Technol.* **14**, L29 (1999).
- [97] L. Montès, R. Hérino, *Mat. Sci. Eng.* **B69–70**, 136 (2000).
- [98] E. Matveeva, V.P. Parkhutik, R.D. Calleja and J.M. Duart, *J.Lumin.* **57** (1-6), 175 (1993)
- [99] N. Koshida, H. Koyama, Y. Yamamoto and G.J. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **63** (19), 2655 (1993)
- [100] D.P. Hallyday, J.M. Eggleston, P.N. Adams, I.A. Pentland and A.P. Monkman, *Synthetic Materials* **85**, 1245 (1997)
- [101] Y. Dong, S.C. Bayliss, and M. Parkinson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1344 (1998)

Chapitre 2

Elaboration des échantillons

2.1 Introduction

Comme on a vu dans le premier chapitre, les échantillons utilisés durant ce travail de thèse sont fabriqués par voie électrochimique à l'obscurité. On va expliquer en premier lieu les différentes étapes de fabrication des couches poreuses de Si ainsi que les étapes de fabrication des membranes détachées de Sip. Par la suite on présentera les différents résultats de caractérisation structurale de ces couches et on finira en exposant les méthodes de fabrication des deux nanocomposites Si poreux - rhodamine 590 et membranes poreuses - polydiacétylène

2.2 Elaboration du silicium poreux

2.2.1 Dispositif expérimental

L'élaboration des couches poreuses de Si a été faite dans le laboratoire de C. Ortéga et A. Grosman de l'Institut des NanoSciences de Paris. On démarre d'une plaquette de Si monocristallin massif qu'on met en contact avec une solution d'acide fluorhydrique diluée à l'éthanol C_2H_5OH ou à l'eau désionisée H_2O . Le schéma de la cellule en téflon utilisée pour élaborer nos couches de Si poreux est présenté sur la Figure 2.1.

Cette cellule est constituée d'une électrode en inox (cylindrique massif en inox poli) jouant le rôle de l'anode sur laquelle on pose la plaquette de Si. Aucun traitement n'a été effectué sur la face arrière des plaquettes vue qu'elles ont un bon niveau de dopage, ainsi la légère pression effectuée sur le joint torique d'étanchéité au moment du serrage des vis est suffisante pour avoir un bon contact électrique. La cathode est une grille en platine, inattaquable par le HF, souple, déposée tout autour de l'intérieur de la cellule de façon à répartir uniformément les lignes de champ ; ainsi les échantillons sont le plus homogènes possible. Un agitateur mécanique en téflon est utilisé au moment de l'anodisation pour favoriser l'évacuation de l'hydrogène gazeux accompagnant la formation du Sip. L'attaque électrochimique a été réalisée en utilisant un galvanostat permettant de fixer un courant constant (2 A maximum). La surface exposée au HF est d'environ 2 cm^2 . Les substrats utilisés au cours de cette thèse sont des substrats monocristallins, d'orientation (100), de

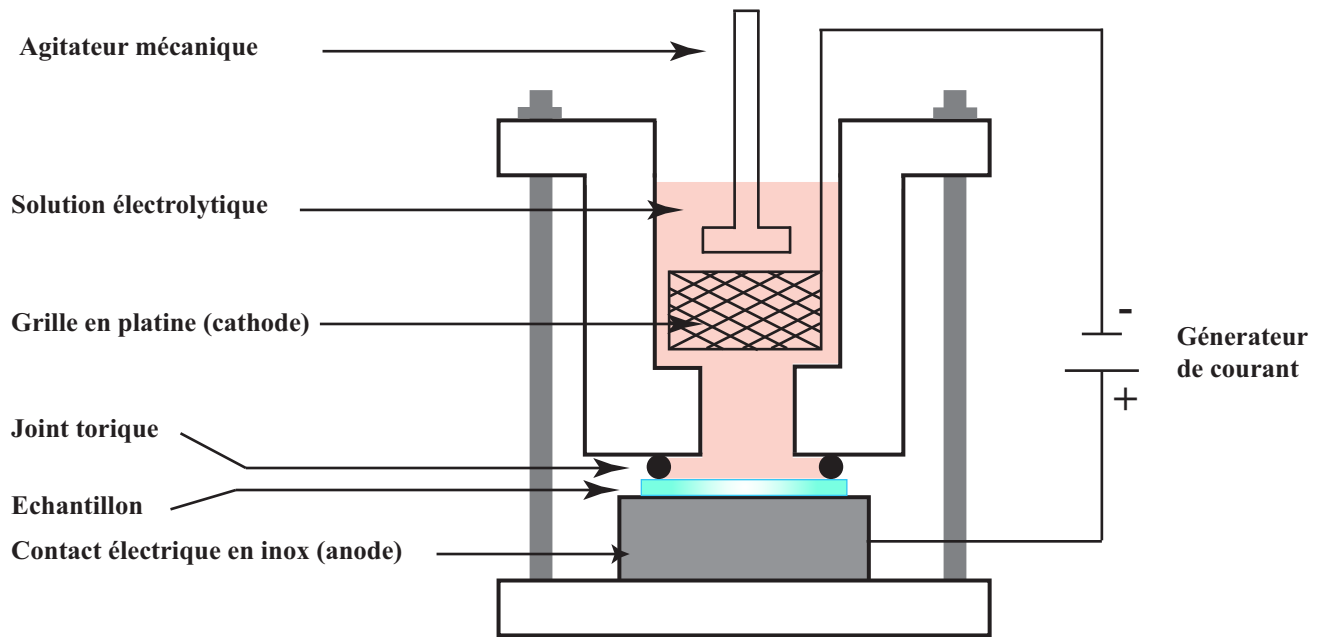


FIG. 2.1 – *Représentation schématique de la cellule en téflon utilisée dans la préparation des couches de Sip.*

dimension 2 pouces, d'épaisseur 280 – 300 μm , polis seulement sur une face. Nous avons utilisé trois types de substrats :

- 1) type p faiblement dopé au Bore avec une résistivité de 1 – 10 $\Omega.cm$
- 2) type p⁺ fortement dopé au Bore avec une résistivité de :
 - 1^{er} type 0.02 $\Omega.cm$
 - 2^{ième} type 0.01 – 0.02 $\Omega.cm$
 - 3^{ième} type 0.001 – 0.007 $\Omega.cm$
- 3) type n⁺ fortement dopé au Phosphore avec une résistivité de :
 - 1^{er} type 0.007 – 0.013 $\Omega.cm$
 - 2^{ième} type 0.017 – 0.023 $\Omega.cm$
 - 3^{ième} type 0.002 – 0.003 $\Omega.cm$

On tient à remarquer que les taux de dopage sont fluctuants avec une marge d'incertitude assez grande ; ceci est dû essentiellement aux différentes commandes qu'on a effectué tout au long de la période de préparation de la thèse et qui dépendaient fortement du stock du fournisseur. On est tout de même resté majoritairement sur du Sip type p⁺

et n^+ , attiré principalement par leurs morphologies et la gamme de taille de leurs pores.

2.2.2 Conditions de fabrication

Nettoyage des substrats

L'attaque électrochimique est précédée par un nettoyage des substrats de silicium qui consiste en plusieurs étapes successives, à savoir :

- ▶ on plonge le substrat dans du trichloroéthane et on le soumet à des ultra-sons ;
- ▶ après séchage avec un flux d'azote, on refait pareil avec un bain d'acétone ;
- ▶ on plonge le substrat dans du HF dilué à 10% quelque minutes pour éliminer l'oxyde natif.

Électrolyte et densité de courant

Le but étant surtout d'obtenir des couches poreuses assez minces d'une porosité moyenne, on a joué sur la densité de courant et la concentration de HF pour faire varier ces deux caractéristiques. Le **tableau 2.1** résume toutes les conditions de fabrication de nos couches de Sip ; le HF utilisé est à 40%.

Après la fabrication, les plaquettes de Sip sont rincées dans l'éthanol 98% (sauf pour le 3^{ième} type p^+ qui a été rincé à l'eau), séchées à l'azote et conservées sous atmosphère contrôlée (boite à gants sous azote). La Figure 2.2 montre deux échantillons différents de Sip. Sur la Figure 2.2 (a) on voit une couche de Sip type p^+ à 80% de porosité, 3 μm d'épaisseur et de couleur verdâtre tandis que sur la Figure 2.2 (b) on voit une couche type n^+ à 60% de porosité, 10 μm d'épaisseur et de couleur bleuâtre. Les couleurs sont détectées en réflexion à l'oeil nu.

TAB. 2.1 – Les conditions de fabrication et les caractéristiques des différents échantillons de Sip

	p	p+			n+		
		1 ^{er} type	2 ^{ième} type	3 ^{ième} type	1 ^{er} type	2 ^{ième} type	3 ^{ième} type
resistivité ($\Omega.cm$)	1-10	0.02	0.01-0.02	0.001-0.007	0.007-0.013	0.017-0.023	0.002-0.003
densité de courant J (mA/cm ²)	10	100	5	40	51.4	5	250
durée d'anodisation t (s)	100	180	100	120	105	100	60
composition et concentration de l'électrolyte	1 : 3 HF :éthanol	1 : 0.6 HF :éthanol	1 : 3 HF :éthanol	1 : 1 HF :eau	1 : 1 HF :éthanol	1 : 3 HF :éthanol	5 : 3 HF :éthanol
porosité	40%	45%	70%	80%	50.3%	50%	60%
épaisseur (μm)	0.1	10	0.5	3	10	1	10

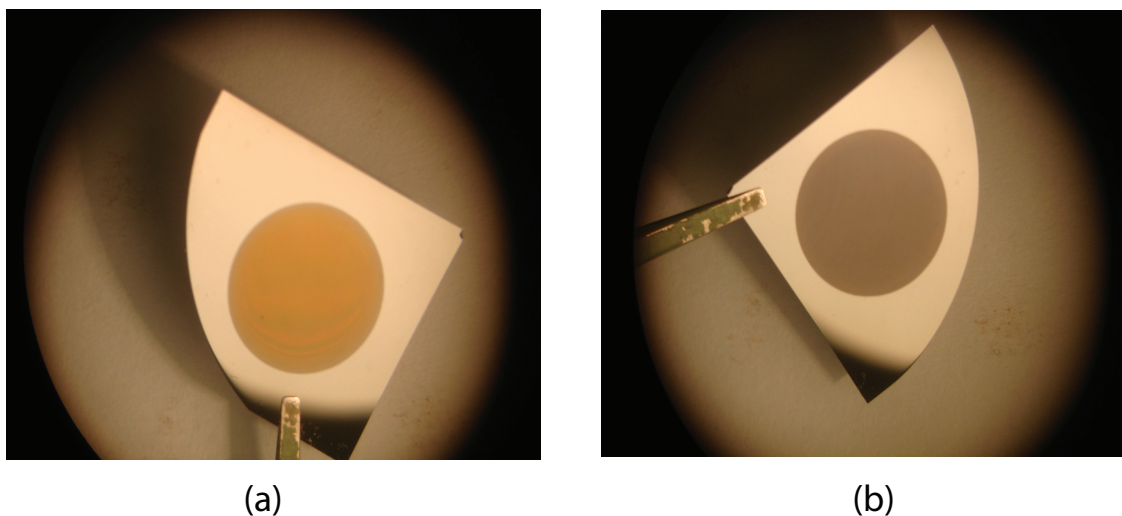


FIG. 2.2 – Deux images de deux échantillons de Sip (a) type p^+ à 80% de porosité (b) type n^+ à 60% de porosité.

2.2.3 Fabrication de membranes

Une membrane de Sip est fabriquée par électropolissage (voir paragraphe 1.2.5, chapitre 1). Une fois la couche poreuse de Si formée (avec la porosité et l'épaisseur voulues), et avant de sortir la plaquette de la cellule en téflon, on augmente brusquement le courant et la partie poreuse se détache spontanément du substrat et flotte dans la solution de HF. L'étape la plus délicate est celle de la récupération de la membrane à partir de la cellule de fabrication. Il est préférable de ne pas vider entièrement la solution de HF afin de ne pas entrainer la membrane et de manipuler avec précaution pour transvaser l'ensemble substrat-membrane dans de l'éthanol afin de pouvoir repêcher la membrane plus facilement et la déposer sur un support en quartz. Plus la membrane est mince, plus sa manipulation est difficile. Quelle que soit la nature du substrat, une membrane poreuse est toujours de couleur jaune-orange qui vire au brun avec l'augmentation de l'épaisseur. La membrane se fixe bien sur le quartz par capillarité, et pour les séparer il suffit de remettre le tout dans l'éthanol. Le quartz a été choisi, bien entendu, pour sa bonne qualité optique.

La Figure 2.3 montre deux membranes de silicium poreux déposées sur une plaque

de quartz.

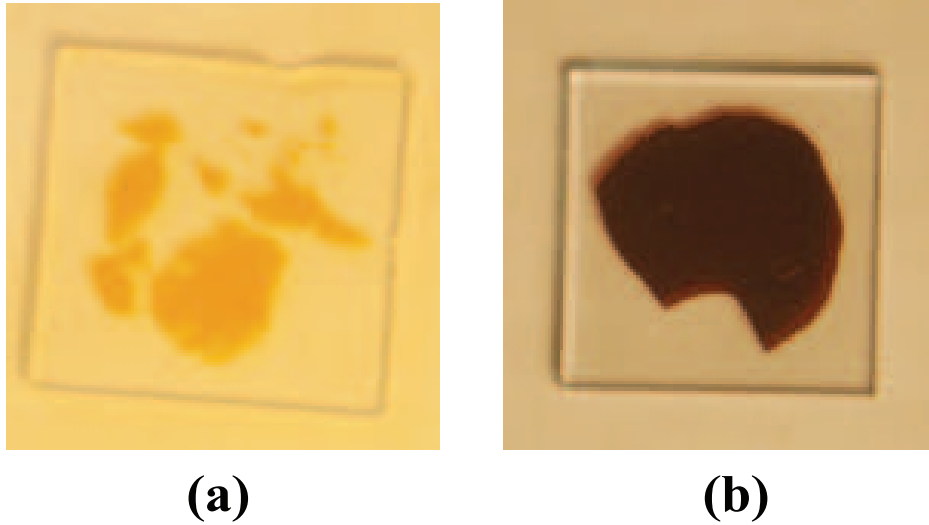


FIG. 2.3 – Image de deux membranes de silicium poreux type p^+ (a) et type n^+ (b) déposées sur du quartz.

On a fabriqué des membranes de deux types différents :

- 1) La Figure 2.3 (a) représente une membrane de 80% de porosité et de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur détachée à partir du 3^{ième} type de Sip dopé p^+
- 2) La Figure 2.3 (b) représente une membrane de 60% de porosité et de $9 \mu\text{m}$ d'épaisseur détachée à partir du 3^{ième} type de Sip dopé n^+

2.3 Caractérisation structurale

2.3.1 Porosité et épaisseur

Nous avons déterminé ces deux caractéristiques au moyen de mesures gravimétriques en utilisant une balance de précision 10^{-5} g. La détermination consiste en trois pesées (Figure 2.4) : on pèse l'échantillon avant l'attaque (m_1), on fabrique la couche poreuse et on refait une pesée (m_2) et enfin on détruit la couche de Sip dans une solution de soude et on repèse (m_3). La porosité "P" et l'épaisseur "E" sont simplement données par les relations suivantes :

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (2.1)$$

$$E = \frac{m_1 - m_3}{S.d} \quad (2.2)$$

où d est la masse volumique du silicium massif ($d = 2.321 \text{ g/cm}^3$) et S est la surface exposée à la solution de HF au moment de l'anodisation.

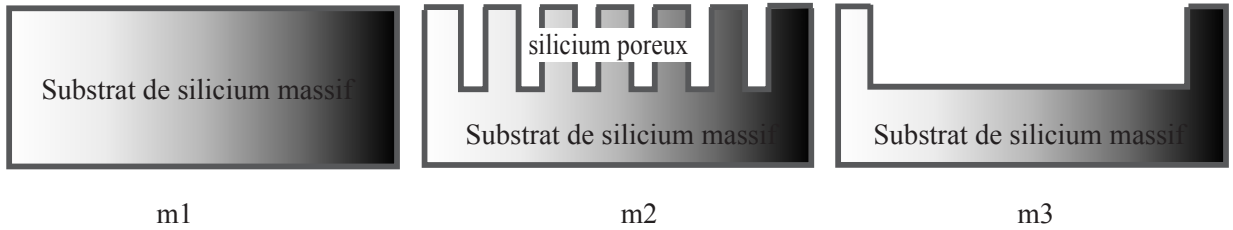


FIG. 2.4 – Schéma des pesées successives pour la détermination gravimétrique de la porosité et de l'épaisseur de Sip.

Cette méthode nous donne les valeurs moyennes de ces deux paramètres et ne tient pas compte de leurs variations éventuelles au cours de l'anodisation. Cependant, comme nous allons le voir plus loin, les images prises par microscopie électronique à transmission ne montrent pas de grosses inhomogénéités de la morphologie ni en surface ni en profondeur. La méthode gravimétrique est facile et extrêmement simple à utiliser mais elle présente l'énorme inconvénient d'être destructive ce qui donne une très grande importance au travail d'étalonnage effectué à chaque fois qu'on utilise un nouveau matériau.

Les valeurs trouvées sont résumées dans le **tableau 2.1**.

2.4 Nanocomposites

2.4.1 Silicium poreux-Rhodamine 590

Pour la fabrication du nanocomposite silicium poreux-Rhodamine 590, on a utilisé des couches poreuses dopées n^+ , p^+ ($2^{i\grave{e}me}$ type dans le **tableau 2.1**) et p . La couche poreuse n^+ est à 50% de porosité et $1 \mu m$ d'épaisseur, celle du type p^+ est à 70% de

porosité et $0.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et enfin celle du type p est à 40% de porosité et $\simeq 0.1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Au moment du dépôt, les échantillons étaient vieux de trois jours, mais avaient été conservés sous azote, en boîte à gants.

La Rhodamine 590 a été déposée sur les échantillons en salle blanche à partir d'une solution concentrée à 10^{-2}M à l'aide d'une tournette. À l'aide d'une micropipette, on dépose une goutte de la solution de rhodamine de $140 \mu\text{l}$ sur la couche mince de Sip, on laisse pénétrer 60 s et ensuite on commence à faire tourner l'échantillon à une vitesse de 2000 *tours/s* et une accélération de 1000 *tours/s* pendant 15 s et ce pour éliminer l'excédent de la solution de la façon la plus homogène possible. La rhodamine a été déposée sur les couches poreuses déjà citées, sur du silicium massif du même type (n^+ , p^+ et p) ainsi que sur une pièce en quartz et ce pour pouvoir comparer entre les trois types. Les dépôts ont été fait rapidement à la suite l'un de l'autre.

Les échantillons étaient par la suite séchés à l'air, dans une étuve à 60°C pendant 12 heures avant de passer à l'étude spectroscopique en photoluminescence. Ils présentaient un aspect très homogène à l'oeil. La couche de Rhodamine, déposée sur Si massif et Sip, est une couche très mince au point que sa mesure à l'aide du profilomètre est pratiquement impossible, néanmoins on peut affirmer qu'elle est inférieure à 5 nm.

Les spectres de photoluminescence et de photoluminescence résolue en temps relatifs à ces échantillons seront présentés dans le chapitre 5.

2.4.2 Membrane poreuses-THD

Modification chimique par voie gazeuse

Comme on a déjà mentionné dans le chapitre 1, la surface interne du silicium poreux est connue pour être hydrophobe organophobe. Pour rendre cette surface plus accessible aux autres solvants organiques, on a effectué un traitement chimique par voie gazeuse assez simple et efficace sur les deux membranes de silicium poreux, et ce, afin d'améliorer la pénétration du monomère dans la matrice. Parmi les molécules connues pour modifier la surface du silicium poreux, on cite les organosilanes. Leur formule générale est $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$, où n est compris entre 1 et 3, R est un ligand organique et X représente une

fonction hydrolysable (chlore, amine...). Ils ont l'avantage par rapport aux autres produits organiques de pouvoir se lier à la surface par plusieurs mécanismes. Parmi les aminosilanes, on a choisi d'utiliser l'hexaméthylidisilazane, noté HMDS de formule chimique $\text{Si}_2\text{NC}_6\text{H}_{19}$. La présence de la fonction amine est très importante pour catalyser le greffage covalent du silane avec la surface. L'HMDS, qui réagit avec les silanols de surface du silicium poreux, conduit au remplacement d'une partie de ces silanols par des groupements triméthylsilane, notés TMS avec formation d'ammoniac. Le bilan de la réaction est présenté sur la Figure 2.5.

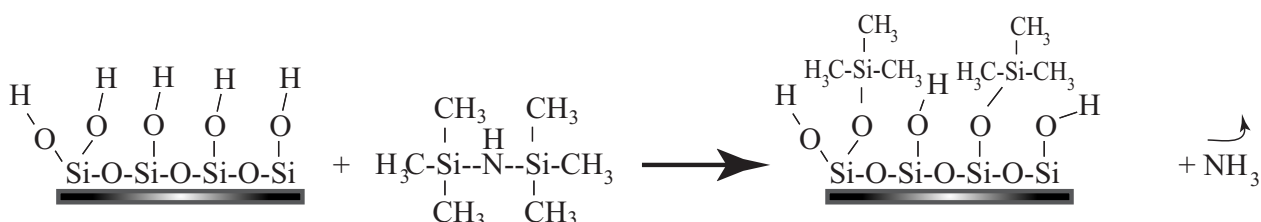


FIG. 2.5 – Réaction de l'HMDS avec les silanols de surface du silicium poreux.

La Figure 2.6 montre le montage qu'on a utilisé pour cette réaction. Ne disposant pas au début de l'équipement nécessaire à la modification chimique en phase vapeur, à savoir un réacteur, un montage a été élaboré en adaptant un erlenmeyer, un entonnoir Büchner, et une cloche disposant d'une ouverture pour l'évacuation du NH_3 dégagé au cours de la réaction. Au départ l'erlenmeyer contenant l'HMDS est chauffé à l'aide d'un bain marie jusqu'à 95°C . On a veillé à ce que toutes les connexions soient étanches afin de créer une atmosphère saturée en vapeur d'HMDS. Le flux gazeux est réparti dans toute la cloche à l'aide de l'entonnoir Büchner ce qui assure un courant homogène du réactif sur toute la section. Au sein du montage, les échantillons sont exposés à cette vapeur.

Enfin, l'excès d'HMDS et l'ammoniac formés sont évacués par le haut du montage (ouverture de la cloche). Toutes les étapes de la manipulation ont été effectuée sous hôte pour assurer une protection maximale contre les vapeurs et les odeurs de l'HMDS et de l'ammoniac.

Taux de greffage

La détermination de la valeur du taux de greffage absolu, c'est à dire le nombre de silanols remplacés par des groupements TMS, a fait l'objet de nombreuses études non pas sur le silicium poreux mais sur une surface semblable qui est la silice. Sindorf [1] a remarqué que malgré la réactivité importante de l'HMDS, les taux de greffage restaient limités par rapport aux nombres de silanols initiaux. Sur des gels de silice il trouve des taux de greffage, déterminés par perte de masse, de 1.69 à 2.55 TMS/nm² suivant les procédures de greffage employées. Il explique cette limitation par l'encombrement stérique des groupements TMS, et calcule alors de façon théorique l'encombrement stérique suivant deux modèles géométriques. Sindorf a aussi montré que la réaction au début est très rapide, conduisant au greffage de 1.5 TMS/nm², valeur confirmée par Snyder [2], puis la réaction ralentit à cause de l'encombrement stérique. Le taux de greffage dépend également du temps de réaction. Gun'ko [3] montre que la réaction n'est complète qu'après 45 heures, à température ambiante. Cependant le temps de réaction nécessaire pour atteindre un greffage maximum, reporté par différents auteurs, est très variable, de 30 mn [4] à 72 heures [5].

Imprégnation

La solution du monomère utilisée est 10⁻²M dans le dichlorométhane. On a imprégné des membranes traitées à l'HMDS et des membranes non traitées à l'HMDS dans la solution de THD pendant 48 heures.

Les spectres de photoluminescence et du Raman seront présentés et discutés dans le chapitre 5.

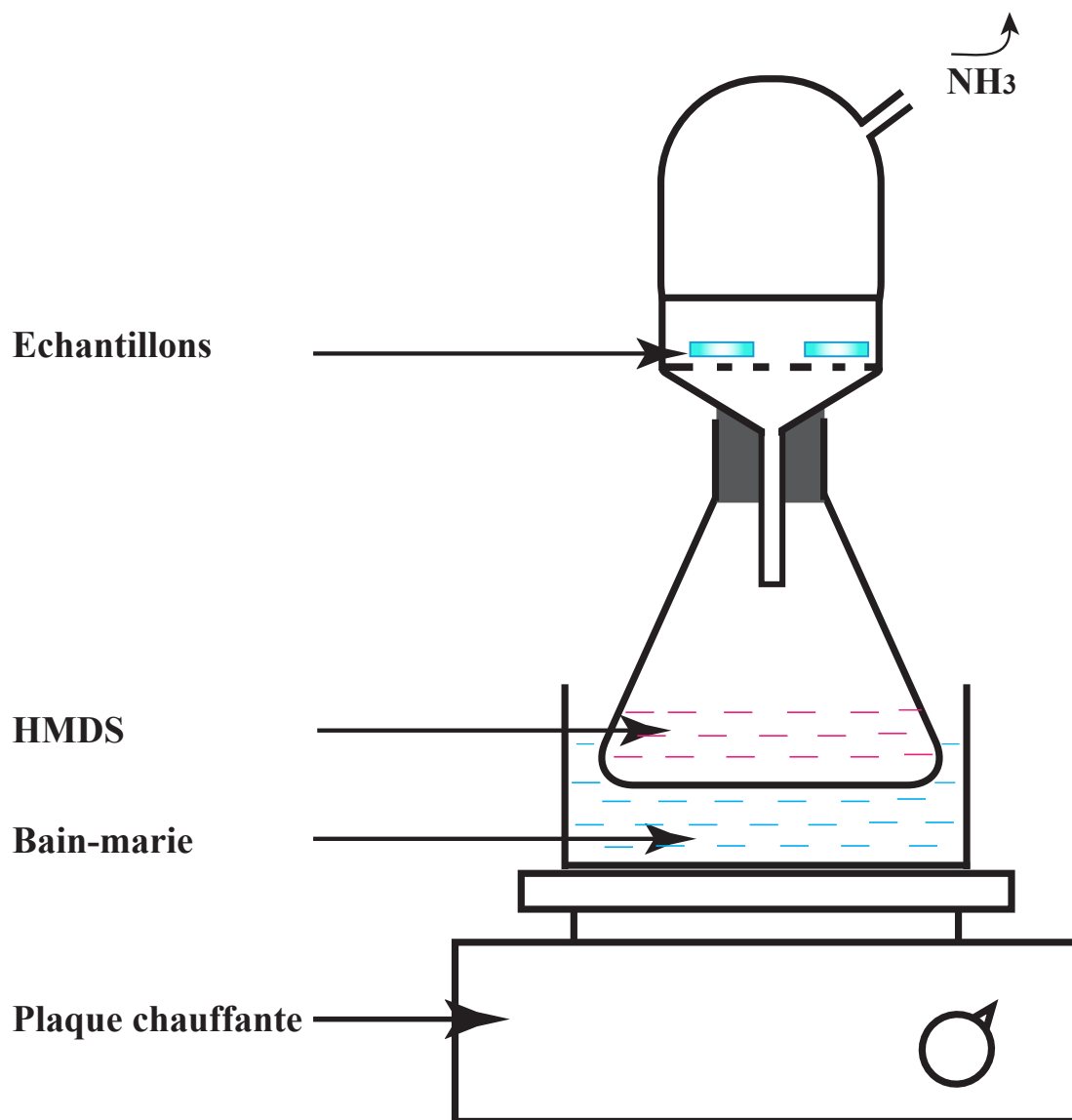


FIG. 2.6 – Schéma du protocole de modification chimique par greffage d'HMDS en phase vapeur. La réaction est faite sous hotte.

Bibliographie

- [1] D. W. Sindorf, E. Marciel, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5208 (1982).
- [2] L. R. Snyder, J. W. Ward, *J. Phys. Chem.*, **70** (12), 3941 (1966).
- [3] V. M. Gun'ko, M. S. Vedamuthu, G. L. Henderson, J. P. Blitz, *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 157 (2000).
- [4] J. Chmielowiec, B. A. Morrow, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 319 (1983).
- [5] T. Takei, A. Yamazaki, T. Watanabe, M. Chikazawa *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 5208 (1997).

Chapitre 3

Caractérisation microstructurale des plaquettes de silicium poreux et des membranes poreuses

3.1 Introduction

Il est très important, quand on travaille sur le Si poreux, d'avoir une idée précise sur les propriétés structurale et optique des couches fabriquées, surtout si le but est de réaliser des nanocomposites hybrides Sip-molécule organique où la taille des pores et leur forme seront décisifs pour le choix de la molécule. L'étude du transfert d'énergie entre les deux matériaux nécessite également une connaissance précise des domaines d'émission et d'absorption des matériaux et ceci décidera aussi bien du choix de la molécule que du choix des fréquences d'excitation.

Ce chapitre présente les résultats de trois études différentes. Une première étude des couches minces de Sip et des membranes poreuses libres par microscopie électronique à transmission. Cette étude montre des images en coupe transverse et en vue plane d'échantillons de différentes porosités et épaisseurs. Elle nous a permis de préciser la morphologie et la structure de nos couches et surtout d'établir des histogrammes représentant la distribution de la taille des pores en surface, d'une façon assez précise.

Une deuxième étude concerne l'absorption de membranes poreuses libres de Si, déposées sur des plaques de quartz. Une telle étude nous a permis de déterminer l'extension de la bande d'absorption de nos structures ainsi que leurs indices de réfraction n .

Et enfin, une étude par ellipsométrie spectroscopique dans le proche infrarouge effectuée sur des couches de Sip nous a permis, sans les détruire, de mesurer leurs porosités et leurs épaisseurs et de préciser leur composition interne.

3.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images par microscopie électronique à transmission des couches de Sip ont été prises par Dominique Demaille à l'Institut des NanoSciences de Paris à l'aide d'un microscope *JEOL 2000 EX* avec un faisceau d'électrons monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0.025 \text{ \AA}$ correspondant à une énergie de 200 kV . Les figures représentent des vues planes (axe d'observation $[100]$ du silicium) et des vues transverses (axe d'observation $[011]$ du silicium) des échantillons. Pour obtenir des images nettes, l'échantillon doit être

transparent aux électrons de 200 *kV*. Pour cela son épaisseur ne doit pas dépasser les 100 nm et il est nécessaire de l'amincir. Quant à la membrane, elle est assez mince pour pouvoir être déposée directement sur une grille en cuivre et étudiée au microscope *JEOL JEM 2100F UHR*, situé également à l'Institut des NanoSciences de Paris.

3.2.1 Préparation des échantillons

Coupe transverse

Les substrats à partir desquels on a fabriqué les couches poreuses ont des épaisseurs variant de 280 à 300 μm . La partie poreuse est de forme circulaire, de surface 2 cm^2 dans la plupart des cas et d'une épaisseur de quelques μm au plus. Le but est de disposer d'échantillons de petite section et de faible épaisseur. Avec une scie diamantée, on coupe l'échantillon en petits morceaux carrés de 2 mm de côté. On colle deux morceaux poreux contre poreux et on les sectionne à nouveau afin d'obtenir des pièces de 500 μm d'épaisseur. On enchaîne par un polissage mécanique avec de la poudre de diamant des deux côtés externes du substrat échantillon afin de réduire l'épaisseur à $\simeq 30 \mu\text{m}$. On dépose par la suite cet échantillon sur une grille en cuivre. Puis, un bombardement ionique sous vide effectué sur l'échantillon avec un faisceau d'ions Ar^+ d'énergie 5 *kV* de part et d'autre de la pièce perce l'échantillon. Les bords de la perforation, où l'épaisseur varie entre 10 et 15 nm, sont favorable à l'observation directe de la tranche de la couche poreuse de Si formée sur le substrat.

Vue plane

La préparation ici est légèrement différente de la première, il s'agit cette fois de coller l'échantillon de 2 mm de côté sur une grille en cuivre (côté couche poreuse). On amincit le substrat par polissage puis par érosion mécanique. On effectue le bombardement ionique du substrat jusqu'à sa perforation, comme dans le premier cas. La protection de la couche poreuse contre le redépôt des abrasions du substrat est assurée au moyen d'un morceau de verre collé de l'autre côté de la rondelle en cuivre. Pareillement au premier cas, l'observation se fait sur les bords de la perforation.

3.2.2 Type n^+ (50% et $1 \mu\text{m}$)

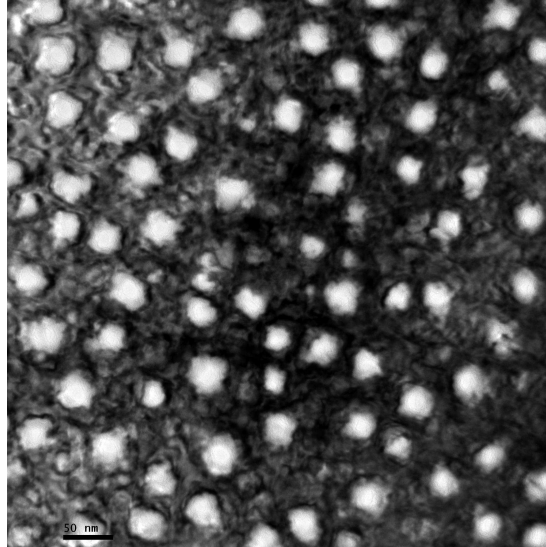


FIG. 3.1 – Image MET en vue plane d'une couche poreuse type n^+ à 50% de porosité à l'échelle de 50 nm.

Les images 3.1, 3.2 et 3.3 montrent les résultats trouvés pour la couche type n^+ de porosité 50% et d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ (n^+ 2^{ième} type tableau 2.1) dans la région amincie. La

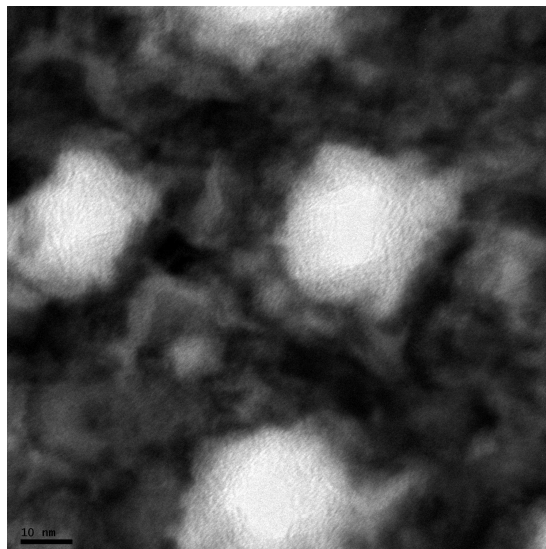


FIG. 3.2 – Image MET en vue plane d'une couche poreuse type n^+ à 50% de porosité à l'échelle de 10 nm.

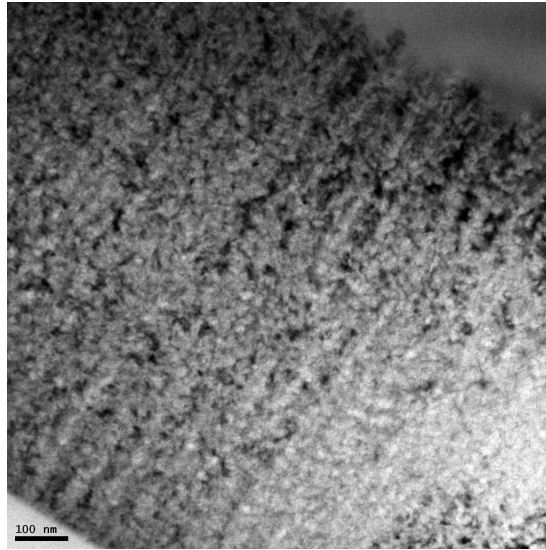


FIG. 3.3 – Image MET en vue transverse d'une couche poreuse type n^+ à 50% de porosité, $1\mu\text{m}$ d'épaisseur et à l'échelle de 100 nm. L'image montre bien la forme colonnaire des pores, ainsi que l'interface bien définie et assez régulière Si_p/Si massif

Figure 3.1 montre l'homogénéité de l'attaque électrochimique. Le rapport vide/matériau est pratiquement de 1 : 1 pour une porosité de 50%. Les pores (en blanc), de sections plus ou moins circulaires et de tailles variant entre 15 et 36 nm, sont répartis d'une façon équilibrée sur toute la surface de l'échantillon. En raison de l'irrégularité des parois des pores, ce qui est observé en réalité sur les images MET est le diamètre minimum. Les pores sont séparés par du silicium cristallin massif de 15 à 50 nm d'épaisseur. La densité des pores est de $2.4 \cdot 10^{10}$ pores/cm². La Figure 3.2 représente un agrandissement sur une zone de la Figure 3.1. On voit bien sur cette figure la forme des pores qui est une forme assez irrégulière. La partie grise qui se trouve entre le centre de la section du pore et le bord traduit la forme de la propagation du pore en profondeur. En effet les pores du silicium poreux dopé n^+ (pareil pour le p^+) sont colonnaires, ont une direction préférentielle de propagation perpendiculaire au plan d'attaque électrochimique mais présentent aussi un aspect ramifié (dendritique). Ce sont les pores du second ordre et du 3^{ième} ordre qui apparaissent de cette façon sur les images planes [1]. La Figure 3.3 en coupe transverse illustre bien ce qu'on vient de dire et montre aussi que l'interface silicium poreux-silicium compact est très bien définie, avec une rugosité inférieure à une dizaine de nanomètres.

3.2.3 Membrane n^+ (60% et 10 μm)

La Figure 3.4 montre une image MET en vue plane, à l'échelle 200 nm , d'une membrane libre de silicium poreux type n^+ poreuse de 60% et épaisse initialement de 10 μm (n^+ 3^{ième} type tableau 2.1). Les points blancs sur la figure représentent des pores qui traversent la membrane. Les points gris sont, soit des pores qui ne traversent pas totalement la membrane, ce qui est le plus probable, soit des pores bouchés par des impuretés ou légèrement désalignés au cours de leur formation. La figure 3.5 représente le

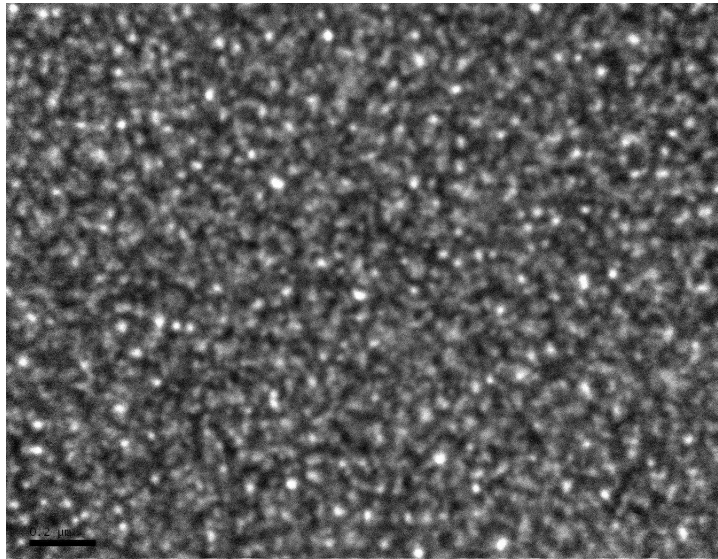


FIG. 3.4 – Image MET en vue plane d'une membrane libre de silicium poreux type n^+ poreuse de 60% et épaisse de 10 μm . Les points brillants représentent des pores droits qui traversent la membrane.

bord de la membrane en question telle qu'elle est détachée du substrat. Les parties noires représentent le silicium restant dans la membrane. La surface présente une rugosité de l'ordre de 10 nm .

