



HAL
open science

Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si

Jorge de La Torre

► **To cite this version:**

Jorge de La Torre. Etudes des propriétés opto-électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si. Matière Condensée [cond-mat]. INSA de Lyon, 2003. Français. NNT : . tel-00006823

HAL Id: tel-00006823

<https://theses.hal.science/tel-00006823>

Submitted on 6 Sep 2004

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

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

Thèse

Etudes des propriétés opto- électroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Formation doctorale : Dispositifs de l'Electronique Intégrée
École doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique

Par
DE LA TORRE Y RAMOS Jorge
Maestro en Ciencias CINVESTAV-IPN, MEXICO (Mexique)
Soutenue le 12 décembre 2003 devant la Commission d'examen

Jury MM.

Rapporteur	J. EYMERY	Docteur Habilité (CEA – DRFMC)
Rapporteur	M. VERGNAT	Professeur (Université Nancy 1)
Examineur	B. GARRIDO	Professeur (Université de Barcelone)
Président	G. GUILLOT	Professeur (INSA de Lyon)
Invité	P. MUR	Ingénieur (CEA – LETI)
Directeur de thèse	G. BREMOND	Professeur (INSA de Lyon)
Directeur de thèse	A. SOUIFI	Professeur (INSA de Lyon)

Thèse préparée au Laboratoire de Physique de la Matière de l'INSA de LYON

Etudes des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si

Résumé

Actuellement le silicium est le semiconducteur de base de la microélectronique grâce notamment à la grande échelle d'intégration et les faibles coûts de production. Cependant, à l'heure actuelle, la miniaturisation de composants microélectroniques est confrontée à des forts problèmes puisque selon les prédictions, dans une dizaine d'années les longueurs de transmission dépasseront les 90 km dans une seule puce et la transmission d'information représentera un gros handicap à cause des problèmes de retardement de propagation des signaux et de dissipation de chaleur. Dans ce contexte, une microphotonique basée 100% en silicium (Si) semble être une option particulièrement intéressante puisque à ce jour la plupart de dispositifs nécessaires pour développer cette technologie tels que des guides d'onde, des modulateurs et commutateurs optiques rapides ou encore des filtres optiques accordables ont été déjà démontrés. Pourtant, un élément majeur pour le développement de cette filière qui est l'obtention d'une source efficace de lumière à base de Si reste à nos jours un obstacle important à franchir. Ce travail porte sur l'étude des propriétés électro-optiques des nanocristaux de silicium (nc-Si) fabriqués par implantation ionique à l'Université de Barcelone et par LPCVD au CEA-LETI à Grenoble en vue de l'obtention de dispositifs électroluminescents (DEL) efficaces. Ainsi, la luminescence des nc-Si sera discutée dans le cadre des différents modèles théoriques postulés. Par ailleurs, nous montrerons les différentes approches utilisées pour l'obtention de DELs et nous présenterons un dispositif opérant à une faible tension de polarisation et dans un régime d'injection de porteurs « froids » qui évite la dégradation de leurs propriétés électroluminescentes. Enfin, la mise au point de la technique de photocourant qui a permis de déterminer d'une façon relativement simple le spectre d'absorption des nc-Si sera présentée.

Mots-Clés: Silicium – Nanocristaux – Electroluminescence – Photocourant – Photoluminescence

Study of optoelectronic properties of structures and components based on Si nanostructures

Abstract

Silicon is the base semiconductor for microelectronics in particular because of the high integration levels and low productions costs that can be achieved. However, at the present time, the size reduction of components is confronted to serious problems since according to predictions, in the next 10 years the transmission lengths will exceed the 90km in one single chip and the transmission of information will represent a serious handicap because of signal propagation delays and overheating. In this framework, a 100% silicon based microphotonics seems to be a very interesting option since to date most of the photonics devices necessary to develop this technology like optical waveguides, fast switches and optical modulators or even tunable optical filters has been demonstrated. However, a major element for the development of this sector which is obtaining a silicon based effective light source is a serious challenge to overcome. This work concerns the study of the optoelectronic properties of silicon nanocrystals (nc-Si) fabricated by ion implantation at University of Barcelona or by LPCVD at CEA-LETI in Grenoble for obtaining reliable light emitting devices (DEL). Thus, the luminescence of nc-Si will be discussed within the framework of the various postulated models. Besides, we will discuss the several approaches used to obtain DELs and we will present a light emitting device operating in a “cold” carrier injection regime with low polarisation voltage which avoids the electroluminescent properties’s degradation. Finally, the development of the photocurrent technique that has permitted to determine in a relatively simple way the absorption spectrum of nc-Si will be presented.

Keywords: Silicon – Nanocrystals – Electroluminescence – Photocurrent – Photoluminescence

Ecoles Doctorales et Diplômes d'Etudes Approfondies

habilités pour la période 1999-2003

ECOLE DOCTORALE n° code national	RESPONSABLE PRINCIPAL	CORRESPONDANT INSA	DEA INSA n° code national	RESPONSABLE DEA INSA
CHIMIE DE LYON (Chimie, Procédés, Environnement) EDA206	M. D. SINOUC UCBL1 04.72.44.62.63 Sec 04.72.44.62.64 Fax 04.72.44.81.60	M. R. GOURDON 87.53 Sec 84.30 Fax 87.17	Chimie Inorganique 910643 Sciences et Stratégies Analytiques 910634 Sciences et Techniques du Déchet 910675	M. R. GOURDON Tél 87.53 Fax 87.17
ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS (E ² MC) EDA417	M.A. BONNAFOUS LYON 2 04.72.72.64.38 Sec 04.72.72.64.03 Fax 04.72.72.64.48	Mme M. ZIMMERMANN 60.91 Fax 87.96	Villes et Sociétés 911218 Dimensions Cognitives et Modélisation 992678	Mme M. ZIMMERMANN Tél 60.91 Fax 87.96 M. L. FRECON Tél 82.39 Fax 85.18
ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE (E.E.A.) EDA160	M. D. BARBIER INSA DE LYON 85.47 Fax 60.82		Automatique Industrielle 910676 Dispositifs de l'Electronique Intégrée 910696 Génie Electrique de Lyon 910065 Images et Systèmes 992254	M. M. BETEMPS Tél 85.59 Fax 85.35 M. D. BARBIER Tél 85.47 Fax 60.82 M. J.P. CHANTE Tél 87.26 Fax 85.30 Mme I. MAGNIN Tél 85.63 Fax 85.26
EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION (E2M2) EDA403	M. J.P. FLANDROIS UCBL1 04.78.86.31.50 Sec 04.78.86.31.52 Fax 04.78.86.31.49	M. S. GRENIER 79.88 Fax 85.34	Analyse et Modélisation des Systèmes Biologiques 910509	M. S. GRENIER Tél 79.88 Fax 85.34
INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE (EDHS) EDA 407	M. J.M. JOLION INSA DE LYON 87.59 Fax 80.97		Documents Multimédia, Images et Systèmes d'Information Communicants 992774 Extraction des Connaissances à partir des Données 992099 Informatique et Systèmes Coopératifs pour l'Entreprise 950131	M. A. FLORY Tél 84.66 Fax 85.97 M. J.F. BOULICAUT Tél 89.05 Fax 87.13 M. A. GUINET Tél 85.94 Fax 85.38
INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ (EDISS) EDA205	M. A.J. COZZONE UCBL1 04.72.72.26.72 Sec 04.72.72.26.75 Fax 04.72.72.26.01	M. M. LAGARDE 82.40 Fax 85.24	Biochimie 930032	M. M. LAGARDE Tél 82.40 Fax 85.24
MATERIAUX DE LYON UNIVERSITE LYON 1 EDA 034	M. J. JOSEPH ECL 04.72.18.62.44 Sec 04.72.18.62.51 Fax 04.72.18.60.90	M. J.M. PELLETIER 83.18 Fax 85.28	Génie des Matériaux : Microstructure, Comportement Mécanique, Durabilité 910527 Matériaux Polymères et Composites 910607 Matière Condensée, Surfaces et Interfaces 910577	M. J.M. PELLETIER Tél 83.18 Fax 85.28 M. H. SAUTEREAU Tél 81.78 Fax 85.27 M. G. GUILLOT Tél 81.61 Fax 85.31
MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE (Math IF) EDA 409	M. F. WAGNER UCBL1 04.72.43.27.86 Fax 04.72.43.00.35	M. J. POUSIN 88.36 Fax 85.29	Analyse Numérique, Equations aux dérivées partielles et Calcul Scientifique 910281	M. G. BAYADA Tél 83.12 Fax 85.29
MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE (MEGA) EDA162	M. J. BATAILLE ECL 04.72.18.61.56 Sec 04.72.18.61.60 Fax 04.78.64.71.45	M. G. DALMAZ 83.03 Fax 04.72.89.09.80	Acoustique 910016 Génie Civil 992610 Génie Mécanique 992111 Thermique et Energétique 910018	M. J.L. GUYADER Tél 80.80 Fax 87.12 M. J.J. ROUX Tél 84.60 Fax 85.22 M. G. DALMAZ Tél 83.03 Fax 04.78.89.09.80 M. J. F. SACADURA Tél 81.53 Fax 88.11