3.2.4 Type n^+ (60% et 10 μm)

La Figure 3.6 correspond à une couche de Sip type n^+ ($0.002 - 0.003 \Omega.\text{cm}$) de porosité 60% et d'épaisseur 10 μm , c'est le 3^{ième} type n^+ dans le **tableau 2.1**. L'image MET est en vue plane à l'échelle 50 nm . Les pores, représentés en blanc, sont de forme

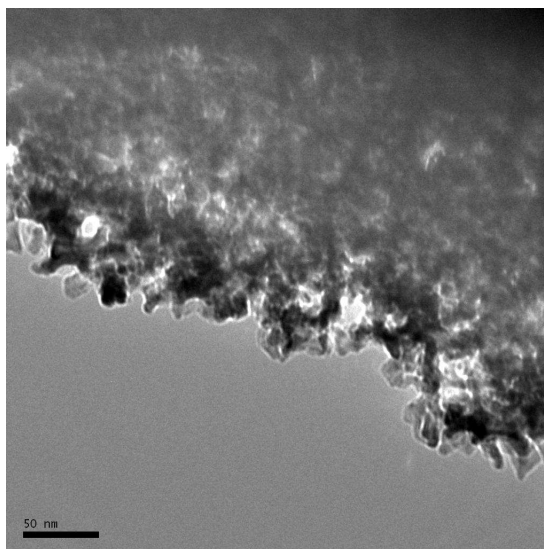


FIG. 3.5 – Image MET en vue plane qui représente le bord de la même membrane.

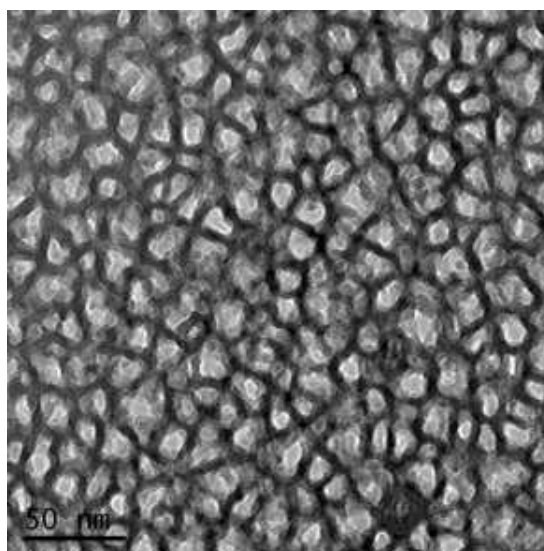


FIG. 3.6 – Image MET d'une couche de silicium poreux type n^+ (100) de porosité 60%. Les pores (en blanc) sont de section polygonale et de taille moyenne d'environ 15 nm. Ils sont séparés par des parois de Si d'environ 7 nm d'épaisseur.

polygonale séparés par des parois de silicium de taille $\simeq 7$ nm. La densité des pores est de $2.74 \cdot 10^{11}$ pores/cm². L'image 3.7 représente une vue transverse de la couche.

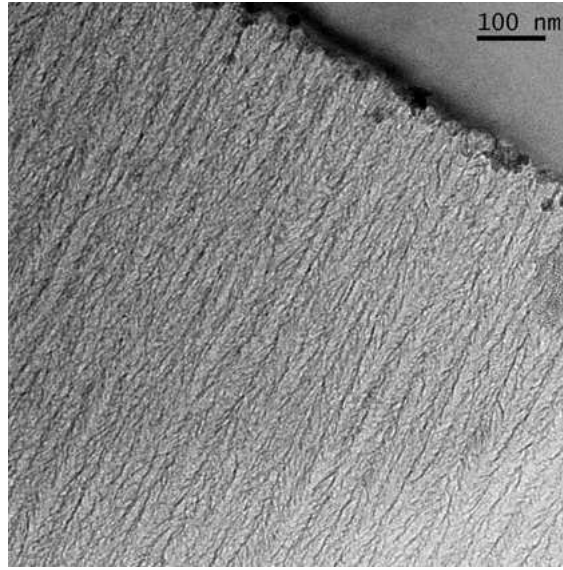


FIG. 3.7 – Image MET en vue transverse d’une couche poreuse type n^+ à 60% de porosité à l’échelle de 100 nm. L’image montre bien la forme colonnaire des pores.

3.2.5 Type p^+ (80% et $3\mu m$)

La Figure 3.8 correspond à une couche de Sip type p^+ ($0.001 - 0.007 \Omega.cm$) de porosité 80% et d’épaisseur initiale de $3 \mu m$, c’est le 3^{ième} type p^+ dans le **tableau 2.1**. L’image MET est en vue plane à l’échelle 100 nm. Les pores représentés en blanc, sont de forme polygonale, identique au type n^+ de même niveau de dopage, séparés par des parois de silicium (en noir) de taille $\simeq 5$ nm. La densité des pores est de $1.64 \cdot 10^{10}$ pores/cm². L’image 3.9 représente une vue transverse de la couche. Elle illustre la forme colonnaire des pores.

3.2.6 Distribution de la taille des pores

La taille des pores, mesurée directement à partir des images MET, nous donne probablement des tailles toujours sous évaluées. On a pu constituer des histogrammes correspondant à la distribution des tailles des pores en surface. Les Figures 3.10, 3.11 et 3.12 montrent les différentes distributions pour les échantillons : n^+ (50% et $1 \mu m$), n^+ (60% et $10 \mu m$) et p^+ (80% et $3 \mu m$), respectivement.

On peut voir sur la Figure 3.10 que les tailles des pores, sur une surface de 0.3

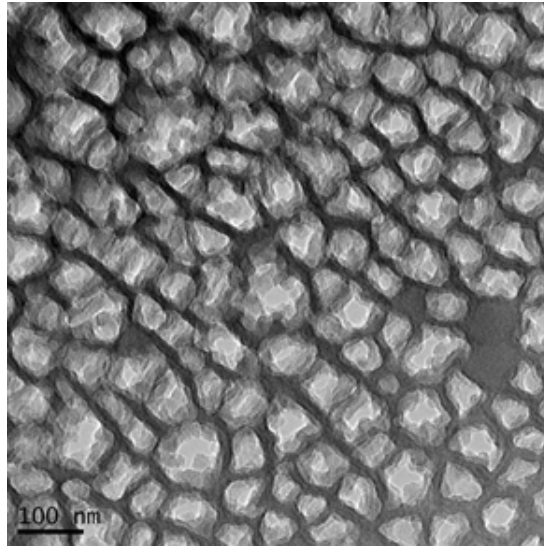


FIG. 3.8 – Image MET d'une couche de silicium poreux type p^+ (100) de porosité 80%. Les pores (en blanc) sont de section polygonale et de taille moyenne d'environ 30 nm. Ils sont séparés par des parois de Si d'environ 5 à 6 nm d'épaisseur.

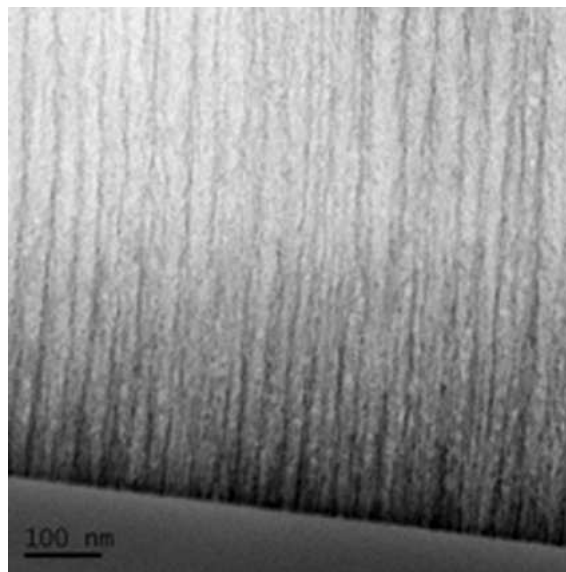


FIG. 3.9 – Image MET en vue transverse d'une couche poreuse type p^+ à 80% de porosité à l'échelle de 100 nm. L'image montre bien la forme colonnaire des pores.

μm^2 , varient de 15 nm à 35 nm tout en restant concentrées autour d'une taille principale d'environ 25 nm. Cette distribution est presque symétrique, ce qui indique une certaine

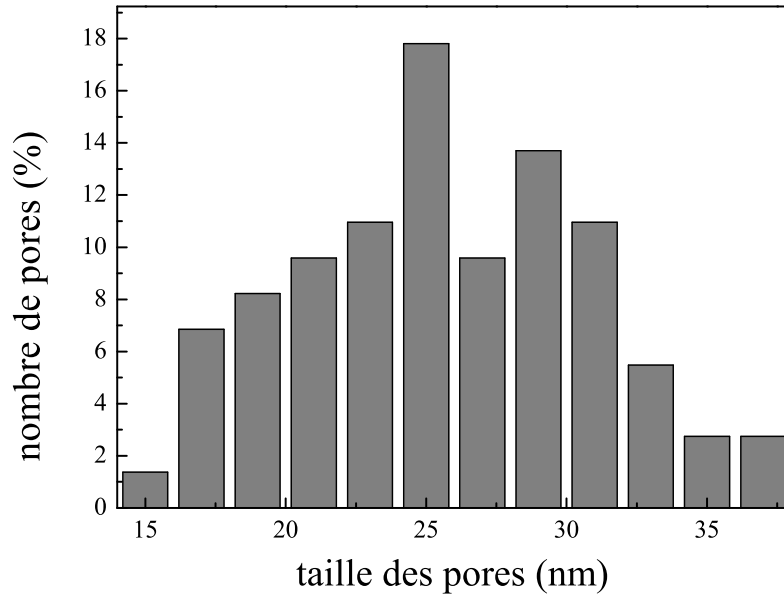


FIG. 3.10 – *Histogramme représentant la distribution de la taille des pores en surface de l'échantillon type n^+ (50%, 1 μm)*

homogénéité en surface de la couche poreuse.

Sur la Figure 3.11 correspondant à l'échantillon type n^+ (60%, 10 μm), les taille des pores sur une surface de 0.07 μm^2 varient de 5 nm à 33 nm tout en restant concentrées autour d'une taille principale avoisinant 12 nm. Sur la Figure 3.12 correspondant à l'échantillon type p^+ (80%, 3 μm), les tailles des pores sur une surface de 0.72 μm^2 varient de 38 nm à 133 nm tout en restant concentrées autour d'une taille principale voisine de 65 nm. On remarque que pour cette couche la taille des pores est extrêmement grande à cause de la forte porosité (80%).

Le tableau 4.1 présente un récapitulatif des résultats pour les trois types d'échantillons présentés dans ce paragraphe.

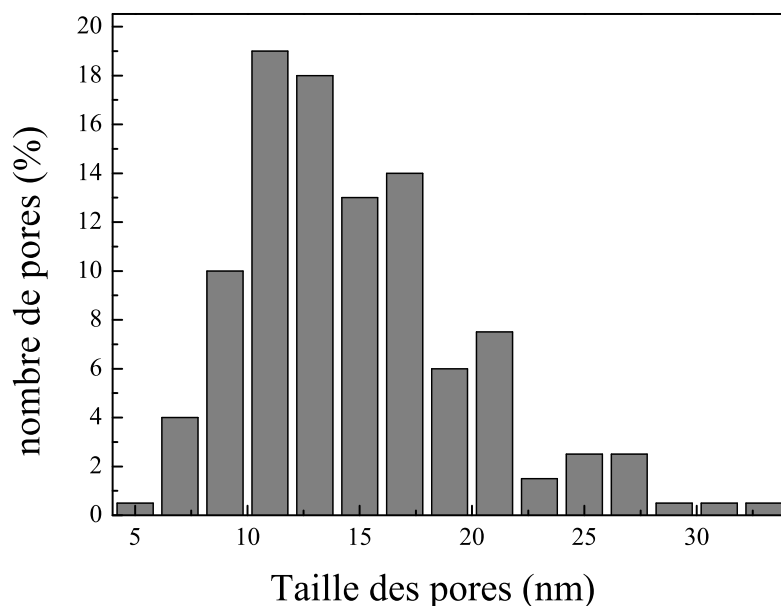


FIG. 3.11 – Histogramme représentant la distribution de la taille des pores en surface de l'échantillon type n^+ (60%, 10 μm).

TAB. 3.1 – Récapitulatifs des résultats de la microscopie électronique à transmission.

Echantillon	la taille la plus probable (nm)	largeur à mi hauteur
Si p type n^+ (50% , 1 μm)	25.0	13.7
Si p type n^+ (60% , 10 μm)	11.0	8.0
Si p type p^+ (80% , 3 μm)	65.0	27.7

3.3 Absorption optique de membranes libres de Sip

L'analyse des spectres d'absorption optique du Sip est un moyen d'apprécier l'effet du confinement quantique. Ce sont Lehmann et Gösele [2] qui ont montré les premiers que la transmission au dessous du gap est légèrement augmentée pour le Sip en comparaison avec le Si massif; ils ont attribué ceci à l'effet du confinement dans les cristallites de Si qui augmente le gap du poreux par rapport à celui du massif.

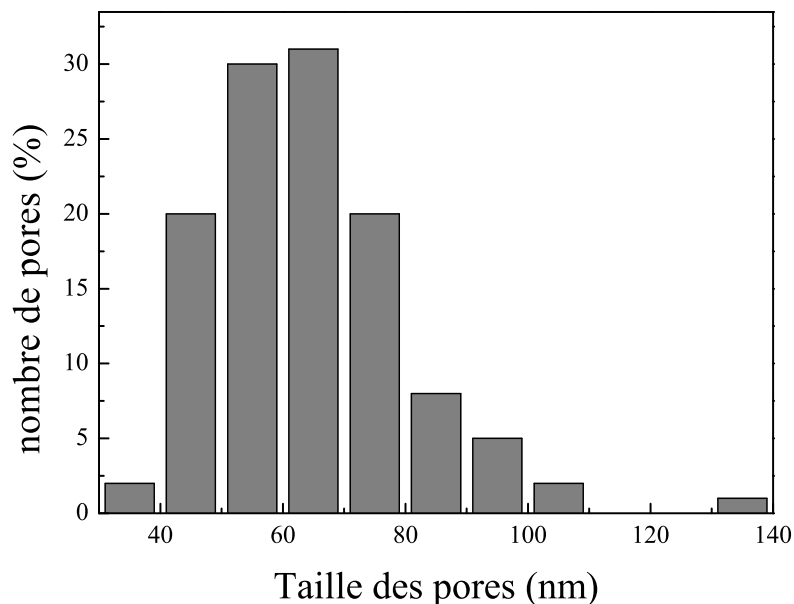


FIG. 3.12 – Histogramme représentant la distribution de la taille des pores en surface de l'échantillon type p^+ (80%, 3 μm)

Les Figures 3.13 et 3.14 montrent les spectres de transmission de membranes de Si poreux type p^+ de porosité 80% et d'épaisseur 3 μm , et d'une membrane type n^+ de porosité 60% et d'épaisseur 10 μm , respectivement. Les spectres sont mesurés à température ambiante, en utilisant un spectromètre UV-Vis (CARY 5000 de VARIAN).

Les oscillations qu'on peut voir sur les deux spectres de transmission dans la zone de 500 nm à 800 nm (à faible absorption) sont dues essentiellement aux réflexions sur les deux interfaces de la membrane (spectres cannellés). Ces franges ont déjà été observées lors d'expériences de réflexion et d'absorption I.R. sur le Si poreux [7]. Comme on peut le constater sur les deux figures, l'absorption augmente progressivement entre 800 nm et 600 nm. La détermination du coefficient d'absorption dans cette zone est imprécise à cause des différentes oscillations dues justement aux franges d'interférences. Dans ce domaine, la valeur de α est probablement surestimée. Aux plus hautes énergies, le coefficient d'absorption augmente brutalement vers des valeurs beaucoup plus fortes ($\simeq 6000 \text{ cm}^{-1}$ pour

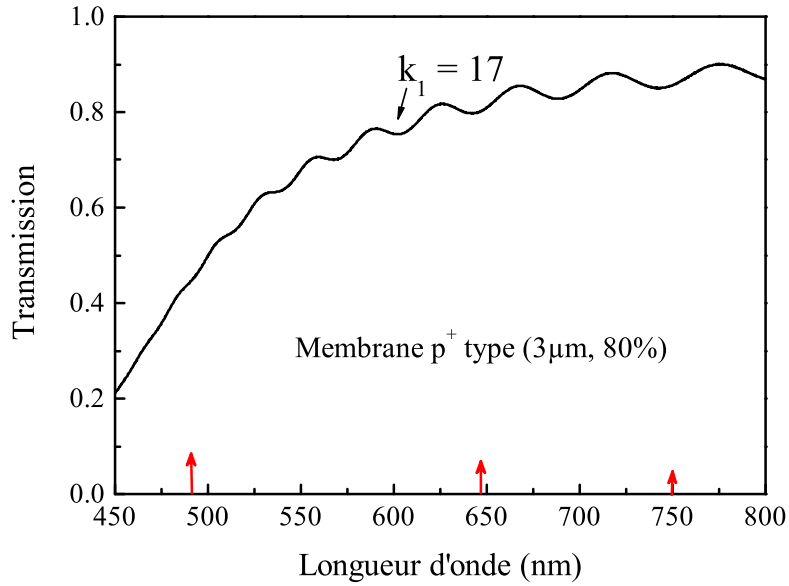


FIG. 3.13 – Spectre de transmission d'une membrane poreuse de Si type p^+ de porosité 80% et d'épaisseur $3 \mu\text{m}$, déposée sur une plaque de quartz.

le type p^+ et $\simeq 10000 \text{ cm}^{-1}$ pour le type n^+). Ces mêmes valeurs indiquent également un décalage vers le bleu pour le type p^+ . Des spectres similaires ont été observés dans des études d'absorption faites par nombres d'auteurs [3], [4]. Ainsi on peut délimiter deux zones différentes : 1- forte absorption dans le bleu-UV ; 2- faible absorption dans le rouge-IR. Cette étude nous a été d'une grande utilité concernant le choix des longueurs d'onde d'excitation (résonnante et non résonnante) en Raman et photoluminescence. Les flèches qu'on voit sur les figures pointent les fréquences d'excitation utilisées ultérieurement.

Les études faites par Halimaoui et al. [4] ont montré que, par rapport au spectre de transmission du Si cristallin, les spectres de transmission du Sip (membranes libres) présentent un décalage vers les hautes énergies qui est d'autant plus important que la porosité est plus forte. Ce décalage est attribué souvent à l'effet du confinement quantique dans le Sip [3]-[5]. Plus la porosité est forte, plus la taille des cristallites est faible et plus le confinement est intense, d'où le décalage plus ou moins fort des spectres de transmission

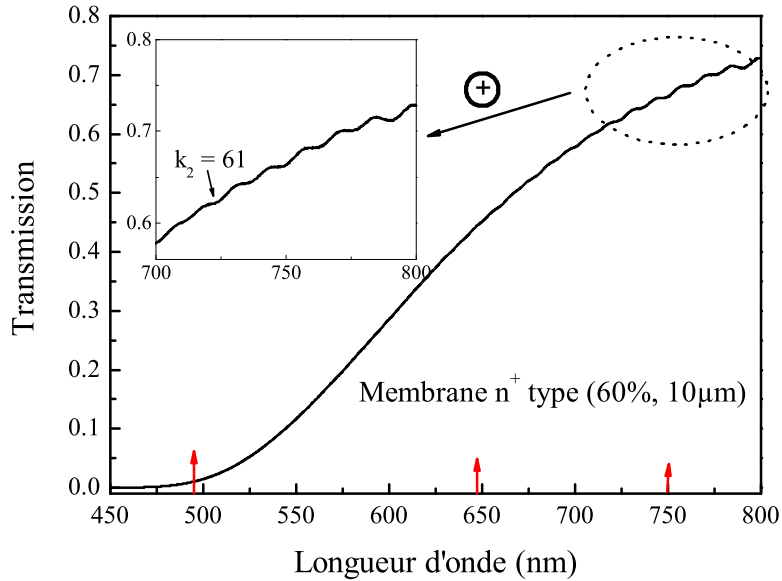


FIG. 3.14 – Spectre de transmission d'une membrane poreuse de Si type n^+ de porosité 60% et d'épaisseur $10 \mu\text{m}$, déposée sur une plaque de quartz.

vers les hautes énergies. Les images MET 3.9 et 3.7 montraient que les morphologies de la couche poreuse type p^+ et de la couche poreuse type n^+ sont très similaires (des mésopores de forme colonnaire) et donc on peut considérer que la seule différence entre ces deux échantillons est la taille des cristallites qui les constituent. En passant d'une porosité de 60% (n^+) à une porosité de 80% (p^+) la taille des pores augmente et engendre la diminution de la taille des cristallites; ceci est cohérent avec le décalage observé des spectres de transmission de $\simeq 0.5 \text{ eV}$ vers les hautes énergies.

Néanmoins, comprendre et arriver à modéliser les résultats de l'absorption optique du Si p^+ s'avère une mission très délicate. La difficulté de l'interprétation vient essentiellement de l'inhomogénéité microscopique des couches poreuses. Du fait qu'on n'a jamais une taille unique de cristallite mais une distribution de taille, il résulte que l'absorption, à n'importe quelle longueur d'onde, est une somme de réponses microscopiques d'absorption largement différentes.

Une deuxième explication possible au déplacement vers les hautes énergies des

spectres d'absorption du Sip est l'effet de surface. En effet il a été montré par Halimaoui et al. [6] que la couche d'hydrogène qui couvre la surface des couches poreuses contribue significativement à ces déplacements, à savoir que quand cette couche est éliminée (par recuit sous vide à $400^{\circ}C$) le coefficient d'absorption augmente (décalage vers le rouge) et quand cette couche est restituée, le coefficient d'absorption diminue et revient à sa valeur initiale (décalage vers le bleu).

En partant des spectres de transmission, un calcul d'interférence via Eq.3.1 nous a permis de déterminer très précisément le produit indice de réfraction \times épaisseur de la membrane ($n \times e$), et comme on a déjà estimé l'épaisseur, la détermination de l'indice de réfraction n devient évidente en plus du nombre de frange k pour les deux membranes.

$$\lambda = \frac{2ne \cos \varphi}{k} \quad (3.1)$$

où λ est la longueur d'onde, n est l'indice de réfraction, e est l'épaisseur de la membrane, φ est l'angle d'incidence (0°) et k est le nombre de frange (k est un entier pour un maximum et un demi entier pour un minimum). On trouve $n_1 = 1.68$ pour $k_1 = 17$ correspondant au maximum pointé à 596 nm et $n_2 = 2.20$ pour $k_2 = 61$ correspondant au maximum pointé à 721.5 nm ; pour les membranes type p^+ et type n^+ , respectivement, ce qui correspond bien aux valeurs données dans la bibliographie [6].

Une approximation de la relation de Bruggeman (eq.3.9) que nous verrons plus loin se présente comme suit :

$$p = \frac{n_{Si}^2 - n_{eff}^2}{n_{Si}^2 - 1} \quad (3.2)$$

avec $n_{Si} = 3.5$, et $n_{eff} = n_1$ ou n_2 . En remplaçant par les valeurs correspondantes, on trouve que la porosité de la couche type p^+ est égale à $p_1 = 84\%$, et que la porosité de la couche type n^+ est égale à $p_2 = 66\%$. Les résultats sont sensiblement proches des valeurs trouvées gravimétriquement ce qui veut dire que les indices de réfraction estimés à partir des spectres d'absorption ne sont pas loin des valeurs réelles. Ainsi on vérifie la cohérence des estimations d'épaisseur, d'indice et de porosité réalisées par d'autres méthodes.

3.4 Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique

3.4.1 Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique reconnue pour sa grande précision pour déterminer l'épaisseur (quand elle est couplée à un autre appareil fournissant l'épaisseur physique des couches), les indices optiques, la porosité, les liaisons chimiques (I.R.) des couches minces de matériaux diélectriques. Contrairement à d'autres méthodes de mesure, l'ellipsométrie offre la possibilité d'effectuer ces mesures simultanément, in-situ et d'une façon non destructive. Elle est basée sur la mesure de la variation de la polarisation de la lumière après sa réflexion (ou sa transmission) sur une surface plane. Quand un faisceau lumineux polarisé linéairement, d'une orientation bien déterminée, venant avec une incidence oblique sur une surface plane, est réfléchi sur cette surface, alors le faisceau réfléchi est polarisé elliptiquement. La forme et l'orientation de l'ellipse dépendent de l'angle d'incidence, la direction de la polarisation de la lumière incidente et des propriétés de réflexion de la surface.

L'étude présentée dans cette partie du chapitre est faite sur la lumière réfléchie par l'échantillon, et toutes les expressions sont relatives à l'ellipsométrie spectroscopique en réflexion .

Que ce soit en réflexion ou en transmission, la direction des faisceaux incident et réfléchi détermine le plan d'incidence. Pour théoriser cette méthode de caractérisation, on considère le cas d'une onde plane avec un champ électrique \vec{E} possédant une composante parallèle au plan d'incidence (notée p) et une composante perpendiculaire au plan d'incidence (notée s).

La Figure 3.15 montre la représentation schématique du champ incident \vec{E}^i et du champ réfléchi \vec{E}^r et leurs composantes correspondantes E_p^i , E_s^i , E_p^r , E_s^r . Ces composantes sont généralement exprimées dans leur forme complexe :

$$\vec{E}^{i,r} = \begin{pmatrix} E_p^{i,r} \\ E_s^{i,r} \end{pmatrix} = e^{j(\omega t - \vec{k}_o \cdot \vec{z})} \begin{pmatrix} A_p^{i,r} \\ A_s^{i,r} \end{pmatrix} = e^{j(\omega t - \vec{k}_o \cdot \vec{z})} \begin{pmatrix} \alpha_p^{i,r} e^{j\beta_p^{i,r}} \\ \alpha_s^{i,r} e^{j\beta_s^{i,r}} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

où ω est la fréquence angulaire, \vec{k}_0 est le vecteur nombre d'onde dans le vide, $A_p^{i,r}$ et $A_s^{i,r}$

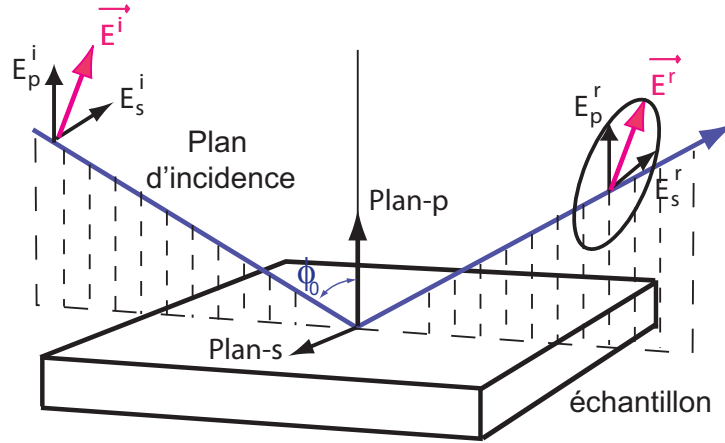


FIG. 3.15 – Schéma du champ électrique incident \mathbf{E}^i et du champ électrique réfléchi \mathbf{E}^r .

sont les composantes complexes en amplitude du champ, $\alpha_p^{i,r}$ et $\alpha_s^{i,r}$ sont leurs modules et $\beta_p^{i,r}$ et $\beta_s^{i,r}$ sont leurs phases relatives pour $t = 0$ et $z = 0$. Comme l'intensité mesurée par l'ellipsomètre correspond à l'intensité de la radiation, la phase générale $e^{j(\omega t - \vec{k}_0 \cdot \vec{z})}$ n'est pas considérée car elle n'affecte pas la valeur de l'intensité, contrairement aux phases relatives qui sont très importantes pour la détermination de l'intensité.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

1- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad (3.4)$$

2- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (3.5)$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leurs modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leurs phases, δ_p et δ_s , le retard introduit par la réflexion.

L'ellipsométrie spectroscopique mesure le module et la phase du quotient du facteur de réflexion en polarisation parallèle et le facteur de réflexion en polarisation perpendiculaire. Ce quotient est appelé "rapport des coefficients de réflexion complexes" et s'écrit sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.6)$$

À partir de cette relation les paramètres angulaires ellipsométriques Ψ et Δ sont définis tels que :

$$\rho = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (3.7)$$

où $\tan \Psi$ est le rapport des modules des coefficients de réflexion r_p et r_s , $\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|}$, et

Δ est la différence de phase introduite par la réflexion $\Delta = \delta_p - \delta_s$. Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction Φ_1 est régi par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad (3.8)$$

avec : N_0 l'indice du milieu de départ (milieu extérieur) généralement l'air, $N_1 = n_1 + jk_1$ avec n_1 l'indice (réel) de réfraction et k_1 le coefficient d'extinction du milieu 1, Φ_0 angle d'incidence et Φ_1 angle de réfraction.

Dans la pratique, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités ($\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$). Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à une longueur d'onde donnés permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon : les indices n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k . C'est le type d'exploitation d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde. Pour l'analyse d'un échantillon composé d'une superposition de couches, les inconnues seront à chaque fois les indices réel et imaginaire et l'épaisseur de chaque couche, ainsi que les indices du substrat, ce qui conduit, pour N couches, à $3N + 2$ inconnues. Il n'est plus possible d'identifier toutes les inconnues, sachant que la mesure

ne porte que sur deux quantités. La solution consiste à supposer que l'indice des couches est connu ou résulte d'un mélange de matériaux connus. Les inconnues à déterminer se réduiront donc aux épaisseurs de chaque couche et, éventuellement, aux concentrations des composants d'une couche. Ces grandeurs étant invariantes avec la longueur d'onde, il suffira de faire des mesures pour un nombre suffisant de longueurs d'onde pour identifier toutes les inconnues.

3.4.2 Appareillage et fonctionnement

Plusieurs techniques de mesure de polarisation par réflexion existent telle que :

1- la méthode du zéro ou méthode d'extinction qui utilise l'extinction du signal pour effectuer une mesure angulaire.

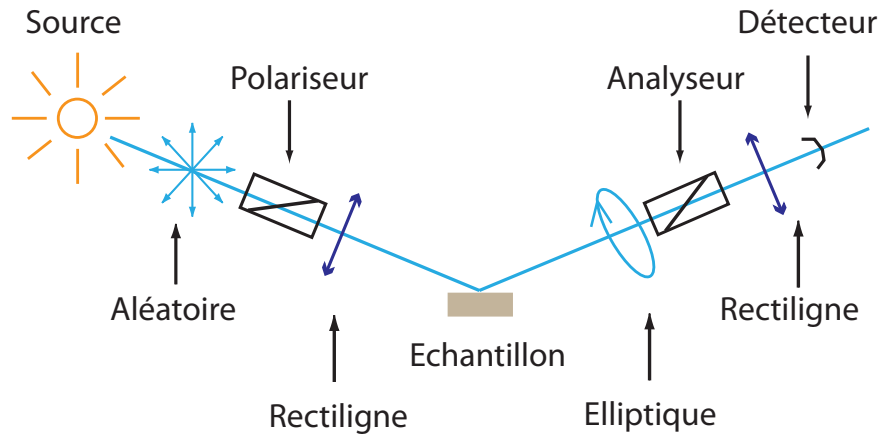
2- la méthode à modulation de phase qui exige quelques précautions d'utilisation puisqu'on utilise le modulateur sur un large domaine spectral. Cette méthode ne nécessite pas un alignement très précis (pas d'éléments en rotation), cependant elle requiert une électronique très performante.

3- méthode de modulation par élément tournant.

L'étude de nos échantillons a été faite en utilisant la dernière méthode. On détaille la procédure des mesures dans le paragraphe qui suit.

Méthode de modulation par élément tournant

La méthode de mesure par élément tournant se prête bien à l'automatisation de la mesure ainsi qu'à son utilisation sur un large domaine spectral. Le faisceau peut être modulé en polarisation par la rotation du polariseur, de l'analyseur ou d'un compensateur. Notre appareillage correspond au premier cas. Un ellipsomètre à polariseur tournant nécessite l'utilisation d'une source dont la polarisation est parfaitement définie. Après l'échantillon, l'analyseur étant fixe, il n'est pas nécessaire d'avoir un détecteur insensible à la polarisation. Cela permet de placer le spectromètre (qui modifie la polarisation du faisceau) entre l'analyseur et le détecteur. Il disperse et filtre la lumière parasite présente au niveau de l'échantillon. Cette technique, relativement facile à mettre en oeuvre, nécessite quelques précautions quant à la collimation du faisceau et à l'alignement des composants



La modulation en polarisation du faisceau peut être obtenue par la rotation du polariseur, de l'analyseur ou d'un compensateur (ce dernier situé avant ou après l'échantillon).

FIG. 3.16 – Ellipsomètre à modulation par éléments tournants. Dans notre cas c'est un polariseur tournant.

optiques pour atteindre un bon niveau de précision. La Figure 3.16 montre le montage d'un ellipsomètre à éléments tournants.

3.4.3 Résultats

Toutes les mesures ellipsométriques ont été effectuées à température ambiante, avec un angle d'incidence de 75° entre 0.05 et 0.65 eV à l'aide d'un ellipsomètre infrarouge à transformée de Fourier SOPRA. Les échantillons étudiés sont de deux types différents : le premier est un échantillon type p de résistivité $0.02 \Omega \text{ cm}$ fabriqué dans une solution de HF (40%) et C_2H_5OH (1 : 1) sous une densité de courant de 100 mA cm^{-2} pendant 3 minutes. Le deuxième est un échantillon type n de résistivité $0.007 - 0.013 \Omega \text{ cm}$ fabriqué dans une solution de HF (40%) et C_2H_5OH (1 : 0.6) sous une densité de courant de 51.4 mA cm^{-2} pendant 105 secondes. Ces conditions de fabrication devraient nous donner des échantillons *p-type* de porosité 45% et d'épaisseur $10 \mu\text{m}$ et des échantillons *n-type* de porosité 50% et d'épaisseur $5 \mu\text{m}$.

Les Figures 3.17 et 3.18 représentent $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ pour les deux types d'échantillons.

Que ce soit pour n^+ ou p^+ type, des oscillations sont présentes sur toute la plage

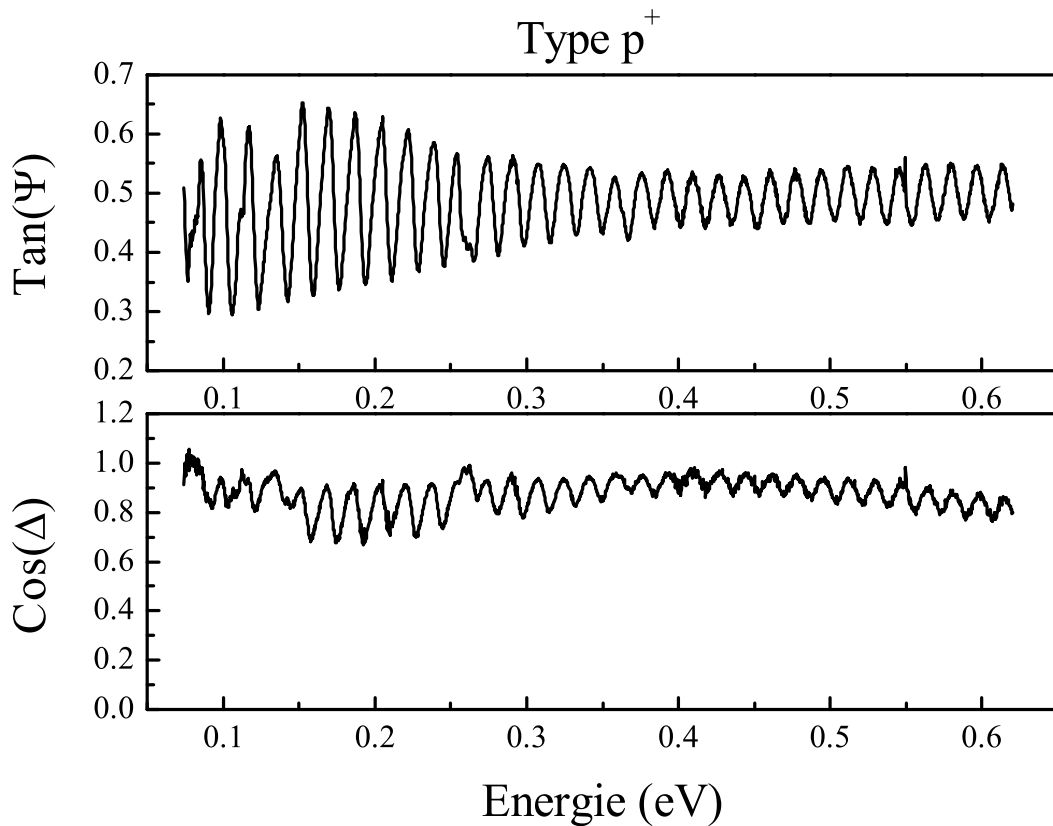


FIG. 3.17 – La variation de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ dans l'infra rouge mesurées sur un échantillon de Si poreux type p^+ à 75° d'incidence.

spectrale sur la mesure de $\tan(\Psi)$. En effet, les couches poreuses de Si présentent plusieurs franges d'interférence indiquant que ces couches ne sont pas complètement transparentes - ce qui serait le cas du Si cristallin (c-Si) - mais présentent un certain coefficient d'absorption $k \neq 0$. Le spectre de $\cos(\Delta)$ varie légèrement autour de la valeur 1.

La composition, le coefficient d'extinction k , l'épaisseur et la porosité de la couche poreuse de silicium ont été déduites à partir de l'analyse des paramètres ellipsométriques $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ en utilisant le modèle EMA (Effective Medium Approximation) de Bruggeman [8]. La relation de Bruggeman donnant l'indice d'un milieu recevant des particules sphériques de deux matériaux différents s'écrit :

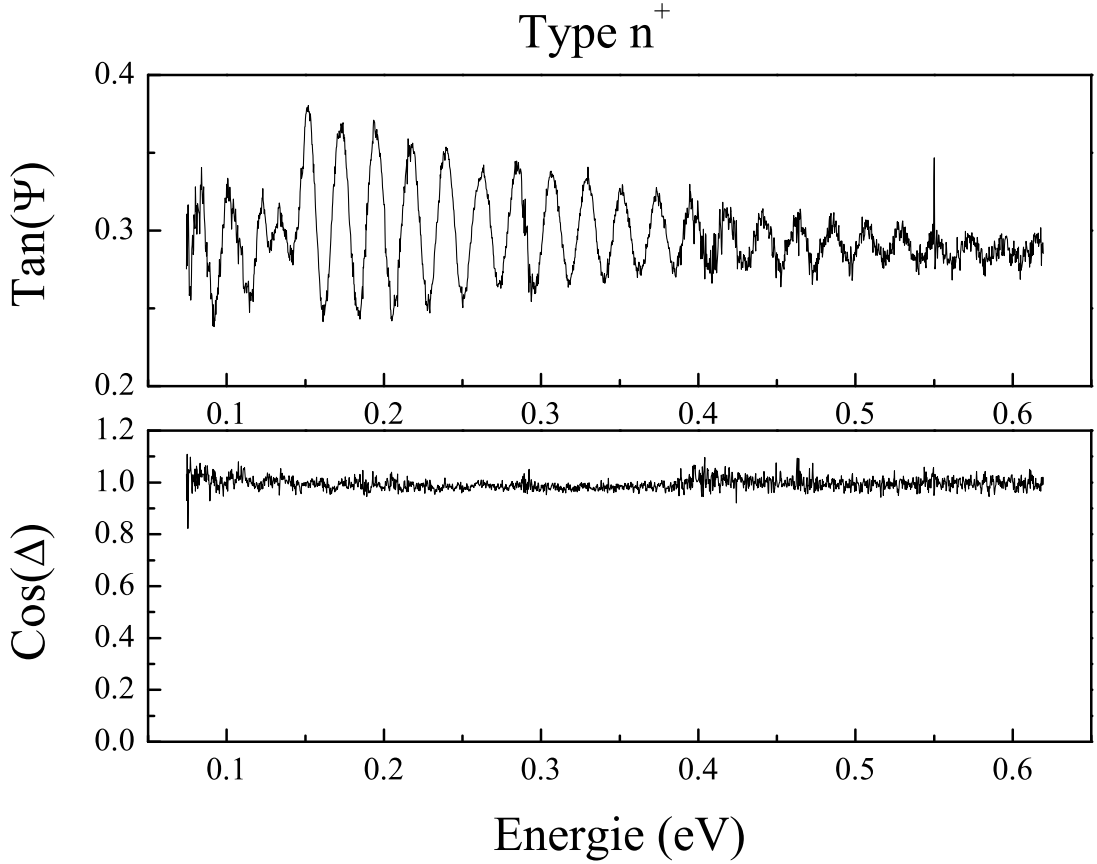


FIG. 3.18 – La variation de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ dans l'infrarouge mesurée sur un échantillon de Si poreux type n^+ à 75° d'incidence.

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = c_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + c_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} \quad (3.9)$$

avec $\varepsilon_e = n_e^2$ et $\varepsilon_m = n_m^2$ permittivité relative effective et permittivité relative du milieu avant l'inclusion de particules, c_i concentration du matériau i ($i = 1$ ou 2). $\varepsilon_m = \varepsilon_e$: c'est l'approximation de Bruggeman (ou EMA : Effective Medium Approximation) qui suppose que le mélange des matériaux 1 et 2 est le milieu effectif. En fait, le modèle EMA est bien adapté à des mélanges de matériaux isotropes et homogènes. La permittivité

effective est alors solution de l'équation :

$$0 = 2\varepsilon_e^2 + \varepsilon_e [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(3c - 1) - \varepsilon_1] - \varepsilon_1\varepsilon_2 \quad (3.10)$$

avec $c = c_2 = 1 - c_1$ et $\varepsilon_e = \varepsilon_m$

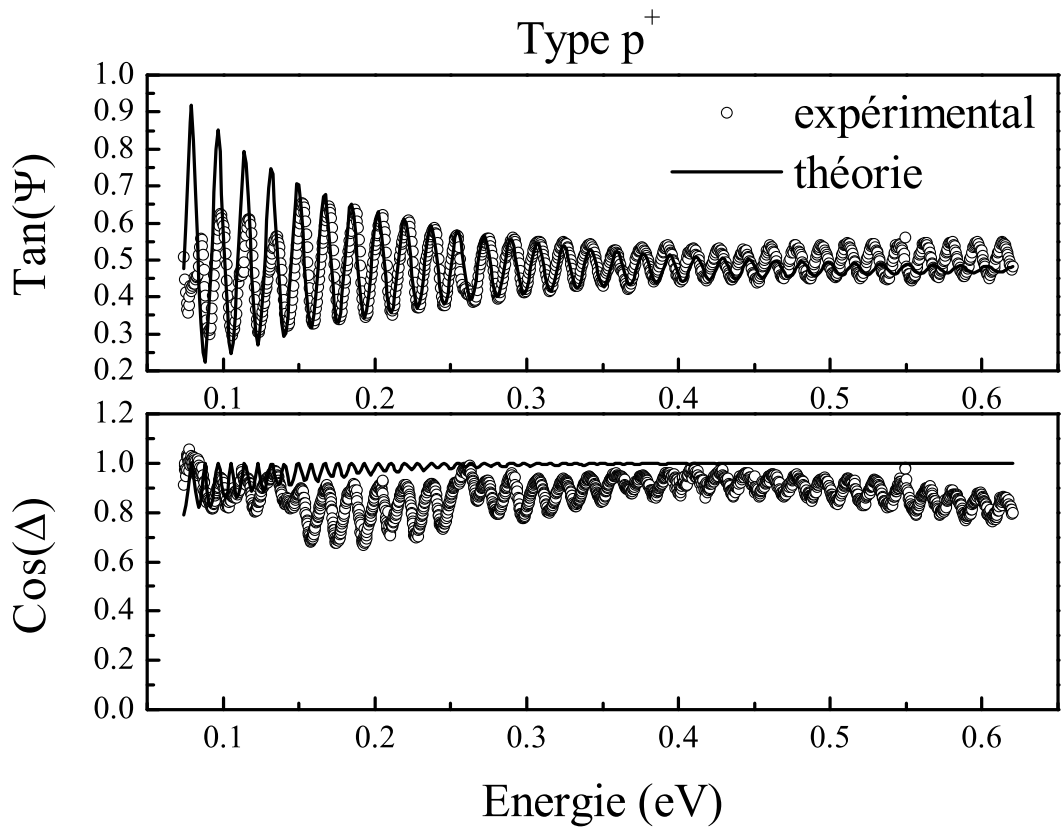


FIG. 3.19 – La reproduction de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ avec le modèle de Bruggeman pour l'échantillon type p⁺

Les Figures 3.19 et 3.20 montrent les résultats générés par le modèle de Bruggeman superposés aux spectres expérimentaux de $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ pour les échantillons type

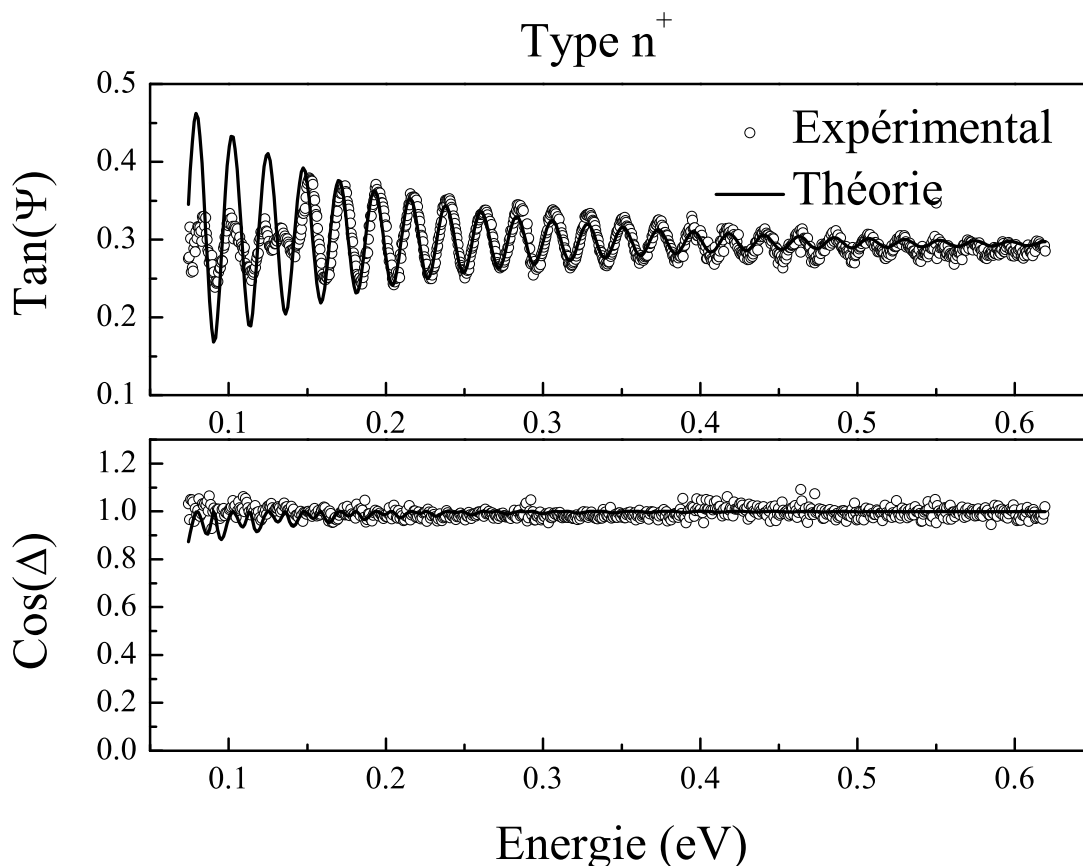


FIG. 3.20 – La reproduction de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ avec le modèle de Bruggman pour l'échantillon type n⁺

p⁺ et n⁺, respectivement. Comme on peut le voir, une parfaite superposition des deux résultats (théorique et expérimentale) de $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ a été atteinte essentiellement entre 0.15 eV et 0.6 eV pour le type n⁺. Le type p⁺ par contre s'est avéré très difficile à modéliser surtout pour le spectre de $\cos(\Delta)$ qui reste très en dessous de 1. Plusieurs mélanges ont été essayés afin de reproduire les résultats expérimentaux mais le seul qui ait donné un accord vraiment satisfaisant est "Si cristallin + vide", sans ajouter de phase amorphe. En effet, les couches poreuses ont été stockées dans une boîte à gant sous atmosphère contrôlée d'azote, ce qui les a protégées de l'oxydation et la structure a été gardée telle que fraîchement préparée. Le tableau 3.2 résume les résultats trouvées

théoriquement en terme de porosité et d'épaisseur pour les deux types de Si poreux. Ces valeurs sont légèrement différentes des valeurs de porosité et d'épaisseur attendues ; on pense que c'est dû en grande partie au fait que l'ellipsométrie est très sensible à la rugosité de la surface et de l'interface Si-Si poreux. Une même valeur du coefficient d'extinction $k = 0.1$ a été trouvée sur toute la largeur du spectre pour les deux types d'échantillons.

TAB. 3.2 – *Résultats de la modélisation*

	p ⁺ type	n ⁺ type
composition de la couche	c-Si + vide	c-Si + vide
porosité et épaisseur attendues d'après la littérature	45% et 10 μm	50% et 5 μm
porosité et épaisseur trouvées par ellipsométrie	68% et 27.5 μm	48% et 14.0 μm

Entre 0 eV et 0.15 eV les franges d'interférences sont fortement atténuées et le spectre théorique ne coïncide plus avec l'expérimental. Deux explications possibles peuvent être à l'origine de ce phénomène. Première explication : cette atténuation peut être due à l'absorption de la silice. En effet, la silice absorbe fortement dans cette gamme d'énergie et même en faible pourcentage elle peut atténuer significativement l'intensité des franges d'interférence [9] d'où le désaccord avec le modèle théorique. La deuxième explication possible consiste en l'absorption du Si cristallin dans ce domaine d'énergie ; bien que faible, elle peut causer également l'atténuation des franges d'interférence.

Enfin cette technique présente plusieurs avantages mais également des inconvénients dont la forte sensibilité à la rugosité (surface et interface) qui rend la modélisation des spectres mesurés une opération loin d'être évidente.

3.5 Conclusion

Les trois méthodes de caractérisation présentées dans ce chapitre nous ont permis d'avoir une idée assez précise sur les propriétés des couches poreuses de Si et très utile pour le reste des études présentées dans cette thèse. La MET nous a permis de connaître la nanostructure de nos couches poreuses et les principales variations à noter en fonction du type de dopage et des conditions d'attaque. Les spectres d'absorption des membranes poreuses sont d'une grande importance dans la mesure où c'est décisif ultérieurement dans le choix des longueurs d'onde d'excitation que ce soit pour la diffusion Raman ou pour la photoluminescence. Et enfin l'ellipsométrie spectroscopique nous a permis de déterminer d'une façon non destructive la porosité et l'épaisseur des couches. Cette technique aurait pu être très prometteuse concernant l'étude des nanocomposites hybrides Si poreux-molécules organique pour déterminer si les molécules ont vraiment imprégné la couche et sur quelle profondeur ou sont ils seulement à la surface, mais les tests ont montré que dès qu'on rajoute une couche de produit organique, l'étude devenait très difficile et le manque de modèles concernant ces produits a constitué un obstacle réel devant l'accomplissement des analyses.

Bibliographie

- [1] P. C. Searson, J. M. Macaulay and F. M. Ross, *J. Appl. Phys.* **72**, 253 (1992)
- [2] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [3] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi and H. Mimura, *Phys. Rev. B* **48**, 2827 (1993).
- [4] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. A. Bados, *Applied Physics Letters*, **62**, 1155 (1993).
- [5] V. Lehmann et U. Gosele, *Applied Physics Letters*, **58**, 856 (1991)
- [6] A. Halimaoui, Y. Campidelli, A. Larre, and D. Bensahel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **190**, 35 (1995)
- [7] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson and R. Greef, *J. Phys. C* **17**, 6535 (1984).
- [8] D.A.G. Bruggeman, *Ann.Phys.* **24**, 636 (1935).
- [9] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids I, Academic Press., 1985, p. 749.

Chapitre 4

Spectroscopie Raman : microstructure, effet Fano et polarisation

4.1 Introduction

L'interaction entre une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est proche du visible et la matière (atome, molécule, cristal...) peut prendre plusieurs formes. Lorsque la fréquence du photon incident coïncide avec l'énergie d'une transition électronique dans la matière, l'onde est tout simplement absorbée en excitant le système. Si l'énergie du photon incident est supérieure au travail de sortie d'un électron, on peut aussi observer un phénomène de photoémission et un électron est éjecté du système. Le processus mis en jeu dans cette partie du travail de thèse est le processus de diffusion. Le photon incident excite le système électronique dans un état qui peut être réel ou virtuel, puis un photon est réémis à une énergie qui peut être identique, supérieure ou inférieure à celle de l'excitation. La Figure 4.1 schématise ces trois processus d'interaction rayonnement matière. Lorsque

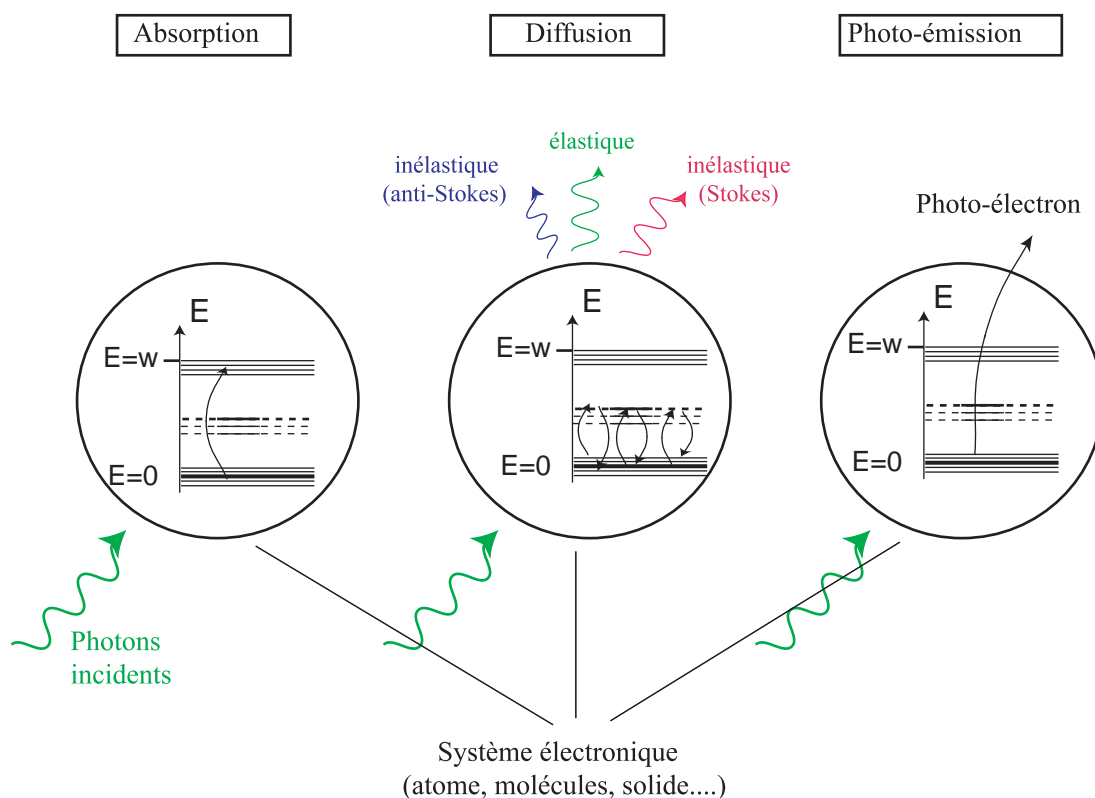


FIG. 4.1 – Représentation schématique de quelques processus d'interaction lumière matière : l'absorption, la diffusion et la photoémission.

la diffusion de la lumière se produit à une fréquence identique à l'excitation, on parle de

diffusion élastique appelée aussi Rayleigh. Dans le cas contraire on parle d'une diffusion inélastique appelée diffusion Raman. Le processus correspondant, quantiquement parlant, revient à exciter le système dans un état qui peut être virtuel (excitation non résonnante) ou réel (excitation résonnante) ; la désexcitation s'effectue en émettant un nouveau photon. Si le photon ainsi émis a une énergie différente de celle du photon incident, alors, par conservation de l'énergie, le système diffuseur reste excité. Cette excitation va engendrer la création (Raman Stokes) ou la destruction (Raman anti-Stokes) d'un mode de vibration (phonon) dans un cristal ; elle peut être à l'origine aussi de la création d'un exciton dans le cas d'un semiconducteur ou bien encore de brisure d'une paire de Cooper (dans un supraconducteur). La Figure 4.2 illustre en détail les différentes formes de diffusion Raman. Plus l'état intermédiaire s'approche d'un niveau d'énergie réel, plus l'excitation est dite résonnante.

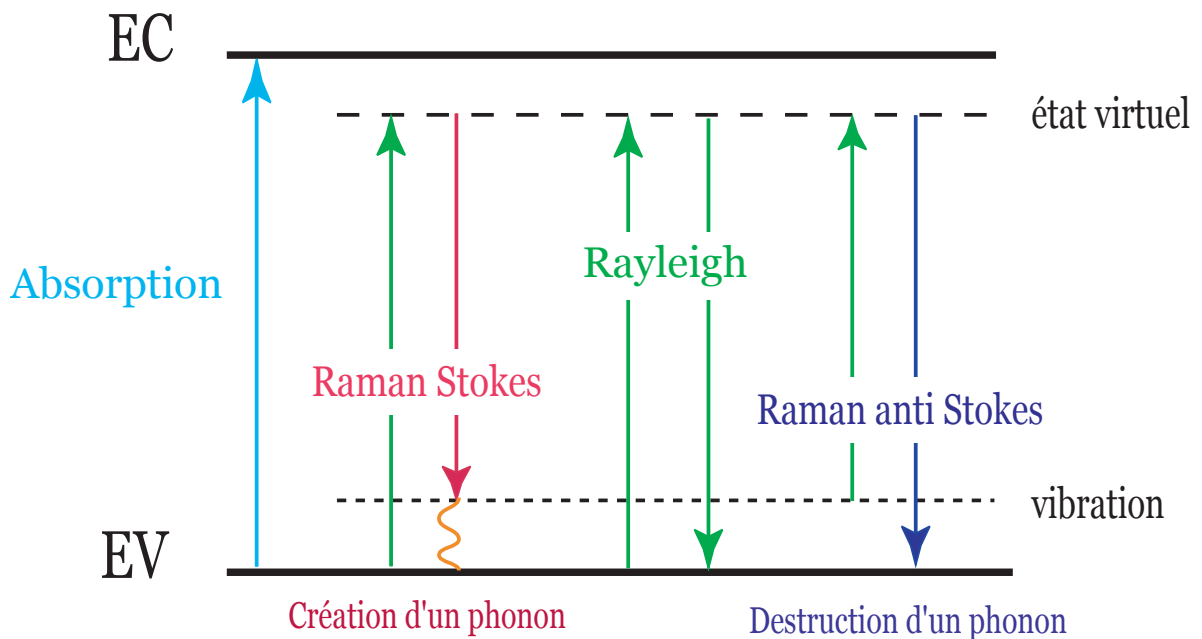


FIG. 4.2 – Représentation schématique de la diffusion Raman dans un semiconducteur

Ce chapitre sur l'étude par spectroscopie Raman de couches minces de silicium poreux et de membranes auto-supportées est divisé en deux parties. La première partie a été réalisée sur des couches minces de Sip moyennement dopées. Elle consiste à déterminer la taille des nanocristallites restantes dans les structures moyennant une fréquence d'exci-

tation très absorbée par le Sip (488 nm), c'est à dire dans les conditions de résonance. La deuxième partie a été réalisée aussi bien sur des couches minces que sur des membranes libres de Sip fortement dopées. Elle consiste à étudier la diffusion Raman dans le proche infra-rouge (750 nm), loin de la bande d'absorption du Sip, donc hors résonance. L'idée de base est de s'éloigner au maximum des conditions d'excitation résonnante qui privilégient certaines tailles de nanocristallites. Ce faisant des effets inattendus ont également été mis en évidence, et des conclusions sur la conductivité électrique du Sip et la propagation de la lumière dans ce matériau en seront tirées.

4.2 Raman résonnant

4.2.1 Dispositif expérimental

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante sur les échantillons de Sip de type p^+ et n^+ caractérisés précédemment par ellipsométrie spectroscopique. La longueur d'onde d'excitation est 488 nm, issue d'un laser Ar^+ . La Figure 4.3 montre le schéma du montage expérimental utilisé. La détection utilisé est un spectromètre Ramanor Jobin-Yvon avec une résolution de 3 cm^{-1} . Le déplacement du spectre Raman et son élargissement sont très sensibles à la température de l'échantillon, d'où la nécessité de prendre quelques précautions afin de limiter au mieux le réchauffement et la dégradation des couches poreuses par le laser :

- 1)- utiliser une lentille de focalisation cylindrique permettant d'avoir une faible densité d'excitation ;
- 2)- limiter la durée d'exposition de l'échantillon au faisceau à la durée de l'acquisition du spectre ; éviter une surexposition au laser.

La lumière diffusée dans toutes les directions est par la suite collectée et redirigée à travers des lentilles vers l'entrée du spectromètre, où elle sera dispersée et analysée grâce à un photomultiplicateur.

La réponse d'un échantillon à une excitation est généralement noyée dans un bruit beaucoup plus intense. Pour extraire uniquement le signal utile on utilise l'ensemble chopper+détection synchrone. Le chopper sert, en effet, à moduler la lumière excitatrice, la

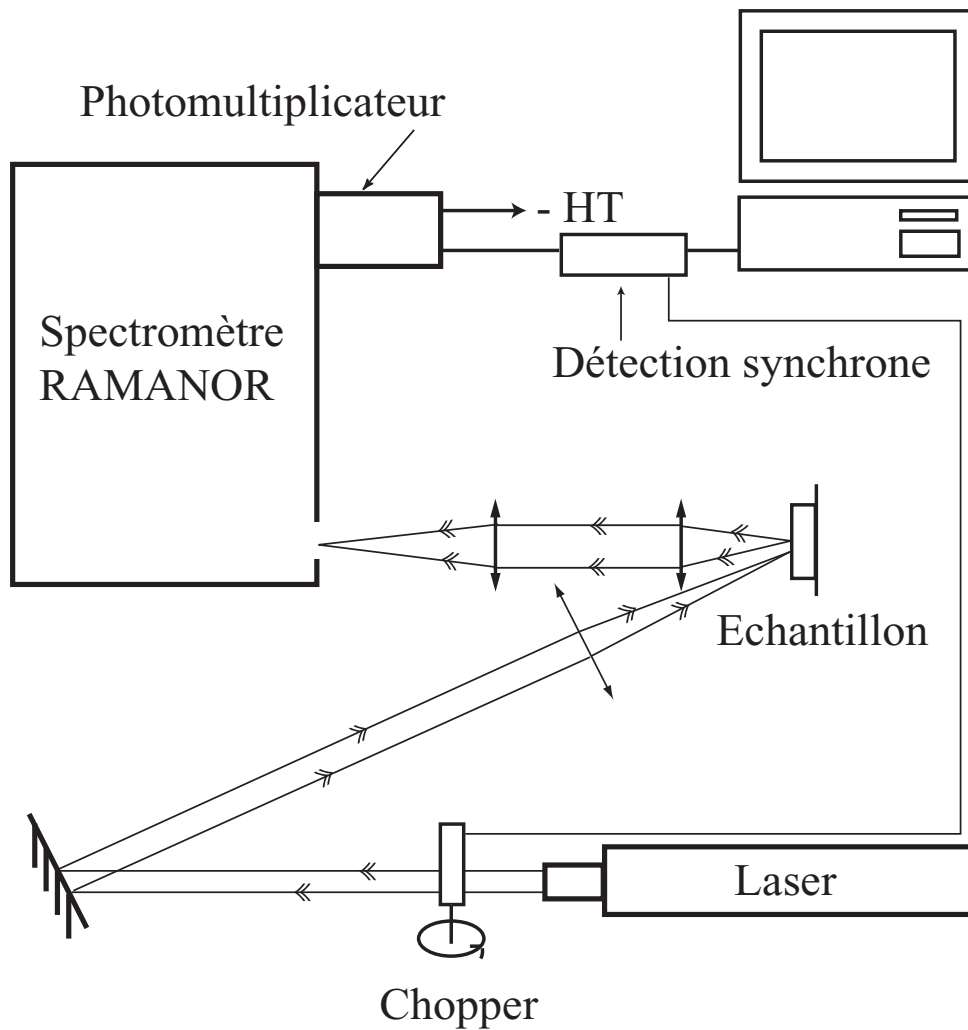


FIG. 4.3 – Schéma du montage expérimental utilisé pour la spectroscopie Raman.

forme temporelle de l'excitation est désormais un signal carré de fréquence ν . La détection synchrone reçoit deux entrées, la première destinée à synchroniser en fréquence et en phase le signal de référence, et la deuxième est la réponse du photomultiplicateur. La détection synchrone dégage du signal reçu seulement la partie en phase avec l'excitation. Le bruit, ayant des fréquences arbitraires, sera ainsi sensiblement atténué. Les spectres sont visualisés et enregistrés directement sur ordinateur.

4.2.2 Résultats et modélisation de la microstructure

Résultats

Les Figures 4.4 et 4.5 montrent les spectres Raman au premier ordre enregistrés à partir d'échantillons de Si massif et poreux, de type p^+ et n^+ , respectivement. Dans les deux cas, le Raman du Si cristallin massif est caractérisé par une raie symétrique et très fine de largeur à mi hauteur de 4.0 cm^{-1} , pointée aux alentours de 519 cm^{-1} (519.4 cm^{-1} pour le type p^+ et 519.2 cm^{-1} pour le type n^+). On peut constater à partir des deux figures également l'absence de phase amorphe dans nos couches poreuses. Cette phase est en principe remarquable grâce à une contribution très large vers 480 cm^{-1} [5]. En effet, les échantillons ont été stockés sous une atmosphère contrôlée d'azote ce qui les a bien protégés contre l'oxydation.

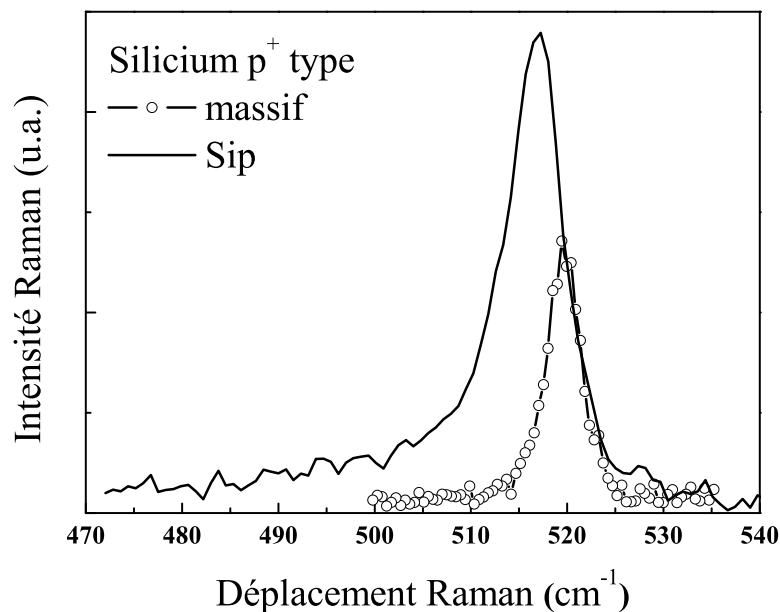


FIG. 4.4 – Les spectres Raman d'échantillons de type p^+ massif et poreux à 488 nm d'excitation et à température ambiante.

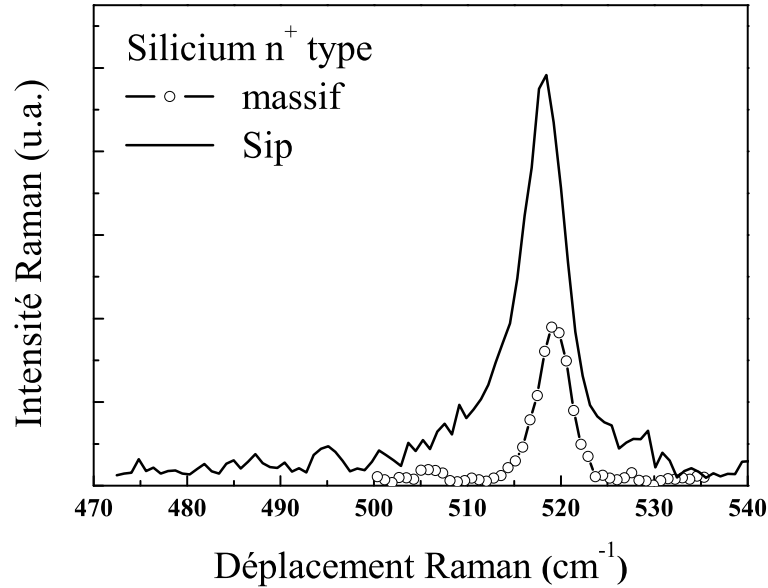


FIG. 4.5 – Les spectres Raman d'échantillons de type n^+ massif et poreux à 488 nm d'excitation et à température ambiante.

Les spectres Raman du Sip montrent un décalage de la raie vers les basses énergies, accompagné d'un élargissement plus ou moins important du même côté. On peut noter un décalage de 3.3 cm^{-1} et 1.0 cm^{-1} pour le type p^+ et le type n^+ , respectivement. Le tableau 4.1 résume les résultats expérimentaux.

Modèle de confinement des phonons

Ce comportement du Raman du Sip est bien connu, et a été rapporté par tous les scientifiques qui ont étudié ce matériaux de ce point de vue. L'explication de ces observations est basée sur le modèle de confinement des phonons [1]-[3]. Ce modèle a été élaboré d'abord par Richter et al. [1] et ensuite amélioré par Campbell et Fauchet [2]; il suppose que la fonction d'onde des phonons du réseau est partiellement confinée dans un volume fini qui n'est autre que le cristallite de Si. Ainsi, la partie spatiale de cette fonction

TAB. 4.1 – Résultats expérimentaux de la spectroscopie Raman effectuée sur des couches mince de Sip type p^+ et n^+ .

	silicium type p^+		silicium type n^+	
	massif	poreux	massif	poreux
position du Raman (cm^{-1})	519.5 ± 2.0	516.0 ± 2.0	519.0 ± 2.0	518.0 ± 2.0
largeur à mi hauteur (cm^{-1})	4.0 ± 0.5	8 ± 1	4.0 ± 0.5	5.5 ± 0.7
$I_{\text{poreux}}/I_{\text{massif}}$	2		3	
porosité (par ellipsométrie)	$(68 \pm 2)\%$		$(48 \pm 2)\%$	

d'onde est pondérée par un facteur multiplicatif qui tend à localiser le mode à l'intérieur d'un espace fini de diamètre L . On parle alors de relaxation de la règle de sélection $\vec{q} = 0$ et le pic Raman est élargi et déplacé par l'apparition de composantes de basse énergie d'autant plus intenses que la taille des cristallites est petite. D'ailleurs, en comparaison avec le type p^+ , on remarque immédiatement que pour le type n^+ le décalage du spectre Raman du Sip, la largeur à mi hauteur, l'intensité et l'assymétrie sont plus faibles. Ceci indique que la porosité de la couche n^+ est sans doute plus petite que celle de la p^+ , un résultat qui a été vérifié par ellipsométrie spectroscopique. L'intensité Raman du premier ordre due à la composante cristalline du matériau est [2] :

$$I(\omega) \propto \int_0^1 \frac{|C(q)|^2 d^3q}{[\omega(q) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (4.1)$$

où Γ_0 est la largeur à mi hauteur du pic du premier ordre Raman du silicium monocristallin, $\omega(q)$ est la relation de dispersion des phonons pour des cristallites de forme sphérique ; elle s'écrit sous la forme analytique suivante $\omega(q) = A - B \left(\frac{q}{q_0}\right)^2$ où A est la fréquence du pic Raman du premier ordre du silicium monocristallin en l'absence d'effets dus au désordre ($A = 520.5 \text{cm}^{-1}$), $B = 120 \text{cm}^{-1}$ et $q_0 = \frac{2\pi}{a}$ [4] ; a correspond au paramètre de maille du Si cristallin, $a = 0.357 \text{nm}$. Le facteur de pondération $C(q)$ de la diffusion pour un vecteur d'onde q est donné par : $|C(q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2}\right)$ où α représente le facteur de confinement des phonons dans le Sip. Ainsi, dans l'approximation

de nanocristallites de forme sphérique et de diamètre L , l'intensité du spectre Raman de premier ordre $I(\omega, L)$ pour une cristallite unique est donnée par l'expression suivante [2],[3] :

$$I(\omega, L) \propto \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2}\right) \frac{d^3 q}{[\omega(q) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (4.2)$$

Cette expression nous permet de reproduire théoriquement et avec une bonne précision le pic Raman expérimental de la couche poreuse et de déduire ainsi une valeur de la taille moyenne des nanocristaux de silicium L . L'inconvénient majeur de cette modélisation est qu'elle est peu réaliste sur les tailles de nanocristallites trouvées. En effet, les résultats de la modélisation des spectres Raman expérimentaux du Sip par l'expression $I(\omega, L)$ donnent des tailles de cristallites distinctes et discrètes $L_1, L_2 \dots$ or, comme le montre la morphologie du silicium poreux, le réseau de cristallites est un réseau continu et la nature de l'attaque chimique fait qu'on ne peut pas trouver des tailles discrètes mais plutôt des familles de tailles plus ou moins proches qui tournent autour d'une valeur moyenne. Ce sont donc des distributions de tailles.

Md. N. Islam et S. Kumar ont proposé, justement, d'introduire explicitement dans l'expression de l'intensité du Raman une distribution de taille Gaussienne des nanocristallites [3]. C'est cette approche du modèle du confinement des phonons qu'on a adopté pour déterminer la distribution de taille des cristallites dans nos structures poreuses de Si.

Pour incorporer la distribution de taille des cristallites σ dans le profil du Raman, on intègre $I(\omega, L)$ sur le domaine de la distribution de taille approprié. Si $\varphi(L)$ représente la distribution de taille des cristallites, l'intensité totale du Raman devient :

$$I(\omega) = \int_0^\infty \varphi(L) I(\omega, L) dL \quad (4.3)$$

$\varphi(L)$ est une gaussienne donnée par l'expression suivante :

$$\varphi(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \left(\frac{\sigma}{a}\right)^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(L - L_0)^2}{\sigma^2}\right) \quad (4.4)$$

où la taille principale L_0 et la déviation standard σ représentent les caractéristiques de la distribution de taille. Alors l'intensité du Raman devient :

$$I(\omega) = \int_0^\infty \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{2\pi} \left(\frac{\sigma}{a}\right)^2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(L - L_0)^2}{\sigma^2}\right) \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2}\right) \frac{d^3 q}{[\omega(q) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2} dL \quad (4.5)$$

$$= \int_0^\infty \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{2\pi} \left(\frac{\sigma}{a}\right)^2} 4\pi q^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(L - L_0)^2}{\sigma^2} - \frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2}\right) \frac{dq dL}{[\omega(q) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (4.6)$$

or

$$-\frac{1}{2} \frac{(L - L_0)^2}{\sigma^2} - \frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2} = -\frac{4a^2 (L^2 - 2LL_0 + L_0^2) + 2q^2 L^2 \sigma^2}{4\alpha \sigma^2 a^2} \quad (4.7)$$

$$= -\left[L^2 \left(\frac{1}{2\sigma^2} + \frac{q^2}{2\alpha a^2} \right) - L \frac{L_0}{\sigma^2} + L_0^2 \frac{1}{2\sigma^2} \right] \quad (4.8)$$

$$= -\frac{1}{2\sigma^2} \left[L^2 \left(1 + \frac{2q^2 \sigma^2}{2\alpha a^2} \right) - 2LL_0 + L_0^2 \right] \quad (4.9)$$

$$= -\frac{1}{2\sigma^2} \left(1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2} \right) \left[L^2 - 2L L_0 \underbrace{\frac{1}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}}}_{\frac{1}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}}} + L_0^2 \frac{1}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}} \right] \quad (4.10)$$

On met l'expression entre crochets sous forme de produit remarquable $(a - b)^2$ avec $a = L$ et $b = L_0 \frac{1}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}}$ ce qui nous amène à la forme suivante :

$$-\frac{1}{2} \frac{(L - L_0)^2}{\sigma^2} - \frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2} = -\frac{1}{2\sigma^2} \left(1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2} \right) \left[\left(L - \frac{L_0}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}} \right)^2 - \left(\frac{L_0}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}} \right)^2 + \frac{L_0^2}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}} \right] \quad (4.11)$$

$$= -\frac{1}{2\sigma^2} \left(1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2} \right) \left[\left(L - \frac{L_0}{1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}} \right)^2 + \frac{L_0^2 \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2}}{\left(1 + \frac{q^2 \sigma^2}{\alpha a^2} \right)^2} \right] \quad (4.12)$$

$$= -\frac{1}{2\sigma^2} \frac{1}{f^2(q)} (L - f^2(q)L_0)^2 - L_0^2 \frac{q^2}{2\alpha a^2} f^2(q)$$

avec $f(q) = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\sigma^2 q^2}{\alpha a^2}}}$.

Si on pose $X = L - f^2(q)L_0 \Rightarrow dX = dL$ alors on obtient :

$$\int_0^\infty \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(L - L_0)^2}{\sigma^2} - \frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2} \right] dL = \int_0^\infty \exp -L_0^2 \frac{q^2}{2\alpha a^2} f^2(q) \exp -\frac{1}{2\sigma^2} \frac{1}{f^2(q)} X^2 dX \quad (4.13)$$

or, comme $\int_0^\infty \exp -CX^2 dX = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{C}}$, alors cette integrale devient :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(L - L_0)^2}{\sigma^2} - \frac{q^2 L^2}{2\alpha a^2} \right] dL &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{2\sigma^2 f^2(q)}}} \exp -L_0^2 \frac{q^2}{2\alpha a^2} f^2(q) \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma f(q) \exp -L_0^2 \frac{q^2}{2\alpha a^2} f^2(q) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Ainsi $I(\omega)$ devient :

$$I(\omega) \propto \int_0^1 2\pi a q^2 f(q) \exp -L_0^2 \frac{q^2}{2\alpha a^2} f^2(q) \frac{dq}{[\omega(q) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (4.15)$$

Caractérisation microstructurale

Le calcul du profil de $I(\omega)$ pour une distribution déjà connue est une tâche assez simple ; par contre, il est bien plus compliqué de retrouver une distribution $\varphi(L)$ à partir d'un spectre expérimental. Dans notre situation la distribution de taille des cristallites est retrouvée en utilisant des approximations successives. Il est assez vite apparent qu'une Gaussienne unique, φ_1 , ne pouvait en aucun cas être représentative de la distribution réelle. En effet, la procédure de modélisation n'arrive pas à reproduire le spectre expérimental en utilisant une seule distribution et il subsiste toujours un signal résiduel du côté des faibles énergies qu'il est impossible d'ajuster. Il a fallu introduire une deuxième

distribution φ_2 qui s'est avérée suffisante pour reproduire cette partie du spectre. La somme de φ_1 et φ_2 est alors utilisée de nouveau pour améliorer le fit. On converge facilement vers un nouveau couple de distributions qui reproduisent finalement très bien le spectre expérimental sans avoir à considérer une phase amorphe (solution à laquelle les auteurs ont généralement recours pour avoir un meilleur ajustement [5],[6]). La Figure

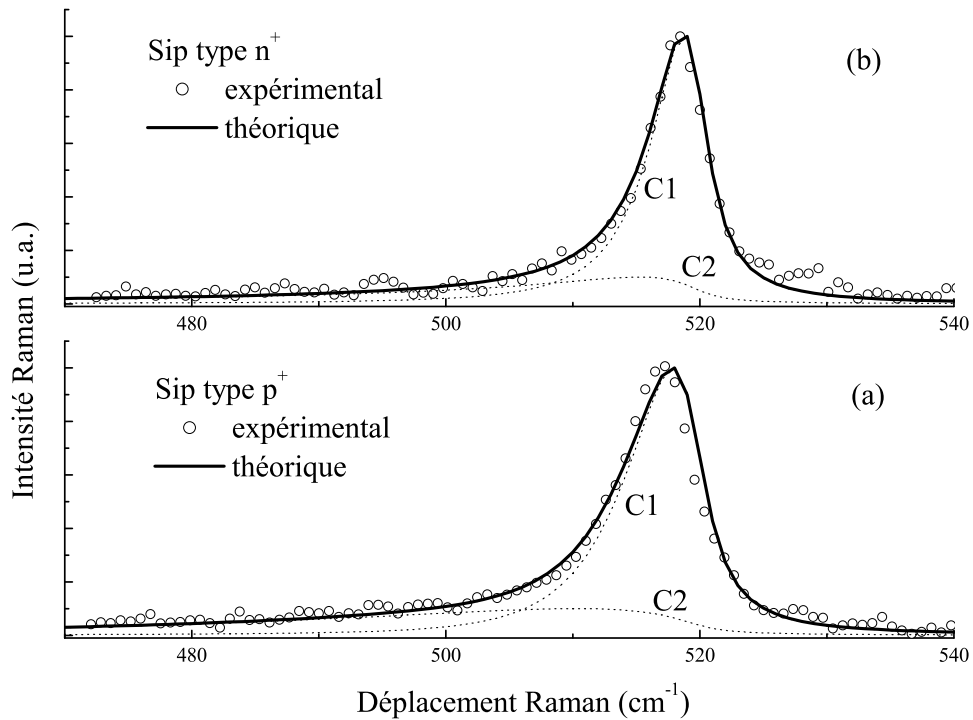


FIG. 4.6 – a : Spectre Raman mesuré sur une couche de Sip type p^+ (cercle) superposé au spectre théorique (trait continu). Une distribution Gaussienne avec deux composantes C_1 ($L_0=8.00$ nm with $\sigma =0.87$ nm) et C_2 ($L_0=3.00$ nm with $\sigma =0.5$ nm). b : Spectre Raman mesuré sur une couche de Sip type n^+ (cercle) superposé au spectre théorique (trait continu). Une distribution Gaussienne avec deux composantes C_1 ($L_0=12.0$ nm with $\sigma=2.3$ nm) et C_2 ($L_0=5.0$ nm with $\sigma =1.5$ nm).