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Directeur : STORCK A.

Professeurs :

AUDISIO S.	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
BABOT D.	CONT. NON DESTR. PAR RAYONNEMENTS IONISANTS
BABOUX J.C.	GEMPPM***
BALLAND B.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
BAPTISTE P.	PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS
BARBIER D.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
BASTIDE J.P.	LAEPSI****
BAYADA G.	MECANIQUE DES CONTACTS
BENADDA B.	LAEPSI****
BETEMPS M.	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
BIENNIER F.	PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS
BLANCHARD J.M.	LAEPSI****
BOISSON C.	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
BOIVIN M. (Prof. émérite)	MECANIQUE DES SOLIDES
BOTTA H.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Développement Urbain
BOTTA-ZIMMERMANN M. (Mme)	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Développement Urbain
BOULAYE G. (Prof. émérite)	INFORMATIQUE
BOYER J.C.	MECANIQUE DES SOLIDES
BRAU J.	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Thermique du bâtiment
BREMOND G.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
BRISAUD M.	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
BRUNET M.	MECANIQUE DES SOLIDES
BRUNIE L.	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
BUREAU J.C.	CEGELY*
CAVAILLE J.Y.	GEMPPM***
CHANTE J.P.	CEGELY* - Composants de puissance et applications
CHOCAT B.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Hydrologie urbaine
COMBESURE A.	MECANIQUE DES CONTACTS
COUSIN M.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures
DAUMAS F. (Mme)	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et Thermique
DOUTHEAU A.	CHIMIE ORGANIQUE
DUFOUR R.	MECANIQUE DES STRUCTURES
DUPUY J.C.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
EMPTOZ H.	RECONNAISSANCE DE FORMES ET VISION
ESNOUF C.	GEMPPM***
EYRAUD L. (Prof. émérite)	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
FANTOZZI G.	GEMPPM***
FAVREL J.	PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS
FAYARD J.M.	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS
FAYET M.	MECANIQUE DES SOLIDES
FERRARIS-BESSO G.	MECANIQUE DES STRUCTURES
FLAMAND L.	MECANIQUE DES CONTACTS
FLORY A.	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATIONS
FOUGERES R.	GEMPPM***
FOUQUET F.	GEMPPM***
FRECON L.	REGROUPEMENT DES ENSEIGNANTS CHERCHEURS ISOLEES
GERARD J.F.	INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES
GERMAIN P.	LAEPSI****
GIMENEZ G.	CREATIS**
GOBIN P.F. (Prof. émérite)	GEMPPM***
GONNARD P.	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
GONTRAND M.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
GOUTTE R. (Prof. émérite)	CREATIS**
GOUJON L.	GEMPPM***
GOURDON R.	LAEPSI****
GRANGE G.	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
GUENIN G.	GEMPPM***
GUICHARDANT M.	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
GUILLOT G.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
GUINET A.	PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS
GUYADER J.L.	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
GUYOMAR D.	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
HEIBIG A.	MATHEMATIQUE APPLIQUEES DE LYON
JACQUET-RICHARDET G.	MECANIQUE DES STRUCTURES
JAYET Y.	GEMPPM***
JOLION J.M.	RECONNAISSANCE DE FORMES ET VISION
JULLIEN J.F.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures
JUTARD A. (Prof. émérite)	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
KASTNER R.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Géotechnique
KOULOUMDJIAN J.	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
LAGARDE M.	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
LALANNE M. (Prof. émérite)	MECANIQUE DES STRUCTURES
LALLEMAND A.	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et thermique
LALLEMAND M. (Mme)	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et thermique
LAUGIER A.	PHYSIQUE DE LA MATIERE

Mai 2003

LAUGIER C.	BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE
LAURINI R.	INFORMATIQUE EN IMAGE ET SYSTEMES D'INFORMATION
LEJEUNE P.	UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE
LUBRECHT A.	MECANIQUE DES CONTACTS
MASSARD N.	INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE
MAZILLE H.	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
MERLE P.	GEMPPM***
MERLIN J.	GEMPPM***
MIGNOTTE A. (Mle)	INGENIERIE, INFORMATIQUE INDUSTRIELLE
MILLET J.P.	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
MIRAMOND M.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Hydrologie urbaine
MOREL R.	MECANIQUE DES FLUIDES ET D'ACOUSTIQUES
MOSZKOWICZ P.	LAEPSI****
NARDON P. (Prof. émérite)	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS
NIEL E.	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
NORTIER P.	DREP
ODET C.	CREATIS**
OTTERBEIN M. (Prof. émérite)	LAEPSI****
PARIZET E.	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
PASCAULT J.P.	INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES
PAVIC G.	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
PELLETIER J.M.	GEMPPM***
PERA J.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Matériaux
PERRIAT P.	GEMPPM***
PERRIN J.	INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE
PINARD P. (Prof. émérite)	PHYSIQUE DE LA MATIERE
PINON J.M.	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
PONCET A.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
POUSIN J.	MODELISATION MATHEMATIQUE ET CALCUL SCIENTIFIQUE
PREVOT P.	INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE
PROST R.	CREATIS**
RAYNAUD M.	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Transferts Interfaces et Matériaux
REDARCE H.	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
RETIF J-M.	CEGELY*
REYNOUARD J.M.	UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures
RIGAL J.F.	MECANIQUE DES SOLIDES
RIEUTORD E. (Prof. émérite)	MECANIQUE DES FLUIDES
ROBERT-BAUDOUY J. (Mme) (Prof. émérite)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES
ROUBY D.	GEMPPM***
ROUX J.J.	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Thermique de l'Habitat
RUBEL P.	INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION
SACADURA J.F.	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Transferts Interfaces et Matériaux
SAUTEREAU H.	INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES
SCAVARDA S.	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
SOUIFI A.	PHYSIQUE DE LA MATIERE
SOUROUILLE J.L.	INGENIERIE INFORMATIQUE INDUSTRIELLE
THOMASSET D.	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
THUDEROZ C.	ESCHIL – Equipe Sciences Humaines de l'Insa de Lyon
UBEDA S.	CENTRE D'INNOV. EN TELECOM ET INTEGRATION DE SERVICES
VELEX P.	MECANIQUE DES CONTACTS
VIGIER G.	GEMPPM***
VINCENT A.	GEMPPM***
VRAY D.	CREATIS**
VUILLERMOZ P.L. (Prof. émérite)	PHYSIQUE DE LA MATIERE