4.6 montre que deux distributions de taille sont largement suffisantes pour reproduire les spectres Raman des deux types d'échantillons : une composante C_1 qui représente les cristallites les plus grande et une composante C_2 qui représente les faibles tailles de cris-

tallites qui diffusent plus efficacement la lumière et qui sont responsables du déplacement de la raie Raman et de son élargissement. Les valeurs de L_0 pour les différentes couches étudiées sont comprises entre 3 nm et 12 nm.

TAB. 4.2 – *Les différents paramètres trouvés à partir de la modélisation du Raman expérimental*

	Sip type p ⁺		Sip type n ⁺	
	L_0 (nm)	σ (nm)	L_0 (nm)	σ (nm)
Composante C ₁	8.0 ± 0.2	0.87	12.0 ± 0.6	2.3
Composante C ₂	3.0 ± 0.2	0.5	5.0 ± 0.6	1.5

Le tableau 4.2 résume les résultats du fit pour les deux types d'échantillons p⁺ et n⁺. Différents couples de paramètres ont été testés avant de converger aux résultats présentés ci dessus afin de vérifier la validité de l'ajustement. Nos tests suggèrent que les couples de solution trouvés ne sont qu'une estimation de la taille réelle des nanocristallites dans le cadre d'une distribution bimodale. La Figure 4.7 montre l'influence de la variation des paramètres donnés dans le tableau 4.2 sur la forme du spectre théorique. Le changement concerne les tailles L_{01} et L_{02} . On voit qu'il est difficile de changer de façon importante la valeur de L_{01} qui fixe la position du maximum principal et le gros de la largeur de la raie. L_{02} a un effet focalisé sur la queue de la raie à basse fréquence. Les paramètres sont multipliés systématiquement par 1.5, et toutes les combinaisons ont été essayées : (1) $L_{01}=5.33, \sigma_1=0.87, L_{02}=3, \sigma_2=0.5$ (dash), (2) $L_{01}=8, \sigma_1=0.87, L_{02}=2, \sigma_2=0.5$ (dot), (3) $L_{01}=5.33, \sigma_1=0.87, L_{02}=2, \sigma_2=0.5$ (dash dot), (4) $L_{01}=12, \sigma_1=0.87, L_{02}=3, \sigma_2=0.5$ (dash dot dot), (5) $L_{01}=8, \sigma_1=0.87, L_{02}=4.5, \sigma_2=0.5$ (short dash), (6) $L_{01}=12, \sigma_1=0.87, L_{02}=4.5, \sigma_2=0.5$ (short dot). L'unité de L_0 et σ est le nm. Dans les cas (2) et (5) la différence entre l'expérience et la théorie peut être réduite en agissant sur σ .

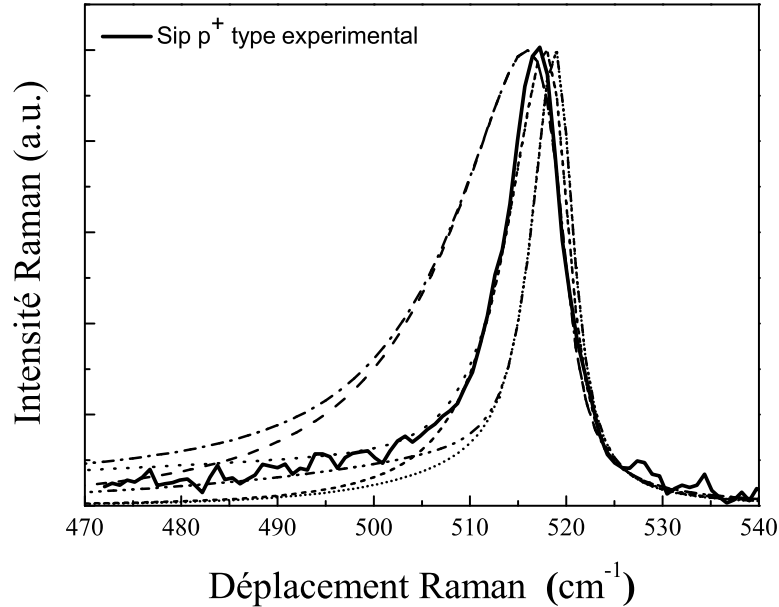


FIG. 4.7 – La sensibilité du modèle à de légères variations des paramètres autour des résultats trouvés. Les détails sont présentés dans le texte.

4.2.3 Limites des mesures Raman dans le visible

En dépit du grand intérêt que présente une étude par spectroscopie Raman sur des nanocristaux de Si, cette méthode peut montrer de graves déficiences si elle n'est pas utilisée dans des conditions optimales pour avoir des résultats le plus proche possible de la réalité physique des nanostructures. En effet, la plupart du temps, les couches poreuses de Si ne sont pas séparées de leur substrat massif; ce qui signifie qu'une contribution éventuelle du substrat est possible. Une telle contribution n'est pas à négliger car elle joue essentiellement sur la position du pic Raman, ce qui peut fausser les résultats de la simulation et donner des tailles beaucoup plus grandes que ce qui existe réellement. On peut penser que ce problème est très facilement contournable : il suffit de choisir une longueur d'onde d'excitation qui soit fortement absorbée par le matériau poreux. Ainsi l'excitation ne peut pas se propager au delà de $2 \mu m$ (voir les spectres d'absorption)

à l'intérieur de la couche, et si celle-ci est suffisamment épaisse, l'excitation n'atteindra jamais (ou très faiblement) le substrat. De plus l'émission éventuelle du Raman sera absorbée.

Malgré tout, cette alternative n'est pas suffisante, pour une seconde raison ; en fait en choisissant d'exciter à haute énergie le Sip (le domaine de forte absorption du Sip), on excite des vibrations Si-Si dans les nanocristallites d'une façon résonnante par rapport à des tailles bien définies. Ce qui veut dire qu'on s'est placé dans une situation de photosélection et que le choix de la longueur d'onde d'excitation décide à l'avance de la taille des nanocristallites que la modélisation va déterminer. Ceci est prouvé par la faible distribution de taille σ qu'on a trouvé à travers le calcul théorique (voir tableau 4.2) et explique parfaitement pourquoi on trouve toujours des tailles similaires pour une même longueur d'onde d'excitation dans la littérature [3],[7]-[9]. Il devient évident que dans de telles conditions on est très loin d'avoir une idée globale sur la nanostructure du système. Le même type de dépendance longueur d'onde d'excitation-fréquence de vibration a été observé sur des chaînes de polydiacétylène par Shand et al. [10] où chaque longueur d'onde d'excitation sélectionne une longueur de chaîne d'oligomère déterminée, caractérisée par une fréquence Raman bien spécifique.

Une solution immédiate à ce problème est d'utiliser des énergies d'excitation faiblement absorbée par le Sip, de cette façon on sera assuré de détecter la réponse de toutes les nanocristallites. Mais en même temps il faut prendre garde à deux points car dans ce cas la contribution du substrat peut ne plus être négligeable, et de plus l'intensité de la lumière diffusée sera plus faible (non résonance et dépendance en $\frac{1}{\lambda^4}$). Une deuxième solution pourrait être de procéder comme dans le cas de quelques polyènes où le spectre d'excitation du Raman a permis de reconstituer l'ensemble de la distribution de tailles de chaînes des polymères [11]. Dans notre cas, on a opté pour la première solution. La partie suivante de ce chapitre représente une étude par spectroscopie Raman faite "in et out" gamme d'absorption du Sip sur des couches minces et des membranes auto-supportées poreuses de Si.

4.3 Diffusion Raman polarisée - Interférences de Fano

4.3.1 Échantillons et dispositif expérimental

On étudie dans cette partie des couches poreuses de Si encore attachées au substrat qu'on va appeler PSL (Porous Silicon Layer) et les mêmes couches poreuses mais détachées du substrat : des membranes libres appelées FSPSM (Free Standing Porous Silicon Membrane), en plus bien entendu du Si massif correspondant. Deux types de dopage assez important sont mis en jeu :

1- un Si monocristallin fortement dopé au phosphore (n^+ type) avec $\rho = 0.002 - 0.003 \Omega.cm$.

2- un Si monocristallin fortement dopé au bore (p^+ type) avec $\rho = 0.001 - 0.007 \Omega.cm$.

Les couches poreuses fabriquées sont de porosité 60% et d'épaisseur $10 \mu m$ pour le type n^+ (7^{ième} colonne du tableau 2.1 du deuxième chapitre) et de porosité 80% et d'épaisseur $3 \mu m$ pour le type p^+ (4^{ième} colonne du tableau 2.1 du deuxième chapitre).

Trois fréquences d'excitation différentes ont été utilisées : 488 nm à partir d'un laser Ar^+ , 750 nm à partir d'un laser Titane-Saphir pompé par un laser Ar^+ et 647 nm à partir d'un laser Kr^+ . Le tableau 4.3 montre les coefficients d'absorption des membranes poreuses étudiées aux différentes énergies d'excitation utilisées, calculés à partir des spectres 3.13 et 3.14 du chapitre 3. À 647 nm et 750 nm les coefficients d'absorption sont probablement suréstimés surtout pour le type p^+ à cause des franges d'interférence dans ce domaine. Ainsi en excitant à ces longueurs d'onde on est probablement encore moins résonnant qu'on ne le croit.

Le schéma du montage est représenté sur la Figure 4.8.

Les éventuelles raies parasites du plasma sont éliminées par le passage du faisceau dans un monochromateur à prisme. Le faisceau est orienté et focalisé sur l'échantillon en utilisant des miroirs et des lentilles. La lumière diffusée est par la suite collectée dans la direction normale à la surface de l'échantillon (100) et redirigée à travers des lentilles vers l'entrée du spectromètre où elle sera dispersée et analysée grâce à un système de détection qui peut être une caméra CCD ou un photomultiplicateur. La détection se fait

TAB. 4.3 – Les coefficients d'absorption correspondant aux différentes énergies d'excitation utilisées.

longueur d'onde d'excitation (nm)	Absorption coefficient α (cm^{-1})	
	type p ⁺	type n ⁺
488	$2.8E3$	$5.1E3$
647	$0.7E3$	$0.8E3$
750	$0.5E3$	$0.4E3$

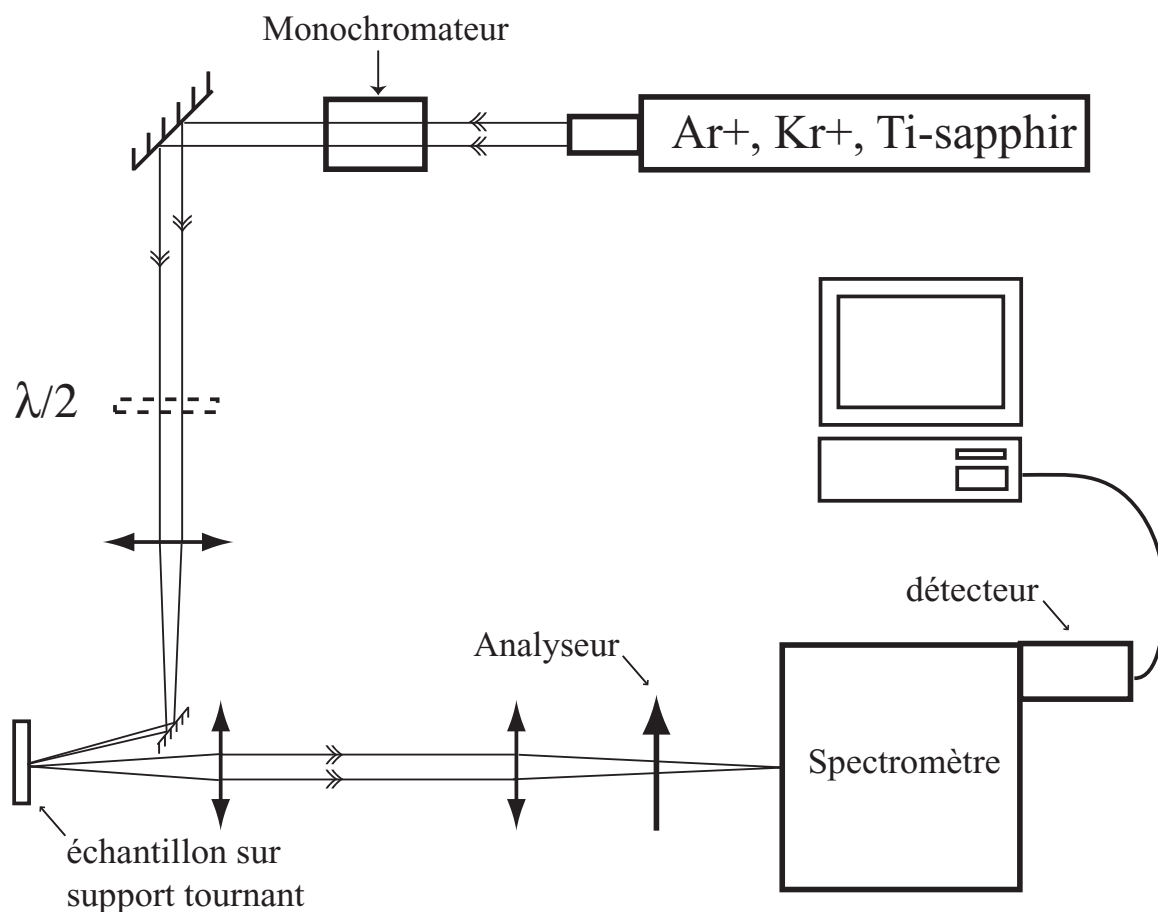


FIG. 4.8 – Schéma du montage expérimental pour l'excitation dans le proche infrarouge.

avec une très bonne résolution qui varie de 0.5 cm^{-1} pour l'excitation à 750 nm à 1.5 cm^{-1} pour l'excitation à 647 nm . Comme l'indique la géométrie du montage, les spectres sont enregistrés en quasi-retroRaman. L'analyseur placé à l'entrée du spectromètre est

orienté verticalement d'une façon permanente. En effet, l'efficacité des réseaux dans le spectromètre est maximale lorsque la lumière pénètre polarisée verticalement et cette disposition permettra la comparaison des intensités des raies Raman retrodiffusés. La lumière incidente (laser) est toujours polarisée verticalement, d'où la nécessité d'intercaler une lame demi-onde $\lambda/2$ pour changer sa polarisation et travailler ainsi à volonté en polarisations parallèles ou en polarisations croisées.

Les échantillons de Sip (PSL) et de Si massif sont positionnés à 45° , c'est à dire qu'ils sont montés sur le porte échantillon de telle façon que l'axe cristallin $[100]$ soit vertical (même direction que l'analyseur). Ceci est très facile grâce aux axes de clivages $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$, évidents sur ces échantillons (voir Figure 2.2, chapitre 2). La Figure 4.9 montre le schéma de l'expérience de diffusion Raman polarisée. Ainsi, quand la lame $\lambda/2$ est à 0° la lumière incidente est polarisée parallèlement (PA), noté aussi $z(xx)\bar{z}$, à la lumière diffusée; et quand elle est à 45° la lumière incidente est polarisée perpendiculairement (CR), noté aussi $z(xy)\bar{z}$, à la lumière diffusée. Le cas des membranes auto supportées

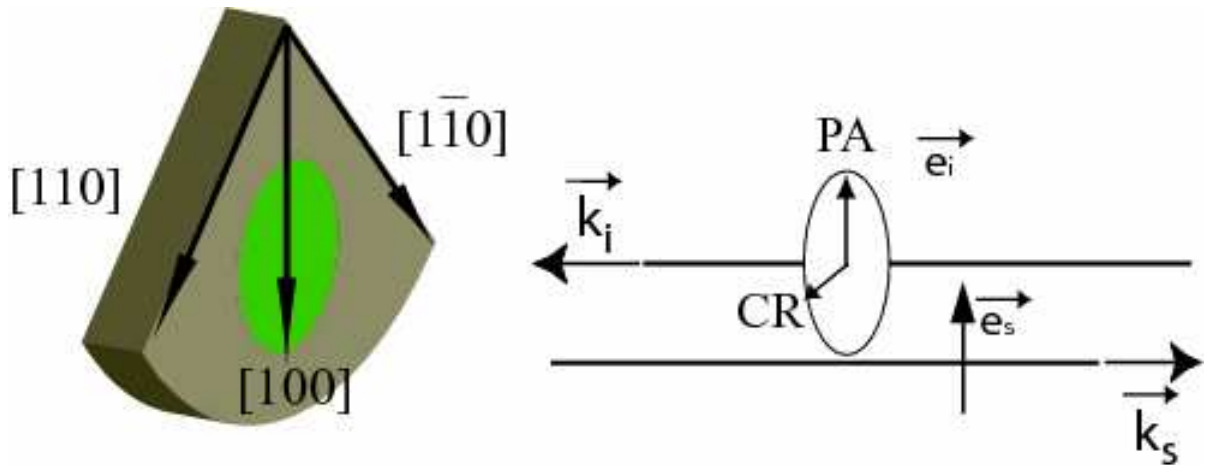


FIG. 4.9 – Schéma de l'expérience de diffusion Raman polarisée. L'excitation est polarisée soit PA, soit CR. La direction de polarisation PA est parallèle à l'axe cristallographique $[100]$ du silicium cristallin.

(FSPSM) est très différent car en se séparant du substrat, souvent en petits fragments,

nous perdons toute trace macroscopique d'orientation cristalline et la possibilité de les placer à 45° n'est plus vidente. C'est la raison pour laquelle une étude en fonction de l'angle, en faisant tourner la membrane sur son support, s'est ensuite imposée dans le but d'abord de vérifier par une nouvelle méthode (autre que la microscopie) que la membrane poreuse de Si gardait la mémoire des directions cristallines initiales du matériau et ensuite d'étudier l'effet du milieu poreux sur la polarisation de la lumière.

Les mêmes précautions pour éviter le réchauffement des échantillons que dans la première expérience ont été prises. Toutes les mesures ont été faites à température ambiante.

4.3.2 Polarisation du Raman

Le silicium cristallin a une structure cristalline du type diamant avec deux réseaux décalés de type cubique faces centrées, comme on peut le voir sur la Figure 4.10. Les atomes de silicium sont liés de façon tétraédrique par des liaisons covalentes. L'intensité

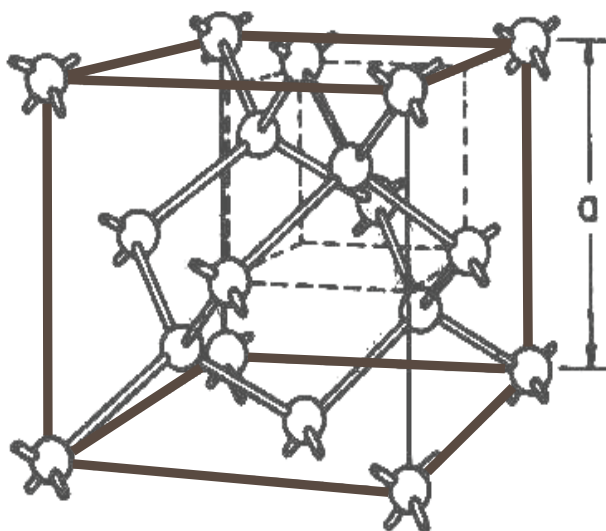


FIG. 4.10 – Structure cristallographique en diamant du silicium cristallin. Les atomes de Si sont disposés de façon tétraédrique.

et la polarisation des 3 modes Raman dégénérés du silicium à $520,5 \text{ cm}^{-1}$ (LO_z , TO_x et TO_y) sont reliées par le biais de la formule suivante :

$$I_{Raman} = \left| \sum \widehat{e}_{det}^T \cdot R_j \cdot \widehat{e}_{inc} \right|^2 \quad (4.16)$$

où \widehat{e}_{inc} est la polarisation du champ incident, \widehat{e}_{det} la polarisation du champ détecté et R_j le tenseur Raman du $j^{ème}$ mode vibrationnel dans l'espace de référence considéré [12]. Pour le Silicium cristallin (001), dans le système de référence défini par les directions cristallographiques [100], [010] et [001] (voir la Figure 4.9), la forme des composantes du tenseur de polarisabilité Raman est la suivante :

$$R_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

$$R_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$R_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La forme dépend donc de l'espace de référence dans lequel ils sont calculés. Ils définissent les règles de sélection de l'état de polarisation de la diffusion Raman.

A partir du tenseur de polarisabilité Raman, on peut calculer l'évolution de l'intensité Raman du Silicium cristallin pour le mode Raman situé à 520 cm^{-1} en fonction de l'angle de polarisation de l'analyseur. Si l'on excite l'échantillon en configuration PA alors le pic à 520 cm^{-1} n'apparaît pas (Figures 4.11 et 4.12). En effet, dans cette configuration, le Raman rétro-diffusé est totalement polarisé CR.

Ceci a été vérifié expérimentalement comme on peut le voir sur les Figures 4.11 et 4.12 qui représentent l'émission Raman détectée en polarisation PA et en polarisation CR pour les deux types d'échantillons p^+ et n^+ , respectivement. Quand on tourne la polarisation de l'excitation de PA à CR, le pic Raman du silicium apparaît.

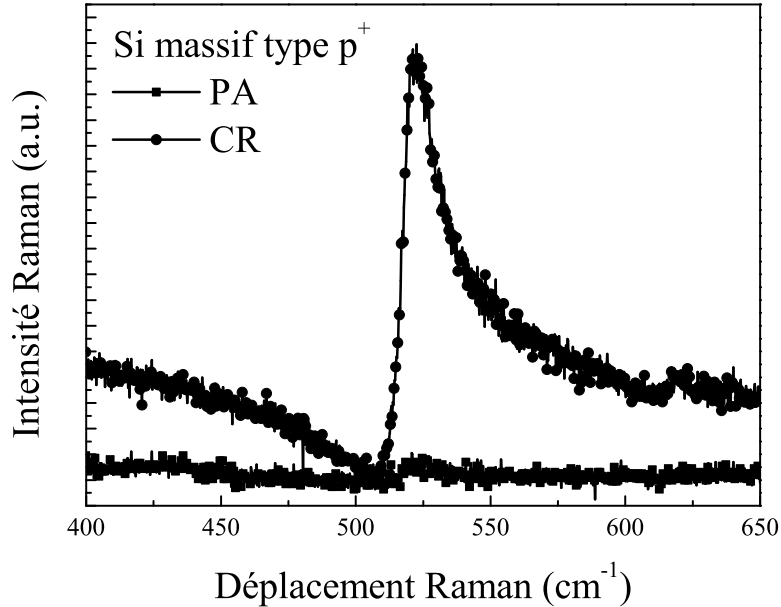


FIG. 4.11 – Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman polarisée en détection PA et CR pour le Si massif type p^+ .

Le faible reliquat qu'on voit sur le Raman en configuration PA pour le type n^+ (Figure 4.12), et qui n'a pas lieu d'être en principe, peut avoir plusieurs explications :

- i) La configuration en quasi retro-diffusion, c'est à dire que le fait que l'excitation ne soit pas parfaitement normale à la surface de l'échantillon (001) peut induire à un signal Raman résiduel en polarisations PA.
- ii) La qualité et la précision du positionnement de la lame demi-onde $\lambda/2$.
- iii) Le positionnement de l'échantillon n'est pas absolument rigoureux, par conséquent l'axe [100] peut ne pas être parfaitement vertical.

En fait, il suffit que l'une de ces conditions ne soit pas parfaitement vérifiée pour avoir un signal Raman qui ne s'annule pas totalement en polarisations PA.

Le fait de n'observer un signal Raman qu'en polarisations CR pour le Si cristallin entraîne que les spectres de PSL et de FSPSM dans l'étude qui suit seront tous présentés dans cette configuration.

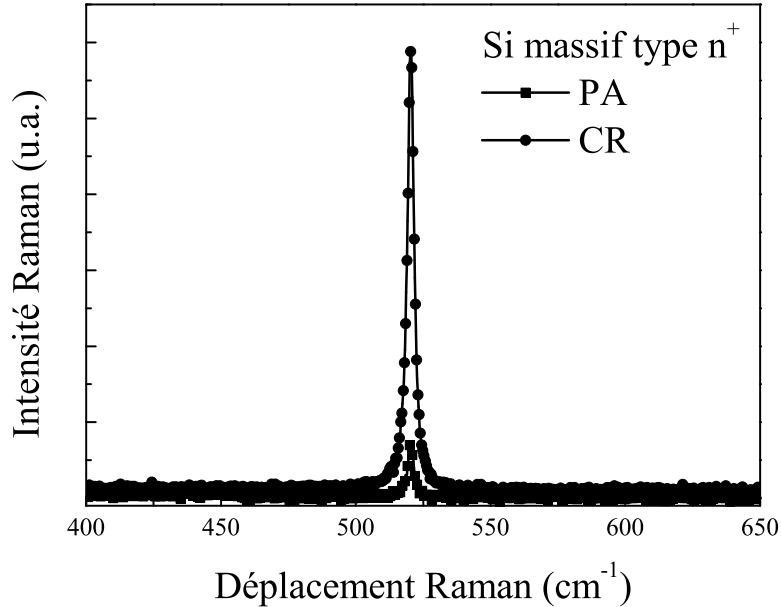


FIG. 4.12 – Spectres Raman expérimentaux de la diffusion Raman polarisée en détection PA et CR pour le Si massif type n^+ .

4.3.3 Excitation non résonnante : effet Fano et sa disparition

Type p^+

La Figure 4.11 montre également un spectre Raman du silicium massif qui présente une certaine distorsion. Le signal Raman commence par diminuer vers un minimum absolu à 507 cm^{-1} ensuite il atteint son maximum vers 521 cm^{-1} et finit par s'élargir d'une façon asymétrique du côté des hautes énergies. Cette forme de distorsion est très bien connue sur le Si cristallin depuis les années 70 en tant que "Interférence de Fano" [13]. L'effet Fano est un effet général qui se base, pour un semiconducteur, sur l'interaction entre le Raman vibrationnel, qui est un phénomène discret, et le Raman électronique, qui est un phénomène continu. Fano a proposé ce mécanisme depuis 1961 pour expliquer une dissymétrie des spectres d'absorption atomique [14], et ce furent Cerdeira et Cardona [13],[15] les premiers à utiliser cet effet pour expliquer la forme du Raman du silicium

monocristallin fortement dopé.

Dans le cas du Si cristallin, l'effet Fano est très lié au niveau du dopage, autrement dit, plus la concentration de porteurs de charge libres dans le matériau est forte, plus la manifestation de cet effet est claire. Sous l'effet d'un fort dopage aux porteurs de trous (le bore dans le cas du Si), le niveau de Fermi du semiconducteur se déplace vers la bande de valence (bande de conduction pour le dopage au porteur d'électrons), ce qui fait que tous les niveaux d'énergie supérieur au niveau de Fermi se peuplent. Dans l'espace des \vec{k} et sous l'effet de l'interaction spin-orbite, la bande de valence du silicium se divise en trois bandes : la bande dédoublée, la bande des porteurs légers et la bande des porteurs lourds (voir Figure 4.13).

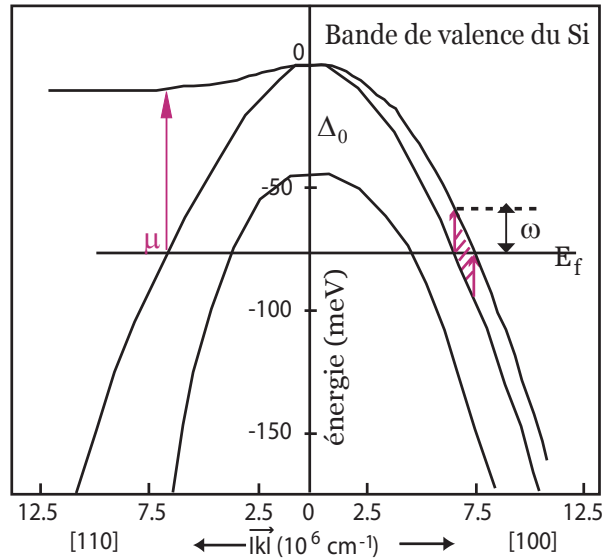


FIG. 4.13 – Bande de valence du Si calculée avec l'Hamiltonien effectif $k.p$. Les vecteurs en rose montrent les transitions du continuum électronique intra-bande qui peuvent avoir lieu. La région hachurée correspond au nombre total de transitions pour une direction donnée dans l'espace des \mathbf{k} . μ représente l'énergie du niveau de Fermi tandis que ω_m représente la plus basse énergie de transition que peut avoir le continuum [13].

Quand un porteur de charge libre, situé à $k = k_{Fermi}$, est excité par une onde monochromatique de fréquence ω_L , il passe de la bande des porteurs légers (état initial) vers un niveau intermédiaire virtuel pour ensuite se désexciter vers la bande des porteurs

lourds (état final) en diffusant une onde de fréquence ω_S et en créant (ou en détruisant) une excitation dans le solide de fréquence ω . C'est le Raman électronique, un phénomène analogue en toutes ses étapes au Raman vibrationnel et qui se passe essentiellement autour du niveau de Fermi. Le Raman électronique est alors à l'origine de la zone hachurée sur la Figure 4.13. Le processus est représenté schématiquement sur la Figure 4.14.

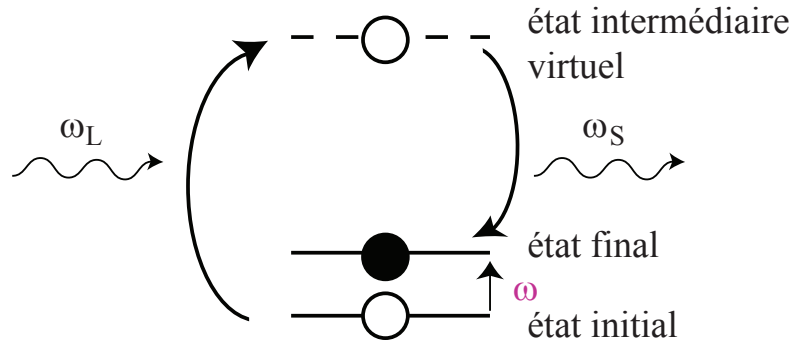


FIG. 4.14 – *Processus Raman de création d'une paire électron-trou de fréquence ω près du niveau de Fermi.*

La question qui s'impose à présent est : comment ce phénomène purement électronique et qui se passe à basses énergies peut-il interférer avec le Raman vibrationnel classique dans le cristal ? En effet, à cause de l'anisotropie de la bande de valence, le continuum d'énergie s'étend d'une valeur minimale ω qui est équivalente à l'énergie minimale qui sépare les deux bandes trous légers-trous lourds à $k = k_{Fermi}$ (ce qui implique $\omega \preceq \frac{2}{3}\Delta_0$) à des valeurs plus grandes de l'énergie et ce à cause de l'aplatissement de la bande des trous lourds dans certaines directions de l'espace des \vec{k} . Du fait que dans le cas du silicium la constante de couplage spin-orbite est $\Delta_0 = 44 \text{ meV}$ et l'énergie du phonon est à $\omega_p = 65 \text{ meV}$ (520 cm^{-1}) les deux énergies sont considérées suffisamment proches pour pouvoir interagir. Ainsi le chevauchement des énergies des transitions électroniques continues et des phonons optiques discrets donne lieu à des mécanismes de diffusion compétitifs dans le matériau, plus on excite à basse énergie (750 nm) plus le Raman électronique se manifeste et peut même l'emporter sur le Raman vibrationnel. Ce phénomène ne peut jamais être observé dans le cas du germanium par exemple où $\Delta_0 = 300 \text{ meV}$ et $\hbar\omega_p = 37 \text{ meV}$ [13], par contre il a été remarqué sur le diamant [16] et le Si polycristallin [17].

Notre Si type p^+ a une résistivité de $0.001-0.007 \Omega \text{ cm}$ ce qui correspond à une concentration de trous de $1.16 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} - 0.13 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs sont suffisantes pour déplacer le niveau de Fermi dans la bande de valence à température ambiante.

Le profil Fano est très simple, il s'écrit sous la forme suivante :

$$F(\omega) = \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (4.18)$$

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega - \omega_p}{\Gamma} \quad (4.19)$$

où q est le paramètre de symétrie, ω est la fréquence mesurée, ω_p est la fréquence du phonon et Γ est la largeur à mi hauteur. La Figure 4.15 montre l'ajustement du spectre Raman du Si cristallin type p^+ en utilisant l'expression de Fano (equation 4.5). Les spectres théorique et expérimental sont en parfait accord. On trouve un paramètre de

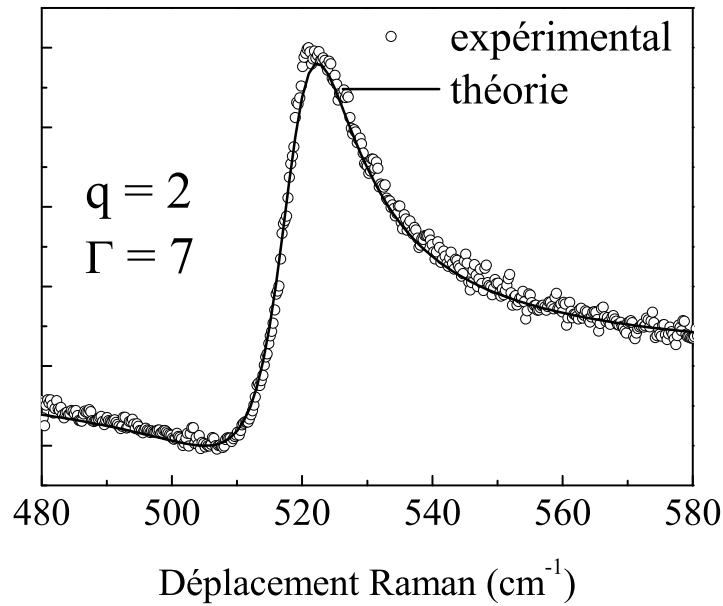


FIG. 4.15 – *Superposition des spectres Raman théorique et expérimental du Si cristallin type p^+ .*

symétrie $q = 2$ et une largeur $\Gamma = 7 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats coïncident avec la bibliographie

[13],[15],[18].

L'interférence de Fano, si bien connue et caractérisée sur le Si cristallin massif depuis longtemps, n'a encore jamais été étudié sur les structures poreuses de Si. La Figure 4.16 montre les spectres Raman mesurés à 750 nm du Si massif, de couches minces de silicium poreux PSL, et de la membrane libre FSPSM correspondante. L'interférence

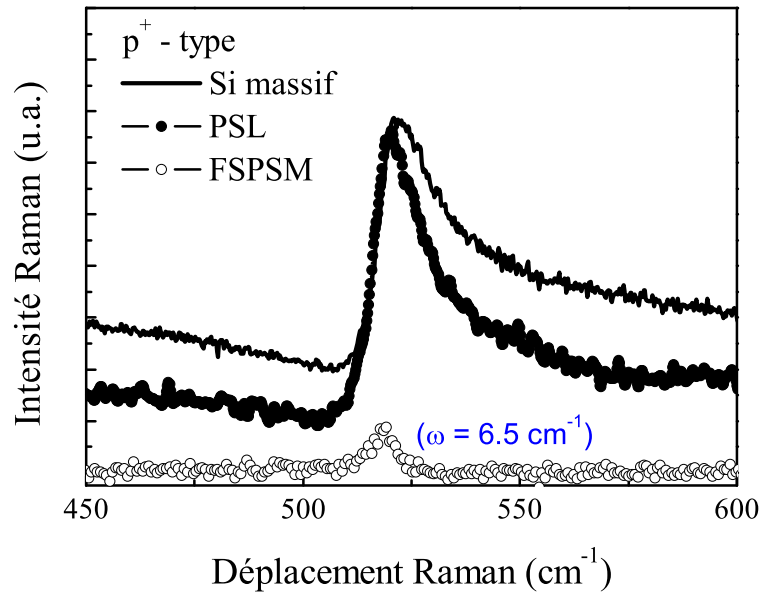


FIG. 4.16 – Les spectres Raman à 750 nm d'excitation pour le type p^+ . La ligne continue représente le Si massif, la ligne en cercles pleins représente la couche minces de Sip et la ligne en cercles vides représente la membrane libre. Les courbes ont été déplacées verticalement pour plus de clarté. La ligne de base est définie par le minimum anti résonnant. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés en $z(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins.

de Fano reste très présente sur le spectre Raman du PSL, les positions du minimum et du maximum restent identiques que ce soit pour le massif ou le poreux, par contre la membrane poreuse autosupportée de Si ne montre aucune trace de cette interférence. L'effet Fano disparaît complètement de la matrice poreuse et on retrouve la forme classique

du pic Raman vibrationnel du Si poreux pointé à la position 518.70 cm^{-1} et avec la largeur 6.5 cm^{-1} . Comme cet effet est fortement lié à la concentration de porteurs de charges libres dans le silicium poreux, on peut penser que les porteurs de charges libres ont disparu du matériau avec la porosification ou qu'ils ne sont plus libres mais plutôt confinés dans les cristallites de Si. En effet, le problème des dopants dans ce matériau a été étudié en détail, particulièrement par Grosman et al. [19], qui ont discuté plusieurs explications pour la faible conductivité du Si poreux :

i) Ils ont pensé au début à l'absence de dopants de la partie poreuse, ce qui voudrait dire que les atomes de bore auraient disparu avec l'anodisation, mais la microanalyse nucléaire a montré que la concentration des atomes de bore dans des couches poreuses de Si est égale voire deux fois et demi plus importante que dans le substrat de départ (et varie en fonction de la porosité des échantillons). Ceci est expliqué par la sélectivité de l'attaque électrochimique au moment de la fabrication des échantillons, où l'attaque est privilégiée dans les zones pauvres en dopants [20].

ii) La deuxième hypothèse est la passivation possible des atomes de bore par l'hydrogène dans la structure poreuse mais les résultats d'absorption infra-rouge (FTIR) ont montré que les atomes de bore ne sont pas neutralisés par l'hydrogène, et que la passivation ne se fait qu'au niveau des atomes de Si. Ainsi la deuxième hypothèse est-elle également à rejeter.

iii) Anderson et al. [21] ont été les premiers à suggérer que les porteurs de charge libres pouvaient être piégés dans des états de surface.

À partir de l'étude par résonance paramagnétique électronique sur des couches de Si_p ainsi que des membranes auto supportées de silicium type n⁺, Grosman et al. [19] confirment cette dernière hypothèse et montrent que ces pièges sont probablement des liaisons pendantes de Si capables de piéger des trous comme des électrons. Dans ces conditions, le matériau se comporte comme un semiconducteur non dopé, le niveau de Fermi regagne son niveau initial dans le Si massif, l'interférence de Fano disparaît et on retrouve la forme classique du Raman vibrationnel du Si cristallin non ou faiblement dopé.