Directeurs de recherche C.N.R.S. :

BAIETTO-CARNEIRO M-C. (Mme)	MECANIQUE DES CONTACTS ET DES SOLIDES
BERTHIER Y.	MECANIQUE DES CONTACTS
CONDEMINE G.	UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE
COTTE-PATAT N. (Mme)	UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE
ESCUDE D. (Mme)	CENTRE DE THERMIQUE DE LYON
FRANCIOSI P.	GEMPPM***
MANDRAND M.A. (Mme)	UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE
POUSIN G.	BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE
ROCHE A.	INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES
SEGUELA A.	GEMPPM***

Directeurs de recherche I.N.R.A. :

FEBVAY G.	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS
GRENIER S.	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS
RAHBE Y.	BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS

Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M. :

PRIGENT A.F. (Mme)	BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE
MAGNIN I. (Mme)	CREATIS**

* **CEGELY** CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON
** **CREATIS** CENTRE DE RECHERCHE ET D'APPLICATIONS EN TRAITEMENT DE L'IMAGE ET DU SIGNAL
*** **GEMPPM** GROUPE D'ETUDE METALLURGIE PHYSIQUE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX
**** **LAEPSI** LABORATOIRE D'ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DES PROCÉDES ET SYSTEMES INDUSTRIELS

REMERCIEMENTS

Je tiens à présenter ma gratitude à Monsieur le professeur Gérard Guillot qui a accepté de m'accueillir dans son laboratoire pour y réaliser ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en présider le jury de cette thèse.

Je remercie le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (CONACYT), la Secretaría de Educación Pública du Mexique (SEP) et la Société Française pour l'Exportation de Ressources (SFERE) pour m'avoir accordé le financement indispensable pour la réalisation de ce projet de thèse. Je voudrais profiter pour remercier mesdames Anna Maneta et Cécile Chaumier de SFERE pour le soutien (morale et administratif) tout au long de mon séjour.

Je tiens à remercier particulièrement mes directeurs de thèse Monsieur Georges Bremond et Monsieur Abdelkader Souifi, pour avoir mis à ma disposition toutes leurs compétences scientifiques. J'apprécie la confiance qu'ils m'ont toujours accordée pendant mes travaux de recherche.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Michel Vergnat, professeur à l'université Henri Poincaré-Nancy 1 et à Monsieur Joël Eymery docteur habilité au CEA-DRFMC pour avoir consacré du temps à juger minutieusement mon manuscrit en tant que rapporteurs et pour avoir accepté de participer à la commission d'examen.

Je tiens à remercier Monsieur Blas Garrido, professeur à l'université de Barcelone, d'avoir accepté de participer à la commission d'examen. Je le remercie également pour nous avoir fourni une partie des échantillons nécessaires à ce travail ainsi que pour les échanges fructueux que nous avons eus tout au long du projet de thèse.

Je remercie également Monsieur Pierre Mur, ingénieur au CEA-LETI, pour avoir bien voulu participer à la commission d'examen. Je voudrais également remercier Monsieur Nicolas Buffet et Mme Marie-Noëlle Semeria du CEA-LETI pour nous avoir fourni une partie des échantillons indispensables pour effectuer ce travail de thèse.

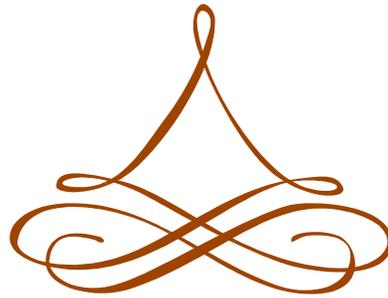
Que Monsieur Mustapha Lemiti trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude pour avoir partagé avec moi son expérience et son savoir-faire pendant la réalisation de composants ainsi que pendant le dépôt de couches poly-Si par la technique UV-CVD. Je le remercie également de l'opportunité qui m'est offerte d'effectuer un séjour scientifique au sein de son équipe de recherche.

Je voudrais remercier les permanents du groupe MCMO pour l'excellent ambiance de travail et en particulier Monsieur Taha Benyattou pour m'avoir permis de profiter de ses vastes compétences scientifiques à travers les différentes discussions qu'on a entretenues lors de différentes réunions de travail et avant ma soutenance. Je voudrais exprimer aussi ma sincère gratitude à Monsieur Alain Poncet pour avoir mis à ma disposition les calculs des niveaux électroniques dans les nanocristaux de silicium.

Que tous mes collègues thésards trouvent ici une expression de ma plus sincère sympathie. Je remercie en particulier Christophe Busseret, Ilham El-harrouni, Matthieu Martin et Aldrice Bakouboula pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée au cours de ces 3 années. Un gros merci également à l'ensemble du personnel administratif et technique du LPM.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma plus profonde gratitude et reconnaissance à tous les membres de ma famille et en particulier (bien évidemment !) à ma mère Elizabeth et mon père Renato pour le soutien et l'amour inconditionnel qu'ils m'ont toujours démontré tout au long de ma vie.

Je voudrais dédier ce travail à mon épouse Monica, l'amour de ma vie, pour m'avoir soutenu pendant ces 3 années d'études et pour avoir accepté de sacrifier autant de choses pour venir me suivre en France (je sais que cela n'a pas été facile pour toi mon amour). Je dédie également ce travail à mon fils Bruno (mon Tatacito) qui m'a appris l'immense joie d'être père et qui a changé à jamais ma vision de la vie.



« L'homme qui apprend doit croire; celui qui sait doit examiner »

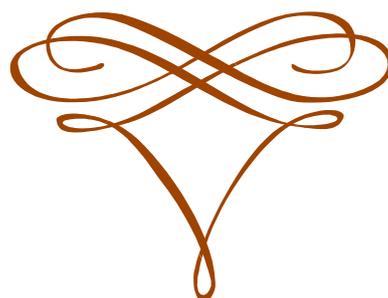
Francis Bacon

Philosophe et homme d'Etat anglais (1561-1626)

« La recherche procède par des moments distincts et durables, intuition, aveuglement, exaltation et fièvre. Elle aboutit un jour à cette joie, et connaît cette joie celui qui a vécu de moments singuliers »

Albert Einstein

Physicien américain d'origine allemande (1879-1955)



SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

1 LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM POUR L'OPTOELECTRONIQUE

1.1	Introduction.....	5
1.2	Le silicium comme émetteur de lumière.....	6
1.2.1	Le nanostructures de Si comme matériau luminescent.....	6
1.2.2	Les méthodes d'obtention de nanocristaux de Si (nc-Si).....	8
	1.2.2.1 <i>Implantation ionique.....</i>	9
	1.2.2.2 <i>LPCVD.....</i>	12
	1.2.2.3 <i>Pulvérisation (Sputtering).....</i>	14
	1.2.2.4 <i>Ablation laser.....</i>	15
	1.2.2.5 <i>Procédé Spark.....</i>	16
	1.2.2.6 <i>Dépôt de clusters de Si.....</i>	16
	1.2.2.7 <i>Recristallisation de Si amorphe.....</i>	17
1.2.3	L'origine de la luminescence des nanocristaux de Si.....	18
	1.2.3.1 <i>Modèle du confinement quantique.....</i>	19
	1.2.3.2 <i>Modèle du silicium amorphe hydrogéné.....</i>	21
	1.2.3.3 <i>Modèle des hydrures (Si-H_x).....</i>	22
	1.2.3.4 <i>Modèle des siloxanes.....</i>	23
	1.2.3.5 <i>Modèle des défauts dans le SiO₂.....</i>	23
	1.2.3.6 <i>Modèle des états d'interface.....</i>	25
	1.2.3.7 <i>Modèle du confinement quantique + états d'interface.....</i>	27
1.3	Vers une optoélectronique basée en silicium.....	30
1.3.1	Les guides d'onde à Si.....	31
1.3.2	Les photodétecteurs à Si.....	31
1.3.3	Les sources de lumière à Si.....	32
1.3.4	Les modulateurs et commutateurs à Si.....	37
1.4	Conclusions du chapitre.....	39
1.5	Bibliographie.....	40

2 SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM

2.1	Introduction	45
2.2	La technique de photoluminescence	46
2.3	PL des nanocristaux de Si implantés	47
2.3.1	Luminescence des nc-Si obtenus par double implantation de Si.....	47
2.3.1.1	<i>PL à 300K</i>	48
2.3.1.2	<i>PL en fonction de la température et de la puissance</i>	51
2.3.1.3	<i>Modélisation des spectres de PL</i>	53
2.3.1.4	<i>Origine de la PL</i>	57
2.3.2	L'effet du dopage des nc-Si sur la PL.....	57
2.3.2.1	<i>PL à 300K et 8K</i>	58
2.3.2.2	<i>Influence du recui RTA sur la PL</i>	59
2.4	PL des nc-Si précipités (LPCVD)	60
2.4.1	L'influence d'un oxyde HTO sur la PL (Lot 8264-Pxx).....	60
2.4.1.1	<i>PL à 300K</i>	60
2.4.1.2	<i>PL en fonction de la température et de la puissance</i>	62
2.4.1.3	<i>L'origine de la PL</i>	64
2.4.2	L'influence de l'atmosphère de recuit sur la PL (Lot A037A-Pxx).....	65
2.4.3	Amélioration de la luminescence (Lot C177-Pxx).....	67
2.4.3.1	<i>PL en fonction de la température et de la puissance</i>	70
2.4.3.2	<i>L'origine de la PL</i>	74
2.5	Comparaison des intensités de PL	75
2.6	Conclusions du chapitre	76
2.7	Bibliographie	77

3 OBTENTION ET CARACTERISATION DE DISPOSITIF ELECTROLUMINESCENTS

3.1	Introduction	80
3.2	Procédé technologique de fabrication de dispositifs	81
3.2.1	Dispositifs avec des nc-Si implantés.....	82
3.2.1.1	<i>Critères de conception de dispositifs</i>	82
3.2.1.2	<i>Etalonnage de la vitesse de gravure du SiO₂</i>	83
3.2.1.3	<i>Le choix de la grille de contact (Al,Au, poly-Si)</i>	85
3.2.1.4	<i>Dépôt de grille poly-Si N⁺ par UV-CVD</i>	86
3.3	Caractérisation des diodes électroluminescentes	89

3.3.1	Dispositifs avec des nc-Si implantés.....	89
3.3.1.1	<i>Comparatif entre l'EL et la PL.....</i>	89
3.3.1.2	<i>Dispositifs avec grille Al et grille Au.....</i>	91
3.3.1.3	<i>Identification du mécanisme de conduction.....</i>	92
3.3.2	Dispositifs avec des nc-Si précipités.....	98
3.3.2.1	<i>Spectroscopie d'EL du lot 8264-Pxx.....</i>	98
3.3.2.2	<i>Spectroscopie d'EL du lot C178-Pxx.....</i>	99
3.3.2.3	<i>Caratéristique I-V des dispositifs.....</i>	105
3.4	Conclusions du chapitre.....	108
3.5	Bibliographie.....	109

4 SPECTROSCOPIE DE PHOTOCOURANT DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM

4.1	Introduction.....	111
4.2	La technique de photocourant.....	112
4.2.1	Configuration de transport vertical et latéral.....	113
4.3	Spectroscopie de PC des nc-Si implantés.....	114
4.3.1	Comparatif entre configuration verticale et latérale.....	114
4.3.2	Etudes de PC en configuration verticale.....	118
4.3.2.1	<i>Dépendance du PC avec la température.....</i>	118
4.3.2.2	<i>Relation entre EL, PL et PC.....</i>	120
4.3.3	Etudes de PC en configuration de transport latéral.....	121
4.3.3.1	<i>Dépendance du PC avec la température.....</i>	121
4.3.3.2	<i>Relation entre EL, PL et PC.....</i>	122
4.4	Spectroscopie de PC des nc-Si précipités.....	125
4.4.1	Spectroscopie de PC du lot 8264-Pxx.....	125
4.4.1.1	<i>Spectres de PC en fonction de la tension appliquée.....</i>	126
4.4.1.2	<i>Le PC et les interférences.....</i>	126
4.4.1.3	<i>Analyse du PC en configuration latérale.....</i>	128
4.4.2	Spectroscopie de PC du lot C178-Pxx.....	129
4.4.2.1	<i>Relation entre EL, PL et PC.....</i>	130
4.5	Conclusions du chapitre.....	131
4.6	Bibliographie.....	132

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....

ANNEXES.....

INTRODUCTION

Actuellement le silicium est le semiconducteur par excellence de la microélectronique grâce notamment à deux caractéristiques primordiales que sont la grande échelle d'intégration et les faibles coûts de production. Par ailleurs, la grande fiabilité et maturité atteintes par la technologie silicium permet actuellement de placer jusqu'à 10^8 transistors sur une même puce. Ceci a ouvert la voie à des niveaux d'intégration suffisamment élevés pour permettre de placer un système électronique complet dans une seule puce (SoC = System on a Chip) et ainsi augmenter davantage aussi bien la capacité de fabrication que la vitesse d'opération des dispositifs.

Cependant, à l'heure actuelle, la miniaturisation de composants dans la microélectronique est confrontée à des problèmes importants puisque selon les prédictions d'ici une dizaine d'années les longueurs des connexions dépasseront les 90 km dans une seule puce et la transmission de l'information se heurtera aux problèmes de déphasage des signaux et de dissipation de chaleur. C'est pour ces raisons que plusieurs propositions ont été envisagées afin de pouvoir surmonter ces problèmes. Parmi ces propositions, la microphotonique basée 100% sur le silicium semble être particulièrement attractive. Dans le cadre du développement d'une photonique basée complètement en silicium la plupart de dispositifs photoniques ont déjà été démontrés tels que des guides d'onde optiques avec des pertes très faibles, des modulateurs et commutateurs optiques très rapides ainsi que des filtres optiques accordables. Le problème majeur reste à l'heure actuelle l'obtention d'une source de lumière efficace à base de silicium. A ce jour, la littérature propose un éventail de possibilités pour transformer le silicium en un matériau émetteur de lumière performant. On peut trouver par exemple, la fabrication de nanostructures de silicium par anodisation chimique (silicium poreux), par implantation ionique d'ions de silicium dans une matrice hôte, par dépôt chimique en phase vapeur (LPCVD) ou encore par dopage avec de l'Erbium (Er^+)

Ce travail comprend la caractérisation et l'étude des propriétés optiques des nanocristaux de silicium ainsi que l'obtention de dispositifs électroluminescents fabriqués à partir de ces nanostructures et leur caractérisation opto-électrique. Les échantillons étudiés au cours de ce travail sont des nanocristaux de silicium élaborés à l'Université de Barcelone en Espagne par la méthode d'implantation ionique et des nanocristaux élaborés au CEA-LETI de Grenoble par la méthode LPCVD.