La question qui s'impose maintenant est : si les porteurs de charge libres dans la

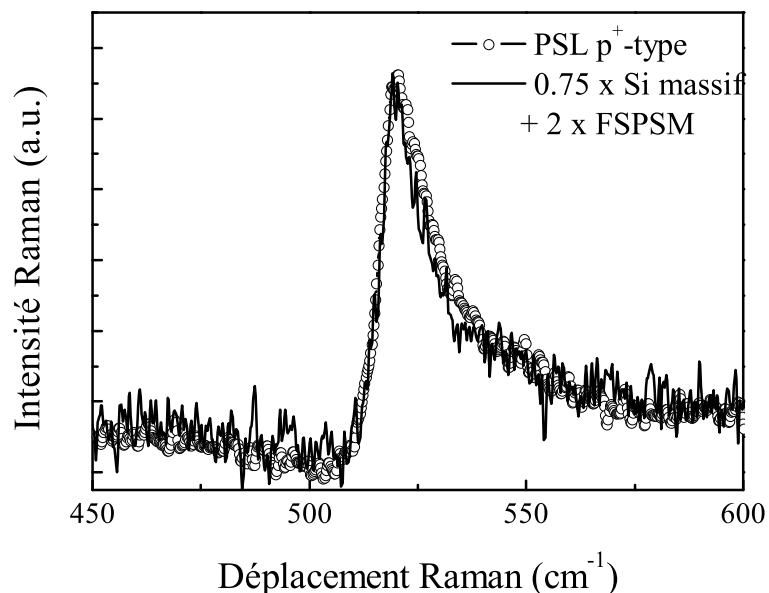


FIG. 4.17 – Spectre Raman du Sip type p^+ à 750 nm d'excitation (cercle vide) ajusté par la somme $0.75 \times \text{Si massif } p^+ + 2 \times \text{membrane auto supportée } p^+$ (ligne continue).

structure poreuses sont piégés dans des états de surface alors pourquoi observe-t-on une interférence de Fano sur les couches PSL? En fait l'absorption du Si poreux p^+ à 750 nm est très faible; suivant les résultats du tableau 4.3, on estime que 85% de l'énergie d'excitation atteint le substrat et le Raman observé n'est autre que le Raman du substrat massif. En fait, le spectre Raman enregistré sur la PSL peut être reconstruit par une simple somme du Raman sur le massif + Raman de la membrane, pondérée par les coefficients 0.75 et 2, respectivement, comme le montre la Figure 4.17. L'ajustement a été réalisé en utilisant le spectre de la membrane non orientée; en effet on montrera dans le paragraphe 4.3.5 qu'en fonction de l'orientation des axes cristallins seule l'intensité du signal change, mais que ni la position ni l'élargissement du spectre ne sont mis en jeu. Ainsi, la décomposition du spectre du poreux en massif + membrane demeure valide, mais n'est pas quantitative ici.

Type n⁺

Le couplage Raman électronique-Raman vibrationnel a été montré aussi sur le Si fortement dopé type n⁺. L'élargissement du spectre Raman dans le cas n⁺ est plus faible que dans le cas p⁺ et de signe opposé (du côté des basses énergies). L'effet Fano pour le

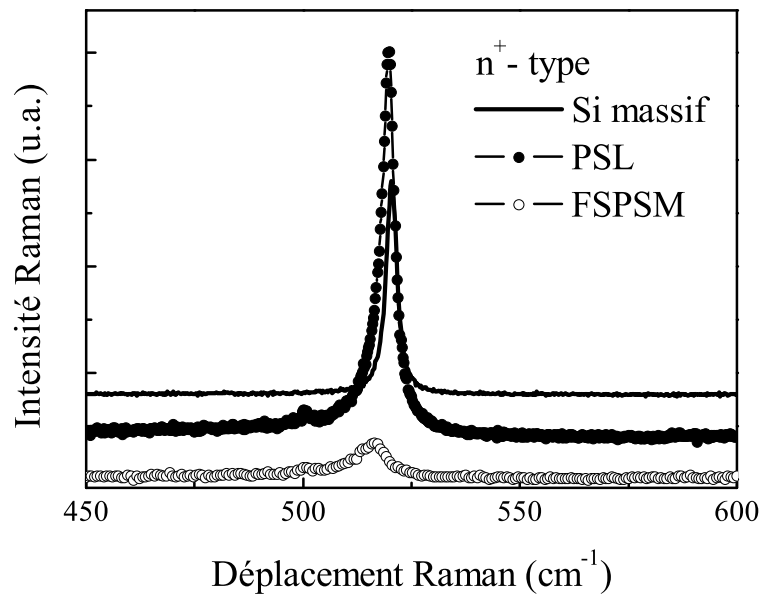


FIG. 4.18 – Les spectres Raman à 750 nm d'excitation pour le type n⁺. La ligne continue représente le Si massif, la ligne en cercle pleins représente la couche de Sip et la ligne en cercle vides représente la membrane. Les courbes ont été déplacées verticalement pour plus de clarté. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés en $z(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins.

type n⁺ ne commence à apparaître que à partir d'une concentration de 10^{20} atomes de phosphore/cm³, ce qui est beaucoup plus important que la concentration nécessaire pour le type p⁺. Nos wafers de Si sont de résistivité $2 - 3 \cdot 10^{-3} \Omega cm$ ce qui correspond à une concentration d'électrons libres de $3.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} - 2.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs ne sont pas suffisantes pour avoir une interaction résonnante entre le Raman vibrationnel et le Raman

électronique, ce qui explique les spectres présentés sur la Figure 4.18.

4.3.4 Comparaison avec une excitation fortement résonnante (488 nm) et caractérisation microstructurale

Type p^+

Les spectres Raman mesurés avec une excitation à 488 nm pour le Si massif, les couches minces de Sip et les membranes poreuses libres fortement dopé p^+ sont montrés sur la Figure 4.19. On peut voir que la forte distorsion causée par l'interférence de Fano qu'on a observée à 750 nm a complètement disparue, que ce soit sur le spectre du massif ou celui du PSL. Cependant le Raman du Si massif reste légèrement décalé vers les basses énergies

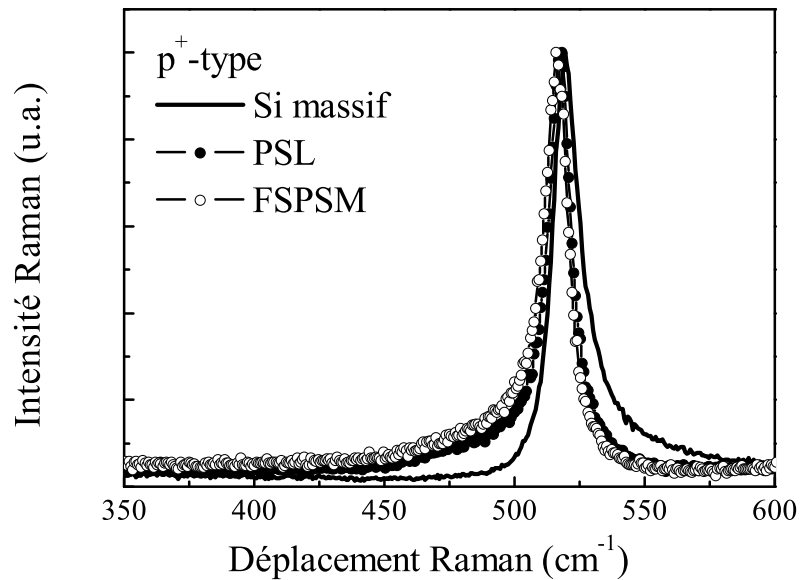


FIG. 4.19 – Les spectres Raman à 488 nm d'excitation pour le type p^+ . La ligne solide représente le Si massif, la ligne en cercles pleins représente la couche minces de Sip et la ligne en cercles vides représente la membrane libre. Les courbes sont normalisées à 1. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés $enz(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins.

519.4 cm^{-1} et est élargi asymétriquement du coté des hautes énergies avec une largeur $\Gamma = 13 \text{ cm}^{-1}$; ceci est dû à la variation de l'effet Fano en fonction de l'excitation. En effet, en se basant sur les travaux de Cerdeira et al. [13], plus on excite à haute énergie, et moins l'interférence de Fano est accentuée. Ceci est tout à fait logique vu que les deux types de diffusion Raman (électronique et vibrationnel) sont en compétition dans ce cas de figure; à haute énergie on excite plutôt le Raman vibrationnel et plus on se déplace vers l'infra-rouge plus le Raman électronique se manifeste. La Figure 4.20 illustre la variation progressive de l'interférence de Fano d'une forte résonance (488 nm) jusqu'à une faible résonance (750 nm). Les spectres de PSL et FSPSM sur la Figure 4.19 sont pratiquement

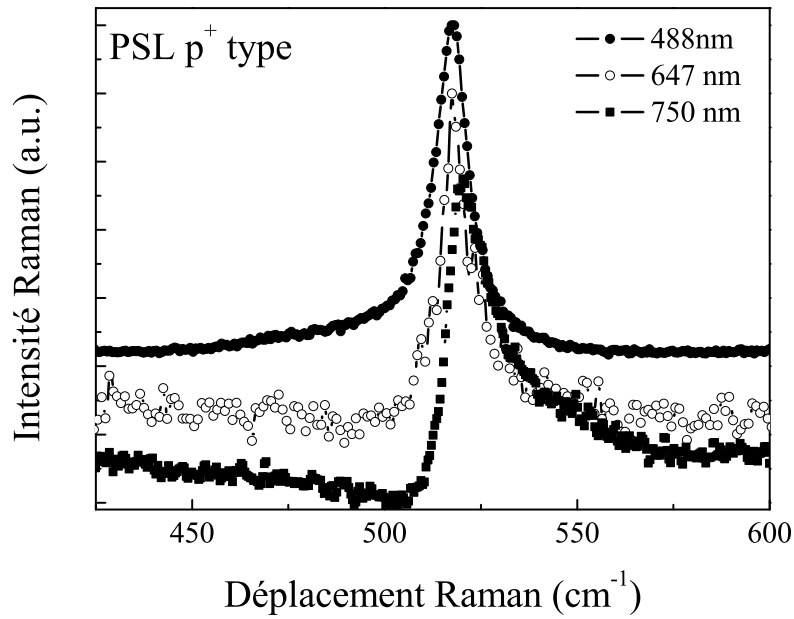


FIG. 4.20 – Variation de l'interférence de Fano en fonction de la longueur d'onde d'excitation : 488 nm (cercle plein), 647 nm (cercle vide), 750 nm (carré plein). les spectres sont enregistré dans la configuration $z(xy)\bar{z}$.

identiques; ils montrent tous les deux un élargissement asymétrique et un décalage vers les basses énergies de 2 cm^{-1} pour la PSL et de 3.4 cm^{-1} pour la FSPSM ce qui traduit la présence des nanocristallites de Si dans la structure.

Type n^+

Les spectres Raman mesurés à 488 nm d'excitation pour le Si massif, les couches minces de Sip et les membranes poreuses libres fortement dopé n^+ sont montrés sur la Figure 4.21. Que ce soit à 488 nm ou 750 nm, le Raman du Si massif garde la même position à 520 cm^{-1} et la même largeur, environ 3 cm^{-1} . Similairement au cas du type p^+ , les spectres

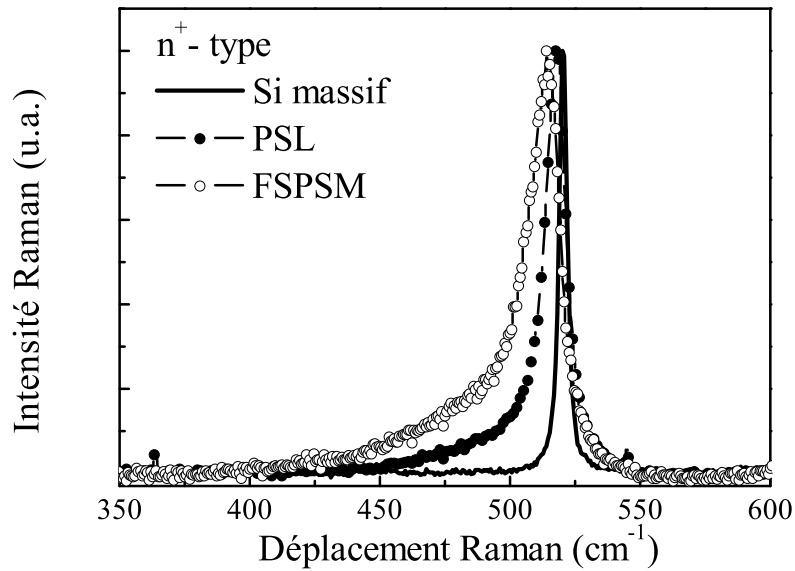


FIG. 4.21 – Les spectres Raman à 488 nm d'excitation pour le type n^+ . La ligne solide représente le Si massif, la ligne en cercles pleins représente la couche minces de Sip et la ligne en cercles vides représente la membrane libre. Les courbes sont normalisées à 1. Les Raman du Si massif et la PSL sont enregistrés en $z(xy)\bar{z}$; la membrane n'est pas orientée suivant les axes cristallins.

du PSL et de la membrane montrent les mêmes comportements, à savoir un élargissement asymétrique et un déplacement vers les basses énergies, sauf que ici le PSL se déplace de 3 cm^{-1} et la FSPSM se déplace de 6 cm^{-1} , une grande différence entre les valeurs du déplacements, contrairement au cas p^+ .

Le tableau 4.4 montre que, pour le silicium poreux type p^+ , plus de 50% de l'excitation est absorbée ce qui explique le fait qu'on ne voit aucune (ou une très faible)

contribution du substrat massif sur les PSL comme dans le cas de la Figure 4.16. En effet, dans le cas d'une excitation fortement absorbée (résonnante) les couches minces de Sip et les membranes auto-supportées correspondantes devraient montrer les mêmes résultats en diffusion Raman en terme de position et d'élargissement du pic. Ceci est loin d'être le cas pour le type n⁺ puisque la raie Raman de la membrane est décalée par rapport à la position de la couche mince de 3.3 cm⁻¹ et qu'elle est 1.6 fois plus large. Ce pourrait être dû essentiellement à l'échauffement de la membrane. En effet, dans le tableau 4.4 on peut voir que la membrane absorbe plus de 90% de l'excitation ce qui cause le sur échauffement de l'échantillon et induit un déplacement et un élargissement supplémentaires. Dans le but

TAB. 4.4 – *Les résultats expérimentaux de la diffusion Raman à 488 nm.*

	type p+			type n+		
	massif	PSL	FSPSM	massif	PSL	FSPSM
Position du pic Raman (cm ⁻¹)	519.4	517.4	516.0	520.4	518.0	514.7
Largeur à mi hauteur (cm ⁻¹)	13.0	11.2	12.2	3.5	10.2	16.5
Porosité (%)-épaisseur (μm)	80-3			60-10		
Intensité absorbée par la FSPSM (%)	57			94		

de caractériser structurellement les membranes poreuses, on a utilisé le modèle de confinement des phonons présenté dans la première partie de ce chapitre. Le tableau 4.5 montre les résultats trouvés (L_0 et σ) après l'ajustement des spectres des membranes à 750 nm et 488 nm. En comparant les distributions de tailles trouvées pour le même échantillon à 488 nm et 750 nm, on trouve que l'excitation proche infra-rouge donne des diamètres L_0 plus grands avec des distributions σ plus larges, spécialement pour le type p⁺. Pour le type n⁺, comme l'échantillon a été surchauffé par le laser, l'ajustement est moins bon et les résultats sont moins impressionnants. Ainsi, on arrive à prouver expérimentalement que pour avoir une idée plus globale sur la taille des nanocristallites de Si qui sont présents dans la microstructure, il est nettement plus judicieux et même qu'il devient impératif de déplacer la fréquence d'excitation vers la zone de faible absorption (non résonance), ce qui

TAB. 4.5 – Paramètres nanostructuraux dégagés à partir du modèle de confinement des phonons des membranes poreuses de Si type p^+ et n^+ .

		FSPSM type p^+		FSPSM type n^+	
		L_0 (nm)	σ (nm)	L_0 (nm)	σ (nm)
488 nm	composante C_1	7.0	1.3	5.0	0.7
	composante C_2	2.2	0.1	2.2	0.35
750 nm	composante C_1	15.0	3.1	6.0	0.5
	composante C_2	4.0	0.1	4	0.1

impose en même temps de travailler sur des membranes détachées pour s'affranchir des effets du substrat. Les valeurs trouvées pour l'échantillon p^+ sont nettement plus en rapport avec les résultats de la microscopie électronique à transmission (chapitre 3, Figure 3.8) pour cet échantillon : les parois de Si restant ont une taille < 40 nm mais comprennent aussi une couche d'oxyde.

Une deuxième façon de résoudre le problème de photosélection sera de faire une étude en fonction de la polarisation sur des couches minces de Sip. En effet, on a vu dans le paragraphe 4.3.2 de ce chapitre que les règles de sélection du Raman font que, pour une polarisation alignée avec les axes cristallins du silicium massif, et pour les plans (001) utilisés, le signal est maximum quand les polarisations de l'excitation et de la détection sont croisées, et strictement nul quand elles sont parallèles. La Figure 4.22 montre les spectres Raman de la couche mince de Sip type p^+ enregistrés à 750 nm d'excitation, d'abord en configuration CR, puis en tournant la lame $\lambda/2$ de 45° pour être en polarisation PA. Les deux spectres montrent des différences majeures et très importantes. Le spectre qui apparaît en CR représente la forte contribution du support massif comme on vient de l'expliquer précédemment à propos du couplage Raman vibrationnel-Raman électronique. En polarisation PA par contre, comme le substrat ne donne plus aucun signal, on ne voit que celui de la partie poreuse qui lui est toujours présent que ce soit en CR ou en PA.

Ce résultat est d'une très grande importance en effet car il nous permet, rien que

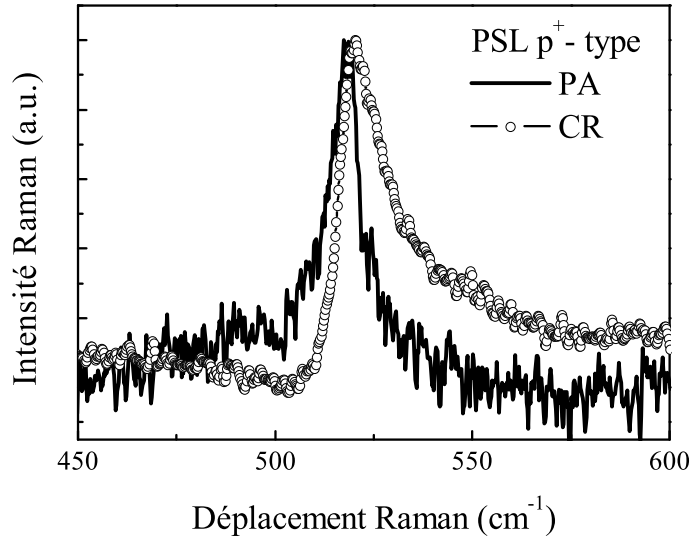


FIG. 4.22 – Les spectres Raman de la couche mince de Sip type p^+ en polarisation parallèle (ligne solide) et en polarisation croisée (cercles vides), enregistrés à 750 nm.

par le biais des règles de sélection de la diffusion Raman qui annulent le signal Raman du Si massif en polarisation PA, de choisir quelle partie exciter de l'échantillon. Sans avoir à détacher la partie poreuse de son substrat, on peut filtrer son signal en excitant en polarisation PA. Dans cette configuration la membrane est bien orientée suivant les axes cristallins, ce qui est un avantage supplémentaire. Enfin l'extinction totale possible du signal du substrat de Si cristallin en configuration PA montre qu'aucune dépolarisation significative du faisceau d'excitation ne se produit au cours de la traversée de la couche poreuse.

4.3.5 Diagramme de polarisation de la membrane auto-supportée

Une étude complète en fonction de l'orientation des membranes détachées a été réalisée dans le but, essentiellement, de répondre aux deux questions suivantes :

1- Jusqu'à quel point une membrane auto-supportée garde-t-elle la mémoire de la cristallinité de son substrat d'origine et comment déterminer son orientation ?

2- Si la membrane est parfaitement cristalline, alors pourquoi les règles de sélections ne s'appliquent elles plus dans son cas et pourquoi observe-t-on un signal Raman, que ce soit en configuration PA ou en configuration CR ?

L'expérience été faite à 750 nm, sur les deux types de membranes libres n^+ et p^+ . La membrane est posée sur un support tournant et la raie laser centrée sur l'échantillon, en un point fixe qui ne bouge pas quand on fait tourner le support. La position $\alpha = 0^\circ$ est une position arbitraire choisie au début de l'expérience comme origine. À un décalage près, α traduit l'angle entre l'axe cristallin [100] de la membrane et le plan d'oscillation du champ électrique extérieur de l'excitation. A n'importe quelle valeur de α les spectres Raman sont similaires à ceux montrés sur les Figures 4.16 et 4.18 pour les FSPSMs. Le maximum de l'intensité Raman $I(\alpha)$ est déterminé après soustraction de tout signal parasite et fond de luminescence. La Figure 4.23 montre la variation de l'intensité Raman $I(\alpha)$ en polarisations PA et CR en représentation polaire.

On peut distinguer sur cette figure que l'axe [100] est à 13° pour la membrane type p^+ et est à 57° pour la n^+ . La forme des lobes (dépendances en sinus et cosinus de 2α carré) correspond à celles attendues du Silicium cristallin (001) [22]. Ainsi a-t-on la réponse à la première question, les membranes poreuses sont parfaitement cristallines et gardent en mémoire l'organisation du cristal originel. Cependant, contrairement au cas du Si cristallin massif, l'intensité du signal en PA varie très différemment de celle en CR. En effet, en polarisations PA, et seulement en PA, on note une forme complètement inattendue, les lobes sont superposés à un signal constant complètement dépolarisé et de forte intensité. Ce signal vient réellement de l'échantillon puisque tout fond de luminescence a été soustrait des spectres avant de mesurer l'intensité de la raie Raman.

L'origine de ce signal supplémentaire peut être cherchée essentiellement au niveau de la microstructure du matériau et/ou son impact sur la propagation de la lumière.

i)- La première explication suppose exclusivement la microstructure de la couche poreuse comme origine, mais en réalité l'excitation se propage à travers la couche poreuse sans dépolarisation significative puisqu'on a vu que le signal du substrat en configuration PA pouvait être complètement éteint sur une couche mince de silicium poreux (Figure 4.22), de plus une dépolarisation modifiera également la polarisation CR d'une manière

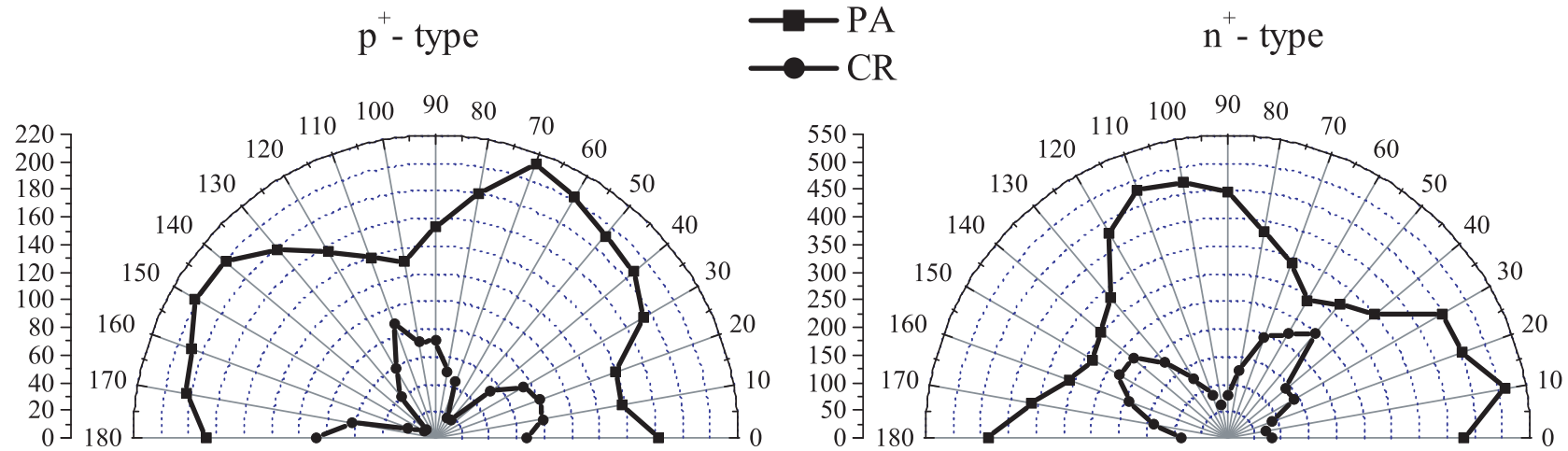


FIG. 4.23 – Degré de polarisation linéaire de la diffusion Raman en fonction de l'angle entre l'axe [100] et le plan d'oscillation du champs électrique extérieur de l'excitation pour les membranes type p+ et n+, en polarisation CR (cercles pleins) et en polarisations PA (carrés pleins). L'excitation est à 750 nm.

équivalente à la configuration PA. Enfin, Kompan et al. [23] ont analysé la lumière transmise à travers (et non pas en rétrodiffusion) une membrane poreuse auto-supportée de Si et ont déterminé que ce n'est pas le fait de traverser la couche qui dépolairise la lumière. Ainsi, cette première explication est elle à rejeter. De plus l'effet sur CR ou PA serait identique.

ii)- La deuxième explication discutée est reliée à la nature de la symétrie du milieu poreux. En effet, l'opération de porosification donne lieu à un milieu uniaxial à l'échelle mésoscopique, même si les cristallites de Si gardent l'organisation monocristalline du substrat de départ à l'échelle nanoscopique ; et comme la propagation de la lumière s'effectue le long de la direction des pores [001], à priori aucune déviation n'est à attendre du changement d'indice optique à l'intérieur de la couche poreuse.

iii)- La troisième explication est reliée à la diffusion de la lumière à l'intérieur de la couche poreuse de Si durant sa propagation. En fait le milieu présente une forte inhomogénéité de densité et les tailles des cristallites, ainsi que les distances qui les séparent, sont très faibles par rapport à la longueur d'onde d'excitation mais suffisamment grande pour donner une diffusion Rayleigh notable. Ceci nous amène à considérer ce milieu, non plus comme un milieu effectif, mais à l'inverse, comme une assemblée de centres diffusants où la lumière se réfracte aléatoirement. Dans ces conditions, la propagation ne s'effectue pas suivant l'axe cristallin des nanocristaux. Tout réside alors dans le fait d'examiner comment l'excitation aborde les facettes des différentes cristallites de silicium et ses conséquences sur la diffusion Raman. Mizoguchi et al [22] ont utilisé la spectroscopie Raman pour étudier l'orientation de microcristallites de Si, isolées et différemment orientées, en rétrodiffusion. L'intensité Raman est déterminée pour des polarisations données de la lumière incidente et de la lumière diffusée par rapport à l'orientation du tenseur de polarisabilité Raman, ainsi l'anisotropie du signal donne des informations sur l'orientation des cristaux.

La ressemblance du diagramme polaire est effectivement frappante avec nos résultats, mais bien sûr pour les couches poreuses l'intensité résulte d'un moyennage sur un grand nombre d'orientations.

Il peut être intéressant de représenter autrement les données expérimentales déjà

données dans les diagrammes polaires, après les avoir normalisées à la moyenne de la somme des intensités pour chaque angle (Figure 4.24)

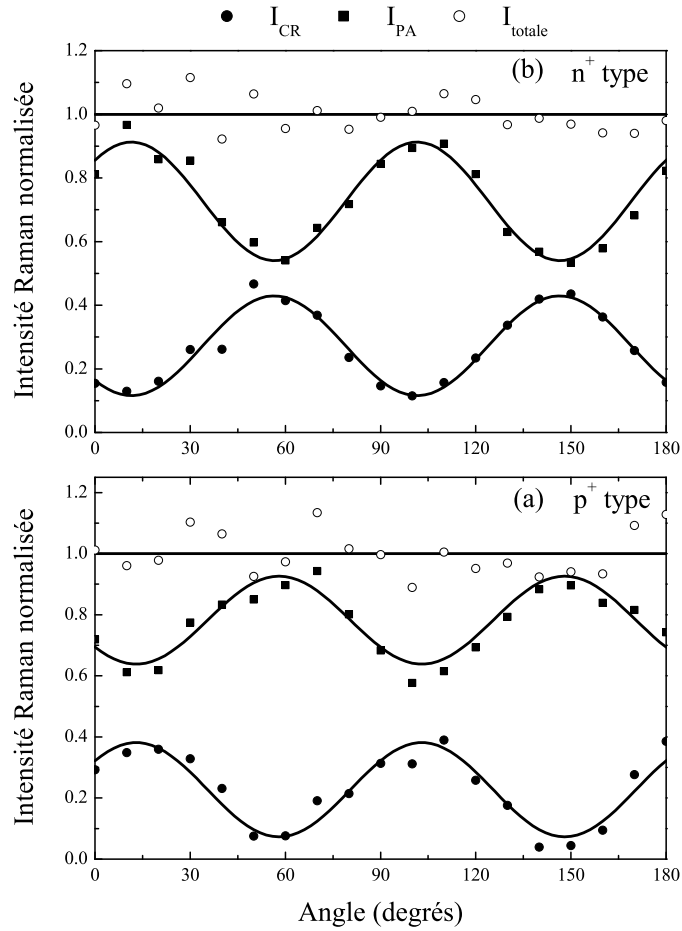


FIG. 4.24 – Variation angulaire des intensités Raman I_{PA} et I_{CR} des membranes de Si poreux type p^+ (a) et n^+ (b). Les données sont celles de la Figure 4.23 après normalisation.

Il apparait alors bien plus clairement, dans la limite des incertitudes expérimentales :

1) que la somme des intensités I_{PA} et I_{CR} pour chaque orientation de la membrane est constante ;

2) que la variation angulaire pour chaque configuration PA ou CR suit une loi en $\cos^2 2\alpha$ ou $\sin^2 2\alpha$, de même amplitude, superposée à un terme constant beaucoup plus intense pour la configuration PA.

3) et que I_{PA} et I_{CR} montrent une grande symétrie.

TAB. 4.6 – Résultats du calcul théorique pour les différents plans

θ	0°	45°	45°
I_{PA}	$\sin^2 2\alpha$	$1/3+0.5\sin^2 2\alpha$	$13/26+5/26\sin^2 2\alpha$
I_{CR}	$\cos^2 2\alpha$	$1/6+0.5\cos^2 2\alpha$	$8/26+5/26\cos^2 2\alpha$
Plan	(001)	(011) et (101)	(111) et (111)

L'annexe de ce chapitre donne les formes analytiques que nous avons dérivées de la modélisation de Mizoguchi. Ces formes tiennent compte de l'indiscernabilité, dans notre expérience, de plans tournés de 90° l'un par rapport à l'autre, par exemple des plans diagonaux (011) et (101), qui sont donc moyennés. Pour ces plans, les intensités I_{PA} et I_{CR} du Raman rétrodiffusé prennent une forme particulièrement simple.

Pour les familles de plans de type (0n1) et (n01) inclinés de θ degrés à partir de (001), avec θ correspond à l'angle de propagation à l'intérieur des cristallites :

$$I_{PA} = \sin^2 2\alpha \left(1 - \frac{1}{4} \sin^2 2\theta \right) + \frac{1}{2} \sin^2 2\theta \quad (4.20)$$

$$I_{CR} = \cos^2 2\alpha \left(1 - \frac{1}{4} \sin^2 2\theta \right) + \frac{1}{4} \sin^2 2\theta \quad (4.21)$$

dont la somme $1 + \frac{1}{2} \sin^2 2\theta$ est indépendante de l'angle de rotation. La Figure 4.25 montre l'aspect pour certains plans.

Chacun de ces calculs répond aux caractéristiques générales (somme des intensités constante, variation angulaire, décalages, symétrie) montrées par les résultats expérimentaux. Cependant, bien qu'il puisse être inféré de ces résultats que les décalages proviennent d'une propagation des faisceaux incidents et rétrodiffusés fortement désalignés par rapport à l'axe [001], et donc mettant en jeu les trois composantes du tenseur de polarisabilité, il n'est pas possible, même en combinant et moyennant diverses orientations d'incidence, de retrouver des décalages compatibles avec les données expérimentales.

Nous sommes donc amenés à examiner de plus près la microstructure, en particulier la forme des nanocristaux présents au sein des parois du silicium poreux. Ceux-ci peuvent

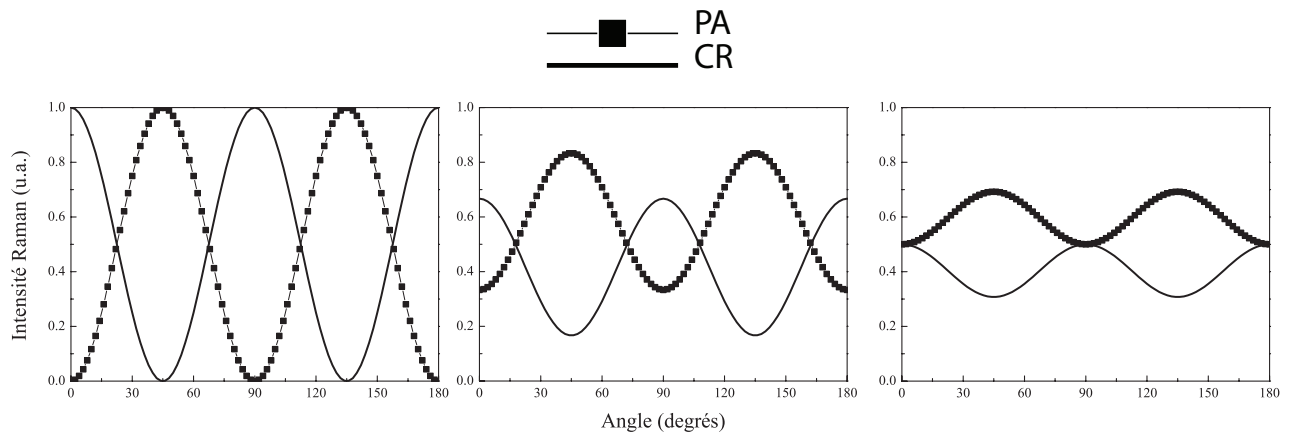


FIG. 4.25 – Variations angulaires normalisées de I_{PA} et I_{CR} pour : (a) plan (001), (b) famille de plans (101), (c) famille de plans (111)

se présenter comme des plaquettes, des colonnes ou des sphéroïdes plus ou moins facettés. En tombant sur une face inclinée, et en raison de l'indice de réfraction important, le faisceau incident se propage donc dans le cristal et, avec une certaine probabilité, interagit en un point ou un autre pour donner une lumière diffusée. Celle-ci peut évidemment ressortir en suivant le chemin inverse, ce qui est le cas traité par les calculs précédents. Cependant la lumière diffusée collectée et analysée par le spectromètre peut, et même doit, renfermer des composantes qui ont suivi un tout autre chemin.



FIG. 4.26 – Schéma simpliste de la rétrodiffusion Raman d'un microcristal facetté ou sphérique emprisonné dans une paroi inter-pores du silicium poreux. Seuls k_i et k_s correspondent strictement au modèle traité ici.

Notre explication de nos résultats expérimentaux (Figure 4.23) est alors la sui-

vante :

- la lumière rétrodiffusée (au sens strict ou au moins dans un certain angle solide déterminé par l'optique de collection) conserve la modulation angulaire montrée dans la Figure 4.25 (a).

- le reste de la lumière collectée provient d'une moyenne beaucoup plus complexe sur des directions d'incidence et de diffusion extrêmement variées, et parfois très éloignées l'une de l'autre.

En ce qui concerne ce dernier point, les cas qui ont été traités à propos de la dépendances angulaire de la diffusion Raman, tels que les diagrammes de Porto [24], concernent des centres diffuseurs aux orientations complètement aléatoires. Pour une lumière diffusée à 90° , le rapport de dépolarisation (I_{CR}/I_{PA}) vaut $3/4$ pour les vibrations cubiques dégénérées de la symétrie du mode 520 cm^{-1} du silicium, ce qui est encore trop peu, mais on peut faire deux remarques :

- il doit exister une corrélation entre l'angle d'entrée du faisceau incident et celui du faisceau diffusé collecté. Cette corrélation dépend de la forme des cristaux et modifie l'anisotropie des intensités ;

- la présence des pores rend le système uniaxial, ce qui modifierait ce rapport $3/4$; cependant il est difficile de prévoir l'effet sur le tenseur de polarisabilité.

Enfin pour terminer, des expériences sur des microcristaux de GaP [25] ont montré que l'intensité diffusée correspondant aux modes de surface devenait comparable à celle des modes de volume quand la taille caractéristique des cristaux était inférieure, d'un ordre de grandeur, à la longueur d'onde d'excitation, ce qui est bien le cas ici. Ces modes ont évidemment perdus la symétrie cubique et peuvent être légèrement décalés en fréquence, puisque ils mettent en jeu des liaisons covalentes absentes ou distordues ; on rejoint par là l'étude des formes de raies qui a fait l'objet du paragraphe 4.2.

Quel que soit le mécanisme, l'évolution avec la taille est la même : plus les grains sont gros, et plus une analyse de type Mizoguchi deviendra valable, ou plus l'intensité relative des modes de surface diminuera. Les résultats des Figures 4.25 (b) et (c) montrent effectivement que l'amplitude de modulation est légèrement plus grande dans le matériau type n^+ le moins poreux (60%), relativement au type p^+ (porosité 80%) aux grains plus

petits.

4.4 Conclusion

La spectroscopie Raman représente l'une des rares méthodes nous permettant de caractériser les nanocristallites de Si qui restent après l'anodisation. Grâce au modèle de confinement des phonons optiques, on peut avoir une estimation des différentes tailles de cristallites existantes. Malgré les apparences, une étude pareille n'est pas simple à réaliser et le choix de la fréquence d'excitation s'avère décisif pour la qualité des résultats obtenus. En effet, un phénomène de photosélection risque d'apparaître lors de l'utilisation d'une excitation très absorbée par le Sip (excitation résonnante) ainsi à 488 nm par exemple on est loin d'avoir une idée globale sur la nanostructure des couches poreuses de Si. Pour s'affranchir de cette limitation, il faut absolument exciter à des longueurs d'onde en dehors de la bande d'absorption du Sip et là deux choix nous sont présentés : travailler sur des membranes poreuses pour éviter d'enregistrer le signal Raman du substrat ou rester sur des couches minces de silicium poreux tout en usant des règles de sélections pour filtrer le signal supplémentaire du substrat.

La présence d'effets compétitifs Raman vibrationnel-Raman électronique dans nos couches de Si fortement dopées nous a permis de confirmer les études de A. Grosman et al. concernant les dopants dans le Sip. Le silicium poreux contient très peu de charges libres à température ambiante. Quel que soit le niveau de dopage du Si massif de départ, l'anodisation fait en sorte que les porteurs sont piégés dans des états de surfaces représentés majoritairement par des liaisons vacantes de Si.

Lorsque elles sont détachées du substrat, les membranes auto-supportées perdent la trace de l'orientation cristalline du substrat. Nous montrons que nous pouvons retrouver l'axe cristallin par l'étude de la variation angulaire de l'intensité Raman dans les configurations parallèle et perpendiculaire. En outre, l'expérience montre la présence d'un signal constant supplémentaire, complètement inattendu, qui vient se superposer au vrai signal. Cet offset n'est pas le même pour les deux configurations. La comparaison avec le calcul théorique de l'intensité du Raman rétrodiffusée nous montre que la propagation du fais-

ceau d'excitation n'est probablement pas seulement suivant l'axe du cristal, c'est-à-dire le long de l'axe du tenseur de polarisabilité. Mais, au niveau de notre compréhension actuelle, il n'est pas possible d'expliquer quantitativement les décalages observés. Une vue plus complète pourrait être obtenue par une étude basée sur des échantillons de différentes porosités avec différentes longueurs d'onde d'excitation du Raman et différentes géométries de collections du signal pour mieux comprendre l'origine de ces constantes, avec l'espoir de trouver un lien avec la forme et la taille des nanocristaux du silicium poreux.

Bibliographie

- [1] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Com.* **39**, 625 (1981)
- [2] I . H. Campbell and P . M. Fauchet. *Solid State Comm.* **58**(10), 739 (1986).
- [3] Md. N.Islam and Satyendra Kumar, *Appl.Phys.Lett.* **78**,715, (2000).
- [4] Z. Sui, P. P. Leong, I. P. Hermar, G. S. Higashi and H. Temkin, *Appl.Phys. Lett.* **60**, 2086 (1992).
- [5] Z. Iqbal and S. Veprek, *J. of Phys. C* **15**, 377 (1982).
- [6] J. M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J. P. Estrera, P. D. Stevens, and R. Glosser, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 563 (1992).
- [7] D. Abidi, S. Romdhane, A. Brunet-Bruneau and J.-L. Fave, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **45**, 10601 (2009).
- [8] B.K. Patel, R. Mythili, R. Vijayalaxmi, R.K. Soni, S.N. Behera, S.N. Sahu, *Physica B* **322**, 146 (2002).
- [9] R. Tsu, H. Shen, and M. Dutta, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 112 (1992).
- [10] M. L. Shand, R. R. Chance, M. Le Postollec and M. Schott, *Phys. Rev. B* **25**, 4431 (1982)
- [11] J. C. Cable and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys* **84**, 4745 (1986)
- [12] R Loudon. The raman effect in crystals. *Adv. Phys.*, 50 : 813–864, Jan 2001. (page 120)
- [13] F. Cerdeira, T. A. Fjeldy and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **8**, 4734 (1973).
- [14] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961)
- [15] F. Cerdeira, T. A. Fjeldy and M. Cardona, *Sol. Stat. Com.* **13**, 325 (1973).