Dans le chapitre 1 nous aborderons le concept de nanostructure de silicium à travers la description des effets de confinement sur le silicium cristallin. Ensuite nous présenterons un descriptif des principales techniques de fabrication de nanostructures de silicium avec un intérêt spécial sur l'implantation ionique et la LPCVD suivi par une discussion sur l'origine de la luminescence des nanostructures de silicium du point de vue des principaux modèles proposés dans la littérature. Au final, nous dresserons un état de l'art sur les applications du silicium à l'optoélectronique de même que nous aborderons le débat sur l'observation du gain optique des nanocristaux de silicium et les différentes approches pour l'obtention d'un laser à silicium.

Au cours du chapitre 2 nous décrivons les résultats de caractérisation par spectroscopie de photoluminescence, que nous avons obtenu sur les nanocristaux de silicium. Ces résultats seront discutés dans le cadre des différents modèles proposés dans la littérature afin de déterminer le(s) principal(aux) mécanisme(s) de recombinaison mis en jeu et qui seront analysés en vue de l'élaboration de dispositifs électroluminescents.

Dans le chapitre 3 nous présenterons les différents procédés technologiques que nous avons mis au point pour l'obtention de dispositifs électroluminescents. Par ailleurs, une analyse de l'influence du matériau utilisé pour la grille de contact sera discutée et nous terminerons le chapitre par l'étude des résultats issus de la caractérisation électroluminescente et électrique des différents dispositifs mis en œuvre.

Enfin, dans le chapitre 4 nous présenterons la technique de photocourant employée pour déterminer le spectre d'absorption des nanocristaux de silicium, suivi par une description des deux méthodes de mesure utilisées (verticale et latérale) et nous mettrons en évidence les avantages et les inconvénients de chaque méthode. Finalement, nous analyserons alors la relation qui peut exister entre les résultats de photoluminescence, électroluminescence et photocourant et qui fournira une description cohérente de l'ensemble de nos résultats.

CHAPITRE 1

Les nanocristaux de Si pour l'optoélectronique

1.1 Introduction

Au cours de ce chapitre nous présenterons un panorama sur les nanostructures de silicium (nc-Si). La première partie est consacrée à l'analyse des principales méthodes de fabrication de ces nanostructures et à la discussion sur l'origine de leurs propriétés optiques. La deuxième partie abordera l'intérêt des nc-Si pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Dans la première section nous allons définir le concept de nanostructure de silicium à travers une brève analyse des modifications apportées aux propriétés optoélectroniques du Si cristallin lorsqu'il est soumis à un fort confinement quantique.

Au cours de la deuxième section nous décrirons plusieurs techniques de fabrication de nanocristaux de silicium (nc-Si) avec un intérêt spécial sur l'implantation ionique et la LPCVD. A la fin de cette section nous dresserons un comparatif entre ces techniques vis à vis de leur capacité à contrôler les propriétés physiques et optiques des nanostructures ainsi que de leur applicabilité dans l'industrie de la microélectronique.

La troisième section abordera l'origine de la luminescence des nc-Si du point de vue des principaux modèles proposés dans la littérature. Une analyse des points forts et faibles vis à vis des résultats expérimentaux sera présentée à la fin de chaque modèle.

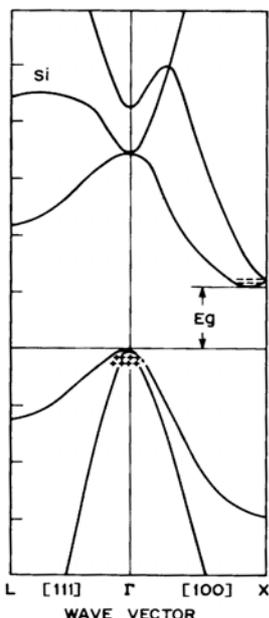
Finalement, la deuxième partie de ce chapitre dresse un état de l'art sur les applications des nc-Si à l'optoélectronique. L'observation du gain optique ainsi que les différentes approches pour l'obtention d'un laser à base de silicium seront discutées.

1.2. Le silicium comme émetteur de lumière

1.2.1. Les nc-Si comme matériau luminescent.

Le silicium (Si) est un semiconducteur qui présente une configuration de bandes d'énergie du type indirecte, ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas dans l'espace k du vecteur d'onde tel qu'il est illustré sur la figure 1.1

C'est ainsi que le mécanisme de luminescence implique toujours la participation d'un ou plusieurs phonons afin de respecter la conservation du vecteur d'onde provoquant ainsi un



très faible rendement quantique ($\eta_i \sim 10^{-6}$). Les phonons qui participent dans les processus de recombinaison radiatifs dans le Si sont : le phonon transversal optique (TO, $E_{TO}=56\text{meV}$), le phonon transversal acoustique (TA, $E_{TA}=18,7\text{meV}$) et le phonon longitudinal optique (LO, $E_{LO}=53,5\text{meV}$). La participation de ces phonons rend le processus très improbable avec des temps de vie radiatifs caractéristiques de l'ordre de la milliseconde à température ambiante. En comparant ces temps de recombinaison à ceux des processus non-radiatifs du type Auger (typiquement de l'ordre de la nanoseconde), il est évident que la grande majorité de paires e-h excités vont se recombiner d'une façon non radiative menant ainsi au faible rendement quantique interne.

Figure 1.1 – Structure de bandes d'énergie du silicium cristallin.

On peut alors comprendre pourquoi le choix du Si massif pour l'obtention de sources de lumière efficaces pour des applications à l'optoélectronique n'a jamais été envisagé sérieusement. D'ailleurs, ce sont très certainement les mêmes raisons qui ont provoqué une certaine indifférence durant de longues années dans le développement d'une photonique basée sur le Si alors que les progrès du même matériau dans le domaine de la microélectronique avançaient à pas de géant.

Pourtant, les perspectives autour du Si comme source lumineuse ont drastiquement changées en 1990 après que Canham [1] découvrit qu'une émission photoluminescente (PL) intense dans la gamme du visible se produisait après avoir attaqué chimiquement un substrat de Si. La position énergétique de cette émission pouvait être déplacée sur pratiquement toute la gamme spectrale du visible par une simple modification des conditions d'anodisation et le rendement de luminescence pouvait atteindre 10% dans le cas le plus favorable. Les différentes analyses ont démontré que la luminescence provenait de la couche formée par l'attaque chimique laquelle était constituée d'un réseau intercalé de « colonnes » de Si (qui conservaient le caractère cristallin du substrat) et de pores ce qui a donné son nom au silicium poreux (p-Si). En fait, à l'échelle microscopique, le p-Si est constitué de petites cristallites de Si (typiquement de quelques nanomètres de diamètre) de forme très variée correspondant à des nanocristaux de Si.

Dans les nc-Si, la réduction des dimensions de la structure cristalline du Si massif à l'échelle nanométrique va provoquer des modifications très significatives de leurs propriétés optoélectroniques. Afin de mieux comprendre ces effets il est utile de rappeler quelques concepts de la mécanique quantique de systèmes confinés.