- [16] Y. G. Wang, S. P. Lau, B. K. Tay and X. H. Zhang, *J. Appl. Phys.* **92**, 7253 (2002).
- [17] N. H. Nickel, P. Lengsfeld, and I. Sieber, *Phys. Rev. B* **61**, 15558 (2000).
- [18] M. Chandrasekhar, J. B. Renucci, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **17**, 1623 (1978).
- [19] A. Grosman and C. Ortega, Dopant in porous silicon, Properties of porous silicon edited by L. Canham, p. 328 (1997)
- [20] V.M. Dubin, *Surf. Sci.* **274**, 82 (1992).
- [21] R.C. Anderson, R.S. Muller, C. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3406 (1991).
- [22] K. Mizoguchi and S-I. Nakashima, *J. App. Phys.* **65**, 2583 (1989)
- [23] M. E. Kompan, V. B. Kulik, I. Novak, J. Salonen and A. V. Subashiev, *JETP Lett.* **67**, 106 (1998).
- [24] W. Hayes et R. Loudon "Scattering of light by crystals" Dover Publications (1978)
- [25] S. Hayashi and H. Kanamori, *Phys. Rev. B* **26**, 7079 (1982)

Chapitre 5

Vers la réalisation de nanocomposites hybrides et leur étude photophysique

5.1 Introduction

La structure du silicium poreux est constituée de cavités verticales non connectées entre elles. Cette caractéristique est très importante car ce matériau devient une matrice ouverte pour contenir d'autres matériaux émetteurs. En effet, la réalisation de nanocomposites à base de silicium poreux s'avère d'une grande originalité et présente un fort intérêt scientifique pour plusieurs raisons. Le premier aspect est un aspect matériaux qui consiste à fabriquer des structures pour l'optoélectronique. La luminescence visible à température ambiante du silicium poreux lui a toujours donné un potentiel important pour le domaine de l'optoélectronique, cependant depuis sa découverte au début des années 1990, les recherches scientifiques ont surtout visé l'aspect optique et ont délaissé les aspects électriques, du fait du faible rendement d'électroluminescence du Sip. Le deuxième aspect est plus fondamental et vise l'étude des modifications qui peuvent apparaître sur l'émission d'une molécule organique confinée dans la structure poreuse active du Sip. L'étude des échanges d'énergie éventuels entre la molécule incorporée et le Sip présente un grand intérêt puisqu'ils permettent de véhiculer l'énergie vers d'autres états de désexcitation radiative, ce qui permet d'améliorer les rendements en photo et électroluminescence. En effet, les travaux de S. Létant [1] montrent que, si les conditions d'excitation sélective sont vérifiées, le silicium poreux peut être utilisé comme hôte passif lorsque la molécule est excitée directement (quelle que soit la molécule) ou, comme hôte actif, lorsque la molécule est excitée indirectement via la matrice (dans ce cas la molécule doit posséder les conditions requises pour pouvoir observer un transfert). D'autres aspects sont aussi d'actualité tels que l'utilisation des nanocomposites pour l'optique non linéaire [2], [3] ou encore pour des applications médicales [4] et biologiques [5]. Dans tous les cas, garnir la matrice poreuse par d'autres matériaux permettra de stabiliser la matrice poreuse pour garder la même caractéristique de luminescence au cours du temps et de réaliser des contacts électrique avec le volume de la couche poreuse (une surface spécifique qui peut aller jusqu'à $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) afin d'augmenter le rendement en électroluminescence [6], [7].

Cependant, plusieurs problèmes d'ordre technique (méthode de dépôt) et physique empêchent le remplissage total d'une matrice de Sip par les molécules. De nombreuses

techniques de dépôt ont été utilisées qu'on peut départager en deux familles principales :

- 1)– les méthodes de dépôt par phase vapeur telles que l'évaporation sous vide, le dépôt par vapeur chimique (CVD), l'épithaxie de couche atomique (ALE)...

- 2)– Les méthodes de dépôt en phase liquide telles que le spin-coating, l'imprégnation, greffage chimique, polymérisation...

La première famille de techniques n'a en général pas donné de bons résultats en terme d'introduction de matériaux dans les pores car elle génère rapidement le blocage de l'entrée du pore formant ainsi des couches de matériaux seulement superficielles [8]. La deuxième famille de techniques semble être beaucoup plus efficace vu qu'elle se base sur le transport de masse dans les pores qui, à priori, est sans empêchement majeur, du fait que la couche poreuse est en contact avec un liquide (matériaux en solution). Les métaux, comme le nickel ou l'or, sont les matériaux qui ont montré les meilleurs résultats en terme de pénétration [9],[10] ; le seul inconvénient est qu'ils éteignent totalement la luminescence du Sip ! Faire croître des nanoparticules de semiconducteurs (quantum dot) de CdSe [11] et ZnSe [12] dans les pores a été également l'objet de plusieurs essais. Les résultats de l'étude par Raman montrent l'existence de nanoparticules de 0.3 à 5 nm ; par contre la microscopie SEM indique que le degré de remplissage diminue avec la profondeur et qu'il n'y a que les pores superficiels qui sont complètement remplis. Les molécules organiques constituent une autre catégorie de matériaux intéressante à déposer à l'intérieur des couches poreuses de Si à partir de solution. La barrière majeure dans ce cas est la nature de la surface du silicium poreux. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 1.1 du 1^{er} chapitre, la surface du Sip est passivée par l'hydrogène ce qui la rend fortement organophobe. Grâce à sa nature peu polaire (constante diélectrique $\varepsilon = 24.3$), l'éthanol est l'un des rares solvants qui mouille parfaitement la surface poreuse ; malheureusement ce solvant n'est pas un classique de la chimie organique comme l'est le dichlorométhane, l'acétone, ou encore le THF. D'où une grande limitation pour le choix de la molécule car, mis à part les colorants laser, il ne reste que peu de matériaux possédant la bonne taille (\prec à la taille des pores), une forte luminescence voire électroluminescence, des caractéristiques optiques (absorption et émission) qui vérifient les conditions d'excitation sélective et qui soient de plus soluble dans l'éthanol.

Nous allons présenter dans la première partie de ce chapitre l'effet de l'imprégnation de structures poreuses par un colorant laser : la Rhodamine 590 (R6G). Le but de cette partie est d'étudier les modifications qui peuvent apparaître sur l'émission de la molécule une fois piégée dans les pores ainsi que les possibilités de transfert d'énergie entre les deux entités. L'analyse a été faite par photoluminescence et photoluminescence résolue en temps.

La deuxième partie du chapitre présente un essai d'imprégnation de membranes poreuses libres de Si par un « précurseur » réactif de la famille des polydiacétylènes, le 1,6-bis(diphénylamino)-2,4-hexadiyne appelé aussi THD, de petite taille et capable de polymérisation in-situ afin d'obtenir des systèmes moléculaires π -conjugués (oligomères typiquement) confinés dans les pores, des poly-THD. Ces matériaux ne sont pas, ou très peu, solubles dans l'éthanol. Ils sont globalement plus rigides et plus encombrant que les colorants laser et donc moins aptes à pénétrer par imprégnation directe, d'où la nécessité de changer l'état de surface des membranes poreuses libres de Si par traitement chimique afin de les rendre organophiles. L'idée de fabriquer des nanocomposites hybrides en utilisant des membranes libres de Si poreux est une idée très originale, qui n'a pas été abordée jusqu'à maintenant ; au contraire, ces matrices auto-supportées ont été exploitées plutôt comme filtre de particule [13]-[15], capteur ou réacteur chimique [16]. La stratégie de polymérisation in-situ dans les pores est aussi une idée novatrice. À notre connaissance seul N. Errien [17],[18] à Nantes a tenté ce genre de stratégie mais en utilisant un diacétylène conduisant à un polymère non luminescent et sur des couches minces de silicium poreux et non pas des membranes libres. L'étude est très préliminaire ; elle vise essentiellement à vérifier l'effet du traitement chimique sur l'efficacité de l'imprégnation et a été réalisée par photoluminescence.

5.2 Synthèse bibliographique

La réalisation de nanocomposites hybrides molécules organiques (colorants laser, petites molécules luminescentes, polymères)-silicium poreux a attiré un très grand nombre de chercheurs vu les avantages que pourraient avoir de telles structures en optoélectronique.

La technique de dépôt la plus présente dans la littérature pour ce genre de matériaux est d'imprégner les pores par une solution et ensuite de faire évaporer le solvant, laissant les molécules à l'intérieur. Grâce à leur solubilité dans l'éthanol, les colorants laser sont les molécules qui ont eu le plus de succès dans cette procédure.

En 1993 Canham a essayé pour la première fois d'imprégner des structures poreuses de colorants laser [19]. Il a procédé par immersion de couches poreuses dans des solutions de Rhodamine 590, Coumarin 47, Coumarin 535 et Oxazine 750. Il a trouvé que le meilleur rendement en PL se manifeste dans les structures poreuses complètement oxydées qui se comportent comme hôte transparent pour les molécules, et il trouvait ceci très intéressant pour faire laser ces molécules dans leur état solide. Ce but n'a cependant jamais été atteint jusqu'à aujourd'hui.

L'équipe de J. C. Vial de l'Université Joseph Fourier à Grenoble a essayé d'imprégner le Sip par des molécules de Rhodamine 700 (LD 700) [20] et Rhodamine 800 [21]. Le remplissage du Sip (oxydé et fraîchement préparé) par des molécules de Rhodamine 700 (LD 700) [20] montre que les couches de Sip oxydées accrochent une quantité plus élevée de molécules organiques et l'étude par réflectance diffuse leur a permis d'avoir une estimation du nombre de molécules par m^3 de Sip ; ils ont trouvé que dans une couche oxydée il y en a $5.4 \times 10^{24} m^{-3}$, alors qu'une couche fraîche n'accroche que $3 \times 10^{24} m^{-3}$. L'étude par PL résolue en temps leur a permis de montrer l'évidence du transfert d'énergie du Sip vers la Rhodamine 700 et aussi vers des complexes Si-colorant résultant de l'imprégnation.

L'équipe de H. Elhouichet de la Faculté des Sciences de Tunis a commencé à travailler depuis l'an 2000 sur les nanocomposites Rhodamine-Sip. Avec la Rhodamine 6G [22],[23] déposée par imprégnation, ils ont trouvé une dispersion profonde et homogène dans la matrice poreuse sans indiquer la profondeur de pénétration. La luminescence enregistre un décalage vers les hautes énergies en plus d'une forte augmentation de l'intensité. L'étude par PL en excitation sélective a prouvé qu'un transfert d'énergie de la matrice poreuse vers les molécules organiques est bel et bien présent tout en insistant sur le fait que les couches oxydées de Sip emprisonnent une quantité de molécules beaucoup plus grande. Dans le cas de la Rhodamine B [23]-[25], en plus des couches de Si poreux, ils ont aussi utilisé la silice poreuse (des couches de Sip qui ont subi un recuit à $1000^\circ C$) comme

support. L'imprégnation s'est prolongée pendant 1 heure. La caractérisation par FTIR a montré que les molécules remplissent totalement les deux types de couches poreuses ; par contre le transfert d'énergie, étudié par mesure de la mémoire de polarisation, est radiatif dans le cas du Sip et non radiatif dans le cas de la silice poreuse et ceci est attribué évidemment à la forte oxydation des structures.

La deuxième famille de molécules organiques intéressantes à insérer dans la matrice de Sip est celle des polymères. Toujours dans le but de créer un contact le plus intime possible avec le volume des couches poreuses, de très nombreuses méthodes expérimentales d'incorporation ont été testées, la plupart du temps sans résultats efficaces. Le spin-coating représente la technique la plus rapportée dans la littérature. Il est clair que la viscosité de la solution et la vitesse de rotation sont les paramètres décisifs qui gèrent la pénétration des molécules dans les pores mais ce sujet n'est jamais détaillé dans les publications. Une amélioration remarquable des propriétés électriques des nanocomposites obtenus par cette méthode est tout de même notée [26]-[29]. Pour introduire la polyaniline, Halliday et al. [30] ont immergé les couches de Sip dans la solution et ont soumis le tout à une agitation ultrasonique mais aucune analyse n'a été faite pour quantifier le taux de remplissage des pores. Les solutions de polyamide, polystyrène, polyméthylmétaacrylate et chlorure de polyvinyle ont été mises en contact avec des couches poreuses de Si pendant plusieurs jours, avec une amélioration de la conductivité thermique mais aucun changement n'a été noté sur la PL [31],[32]. Une procédure de silanisation a été aussi utilisée afin d'améliorer l'affinité du Sip avec le toluène dans le but d'incorporer des molécules de C_{60} [33],[34] mais la technique n'a pas donné des résultats meilleurs qu'une imprégnation simple de plusieurs jours. La technique de polymérisation in-situ reste de loin celle qui a donné les meilleurs résultats en terme de remplissage des pores. Elle consiste à immerger les couches de Sip dans une solution de monomères réactifs et ensuite de faire polymériser les radicaux présents dans les pores (thermiquement, électrochimiquement...). Depuis l'an 2003, l'équipe du Laboratoire de Physique des Matériaux et Nanostructures à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nante (France) multiplie les essais avec différents polymères conjugués en utilisant cette technique. Parmi les produits testés on peut citer le poly(p-phenylene vinylene) appelé aussi PPV [35], [36], testé par

P. Le Rendu, T.P. Nguyen, le poly(3-dodecylthiophene) [37]-[39] appelé aussi PT 12 et le poly (acide 10,12-docosadiynedioic) un polydiacétylène appelé aussi PDA-TS [40], testé par N. Errien. Dans le cas du PPV, les couches poreuses ont été imprégnées à plusieurs reprises d'un solvant dans une atmosphère d'azote, ensuite la solution précurseur a été déposée à partir de fondu dans les pores. Les études par MEB, IR et Raman semblent indiquer que le remplissage des pores est parfait et qu'il se passe sans changement significatif de la structure du composant. La PL montre que, aux basses températures, les deux matériaux sont actifs et que le transfert d'excitation n'est pas impossible sans pour autant montrer des études très approfondies à ce propos [35], [36]. Le PT 12 a été déposé par polymérisation électrochimique dans les pores. Le Sip a été traité préalablement au SF₆ sous forme de plasma dans le but de s'assurer que les pores sont ouverts proprement. La caractérisation par EDX et XPS a montré que les pores ont été remplis à 15% de leur volume total et que la croissance du polymère commence au fond du pore. Les images prises par MEB ont montré un réseau de polymère (récupéré après la destruction de la couche de Sip par la soude) à l'image parfaite du réseau de Sip [37]-[39]. En 2007 l'équipe a publié un travail assez original sur l'incorporation du PDA-TS dans le Sip [40]; dans ce travail, aussi bien le traitement chimique préalable du Sip que la méthode de dépôt sont originaux. Le Sip est prétraité à la solution "Piranha" (un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée); cette solution a pour rôle de décaper toute la partie superficielle de la couche poreuse donc d'ouvrir les pores et de rendre la surface riche en groupements hydroxyles. Les échantillons sont par la suite couverts de poudre de monomère, et chauffés jusqu'à avoir un fondu de produit au dessus des pores. Après le refroidissement, l'échantillon est exposé au rayon UV qui accomplit la polymérisation. Avec tous ces efforts, les pores ne sont remplis qu'en partie.

Pour conclure, à la fin de cette étude bibliographique détaillée, incorporer des molécules organiques dans le Sip pour élaborer de nouveaux nanocomposites est très loin d'être une mission facile. Les essais n'ont pas cessé jusqu'à aujourd'hui, mais le but n'est toujours pas atteint malgré la grande variété des efforts entrepris.

5.3 Nanocomposite Silicium poreux-Rhodamine 590

5.3.1 Présentation de la Rhodamine 590

La rhodamine 590 demeure de loin l'un des colorants laser les plus étudiés et les plus utilisés. C'est un composé organique non saturé dont le squelette conjugué est plan et rigide. Sa petite dimension (2 nm), et sa solubilité dans l'éthanol lui permettent de pouvoir entrer dans les pores et de tapisser la surface du silicium poreux. La Figure 5.1 montre le schéma d'une molécule de R6G composée de 4 cycles benzéniques, de formule chimique $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$.

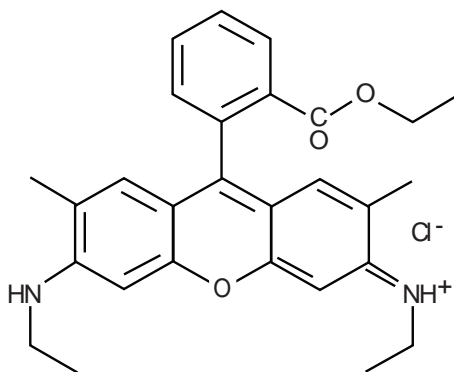


FIG. 5.1 – Schéma d'une molécule de Rhodamine 590.

Les colorants laser sont principalement caractérisés par une absorption assez étendue et très forte dans le visible. En effet, le nombre d'atomes contenu dans une molécule classique (environ 50 atomes) engendre 150 modes normaux de vibration couplés aux transitions électroniques en particulier des modes d'étirement des doubles liaisons, d'où un spectre continu sur toute la bande d'absorption. Le même comportement se produit pour l'émission. La Figure 5.2 représente un diagramme typique des niveaux d'énergie d'une molécule de colorant laser. Les niveaux électroniques sont couplés à des ensembles de vibrations normales, qui sont à leur tour couplés à des modes rotationnels assez larges à cause des collisions avec les molécules du solvant. Ainsi, à chaque niveau électronique est associé à un quasi continuum d'états, ce qui explique que la bande d'absorption (et aussi d'émission) s'étende sur plusieurs dizaines de nanomètres. La Figure 5.3 représentent le

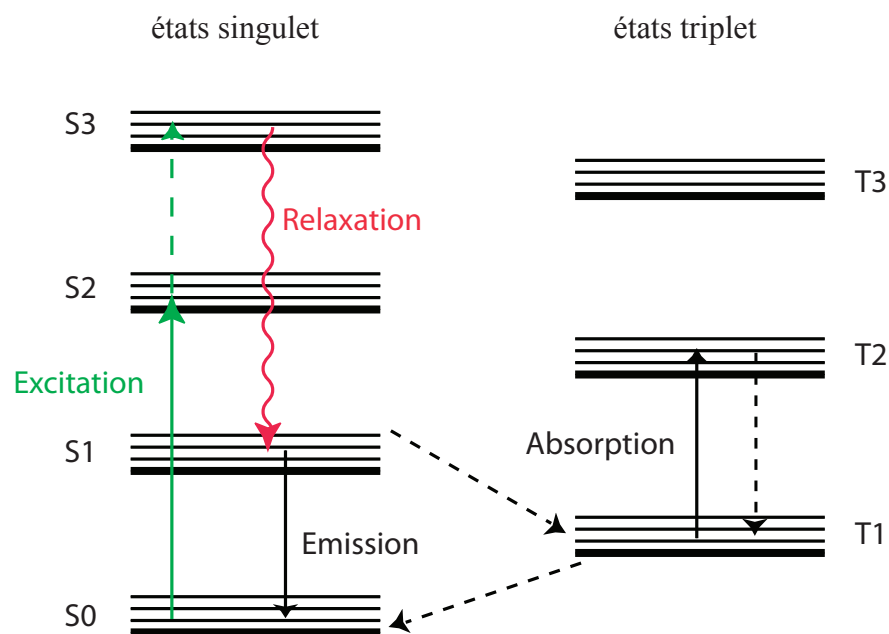


FIG. 5.2 – Niveaux d'énergies dans une molécule de colorant typique avec les transitions non radiatives (trait discontinu) et radiatives (trait continu).

spectre d'absorption de la Rhodamine 590 en solution [41]. On voit bien sur cette figure

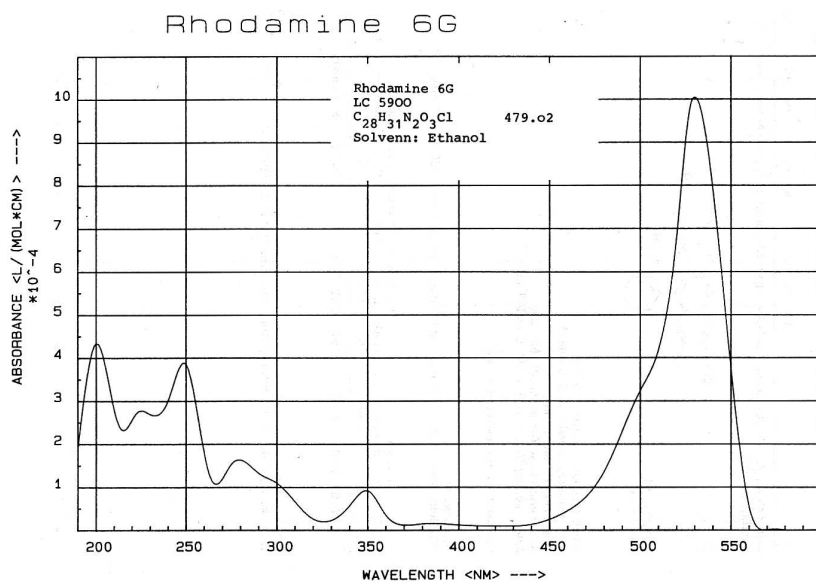


FIG. 5.3 – Spectre d'absorption du colorant Rhodamine 590 dans l'éthanol en fonction de la longueur d'onde [41].

que la R6G présente un pic d'absorption à 530 nm. Les rendements quantiques de photoluminescence des colorants laser sont en général très élevés et souvent dépassent les 50% ; dans le cas de la Rhodamine 6G le rendement quantique atteint les 95%. La Figure 5.4 montre l'émission de la R6G en solution éthanoïque $10^{-2}M$ et l'émission de la R6G adsorbée à la surface du Si massif déposée à partir de la même solution (les conditions de dépôt sont exactement les mêmes que pour les nanostructures, voir chapitre 2) à deux excitations différentes 488.0 nm et 457.9 nm. En phase solide, l'émission de la R6G est

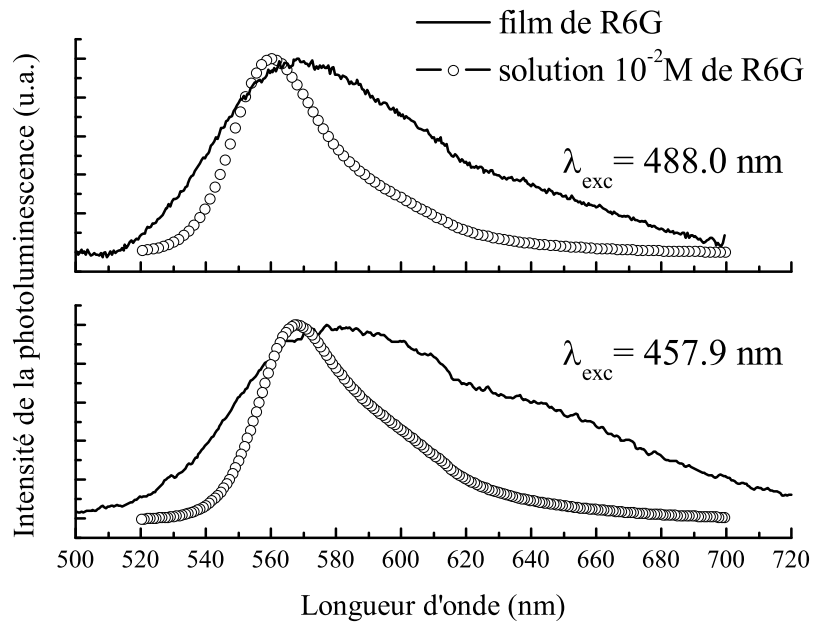


FIG. 5.4 – Comparaison entre les spectres d'émission de la Rhodamine 590 en film mince et en solution dans l'éthanol 10^{-2} excités à deux longueurs d'onde différentes.

nettement plus large et plus décalée vers le rouge que l'émission de la solution. Le décalage est d'environ 8 nm entre ces deux excitations. En effet, il est bien connu que la position du spectre de PL des colorants laser est très influencée par la concentration de ces derniers [42] : plus la concentration est faible, moins les molécules interagissent entre elles et plus la position du spectre est décalée vers le bleu. Dans un film, la distance entre les molécules de R6G est très faible ce qui favorise probablement leur interaction et déplace le spectre vers les plus basses énergies. D'un autre côté, la présence d'agrégats de petites tailles

dans des orientations complètement aléatoires sur la surface du Si massif est sûrement à l'origine de la forte largeur des spectres d'émission. Les spectres d'émission de la R6G en film seront pris comme référence dans ce qui suit de cette étude.

5.3.2 Photoluminescence

Montages expérimentales

Le dispositif expérimental utilisé pour les manipulations de photoluminescence à 488.0 nm et 457.9 nm est le même que celui utilisé pour enregistrer les premiers spectres Raman du chapitre 4 représenté sur la Figure 4.3. Les spectres sont visualisés et enregistrés directement sur ordinateur. Les échantillons de Si poreux utilisés dans cette partie sont de trois type différents :

- 1- type p (40%, 0.1 μm) correspondant à la première colonne du tableau 2.1
- 2- type p⁺ (70%, 0.5 μm) correspondant au 2^{ième} type p⁺ dans le tableau 2.1
- 3- type n⁺ (50%, 1 μm) correspondant au 2^{ième} type n⁺ dans le tableau 2.1

La Figure 5.5 montre le dispositif expérimental utilisé pour les manipulations de photoluminescence (1) et de photoluminescence résolue en temps (2) à 337.0 nm. Le laser utilisé est un laser à azote (N) pulsé avec une durée de pulse de 1 ns. La lumière diffusée par l'échantillon est guidée à travers une fibre optique vers le spectromètre où elle sera dispersée et envoyée ou bien sur une caméra CCD reliée directement à un ordinateur pour visualiser le signal de photoluminescence (1), ou bien sur un photomultiplicateur relié à un oscilloscope rapide pour l'étude des déclin (2). Les nanocomposites qui seront étudiés dans la partie PL à 337.0 nm sont ceux fabriqués à partir des couches poreuses type p⁺ et n⁺ présentées plus haut, tandis que, en ce qui concerne les déclin, seulement les résultats du nanocomposite à base de Sip type p⁺ seront présentés. Dans les deux montages expérimentaux, on a veillé à avoir des conditions d'illumination et de collection reproductibles pour tous les échantillons et ce afin de pouvoir comparer les intensités des différents signaux. Durant toute cette étude les spectres d'émission de la R6G en solution seront pris comme référence.

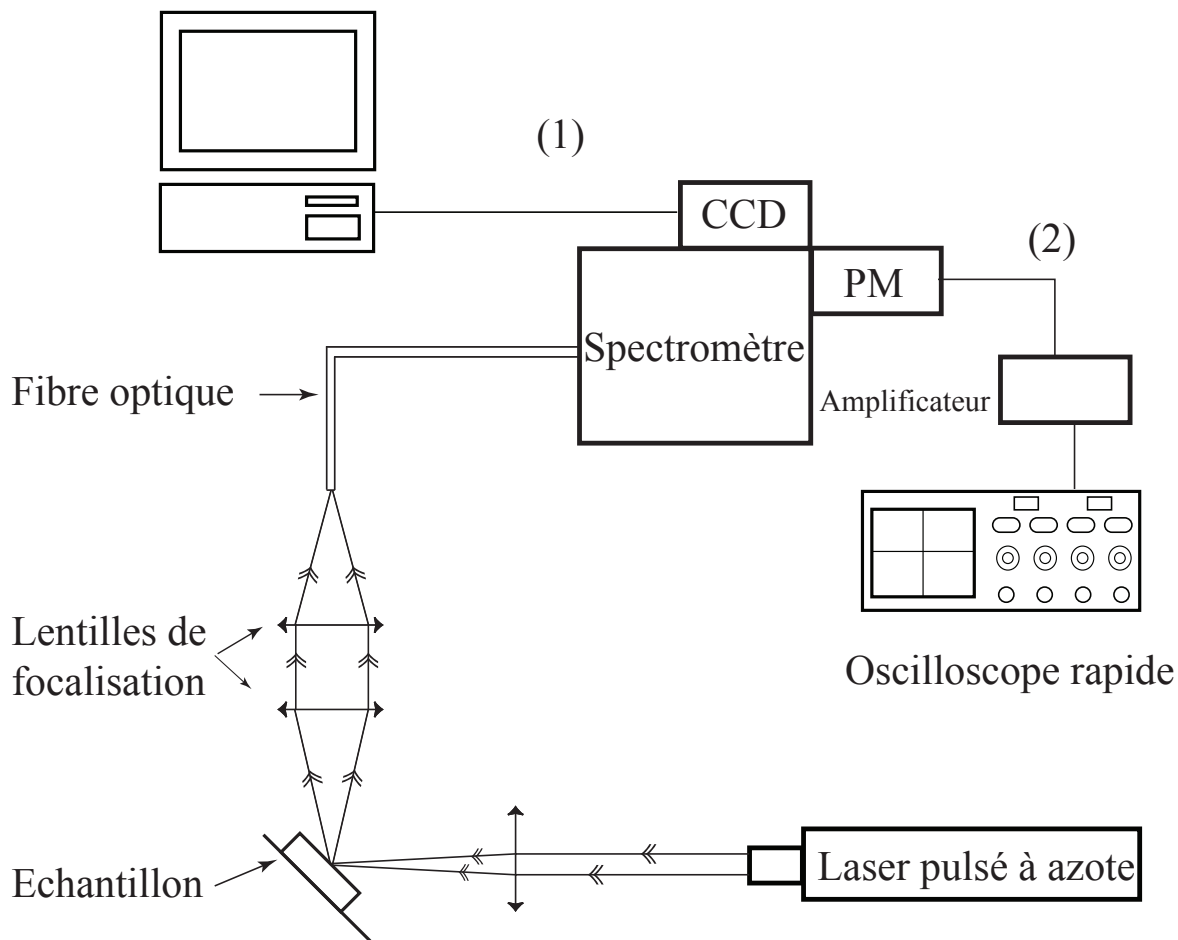


FIG. 5.5 – Dispositif expérimental de la manipulation de photoluminescence (1) et de photoluminescence résolue en temps (2) à 337.0 nm.

Excitation à 488 nm

Type p : La Figure 5.6 montre les spectres de PL d'une couche de Sip type p, d'une solution de R6G 10^{-2} M et d'un film de R6G déposé sur une couche de Sip type p. La PL du Sip présente un signal très faible pointé à 660 nm, tandis que celles de la R6G en solution et de la R6G dans le poreux sont pratiquement confondues à 560 nm. La première remarque évidente est que le Sip n'est pas très luminescent. Ceci peut être expliqué par la porosité de la couche. En effet le Sip commence à être luminescent à partir de 75% de porosité et la couche type p que nous avons ici n'est qu'à 40% de porosité ce qui est insuffisant pour avoir un fort signal de PL. La largeur du spectre d'émission

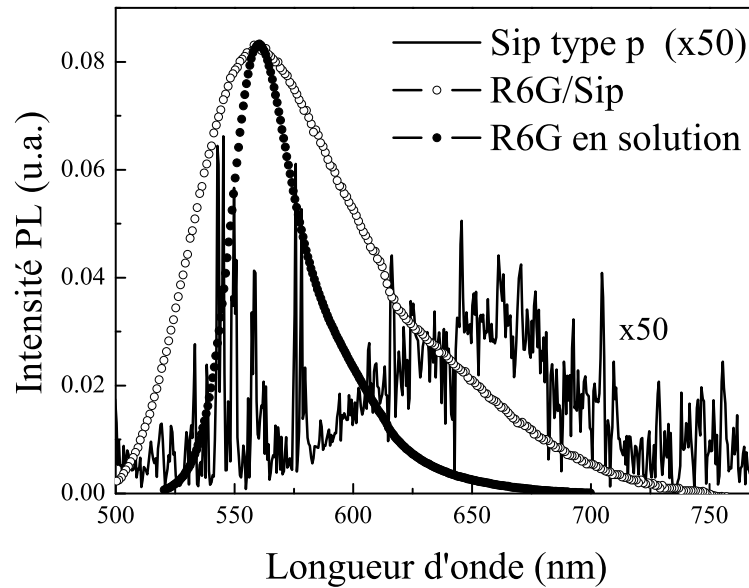


FIG. 5.6 – Les spectres de PL du Sip type p (trait continu), d’une solution de R6G $10^{-2} M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 488 nm.

du nanocomposite R6G/Sip indique la présence d’agrégats à la surface de l’échantillon comme dans le cas de la R6G déposée sur du Si massif (voir Figure 5.4). Néanmoins, la position du spectre de PL de ce nanocomposite, qui coïncide parfaitement avec celle de la solution, indique que les molécules ne sont pas restées à la surface de l’échantillon mais qu’elles se sont dispersées dans la matrice de la même façon que dans la solution.

Type p⁺ : La Figure 5.7 montre les spectres de PL d’une couche de Sip type p⁺, d’une solution de R6G $10^{-2} M$ et d’un film de R6G déposé sur une couche de Sip type p⁺. Le spectre de PL du Sip est très large, et s’étale de 600 nm à 750 nm avec un maximum d’intensité à environ 680 nm ; l’émission de la R6G en solution est à 560 nm, par contre celle du nanocomposite R6G/Sip est à 544 nm. On remarque que la PL du Sip type p⁺ est légèrement plus forte que celle du type p mais reste tout de même faible à cause de la valeur de sa porosité. La R6G dans les pores présente un spectre d’émission beaucoup

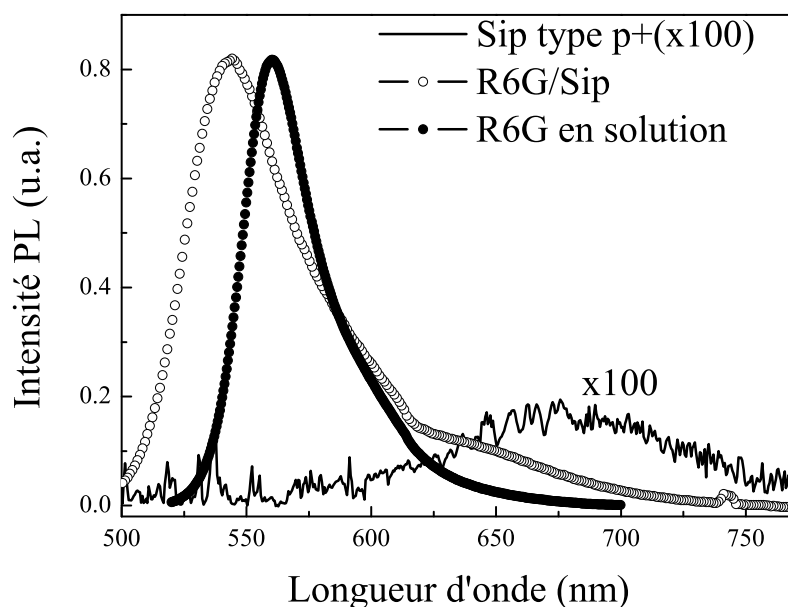


FIG. 5.7 – Les spectres de PL du Sip type p^+ (trait continu), d’une solution de R6G $10^{-2} M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 488 nm.

moins large et une intensité de PL environ 10 fois plus importante par rapport à la R6G déposée sur du Si massif ; ceci indique que pour le nanocomposite il y a moins d’agrégats en surface et plus de molécules dans la matrice. L’observation la plus importante à remarquer sur la Figure 5.7 est le décalage du spectre du nanocomposite R6G/ Sip p^+ de 16 nm vers les hautes énergies par rapport à la solution de R6G.

Type n^+ : La Figure 5.8 montre les spectres de PL d’une couche de Sip type n^+ , d’une solution de R6G $10^{-2} M$ et d’un film de R6G déposé sur une couche de Sip type n^+ . Le Sip n^+ n’émet aucun signal de PL à cette longueur d’onde d’excitation. En effet, le Sip type n^+ n’est pas connu pour être luminescent, et encore moins à une porosité de 50%. La PL de la R6G en solution est à 560 nm par contre celle de la R6G dans le poreux est à 544 nm. Le cas du Sip type p^+ et le cas du Sip type n^+ sont assez semblables. Les spectres

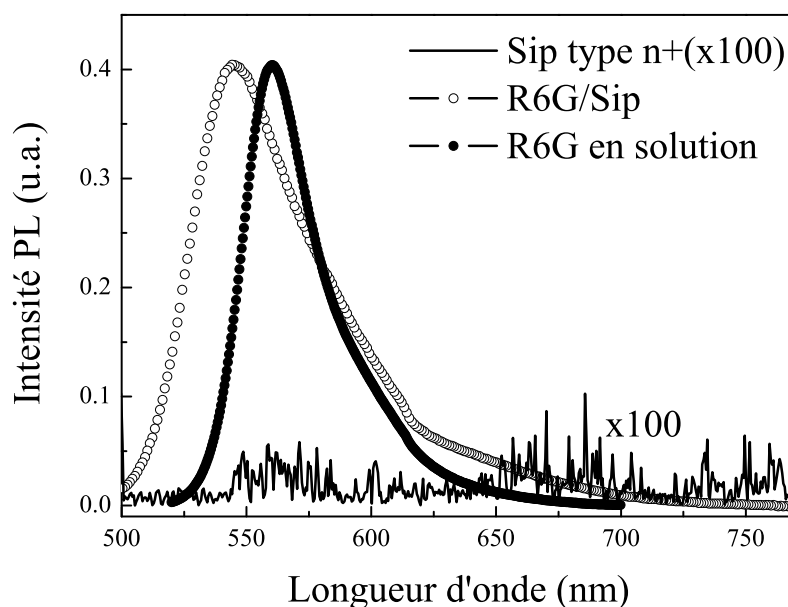


FIG. 5.8 – Les spectres de PL du Sip type n^+ (trait continu), d’une solution de R6G $10^{-2} M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 488 nm.

des nanocomposites sont de même largeur et présentent le même décalage (16 nm) vis à vis de celui de la solution. L’intensité de la PL de la R6G dans les pores est pratiquement 8 fois plus importante que en film.

Excitation à 457.9 nm

Type p : La Figure 5.9 montre les spectres de PL d’une couche de Sip type p , d’une solution de R6G $10^{-2} M$ et d’un film de R6G déposé sur une couche de Sip type p . On remarque que la PL du Sip, positionnée à 650 nm, est beaucoup plus intense et le spectre est beaucoup moins bruité à cette excitation qu’à 488.0 nm ce qui est normal puisque le Sip absorbe plus à 457.9 nm qu’à 488.0 nm. L’émission de la R6G en solution est à 568 nm ; elle est décalée de 8 nm vers les plus basses énergies par rapport à une excitation de 488.0 nm ; ceci est dû essentiellement au phénomène de réabsorption dans la solution. En

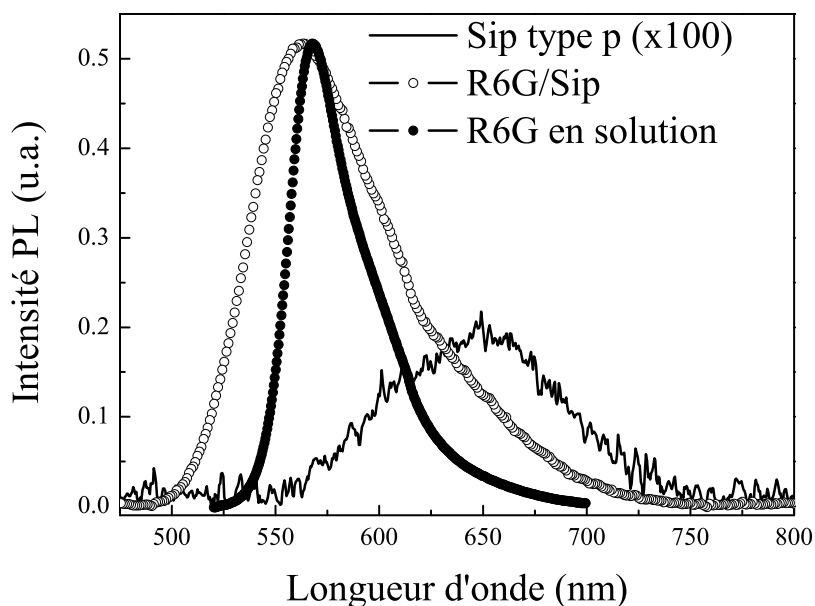


FIG. 5.9 – Les spectres de PL du Sip type p (trait continu), d’une solution de R6G $10^{-2} M$ (cercles plein) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 457.9 nm .

effet, le spectre d’absorption de la R6G, Figure 5.3, montre qu’à 457.9 nm l’absorbance de la molécule est très faible ce qui signifie qu’une grande partie de l’émission va avoir lieu en volume et sera la suite réabsorbée d’où le décalage de la position du spectre. L’émission de la R6G dans le poreux est très faiblement décalée vers les plus hautes énergies par rapport à la solution ; elle est positionnée à 563 nm . Par contre ce qui est remarquable c’est l’intensité dans les pores qui est pratiquement 35 fois plus importante que en film, ce qui constitue une différence très grande en terme d’intensité.

Type p^+ : La Figure 5.10 montre les spectres de PL d’une couche de Sip type p^+ , d’une solution de R6G $10^{-2} M$ et d’un film de R6G déposé sur une couche de Sip type p^+ . La PL du Sip est positionnée à 676 nm , comme dans le cas du type p , mais elle est plus intense et moins bruitée. L’émission de la solution de R6G est à 568 nm par contre celle

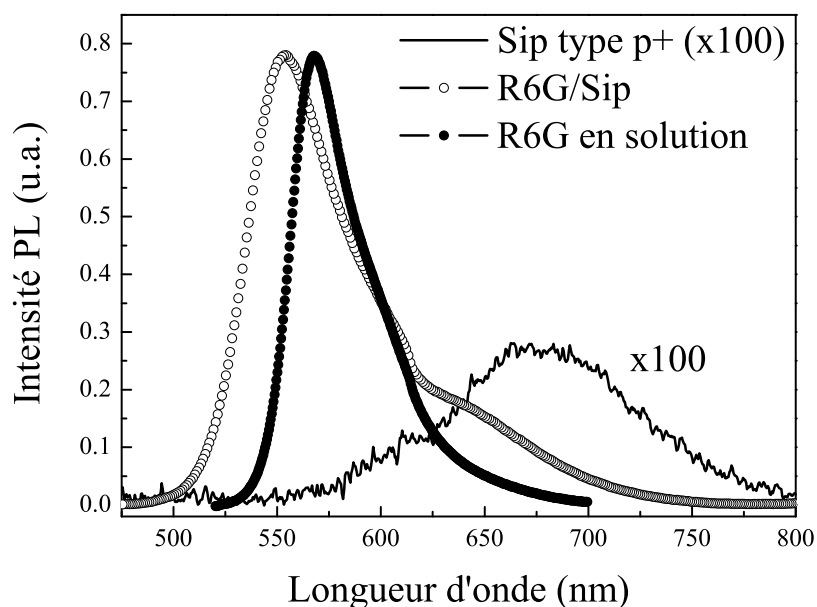


FIG. 5.10 – Les spectres de PL du Sip type p^+ (trait continu), d’une solution de R6G $10^{-2} M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 457.9 nm.

de la R6G dans le poreux est à 554 nm. Le décalage vers les plus hautes énergies de la PL de la R6G dans le poreux est de 14 nm, légèrement plus faible que dans le cas d’une excitation à 488.0 nm. L’intensité de la PL de la R6G dans les pores est pratiquement 53 fois plus importante qu’en film.

Type n^+ : La Figure 5.11 montre les spectres de PL d’une couche de Sip type n^+ , d’une solution de R6G $10^{-2} M$ et d’un film de R6G déposé sur une couche de Sip type n^+ . La PL du Sip est mieux excitée à cette longueur d’onde ; néanmoins elle reste très large, positionnée à environ 600 nm ; celle de la R6G en solution est à 568 nm. Par contre celle de la R6G dans le poreux est à 554 nm. Le décalage vers les hautes énergies de la PL de la R6G dans le poreux est exactement le même que dans le cas du type p^+ , à savoir 14 nm. Par contre l’intensité de la PL de la R6G dans les pores est environ 25 fois plus

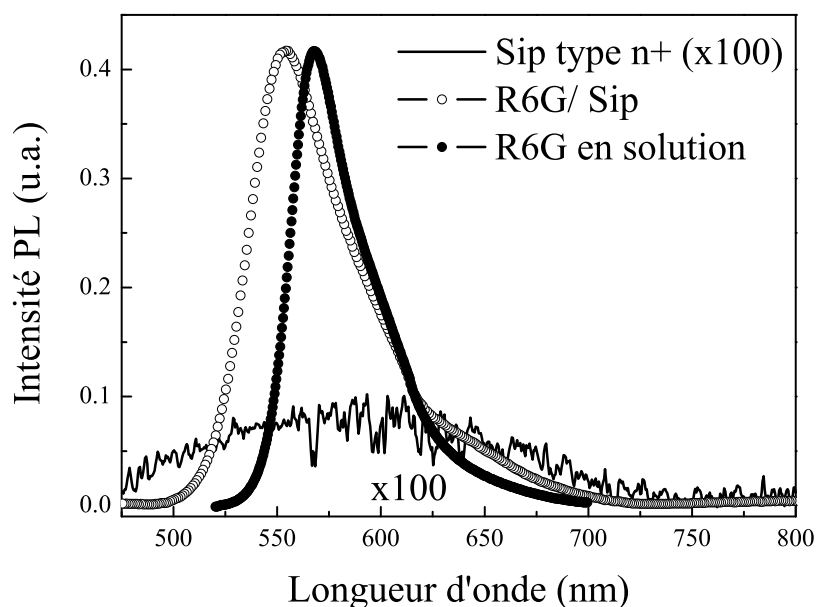


FIG. 5.11 – Les spectres de PL du Sip type n^+ (trait continu), d’une solution de R6G $10^{-2} M$ (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 457.9 nm.

importante que en film.

Discussion

Suivant la porosité et l’épaisseur de la couche poreuse on observe un rendement plus ou moins intense en luminescence. Le nanocomposite fabriquée avec le Sip type p^+ présente le rendement le plus fort et c’est dû en effet aux 70% de porosité du Si qui traduit l’existence de plus de cavités donc plus de molécules de R6G emprisonnées dans les pores. D’autre part on remarque que dans tous les cas il y a un déplacement de la raie de PL de la R6G vers les hautes énergies. Ce déplacement a été observé par plusieurs auteurs [43], [44] et il est interprété par ce qu’on appelle ”effet de confinement”. Les molécules imprègnent l’éponge poreuse et sont distribuées dans la matrice nanométrique. Les interactions intermoléculaires sont globalement réduites d’où le déplacement des

spectres de PL vers les hautes énergies. Dans ce cas l'effet de confinement exprime la séparation des molécules et leur dispersion à l'intérieur de la couche poreuse, et non un confinement quantique comme le nom pourrait le laisser entendre.

Pour expliquer l'augmentation de l'intensité de la PL de la R6G une fois déposée dans les couches poreuses de Si, deux processus, probablement étroitement liés, sont évoqués. L'effet peut être dû simplement à l'étendue de la surface développée du Sip qui adsorbe plus de molécules que dans le cas d'un film mince déposé sur du massif. En effet, vu son caractère cationique [22], la molécule de Rhodamine 590 interagit préférentiellement avec les atomes d'oxygène qu'on peut trouver à la surface des pores. Il est bien connu qu'à sa fabrication la surface du Sip est passivée avec l'hydrogène Si-H, et que, au fur et à mesure, une fraction des liaisons se transforme en Si-OH. Les cavités représentent ainsi un environnement très adéquat pour la R6G. Dans cette situation l'arrangement des molécules à l'état d'entités quasi isolées est favorisé, contrairement au cas d'un film mince où la forte agrégation des molécules est responsable du quenching de la PL de la molécule. On voit sur les différentes figures également que la PL des nanocomposites fabriqués avec du Sip type p^+ est généralement deux fois plus intense que pour le type n^+ et encore plus pour le type p . En effet la forte porosité de la couche p^+ (70%) peut être à l'origine de cette différence. Cette explication met en valeur la capacité d'adsorption de la structure.

Deuxièmement, cette augmentation énorme en intensité peut être aussi expliquée par la perturbation des états excités de la molécule R6G induite par l'adsorption ou aussi une interaction éventuelle entre les états excités des nanocristallites et des molécules adsorbées. Les résultats bibliographiques montrent que jusqu'à maintenant la possibilité ou non d'avoir un transfert d'énergie entre les deux entités est encore en discussion, elle n'est toujours pas prouvée, et nécessite beaucoup plus d'études. La référence [22] évoque tout de même ce processus pour expliquer le phénomène.

Excitation à 337 nm

Type p^+ : La Figure 5.12 montre les spectres de PL d'une couche de Sip type p^+ , d'une solution de R6G 10^{-2} M et d'un film de R6G déposé sur une couche de Sip type p^+ . La PL du Sip est positionnée à 670 nm mais présente aussi un épaulement vers 540 nm, et

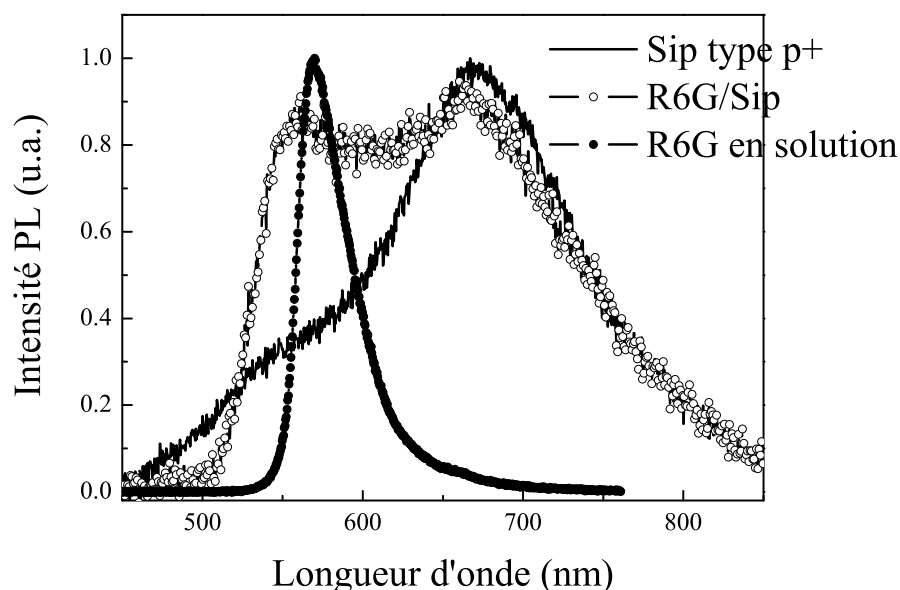


FIG. 5.12 – Les spectres de PL du Sip type p^+ (trait continu), couche de R6G déposée sur du Si massif (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 337 nm.

la solution de R6G émet à 576 nm. Par contre le nanocomposite R6G/Sip présente deux pics, un pic pointé à 668 nm et qui semble être la PL du Sip et un pic pointé à 563 nm et dont on va tenter d'expliquer l'origine.

Type n^+ : La Figure 5.13 montre les spectres de PL d'une couche de Sip type n^+ , d'une solution de R6G 10^{-2} M et d'un film de R6G déposé sur une couche de Sip type n^+ . La PL du Sip est positionnée à 529 nm, celle de la R6G en solution est à 576 nm et celle du nanocomposite est à 545 nm. On remarque une légère augmentation de l'intensité de la PL du nanocomposite. Pour essayer d'expliquer la forme du spectre de PL du nanocomposite Sip p^+ /R6G, on a émis plusieurs hypothèses :

1- le spectre du nanocomposite n'est autre que la somme du spectre du Sip et du spectre de la R6G (à un facteur multiplicatif près) ; le résultat final ne serait alors qu'une simple superposition des résultats intermédiaires.

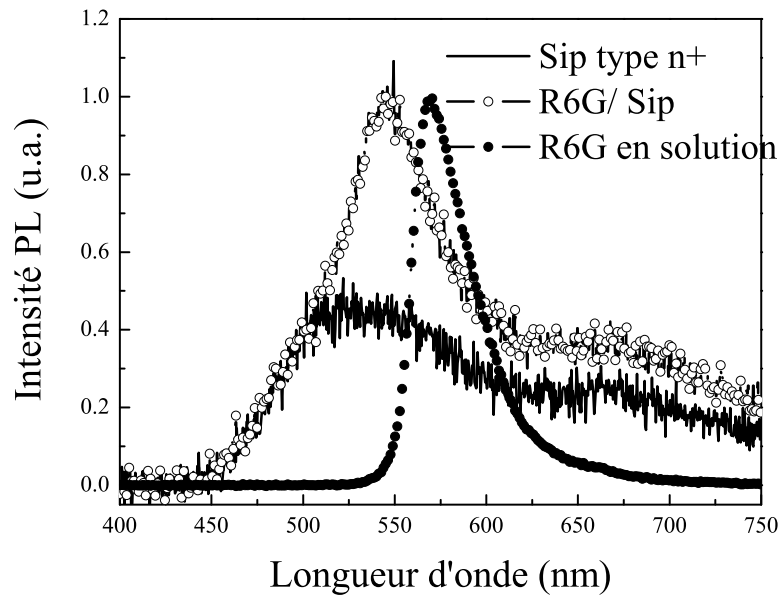


FIG. 5.13 – Les spectres de PL du Sip type n^+ (trait continu), couche de R6G déposée sur du Si massif (cercles pleins) et de la R6G déposée sur une couche poreuse du même type (cercles vides), à une excitation de 337 nm.

2- un transfert d'excitation de la R6G vers le Sip p^+ peut aussi engendrer une telle forme du spectre final.

3- l'état électronique de R6G peut être couplé à ceux du Sip de sorte qu'un nouvel état soit créé.

5.3.3 Photoluminescence résolue en temps

Pour essayer de comprendre mieux ce qui se passe à l'interface R6G-Sip type p^+ , on a enregistré les déclin temporels du Sip seul, de la R6G seule et de la nanostructure Sip p^+ /R6G à différentes longueurs d'onde.

Les Figures 5.14, 5.15 et 5.16 présentent les déclin de la PL du Sip type p^+ , d'un film de R6G déposé sur du Si massif et du nanocomposite R6G/Sip type p^+ . La Figure 5.17 montre la superposition des différents déclin à 550nm. On observe dans

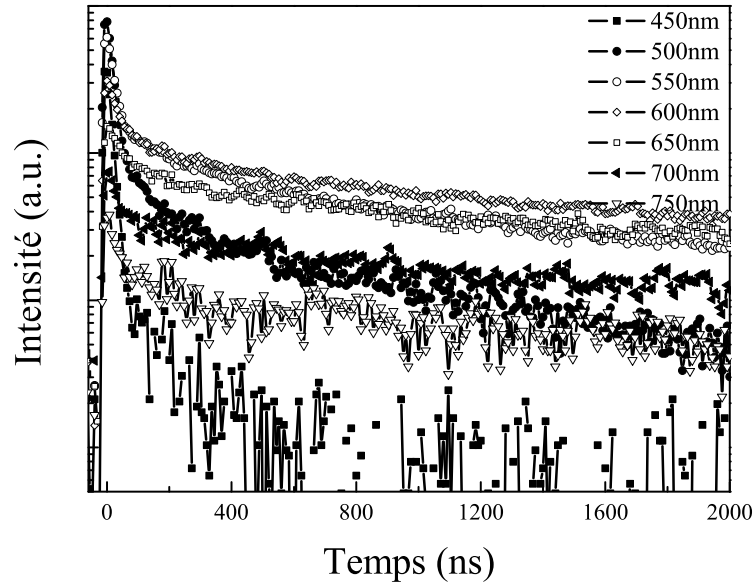


FIG. 5.14 – Déclins du Sip type p^+ représentés en fonction de la longueur d'onde de détection. L'excitation est toujours à 337 nm.

l'émission du Sip une composante lente (jusqu'à 100 microsecondes) et faible, superposée à une composante rapide (déclin plus rapide que 30 ns). La composante lente semble être responsable de l'émission dans le rouge. Cette émission résulterait donc d'une cascade de transfert d'excitation à la suite de l'excitation dans l'UV. En présence de Rhodamine, ce schéma de désexcitation est beaucoup plus rapide. À l'aide d'une exponentielle étirée de la forme :

$$I(t) = I_0 \exp -\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \quad (5.1)$$

on a pu déterminer le coefficient de dispersion β et la durée de vie τ représentés sur la Figure 5.18. La R6G emprisonnée dans les pores crée de nouveaux canaux de désexcitation non radiatifs ce qui rend les déclins plus rapides. En effet, l'étude des déclins enregistrés pour le Sip, la R6G et le nanocomposite, montre que la raie à 1.8 eV, initialement à déclin lent, devient 10 fois plus rapide après imprégnation (il n'y a pas de luminescence de R6G à cet endroit), ce qui nous amène à penser que la R6G présente de nouveaux états de

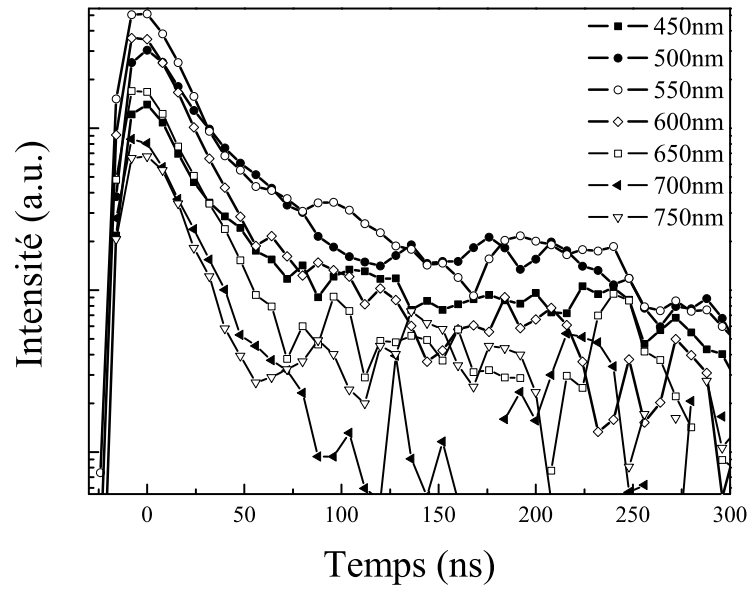


FIG. 5.15 – Déclins d'un film de R6G déposé sur Si massif, représentés en fonction de la longueur d'onde de détection. L'excitation est toujours à 337 nm.

désexcitation non radiative pour la PL du Sip. La R6G éteint la luminescence du Sip.

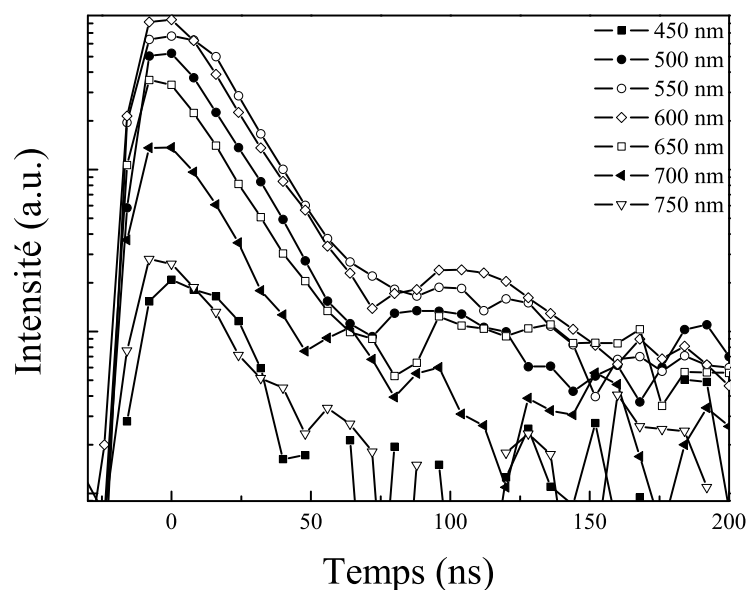


FIG. 5.16 – Déclins du nanocomposite *R6G/Sip* type p^+ , représentés en fonction de la longueur d’onde de détection. L’excitation est toujours à 337 nm.

5.4 Membranes poreuse-polymère THD

5.4.1 Polymérisation topochemique des diacétylènes

La réaction, dite topochemique, est un exemple de transition de phase dans laquelle un solide cristallin formé des monomères diacétylènes (unités élémentaires du futur polymère) est transformé en un solide restant cristallin de chaînes de polymère. Elle ne requiert pas le passage par une étape réactionnelle en phase liquide. Le caractère étonnant de la réaction repose sur deux aspects :

- elle se produit en conservant la cristallinité du milieu ;
- elle est complètement contrôlée par l’organisation (ou “packing”) des unités monomères du solide de départ (caractère topochemique).

La polymérisation est initiée par différents agents : traitement thermique, irradiation aux rayons UV, X ou gamma. Elle est homogène c’est à dire que les sites d’initiation

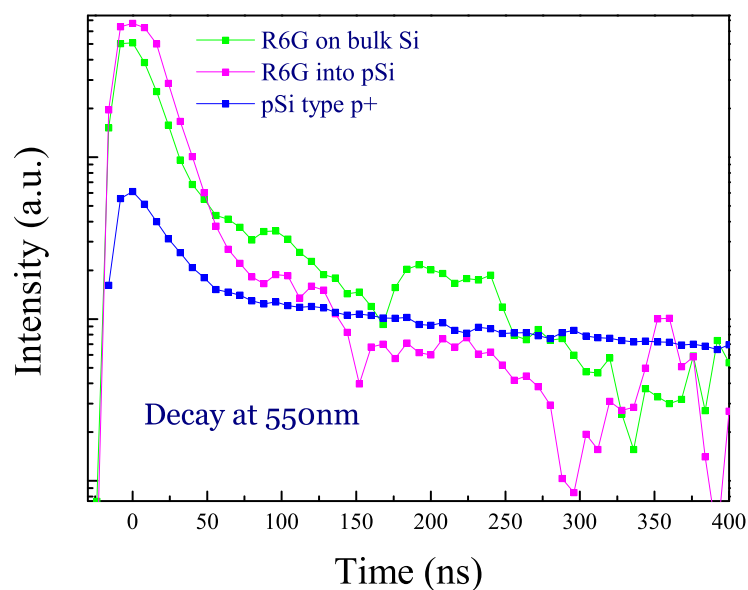


FIG. 5.17 – Déclins de la PL à 550 nm pour le Sip type p^+ , la R6G en film déposée sur du Si massif et du nanocomposite R6G/Sip type p^+ .

des chaînes sont répartis aléatoirement dans le cristal et ce jusqu'à un certain niveau de conversion de la matrice monomère.

Le mécanisme “topochimique” est mieux compris en s'appuyant sur la Figure 5.19.

Dans le cristal de monomère, les molécules sont arrangées dans une structure en barreaux d'échelle de sorte que l'extrémité d'un des systèmes diacétyléniques approche l'extrémité du système diacétylénique voisin. La distance, d , permettant la réaction est généralement inférieure à 4 Å. Dans la polymérisation, chaque molécule pivote idéalement c'est à dire sans mouvement de son centre de masse [46]. Ce schéma réactionnel permet de conserver l'organisation relative des groupements latéraux et la symétrie du réseau au cours de la réaction. Une condition importante porte sur la valeur de l'angle ϕ qui doit être de l'ordre de 45°. Au final la distance de répétition le long de la chaîne est de l'ordre de 4.91 Å et reste quasiment toujours la même d'un type de polydiacétylène à l'autre. Les structures conjuguées obtenues (longueur des liaisons double et triple du squelette carboné) sont toujours similaires et les propriétés spectroscopiques (absorption,

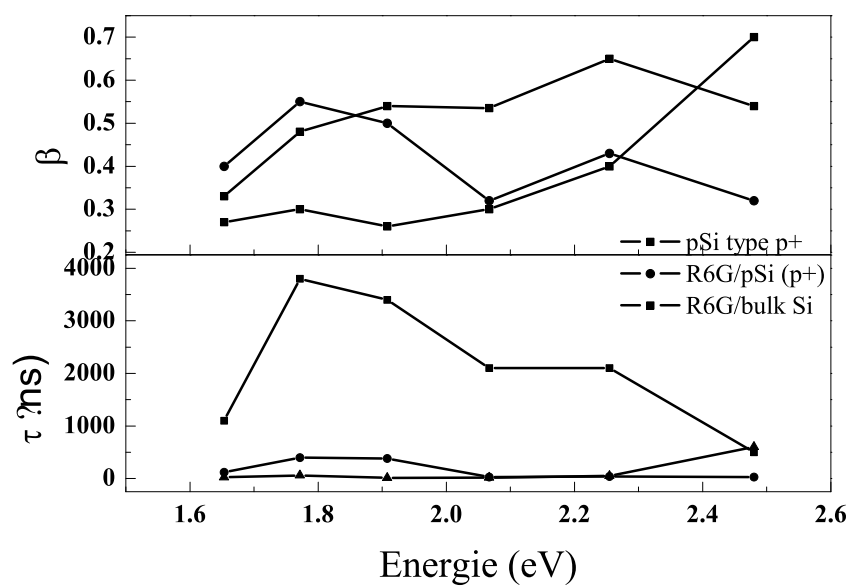


FIG. 5.18 – Résultat du fit par une exponentielle étirée.

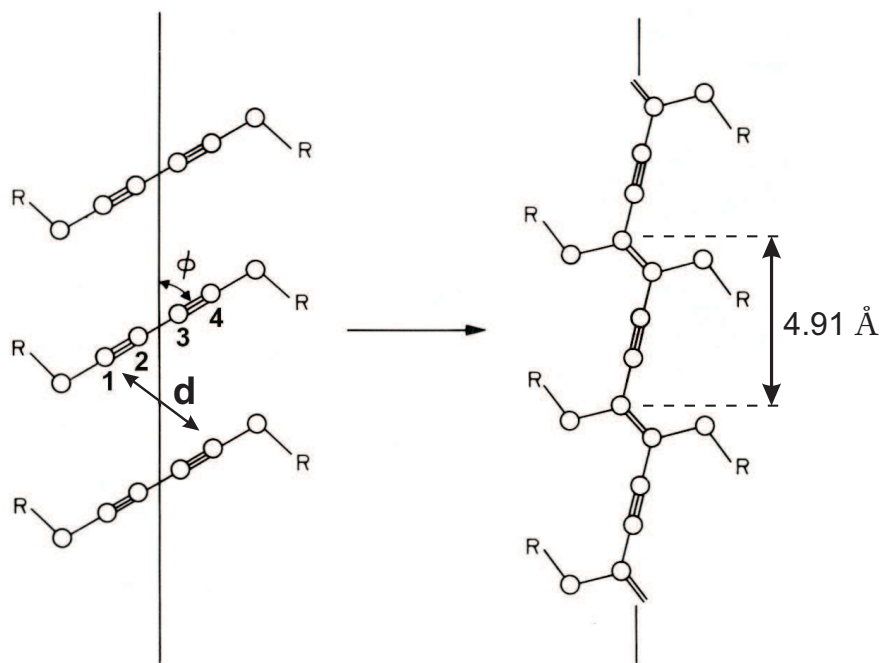


FIG. 5.19 – Principe de la réaction topochimique des diacétylènes.

luminescence, diffusion Raman) sont très génériques.

Dans ce modèle la réactivité est contrôlée par l'organisation des unités monomères et non par la nature chimique des substituants (groupements R sur la Figure 5.19). Un cristal de monomère est généralement polymérisé partiellement : on obtient alors une phase mixte polymère, monomère avec des chaînes plus ou moins isolées, parfaitement ordonnées, rectilignes et toutes parallèles entre elles.

5.4.2 Présentation du THD

Dans la perspective d'élaborer un composite Si-Molécule conjuguée à forte activité optique, notre choix s'est orienté vers le monomère 1,6-bis(diphénylamino)-2,4-hexadiyne appelé dans la suite THD. Il s'agit d'une molécule "nouvelle" synthétisée par l'équipe CMOS à l'Institut Charles Gerhardt de l'Université de Montpellier II. Sa formule est présentée sur la Figure 5.20.

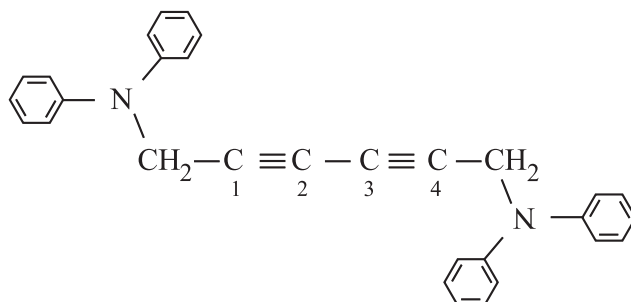


FIG. 5.20 – Formule développée du monomère THD.

Les propriétés de base des chaînes de poly-THD diluées dans leur matrice de monomère ont été décrites dans une étude récente [47]. Les arguments en faveur du choix réalisé sont les suivants :

- Le poly-THD est un exemple rare de structure polydiacétylénique dite "rouge" c'est à dire possédant une forte luminescence à basse température (le rendement d'émission a été estimé comme supérieur à 50% à 10 K) et une luminescence encore aisément détectable à la température ambiante bien que ~ 50 fois plus faible.

- Les réactivités thermiques et UV du diacétylène THD, bien que non quantifiées,

sont très élevées comparée à celle des quelques autres diacétylène conduisant à des phases “rouges”. On peut donc compter sur une aptitude des nanocrystallites à polymériser rapidement et facilement à l’intérieur des pores. La réactivité thermique assure que la réaction puisse se produire véritablement en volume. La polymérisation par exposition aux UV serait ici compromise par le fait que la matrice de silicium constitue un filtre extrêmement efficace.

- L’encombrement stérique des groupements latéraux est extrêmement réduit ; le rayon de giration de la molécule n’excède pas ~ 2 nm ce qui semble adapté à une incorporation dans les pores de dimensions moyennes des couches poreuses (voir le paragraphe résultats et discussion).

Il est à noter que la forte réactivité thermique du monomère THD à température ambiante conduit, dans le cas de macrocristaux, à des phases naturellement et rapidement riches en polymère (le taux atteint facilement quelques pourcents). Ceci est un atout pour parvenir à une incorporation et une forte concentration en chaînes, par contre on s’attend à ce que les spectres d’émission soient élargis et peu structurés comparés à ceux caractéristiques de phases diluées de polydiacétylène dans leur matrice de monomère [48]. D’autre part à forts taux de polymères, les propriétés d’émission se dégradent du fait de l’ouverture de canaux non radiatifs dont l’origine est généralement attribuée aux interactions entre chaînes [49]. Dans l’idéal il faudrait donc être capable de contrôler le taux de polymérisation au sein des cristallites incorporées. Dans le cadre de ce travail nous nous sommes limités à apporter des éléments montrant qu’une incorporation pouvait être réalisée.

Les données spectroscopiques concernant les chaînes de poly-THD et utiles pour notre étude sont rappelées maintenant. Les spectres sont ceux de chaînes parfaitement ordonnées, diluées dans leur cristal de monomère (la fraction massique de polymère est alors tout au plus quelques pourcents). Le niveau d’ordre au sein des cristaux éventuellement générés dans les pores peut fortement différer de celui d’un cristal macroscopique cependant les spectres obtenus dans la situation la plus ordonnée permettent de situer les bandes à exciter après imprégnation.

L’absorption à température ambiante est présentée sur la Figure 5.21 pour une

polarisation du champ incident linéaire et parallèle à l'axe du polymère.

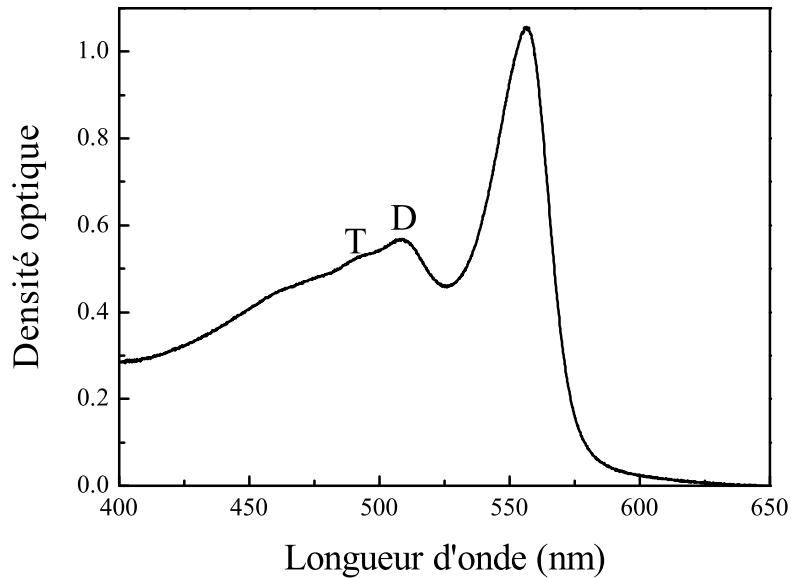


FIG. 5.21 – *Spectre d'absorption optique des chaînes de poly-THD dans leur cristal de monomère à la température de 250 K.*

L'absorption est dominée par une bande centrée à 550 nm et s'étend vers la partie haute énergie du spectre visible. Elle correspond à une transition entre l'état fondamental et le premier état singulet excité de la chaîne dont la nature excitonique est maintenant bien établie [45]. L'absorption peut également être assistée par l'émission de phonons dans l'état excité. Les structures D et T correspondent à ce processus et traduisent l'excitation des modes d'étirement des doubles (D) et triples (T) liaisons du squelette de la chaîne du poly-THD. Ces structures sont communes à tous les polydiacétylènes et plus ou moins contrastées selon le niveau d'inhomogénéité du cristal ou plus généralement le degré d'ordre des chaînes. Le cristal est un milieu fortement anisotrope. Le rapport dichroïque en absorption est supérieur à 100. L'émission sera donc optimale si la polarisation du champ incident est linéaire et parallèle à l'axe des chaînes.

Précisons enfin que la matrice de monomère non transformée est transparente dans le visible alors que les chaînes ont une activité optique extrêmement forte. Le coefficient

d'absorption à la résonance excitonique est typiquement comprise entre $\sim 2 \cdot 10^5$ à $1 \cdot 10^6$ cm^{-1} .

5.4.3 Résultats et discussion

A l'issu du protocole d'imprégnation décrit au chapitre 2, il n'y a pas de dépôt résiduel visible à la surface des membranes. Egalement, on ne détecte pas de modification en volume. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus pour un angle d'incidence « moyen » de 30° . L'influence de cet angle sur les propriétés spectroscopiques est décrite dans le paragraphe suivant. Le signal de luminescence (Figure 5.22 a) dépend peu de la position du spot d'excitation sur la couche.

La répartition des émetteurs est donc relativement homogène à l'échelle de la tache d'excitation ($2\text{mm} \times 100 \mu\text{m}$). La présence de polymère en matrice cristalline est confirmée par la résonance à 1486 cm^{-1} , caractéristique du mode d'étirement de la double liaison du squelette polydiacétylénique [50]; la fréquence de la liaison triple, située ici à 2101 cm^{-1} , correspond également à celle mesurée par Morrow et al. (cf Figure 5.22 b). Les résonances Raman sont indépendantes de la longueur d'onde d'excitation dans la gamme explorée, entre 457.9 nm et 514.5 nm (laser argon). Sur la base de calculs semi-empiriques il a été montré que ce comportement était caractéristique de chaînes longues c'est-à-dire composées d'au moins ~ 15 unités monomère [51]. Dans le domaine des polymères conjugués, la limite « chaîne infinie » est considérée atteinte.

Les spectres présentés ont été corrigés de la réabsorption par la membrane seule dont la transmittance avait été mesurée au préalable. La procédure est présentée dans l'annexe du chapitre. La luminescence obtenue après traitement est large, mal résolue, encore fortement réabsorbée mais typique de la phase « rouge » (luminescente) des polydiacétylènes. Les profils des spectres peuvent varier dans la région de la résonance excitonique du fait de la réabsorption. Les bandes caractéristiques du poly-THD sont bien présentes. La bande D est identifiable entre 630 nm et 640 nm car moins réabsorbée par contre la résonance excitonique attendue à 580 nm (par soustraction de l'énergie du mode associé à la liaison $\text{C}=\text{C}$) atteint son maximum à 590 nm . L'écart reste important entre la résonance excitonique attendue vers 550 nm (caractéristique de chaînes diluées) et celle

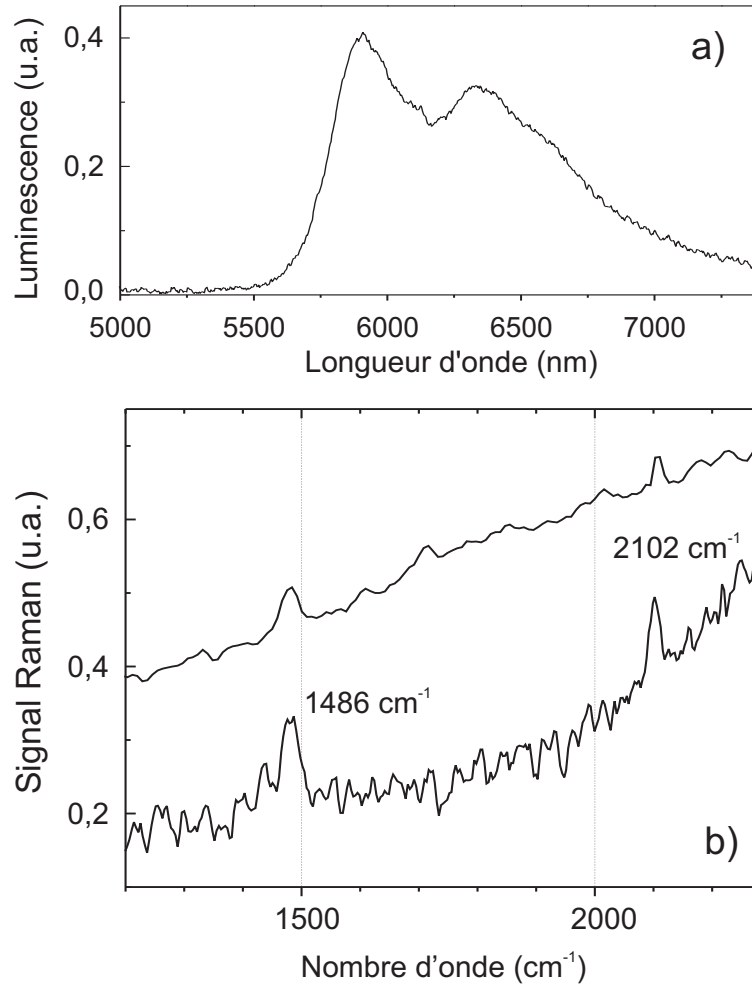


FIG. 5.22 – (a) Spectre d'émission type après traitement thermique d'une membrane type p^+ imprégnée au diacétylène THD ; (b) Signal Raman de la membrane pour deux longueurs d'onde d'excitation 457.9 nm (courbe supérieure) et 488.0 nm (courbe inférieure) pour une incidence de $\sim 30^\circ$. Tous les spectres sont enregistrés à température ambiante.

mesurée. Il est la preuve qu'un degré de polymérisation élevé est atteint au sein des cristallites mais l'absence de signal détectable en absorption et ce malgré l'inclinaison de la membrane semble indiquer que ces cristallites sont fortement dispersées. En effet, étant donné une activité optique de $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (pour une phase 100% polymère), une épaisseur de $\sim 60 \text{ nm}$ est suffisante pour expliquer une atténuation de $1/3$. Le signal «manquant» à

580 nm est facilement expliqué même si très peu de matière a été globalement incorporée. Précisons finalement que le signal de luminescence est relativement indépendant de la

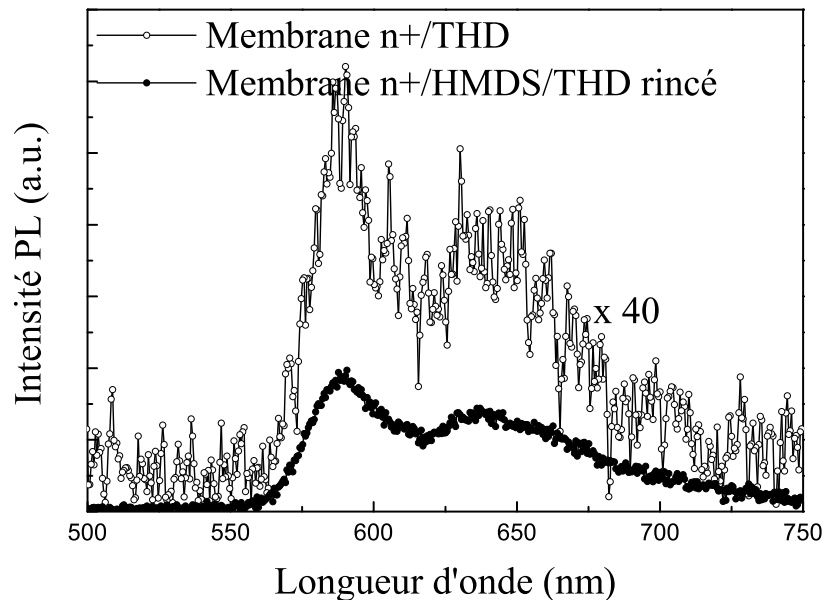


FIG. 5.23 – Spectres de photoluminescence du THD déposé dans une membrane type n^+ traitée (solid circle) et non traitée (open circle) à l'HMDS. Excitation à 488 nm.

nature du dopage. D'autre part le traitement des membranes au composé HMDS a un rôle significatif comme le montre la Figure 5.23 (cas de la membrane du type n^+).