De manière générale un système confiné est celui dans lequel une particule (un électron par exemple) se localise dans un puits de potentiel, entourée par des barrières de potentiel infinies. Les effets de confinement seront présents lorsque la dimension du confinement sera de l'ordre de l'extension spatiale de la fonction d'onde de la particule. Dans un système confiné, l'énergie des états électroniques augmente avec l'état de confinement. Le résultat est donc une discrétisation de l'énergie formant ainsi les niveaux d'énergie du système représentés par l'expression suivante :

$$E_n = n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2mR^2 \quad \text{où } m = \text{masse de la particule, } R = \text{largeur du puits.}$$

Dans un nanocristal de semiconducteur les effets du confinement (un élargissement de la largeur de bande interdite et une augmentation dans la probabilité des transitions radiatives), deviennent significatifs lorsque la magnitude du rayon de Bohr (a_b) de l'exciton (a_e pour l'électron et a_h pour le trou) et celle du rayon du nanocristal (R) deviennent comparables.

La relation entre ces grandeurs nous permet de distinguer trois régimes de confinement (illustrés sur la figure 1.2) : le régime de faible confinement qui apparaît lorsque $R \gg a_e, a_h$; le régime de confinement modéré qui se présente lorsque $a_h < R < a_e$ et finalement le régime de fort confinement qui apparaît lorsque $R < a_e, a_h$.

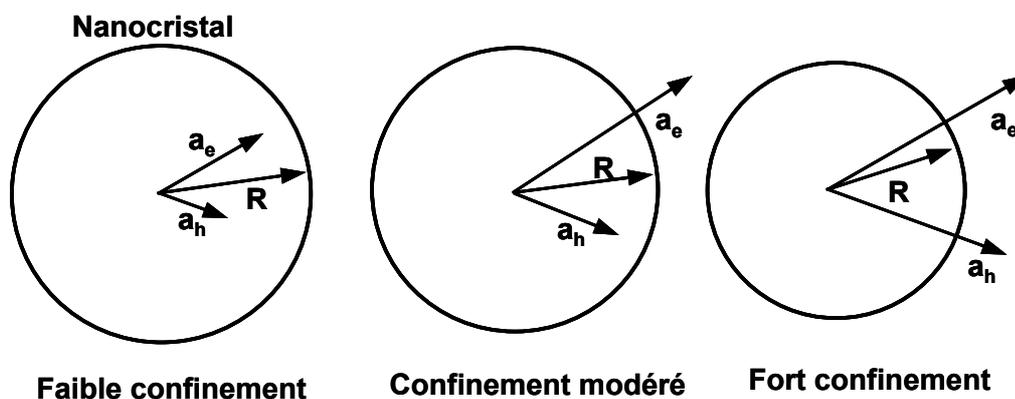


Figure 1.2 – Les 3 régimes de confinement possibles pour un nanocrystal

Dans le cas du Si, J.B. Xia [2] et A.D.Yoffe [3] ont calculé les valeurs du rayon de Bohr de l'électron ($a_e = 3,19\text{nm}$), du trou ($a_h = 2,11\text{nm}$) et de l'exciton ($a_b = 5,3\text{nm}$). Ainsi, on constate que lorsque le rayon du nc-Si s'approche des 5nm les effets d'un fort confinement quantique de porteurs commenceront à apparaître. A ce jour nombreux sont les travaux publiés sur le calcul des états électroniques à l'intérieur des nc-Si. Un récapitulatif très complet de ces différents calculs a été publié par G.C. John et V.A. Singh en 1995 [4].

Ainsi, les propriétés luminescentes du p-Si qui ont éveillé l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs à travers le monde ont provoqué aussi l'ambition de trouver des méthodes d'obtention de nc-Si alternatives à l'attaque chimique du Si.

1.2.2. Les méthodes d'obtention des nc-Si

Tel qu'il a été discuté dans la section précédente, la découverte de la luminescence visible du p-Si provoqua un intérêt particulier pour l'étude des différentes propriétés optiques, électriques et mécaniques des nc-Si. C'est ainsi que de façon presque parallèle au p-Si, d'autres méthodes d'obtention de nc-Si ont vu le jour, parmi lesquelles on peut citer par exemple :

L'implantation ionique d'ions de Si dans des matrices hôtes [5], le dépôt chimique en phase vapeur de couches d'oxyde non-stœchiométriques SiO_x ($1 < x < 2$) (LPCVD) [6], la pulvérisation réactive d'un substrat de Si sous atmosphère oxydante pour former la couche d'oxyde non-stœchiométrique (sputtering) [7], l'ablation laser d'un substrat Si [8], l'attaque d'un substrat de Si par des impulsions électriques (procédé spark) [9], le dépôt de clusters de Si par décomposition de gaz silane [10] ou encore la recristallisation de couches de silicium amorphe [11].

Nous allons par la suite donner un bref descriptif des méthodes mentionnées précédemment et nous décrirons en détail les deux méthodes utilisées pour la fabrication des échantillons analysés au cours de ce travail de thèse, à savoir l'implantation ionique et la LPCVD.

1.2.2.1. *Implantation ionique.*

Parmi les méthodes de fabrication de nc-Si l'implantation ionique est considérée comme l'une des plus prometteuses car 100% compatible avec les processus technologiques de la microélectronique actuelle. Le principal avantage de cette technologie par rapport à celle connue pour le p-Si est la haute stabilité thermique et chimique des nanostructures ainsi obtenues puisqu'elles sont entourées par une matrice hôte passivante.

Un schéma illustratif du processus d'obtention de nc-Si par implantation ionique est présenté sur le graphique 1.3 avec une image obtenue par microscopie électronique à haute résolution (HREM) d'un nanocrystal immergé dans une couche SiO_2 de 40nm d'épaisseur [12]. Le processus commence avec une implantation d'ions de Si^+ réalisée dans une couche SiO_2 préalablement déposée ou crûe thermiquement sur un substrat Si suivie par un recuit à des températures supérieures à 900°C et des temps de recuit supérieurs à 100 minutes [13] afin d'assurer en même temps une bonne démixtion des phases du système Si/ SiO_2 après l'implantation de Si et la passivation des défauts créés dans la matrice lors de l'implantation. La technique permet ainsi de placer un certain nombre d'ions à une profondeur et avec une distribution contrôlée par la simple modification de la dose et l'énergie d'accélération des ions implantés.

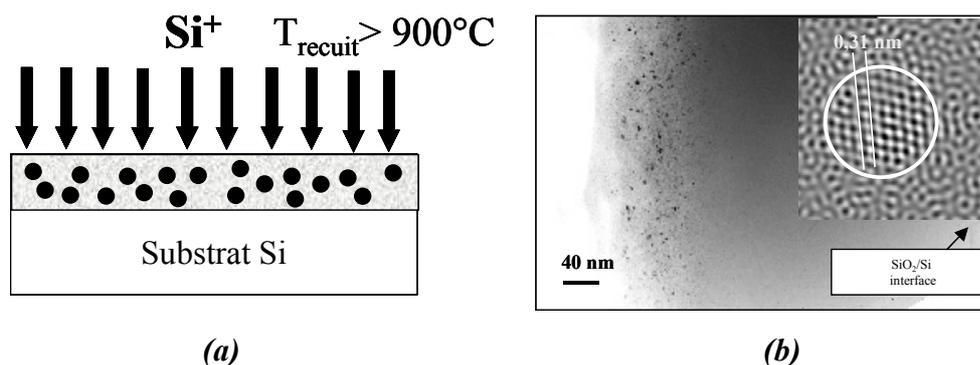


Figure 1.3 – (a) Schéma du processus d'obtention des nc-Si par implantation ionique. (b) Image HREM typique d'un nanocrystal obtenu par implantation d'après Garrido et al. [12]

Les caractéristiques de la population des nc-Si telles que la densité, la taille moyenne et sa dispersion seront déterminées par un certain nombre de facteurs dont les plus importants sont le niveau initial de super-saturation de Si dans la matrice implantée et les conditions du recuit thermique subséquent. On peut alors se demander de quelle façon en particulier chacun de ces facteurs modifie ces caractéristiques. La taille des nanocristaux est une fonction des différents paramètres d'implantation dont les plus importants sont la concentration initiale (C_i) d'atomes, la température de recuit (T_A) et la durée du recuit (t_A). Afin de bien comprendre le rôle de chaque paramètre on peut se baser par exemple sur l'étude réalisée récemment par Bonafos et collaborateurs [5] selon laquelle:

- ✓ Pour C_i et T_A fixes le diamètre des nanocristaux augmente lentement avec t_A .
- ✓ Pour T_A et t_A fixes le diamètre des îlots augmente significativement en variant C_i .
- ✓ Pour C_i et t_A fixes le diamètre des îlots augmente fortement avec T_A .

Tandis que la faible dépendance de la taille avec le temps de recuit t_A peut être facilement expliquée par les faibles valeurs du coefficient de diffusion des atomes de Si dans le SiO₂, la forte dépendance de la taille avec la température de recuit (T_A) est expliquée par le processus activé thermiquement de croissance du nanocrystal. Par ailleurs, bien que la forte dépendance de la taille avec C_i ne soit pas prédite par le mécanisme de maturation des nanocristaux (Ostwald ripening) qui établit l'existence d'une diffusion d'atomes entre précipités d'une même population de façon que les nanocristaux plus gros augmentent leur taille aux dépens des plus petits, elle peut quand même être expliquée, d'après Bonafos, par les effets de proximité entre précipités.

Bien que ces facteurs puissent expliquer d'une manière plutôt adéquate l'évolution de la population des nanocristaux, on ne peut pas négliger une autre variable très importante comme l'atmosphère de recuit. En 1996, Wendler [14] a publié une étude concernant l'influence des traitements thermiques sur ces paramètres. Dans cette étude, il a constaté que lorsque le recuit se fait sous atmosphère oxydante un front d'oxydation avance depuis la surface vers le maximum de la concentration de précipités (figure 1.4.a), ce qui provoque évidemment une diminution de la concentration de Si en excès (n_{Si}) dans la matrice implantée. En revanche, lorsque le recuit se fait sous atmosphère non-oxydante (figure 1.4.b,) il n'y a qu'une très légère oxydation à la surface de la couche implantée et on constate une simple redistribution des atomes de Si en excès.

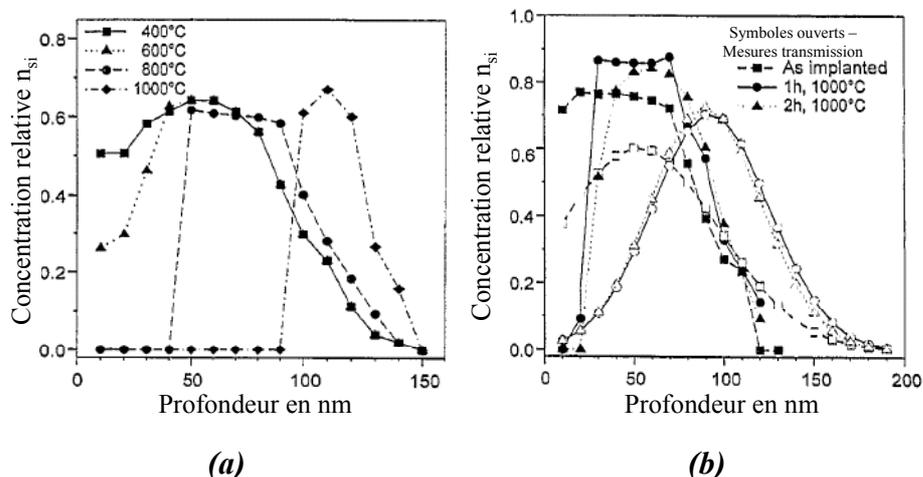


Figure 1.4 – Comparaison des profils d'implantation sous recuit oxydant (a) et non oxydant (b) d'après Wendler et al. [14].

Ainsi, d'après ces constats, on considère en général que les recuits faits après la formation des nanocristaux sous atmosphère oxydante vont diminuer le nombre d'atomes de Si en excès dans la matrice réduisant à la fois la taille et la densité d'îlots. En revanche, les recuits faits sous azote modifieront uniquement la taille des nanocristaux (Ostwald ripening) sans modifier significativement leur densité.

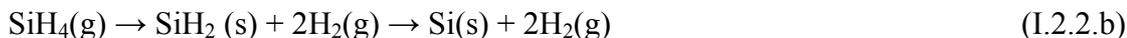
En résumé, l'implantation ionique permet d'avoir un contrôle correct de la distribution de taille des nc-Si avec des rendements de luminescence parfois comparables à ceux obtenus sur le p-Si.

1.2.2.2. LPCVD.

La technique de LPCVD fait partie des méthodes de dépôt chimique en phase de vapeur. Celle-ci est parmi les techniques les plus utilisées pour la production de dispositifs de Si à large échelle tels que des MOSFETs, des transistors à couche mince ou des cellules solaires à grande surface. En 1996, Nakajima et al. [15] furent parmi les premiers à appliquer cette technique pour l'élaboration des nc-Si. A ce jour on peut identifier principalement deux méthodes d'obtention des nanocristaux en utilisant cette technique :

✓ *Nanocristaux déposés.*

Cette méthode consiste en faire un dépôt des nc-Si sur une couche isolante (SiO_2 ou Si_3N_4) à partir de la décomposition thermique du silane pur (SiH_4) à une température avoisinant les 600°C , les réactions chimiques qui gouvernent la croissance des nanocristaux sont décrites par les équations suivantes :



Dans la gamme de basses pressions, l'adsorption et dissociation du SiH_4 à la surface (dénotée par l'expression I.2.2.a) sont prédominantes et le rôle du radical SiH_2 résultant de la pyrolyse du SiH_4 [dénotée par l'expression I.2.2.b] est négligeable. L'illustration de la figure 1.5 montre le schéma descriptif de cette méthode ainsi qu'une image SEM typique des nc-Si obtenus. La concentration de nanocristaux, leur taille et leur dispersion de taille dépendront principalement de la température du dépôt et de la pression de silane dans la chambre.