Le signal de photoluminescence est ~ 20 fois plus élevé lorsque le traitement a eu lieu (tout paramètre étant égal par ailleurs). Pour la comparaison, les conditions expérimentales ont été maintenues rigoureusement identiques, en particulier les puissances d'excitation et conditions de focalisation sont les mêmes ainsi que le traitement post-incorporation (rinçage).

Rôle de l'angle d'incidence

Si on suppose que la croissance des cristallites s'effectue de manière identique dans les pores, une orientation générale est attendue. Ceci est vrai pour les cristallites

mais également pour les chaînes qui seront toutes parallèles dans le cristal. La variation de l'angle d'incidence permet, dans notre expérience, de sonder cette orientation. Pour une chaîne parfaitement parallèle à l'axe des pores, la situation d'excitation sous faible incidence est particulièrement défavorable, la projection du champ variant comme le sinus de l'angle (cf Figure 5.24).

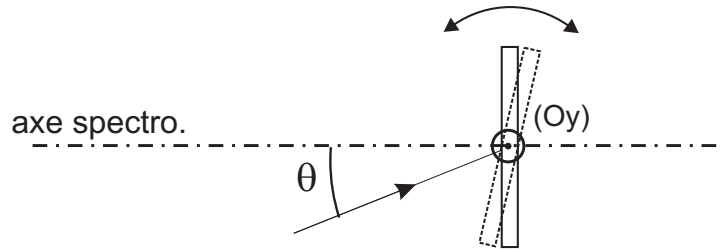


FIG. 5.24 – Configuration expérimentale de l'étude en fonction de l'angle d'incidence

De plus s'il existe une orientation préférentielle des dipôles émetteurs (portés par les chaînes) leur émission est privilégiée dans les directions latérales qui ne sont pas collectées dans notre montage. Augmenter l'angle d'incidence par rotation de l'échantillon doit aussi « ramener » le lobe d'émission dans l'angle solide de collection. L'intensité détectée doit donc augmenter.

Les mesures de diffusion Raman et de luminescence ont donc été reproduites pour quatre valeurs de θ entre 20° et 40° . Le support d'échantillon est monté sur une platine goniométrique et le faisceau focalisé au centre de rotation. Lorsque θ varie, la zone excitée reste identique. Seule la rotation autour de l'axe (Oy) a été sondée c'est-à-dire que l'échantillon reste perpendiculaire au plan contenant le faisceau incident et l'axe du spectromètre.

Les résultats sont présentés sur les Figures 5.25 et 5.26. Les spectres sont corrigés de la réabsorption par la membrane.

- La luminescence est plus fortement réabsorbée lorsque l'angle d'incidence augmente : la distance parcourue par la lumière dans le milieu réabsorbant augmente.

- Il y a effectivement un renforcement marqué de l'émission lors du basculement de la membrane. En première approche, la variation observée (facteur 2.8 dans la zone non réabsorbée à 640 nm) n'est pas dans le rapport des volumes excités, de l'ordre de 1.2 pour

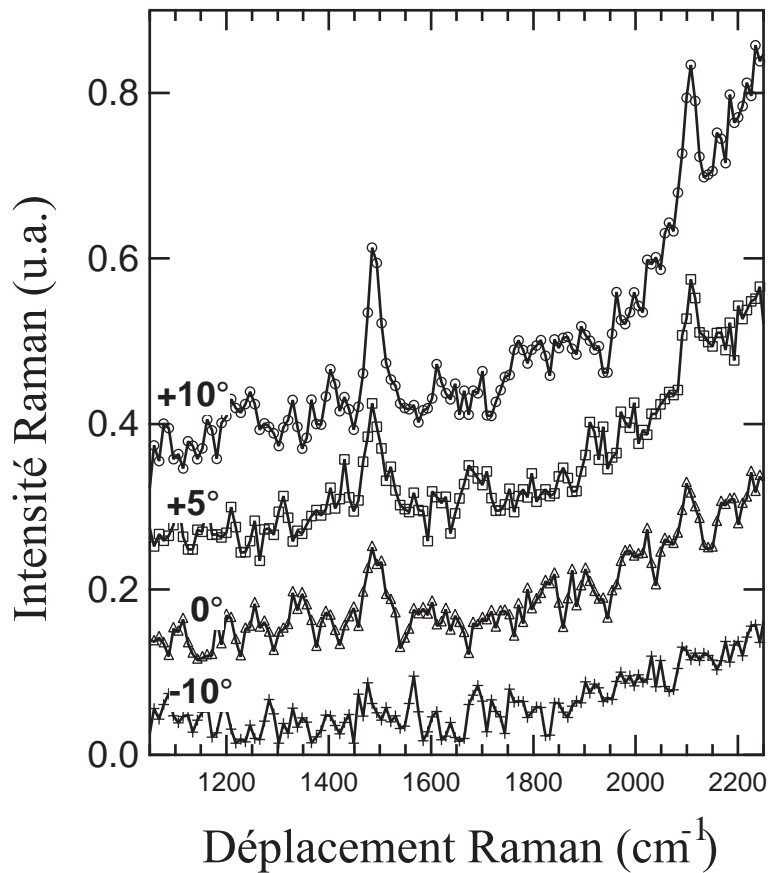


FIG. 5.25 – Évolution du signal de diffusion Raman en fonction de l'angle d'incidence.

deux angles d'incidences extrêmes de 20° et 40° . On peut donc valider l'idée de chaînes possédant une orientation bien définies en dehors du plan de la surface.

Le traitement quantitatif nécessiterait une modélisation géométrique prenant en compte à la fois les effets de dichroïsme en absorption, ceux liés à l'anisotropie de l'émission dipolaire ainsi que des hypothèses concernant l'orientation des chaînes par rapport à l'axe des pores. Il n'a pas été entrepris dans ce travail. Les informations obtenues restent partielles mais permettent d'éliminer le schéma de cristallites organisées de façon totalement aléatoire.

- Une dépendance avec θ est également observée au niveau du signal Raman, intrinsèque au poly-thd. Elle vient confirmer l'image de chaînes ayant une organisation bien définie dans le composite.

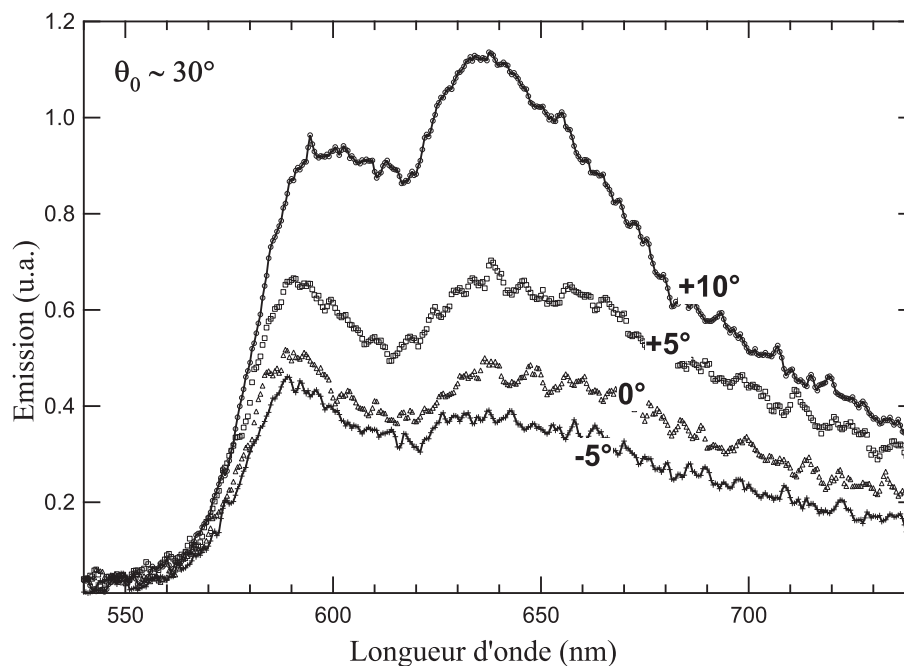


FIG. 5.26 – Évolution du signal de photoluminescence en fonction de l'angle d'incidence

Pour conclure, les résultats obtenus restent succincts mais pointent la possibilité de réaliser un composite silicium poreux – molécule conjuguée luminescente. Les données recueillies montrent un effet réel du traitement au HMDS ;. cependant l'absence de signal d'absorption est l'indication d'une incorporation des monomères en faible quantité seulement. L'hydrophobation des parois internes des pores reste donc un défi et on peut suspecter un traitement partiel et plutôt superficiel ; l'interaction des diacétylènes avec les groupements SiR_3 à l'entrée des pores pourrait être une cause possible d'encombrement limitant la pénétration en profondeur.

Les mesures de diffusion Raman démontrent la présence de polymère ; l'étude avec l'angle d'incidence suggère une orientation générale des cristallites au sein desquelles se produit la polymérisation.

Dans le cas du poly-THD l'émission obtenue est large avec des bandes mal définies. C'est une situation qui se prête mal à des études sur le transfert d'énergie entre la molécule hôte et la matrice de silicium. La procédure d'incorporation et de polymérisation in-situ, dans les pores, pourra donc être reprise avec des diacétylènes moins réactifs conduisant

à des phases ordonnées et diluées de chaînes luminescentes aux raies d'émission fines et moins sujettes à la réabsorption.

5.5 Conclusion

Plusieurs tentatives de remplissage des pores du Sip par des molécules organiques ont été présentées par les chercheurs mais ce genre de nanocomposites à base de Sip s'avère très difficile à réaliser à cause surtout de la nature organophobe de la surface des pores. L'intensité de la photoluminescence de la R6G incorporée dans les pores peut être énormément augmentée (plus de deux ordre de grandeur) comparé à la luminescence en film déposé sur du Si massif. Le rendement de la luminescence semble dépendre de la porosité de la matrice hôte et ceci est probablement dû à la chimie de surface qui gère l'organisation de la R6G dans les pores. Les déclin montrent que la R6G produit de nouveau canaux de desexcitation non radiative pour la luminescence du Sip. Les résultats de PL sur des membranes traitées chimiquement et imprégnées de THD montrent que l'idée d'un traitement chimique de la surface est une idée judicieuse qui peut aider énormément, sans changer les caractéristiques optiques de la matrice poreuse, à remplir les pores et à fabriquer des nanocomposites sans doute avec un beaucoup plus grand choix de molécules.

Bibliographie

- [1] S. Létant, Transfert d'excitation dans les nanocomposites à base de silicium poreux, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, septembre 1998.
- [2] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, A. Mito, *Phys. Rev. B*, **52**, 10752 (1995).
- [3] N. Errien, L. Vellutini¹, G. Froyer, G. Louarn, C. Simos, V. Skarka, S. Haesaert and P. Joubert, *phys. stat. sol. (c)*, **2**, 3218 (2005).
- [4] Y. Y. Li, F. Cunin, J. R. Link, T. Gao, R. E. Betts, S. H. Reiver, V. Chin, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, *Science*, **299**, 2045 (2003).
- [5] A. Angelescu, I. Kleps, M. Mihaela, M. Simion, T. Neghina, S. Petrescu, N. Moldovan, C. Paduraru and A. Raducanu, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **5**, 440 (2003).
- [6] N. Koshida, H. Koyama, Y. Yamamoto and G.J. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2655 (1993) .
- [7] K.H. Li, D.C. Diaz, Y. He and J.C. Campbell and C. Tsai, *Appl. Phys. Lett.* **64** 2394 (1994) .
- [8] F.-Q. Liu, Z.-G. Wang, *Journal of Applied Physics*, **83**, 3435 (1998).
- [9] S. Dahr, S. Chakrabarti, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1392 (1996)
- [10] M. Jeske, J. W. Schultze, M. Thönissen, H. Münder, *Thin Solid Film*, **255**, 63 (1995)
- [11] A. I. Belogorokhov, L. I. Belogorokhova, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, S. Gravilov, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2766 (1998).
- [12] A.I. Belogorokhov, L.I. Belogorokhova, S. Gravilov, *J. Cryst. Growth*, **197**, 702 (1999)
- [13] J. Zheng, M. Christophersen, P.L. Bergstrom, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**, 1662 (2005).
- [14] J.Z. Wallner, P.L. Bergstrom, *phys. stat. sol. (a)*, **204**, 1469 (2007)

- [15] D.N. Pagonis, A.G.Nassiopoulou, *Microelectronics Engineering*, **83**, 1421 (2006).
- [16] A. Splinter, J. Sturmman, O. Bartels, W. Benecke, *Sensors and Actuators B*, **83**, 169 (2002).
- [17] L. Vellutini, N. Errien, G. Froyer, N. Lacoudre, S. Boileau, F. Tran-Van and C. Chevrot, *Chem. Mater.* **19**, 497 (2007)
- [18] N. Errien, G. Froyer, G. Louarn and P. Retho, *Synthetic Metals*, **150**, 255 (2005)
- [19] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 337 (1993).
- [20] S. Létant, J.C. Vial, *Journal of Applied Physics*, **82**, 397 (1997)
- [21] S. Setzu, S. Létant, P. Solsona, R. Romestain and J.C. Vial, *J. Lumin.* **80**, 129 (1999)
- [22] H. Elhouichet, M. Oueslati, *Materials Science and Engineering B* **79**, 27 (2001).
- [23] A. Chouket, J. Charrier, H. Elhouichet and M. Oueslati, *Journal of Luminescence* **129**, 461 (2009).
- [24] A. Chouket, H. Elhouichet, R. Boukherroub and M. Oueslati, *phys. stat. sol. (a)* **204**, 1518 (2007).
- [25] A. Chouket, H. Elhouichet, M. Oueslati, H. Koyama, B. Gelloz and N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 211902 (2007).
- [26] J. Fan, M. Wan, D. Zhu, *Synth. Metals* **95**, 119 (1998).
- [27] Y. Shen, M. Wan, *Synth. Metals* **98** 147 (1998).
- [28] K. Tada, M. Hamaguchi, A. Hosono, S. Yura, H. Harada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L418 (1997).
- [29] Y. Dong, S.C. Bayliss, M. Parkinson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1344 (1998).
- [30] D.P. Halliday, E.R. Holland, J.M. Eggleston, P.N. Adams, S.E. Cox, A.P. Monkman, *Thin Solid Films*, **255**, 299 (1995).
- [31] S.P. Dattagupta, P.M. Fauchet, X.L. Chen, S.A. Jenekhe, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **452** 473 (1997).
- [32] S.P. Dattagupta, X.L. Chen, S.A. Jenekhe, P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **101** 33 (1997).

- [33] X.L. Wu, F. Yan, X.M. Bao, S. Tong, G.G. Siu, S.S. Jiang, D. Feng, *Phys. Lett. A* **225** 170 (1997).
- [34] F. Yan, X. Bao, X. Wu, H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **67** 3471 (1995).
- [35] P. Le Rendu, T.P. Nguyen, K. Cheah, P. Joubert, *Materials Science and Engineering C* **23** 847 (2003).
- [36] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, K. Cheahb, *Physica E* **17** 664 (2003).
- [37] N. Errien, P. Joubert, A. Chaillou, C. Mahric, C. Godon, G. Louarn, G. Froyer, *Materials Science and Engineering B* **100** 259 (2003)
- [38] N. Errien, G. Froyer, G. Louarn, P. Retho, *Synthetic Metals* **150** 255 (2005)
- [39] N. Errien, L. Vellutini, G. Froyer, G. Louarn, C. Simos, V. Skarka, S. Haesaert and P. Joubert, *phys. stat. sol. (c)* **2** 3218 (2005)
- [40] L. Vellutini, N. Errien, G. Froyer, N. Lacoudre, S. Boileau, F. Tran-Van and C. Chevrot, *Chem. Mater.* **19** 497 (2007).
- [41] Ulrich Brakmann, Lambdachrome Laser Dye, Lambda Physik Lasertechnik, p. III-179
- [42] F. P. Schäfer, in *Dye Lasers*, edited by F. P. Schäfer Springer, Berlin, 1973), pp. 18–24.
- [43] C. Xu, Q. Xue, Y. Zhong, Y. Cui, L. Ba, B. Zhao, N. Gu, *Nanotechnology* **12**, 47 (2002).
- [44] A. Anedda, C.M. Carbonaro, F. Clemente, R. Corpino, P.C. Ricci, S. Rossini *Materials Science and Engineering C* **25**, 641 (2005).
- [45] M. Schott, G. Wegner in Nonlinear properties of organic molecules and crystals, Chemla, D. S., Zyss, J., Eds.; Academic : Orlando, 1987; Vol. 2, p 3.
- [46] R.H. Baughman, K.C. Yee, *Macromol. Rev.* **13**, 219 (1978).
- [47] T. Barisien, L. Legrand, G. Weiser, J. Deschamps, M. Balog, B. Boury, S.G. Dutremez, M. Schott, *Chemical Physics Letters* **444**, 309 (2007).
- [48] S. Spagnoli, thèse de l'université Denis Diderot (Université Paris 7), Polydiacétylènes cristallins : de la chaîne isolée 1D en matrice monomère au film mince de polymère, 1995.

- [49] J.L. Bredas, D.A. Santos, J. Cornil, D. Beljonne, Z. Shuai, in “Conjugated oligomers, polymers, and dendrimers : from polyacetylene to DNA”, J.L. Brédas Ed., DeBoeck Université, 1999, Chapitre 7, pp 133-162.
- [50] M.E. Morrow, K.M. White, C.J. Eckhardt, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 263 (1987).
- [51] A. Materny, W. Kiefer, *Phys. Rev. B* **46**, 2704 (1992) .

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail consacré à l'étude optique et microstructurale du silicium poreux en couche mince et en membrane autosupportée comprend deux parties essentielles :

- la première partie traite des couches poreuses vierges, décrit leur caractérisation et présente diverses études (ellipsométrie, Raman, absorption ...);

- la seconde partie est consacrée à l'étude des nanocomposites hybrides préparés avec des petites molécules et des polymères conjugués.

Des couches minces et des membranes détachées de silicium poreux, de porosités, d'épaisseurs et de morphologies différentes ont été élaborées à partir de silicium de plusieurs types (p, p⁺ et n⁺). La microscopie électronique à transmission permet de vérifier la cristallinité des couches, de déterminer la taille et la distribution des pores pour ces différents matériaux (de 30 à 80 nm), d'observer la morphologie, de mesurer l'épaisseur des couches (de 3 à 10 microns) et d'estimer la rugosité de l'interface. L'ellipsométrie infra rouge fournit un autre moyen non destructif de mesurer l'épaisseur et également de connaître l'indice et la porosité des couches. C'est une technique qui aurait pu aussi être très importante et décisive pour l'étude des nanocomposites mais l'expérience a montré qu'elle était trop sensible à la rugosité des interfaces et délicate à modéliser en présence de matériaux organiques.

La spectroscopie d'absorption des membranes poreuses auto-supportées de Si nous a beaucoup aidé par la suite à choisir les fréquences d'excitation, que ce soit pour l'étude du Raman ou de la photoluminescence.

L'étape suivante a été la caractérisation des échantillons par diffusion Raman. Trois longueurs d'onde différentes 488 nm, 650 nm et 750 nm, situées dans des régions d'absorption très différentes, et donc répondant à des conditions de résonance distinctes, ont été utilisées.

La littérature indiquait de nombreuses études dans la région de forte absorption (488 nm) dans un but d'analyse microstructurale, basées sur un modèle de confinement des phonons élargissant et déplaçant la raie 520 cm⁻¹ du silicium cristallin. En fait à cette fréquence, les effets de résonance sélectionnent une population spécifique de nanocristaux

de silicium emprisonnés dans les parois des pores, ce qui est insuffisant pour avoir une idée globale de l'ensemble du système et restreint fortement l'intérêt de ces études. A partir de cette constatation, il est devenu impératif de déplacer la fréquence d'excitation vers la zone de faible absorption (non résonance), ce qui imposait du même coup de travailler sur des membranes détachées pour s'affranchir des effets du substrat. Ces expériences dans l'infra rouge, qui n'avaient jamais été réalisées sur des membranes, ont donné des résultats particulièrement inattendus et intéressants. En premier lieu, sur les échantillons fortement dopés p^+ utilisés, la résonance de Fano détectée sur le silicium massif disparaît complètement sur la membrane détachée. L'effet Fano étant relié à la concentration de porteurs de charge libres, sa disparition témoigne de la perte de mobilité des porteurs, ce qui s'accorde avec les mesures de conductivité et avait été montré par des expériences RPE. D'autre part, les règles de sélection du Raman indiquent que, pour une polarisation alignée avec les axes cristallins du silicium massif, et pour les plans (001) utilisés, le signal est maximum quand les polarisations de l'excitation et de la détection sont croisées, et strictement nul quand elles sont parallèles. Or sur la couche mince non détachée du substrat, il reste une intensité résiduelle pour cette dernière configuration, qui donc est la seule qui permet d'étudier la bande Raman du silicium poreux sans être gêné par l'émission du substrat. Une étude complète en fonction de l'orientation de membranes détachées entre polariseurs parallèles ou croisés a montré ensuite que l'intensité de la raie Raman gardait bien les dépendances en sinus et cosinus carrés attendues, mais sans jamais s'annuler totalement, contrairement au silicium massif. Ces résultats ont été interprétés en considérant ce milieu, où existe une forte inhomogénéité de densité, comme une assemblée de centres diffusants où la lumière se réfracte aléatoirement. Dans ces conditions, la propagation ne s'effectue pas suivant l'axe cristallin des nanocristaux. La ressemblance du diagramme polaire est effectivement frappante avec les résultats d'études effectuées sur des microcristaux isolés différemment orientés, mais bien sûr pour les couches poreuses l'intensité résulte d'une moyenne sur un grand nombre d'orientations. De plus en raison de la petite taille des nanocristaux les effets des modes de vibration de surface seraient probablement à prendre en compte. Ces résultats ont été obtenus à la fois sur les échantillons de type p^+ et n^+ . Enfin l'analyse des formes de raies conduit à des résultats plus en accord avec

les autres mesures microstructurales.

La seconde partie présente les études concernant l'imprégnation de molécules fluorescentes, colorant laser (Rhodamine R6G) ou monomère réactif (THD) dans les pores du silicium poreux, détaché ou non du substrat. Le dépôt d'une solution éthanoïque de R6G est effectué par spin coating. La photoluminescence donne un moyen de vérifier l'efficacité de l'incorporation des molécules et son homogénéité. L'excitation sélective, à plusieurs longueurs d'onde, de R6G ou du substrat permet une approche des transferts d'énergie entre eux. La photoluminescence résolue en temps (source UV 1ns) distingue une composante rapide (~ 30 ns) et une composante lente (jusqu'à 100 microsecondes), plus active dans le rouge. La présence de R6G modifie cette dernière composante en ajoutant une possibilité supplémentaire de déclin.

Le THD est incorporé dans des membranes libres prétraitées à l'HexaMethyl-DiSilizane pour améliorer leur affinité au solvant, puis polymérise spontanément in situ en son poly-diacétylène, ce qui est prouvé par la luminescence et la diffusion Raman de ce dernier. La photoluminescence bien plus intense des membranes traitées indique la présence des chaînes de polymères ; sa variation angulaire et celle du Raman témoignent d'un degré d'orientation compatible avec une croissance le long des pores.

Ainsi la première partie de ce travail, concernant l'absence de porteurs de charge libre dans le silicium poreux et le fait que ce matériau semble bien plus proche d'un isolant que d'un semiconducteur, constitue une étude fondamentale innovante qui confirme des résultats déjà trouvés par d'autres méthodes de caractérisation. Cette analyse est très intéressante car elle met en évidence les limites, par exemple si on voulait continuer vers des études d'électroluminescence en vue de fabriquer des composants pour l'optoélectronique. La deuxième partie sur les nanocomposites hybrides peut être vue plutôt comme une application. L'incorporation des molécules, en particulier des polymères fabriqués in-situ, dans des membranes est aussi, bien que préliminaire, prometteuse pour l'avenir de ces structures.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives :

- La réflectivité présente un grand potentiel pour caractériser des nanocomposites hybrides, puisqu'elle permettrait de déterminer sur quelle profondeur la molécule

organique a pénétré, l'épaisseur de la couche à la surface de l'échantillon si elle existe. . . Pour cela, il suffirait d'anodiser à basses température dans le but de diminuer la fluctuation de l'interface Si poreux-Si massif et d'obtenir une interface parfaitement plane. Partant d'une telle matrice, un moyen simple de vérifier l'imprégnation consisterait à voir le changement de contraste en réflectivité. Les membranes poreuses auto-supportées n'ont jamais été étudiées avec cette méthode, cependant, l'expérience mériterait d'être tentée vu la nature des membranes et le fait qu'elles représentent l'avenir des études sur le silicium poreux.

- Dans le but de remplir au mieux la matrice poreuse de Si par des molécules organiques, un sérieux travail sur la chimie des molécules luminescentes reste à faire notamment pour améliorer leur solubilité dans l'éthanol. Le manque de moyen quantitatif permettant d'estimer le tapissage de la surface des pores est aussi un point à combler

- Une dernière remarque basée sur une observation d'Annie Grosman à l'INSP concerne la possibilité de restauration de la conductivité du silicium poreux. Ces travaux montrent qu'on peut dépiéger les porteurs de charges des états de surface et leur rendre leur mobilité originelle dans le matériau et ce en mettant simplement la surface des pores en contact avec une solution aqueuse de KNO_3 , un fait qui pourrait s'avérer important pour l'amélioration du rendement d'électroluminescence du silicium poreux.

Finalement, on peut dire que, que ce soit au niveau de l'aspect technologique ou fondamental, les membranes détachées de silicium poreux semblent constituer l'avenir de ce matériau. Bien que difficile à manipuler, ces structures semblent attirer beaucoup d'attention aussi bien pour des nanocomposites qu'en tant que filtres, capteurs ou réacteurs chimiques.

Annexe A

Calcul analytique de l'intensité Raman en configurations parallèle et croisée

En se basant sur le calcul de Mizoguchi (référence [22] du chapitre 4) et en gardant ses notations, il est nécessaire de repérer la direction de la polarisation \vec{e} par rapport aux axes cristallins (axes du tenseur de polarisabilité). XYZ est le repère du laboratoire. Les faisceaux incidents et rétrodiffusés suivent \vec{Z} . La polarisation \vec{e} est dans le plan XY, tournée de φ par rapport à \vec{X} . Le plan défini par Z et [001] intersecte le plan XY à un angle φ_0 de \vec{X} , et le plan (001) à un angle ϕ de [100].

La polarisation du faisceau incident est définie par :

$$e_i = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \varphi - \sin \phi \sin \varphi \\ \cos \theta \sin \phi \cos \varphi + \cos \phi \sin \varphi \\ -\sin \theta \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

On pose $a_1 = \cos \theta \cos \phi$; $a_2 = -\sin \phi$; $b_1 = \cos \theta \sin \phi$; $b_2 = \cos \phi$ et $c = -\sin \theta$.

La polarisation du faisceau rétrodiffusé dans les deux configurations est définie par :

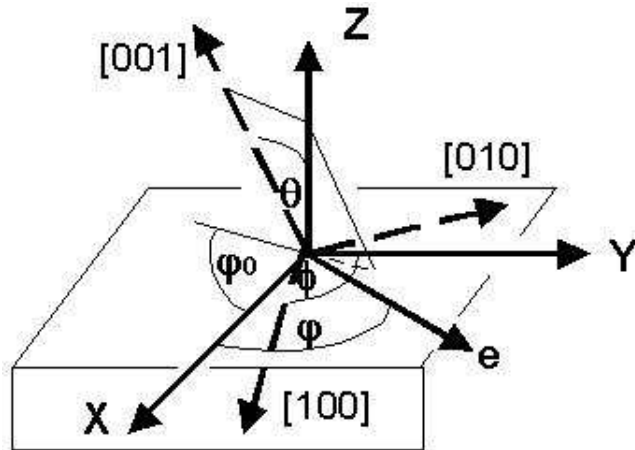


FIG. A.1 – Représentation géométrique de l'expérience de la diffusion Raman et relation entre le repère du laboratoire et les axes cristallins de l'échantillon

en parallèle

$$e_s = e_{PA} = e_i = \begin{vmatrix} a_1 \cos \varphi + a_2 \sin \varphi \\ b_1 \cos \varphi + b_2 \sin \varphi \\ c \cos \varphi \end{vmatrix} \quad (\text{A.2})$$

en croisée

$$e_s = e_{CR} = \begin{vmatrix} -a_1 \sin \varphi + a_2 \cos \varphi \\ -b_1 \sin \varphi + b_2 \cos \varphi \\ -c \sin \varphi \end{vmatrix} \quad (\text{A.3})$$

L'action des composantes du tenseur Raman R dans les deux configurations est :

			parallèle		croisée
$R_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$	donne		0		0
			$c \cos \varphi$		$-c \sin \varphi$
			$b_1 \cos \varphi + b_2 \sin \varphi$		$-b_1 \sin \varphi + b_2 \cos \varphi$
$R_y = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	donne		$c \cos \varphi$		$-c \sin \varphi$
			0		0
			$a_1 \cos \varphi + a_2 \sin \varphi$		$-a_1 \sin \varphi + a_2 \cos \varphi$
$R_z = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	donne		$b_1 \cos \varphi + b_2 \sin \varphi$		$-b_1 \sin \varphi + b_2 \cos \varphi$
			$a_1 \cos \varphi + a_2 \sin \varphi$		$-a_1 \sin \varphi + a_2 \cos \varphi$
			0		0

Comme $I_{Raman} = |\sum \langle e_i R_n e_s \rangle|^2$, on a donc six termes à calculer.

Remarques :

- 1) φ_0 est ici indéterminé.
- 2) Il est avantageux d'effectuer ensemble le calcul pour les deux composantes dégénérées R_x et R_y .
- 3) $\varphi_0 = 90^\circ$ donne, pour la polarisation croisée, un résultat symétrique à celui de $\varphi_0 = 0^\circ$. Ils sont moyennés. Dans notre expérience, les plans correspondants sont indistinguables.

Un calcul laborieux donne les formes analytiques présentées dans le tableau A.1.

Notes :

- Le terme $\langle e_i R_x e_s \rangle^2 + \langle e_i R_y e_s \rangle^2$ est indépendant de l'angle ϕ et n'existe que quand θ est différent de zéro. Son offset est différent, $2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$ ou $\sin^2 \theta \cos^2 \theta$, suivant la configuration (PA ou CR).

- L'angle ϕ détermine la phase entre les termes variant en $\sin^2 2\varphi$ et $\cos^2 2\varphi$. Pour $\phi = 0^\circ$, les termes sont en phase, et en opposition pour $\phi = 45^\circ$. Il en résulte que pour un plan cristallin défini par $\phi = 45^\circ$ et l'angle magique $\theta = 54,735^\circ$, les deux termes se compensent exactement et il n'y a plus de variation angulaire avec φ (les diagrammes

TAB. A.1 – *Formes analytiques de l'intensité Raman*

Polarisation	parallèle	croisée
$\langle e_i R_z e_s \rangle^2$	$(\sin^2 \theta \frac{\sin 2\phi}{2})^2$ + $\left[\frac{1+\cos^2 \theta}{2} \sin 2\phi \cos 2\varphi + \cos \theta \cos 2\phi \sin 2\varphi \right]^2$	$\left[-\frac{1+\cos^2 \theta}{2} \sin 2\phi \sin 2\varphi + \cos \theta \cos 2\phi \cos 2\varphi \right]^2$
$\langle e_i R_x e_s \rangle^2 + \langle e_i R_y e_s \rangle^2$	$2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi$	$\sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \cos^2 2\varphi$
Intensité de la polarisation	$(\sin^2 \theta \frac{\sin 2\phi}{2})^2$ + $\left[\frac{1+\cos^2 \theta}{2} \sin 2\phi \cos 2\varphi + \cos \theta \cos 2\phi \sin 2\varphi \right]^2$ + $2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi$	$\left[-\frac{1+\cos^2 \theta}{2} \sin 2\phi \sin 2\varphi + \cos \theta \cos 2\phi \cos 2\varphi \right]^2$ + $\sin^2 \theta \cos^2 \theta + \sin^4 \theta \cos^2 2\varphi$
I_{totale}	$\sin^2 \theta (1 + 2 \cos^2 \theta) + \frac{1+\cos^4 \theta}{2} \sin^2 2\phi + \cos^2 \theta \cos^2 2\phi$	

TAB. A.2 – Variation angulaire pour certains plans dans les deux configurations PA et CR.

θ	0°	54.7°	45°	45°	45°
ϕ	0°	45°	0°	45°	moyenne sur ϕ
I_{PA}	$\sin^2 2\varphi$	1	$\frac{16}{32} + \frac{24}{32} \sin^2 2\varphi$	$\frac{26}{32} + \frac{10}{32} \cos^2 2\varphi$	$\frac{26}{32} + \frac{7}{32} \sin^2 2\varphi$
I_{CR}	$\cos^2 2\varphi$	$\frac{2}{3}$	$\frac{8}{32} + \frac{24}{32} \cos^2 2\varphi$	$\frac{16}{32} + \frac{10}{32} \sin^2 2\varphi$	$\frac{17}{32} + \frac{7}{32} \cos^2 2\varphi$
I_{totale}	1	$\frac{5}{3}$	$\frac{48}{32}$	$\frac{52}{32}$	$\frac{50}{32}$

polaires seraient des cercles).

- La somme des deux polarisations est indépendante de φ et les variations sont symétriques par rapport à $I_{totale} / 2$.

Une difficulté est que les variations de ϕ et φ_0 ne sont pas vraiment indépendantes mais ce n'est facile à déterminer que pour les plans particuliers. En particulier le plan (111) doit être défini par θ , ϕ et φ_0 valant 45° , ce qui inverse les variations en $\sin^2 2\varphi$ et $\cos^2 2\varphi$.

Dans le chapitre 4 l'angle θ garde le même rôle, mais l'angle Ψ est appelé α dans nos expériences.

Annexe B

Procédure de correction de la réabsorption

Configuration du problème : l'échantillon est d'épaisseur L (la profondeur sera repérée par x), homogène, composé de deux sous systèmes : le silicium et les cristallites. Nous souhaitons exprimer la correction à appliquer dans le cas où seule la matrice (le silicium) réabsorbe. C'est la contribution à la réabsorption de la matrice seule qui est visée ici. Les chaînes sont supposées distribuées de façon homogène dans tout le volume. Les photons détectés sont ceux rétrodiffusés dans un angle solide Ω de demi angle au sommet ω . Le cône de collection a pour axe l'horizontale qui est l'axe d'entrée du spectromètre. Dans notre montage ω est déterminé par la lentille de collection de diamètre 30 mm et de focale 60 mm tel que $\tan \omega \simeq 1/4$ soit $\omega \simeq 14^\circ$.

On note I_i , le nombre de photons incidents de fréquence ν_i , par unité de temps et unité de surface.

L'intensité absorbée par la membrane (l'absorption due aux cristallites de polymère n'est pas considérée) dans la couche d'épaisseur dx à la profondeur x , à la fréquence ν_i est :

$$dI_{abs} = -I_i(x)\alpha(\nu_i)\frac{dx}{\cos\theta_i} \text{ où } \theta_i \text{ correspond à l'angle d'incidence.}$$

L'intensité de l'excitation à la profondeur x est :

$$I_i(x) = I_i e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)x} \text{ avec } \alpha_{eff} = \alpha / \cos \theta_i$$

Donc l'intensité absorbée par la membrane à la profondeur x vaut :

$$dI_{abs} = I_i e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)x} \alpha_{eff}(\nu_i) dx$$

L'intensité émise par les chaînes en x dans l'angle solide $d\Omega$ (autour de la normale à la surface), pour l'intervalle $d\nu$ centré à la fréquence ν_e est :

$$dI_{em}(\nu_e, x) = \eta_{em}(\nu_e) \times I_i e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)x} \alpha_{eff}(\nu_i) dx d\Omega d\nu_e$$

$\eta_{em}(\nu_e)$ est le rendement d'émission des chaînes à la fréquence ν_e .

On considère également que les rayons collectés dans Ω sont émis avec un angle toujours suffisamment petit pour négliger les effets d'inclinaison de la membrane. Ceci est justifié par la faible valeur de ω et la faible valeur de l'angle de rotation de la membrane. Autrement dit, les rayons qui émergent dans l'angle solide Ω sont toujours très peu inclinés par rapport à l'horizontale de sorte que leur parcours dans le milieu absorbant est toujours proche de dx .

L'intensité émise qui arrive à la surface située à la distance x est alors :

$$dI_{em}(\nu_e, x) = \eta_{em}(\nu_e) \times I_i e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)x} \alpha_{eff}(\nu_i) dx d\Omega d\nu_e \times e^{-\alpha(\nu_e)x}$$

L'intensité totale émise par les chaînes qui sort de l'échantillon (en négligeant les effets de réfraction à l'interface membrane - air) s'exprime selon :

$$I_{em}(\nu_e) = \int_0^L (\eta_{em}(\nu_e) \times I_i e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)x} \alpha_{eff}(\nu_i) d\Omega d\nu_e \times e^{-\alpha(\nu_e)x}) dx$$

soit :

$$I_{em}(\nu_e) = \eta_{em}(\nu_e) \times I_i \times \frac{\alpha_{eff}(\nu_i)}{\alpha_{eff}(\nu_i) + \alpha(\nu_e)} \times (1 - e^{-(\alpha_{eff}(\nu_i) + \alpha(\nu_e))L}) d\Omega d\nu_e$$

On procède de même pour exprimer l'intensité totale émise par l'échantillon dans Ω en l'absence de réabsorption. L'intensité émise s'écrit :

$$I_{em}(\nu_e)^0 = \int_0^L (\eta_{em}(\nu_e) \times I_i e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)x} \alpha_{eff}(\nu_i) d\Omega d\nu_e) dx$$

qui s'intègre en :

$$I_{em}(\nu_e)^0 = \eta_{em}(\nu_e) \times I_i \times (1 - e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)L}) d\Omega d\nu_e$$

Il faut donc corriger l'intensité recueillie à l'extérieur de l'échantillon pour obtenir l'intensité réellement émise par un facteur :

$$I_{em}(\nu_e)^0 = I_{em}(\nu_e) \times \frac{\alpha_{eff}(\nu_i) + \alpha(\nu_e)}{\alpha_{eff}(\nu_i)} \times \frac{(1 - e^{-\alpha_{eff}(\nu_i)L})}{(1 - e^{-(\alpha_{eff}(\nu_i) + \alpha(\nu_e))L})}$$

soit en fonction de la densité optique (DO) :

$$I_{em}(\nu_e)^0 = I_{em}(\nu_e) \times \frac{DO_{eff}(\nu_i) + DO(\nu_e)}{DO_{eff}(\nu_i)} \times \frac{(1 - 10^{-DO_{eff}(\nu_i)})}{(1 - 10^{-(DO_{eff}(\nu_i) + DO(\nu_e))})}$$

Le modèle présenté fonctionne bien pour des émetteurs répartis dans tout le volume réabsorbant c'est à dire toute la profondeur ce qui n'est probablement pas le cas ici. Au pire il surestimera donc les effets de réabsorption par la membrane.