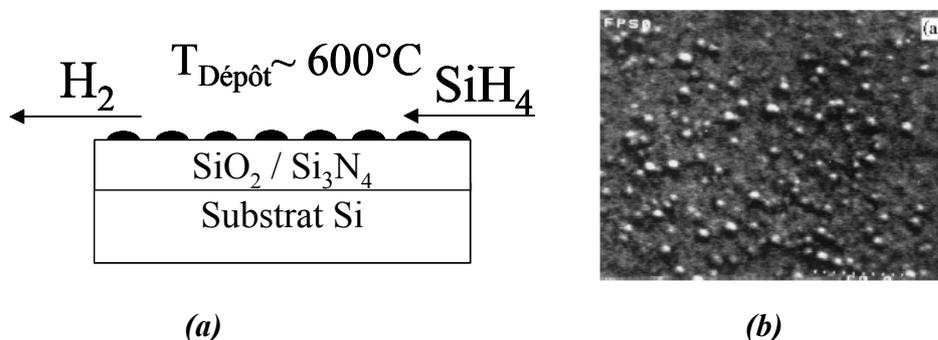


Figure 1.5 – (a) Schéma du processus d'obtention des nc-Si déposés (b) Image SEM des îlots obtenus d'après T. Baron et al. [6]

✓ Nanocristaux précipités

Cette deuxième méthode amplement étudiée par Hitchman [16] et dont l'illustration schématique est montrée sur la figure 1.6, consiste à obtenir des nc-Si par la précipitation des atomes de Si en excès dans une couche d'oxyde non-stœchiométrique ($\text{SiO}_{x < 2}$). La réaction du SiH_4 et du N_2O à la surface de la couche de SiO_2 thermique provoque la formation d'une couche d'oxyde non-stœchiométrique ($\text{SiO}_{x < 2}$) riche en Si, cette couche sera ensuite recuite afin de provoquer la démixtion de la phase SiO_x vers du Si et du SiO_2 donnant comme résultat final la formation des nc-Si par précipitation.

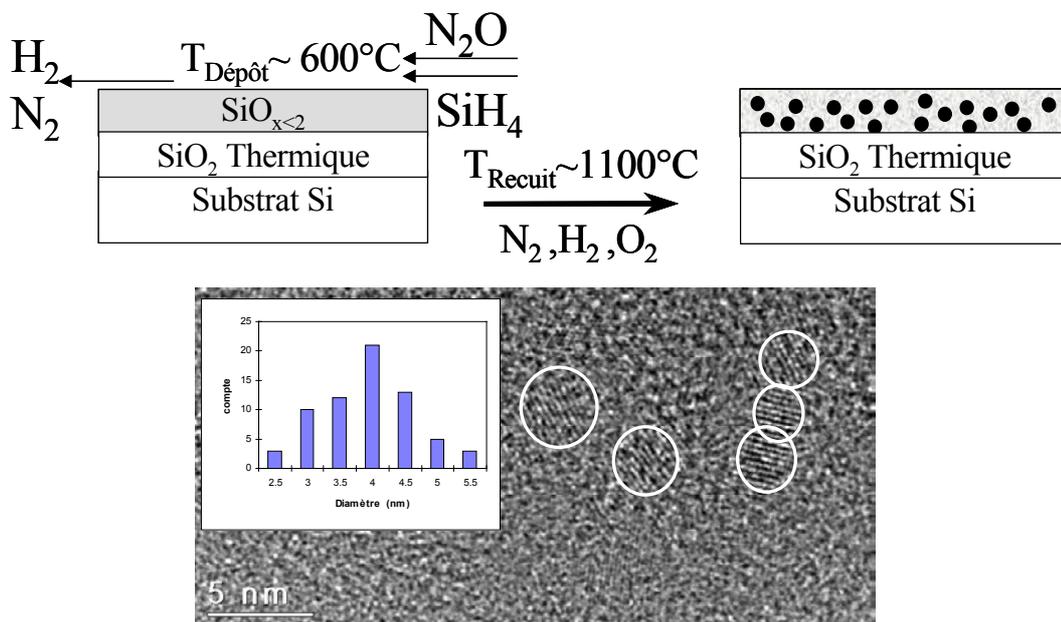


Figure 1.6 – Schéma du processus d'obtention des nc-Si par précipitation dans une couche d'oxyde suivant la technique LPCVD et image TEM en vue plane permettant de déterminer la distribution de taille des nc-Si.

Dans ce cas la concentration de nanocristaux, leur taille et leur dispersion de taille dépendront du rapport $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$, de la température du dépôt et du recuit thermique subséquent. Un des atouts principal de cette technique est la haute stabilité chimique et thermique obtenue grâce à la passivation fournie par la matrice environnante (SiO_2). En résumé, la LPCVD permet un contrôle de la distribution de taille des cristallites semblable à celui de l'implantation ionique mais les rendements de luminescence rapportés sont nettement inférieurs à ceux observés sur le p-Si ou les nc-Si obtenus par implantation ionique.

1.2.2.3. Pulvérisation (Sputtering)

Cette technique, dont le principe est illustré sur la figure 1.7, utilise un aimant (magnétron) placé derrière la source du dépôt (cible) préalablement polarisée négativement. Le champ magnétique généré par le magnétron va provoquer la formation d'une trajectoire annulaire fermée des lignes de champ à la surface de la cible permettant ainsi l'augmentation de la probabilité d'ionisation du produit de la réaction de pulvérisation dans une zone de confinement.

Pour l'obtention des nc-Si au moyen de cette technique [7], on peut utiliser deux méthodes. La première méthode (co-pulvérisation) implique l'utilisation de deux cibles (substrat SiO_2 + substrat Si) placées dans la même chambre avec un substrat Si sous atmosphère d'argon. La deuxième méthode (pulvérisation réactive) implique l'utilisation d'une seule cible (substrat Si) placée dans la même chambre avec le substrat Si mais cette fois sous atmosphère Ar/O_2 . Dans les deux cas on obtient comme résultat le dépôt d'une couche d'oxyde non-stœchiométrique SiO_x ($1 < x < 2$) sur le substrat Si, laquelle sera ensuite recuite pour provoquer la précipitation des nanocristaux.

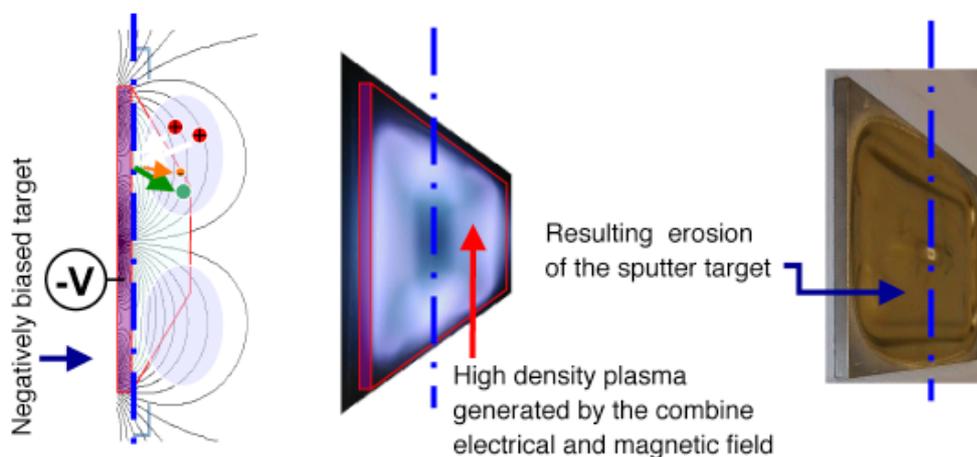


Figure 1.7 – Principe d'opération du système de pulvérisation d'après référence [17].

Dans cette technique, le contrôle de la distribution de taille des nc-Si est plutôt médiocre (distributions généralement asymétriques) et le rendement de luminescence est nettement inférieur à celui du p-Si.

1.2.2.4. Ablation laser.

Cette technique d'obtention de nc-Si fait partie des méthodes assistées par laser. Les nc-Si sont obtenus grâce à la condensation du matériau issu de l'ablation laser dans un jet de gaz à haute pression. La distribution de taille dépend de la pression et de la nature du gaz utilisé ainsi que de la puissance d'excitation du laser. Il faut mentionner que le contrôle de la taille des nanocristaux peut se réaliser aussi à l'aide de filtres de masse ou de filtres de vitesse mécaniques. Un schéma classique d'une chambre de dépôt par cette technique est illustré sur la figure suivante.

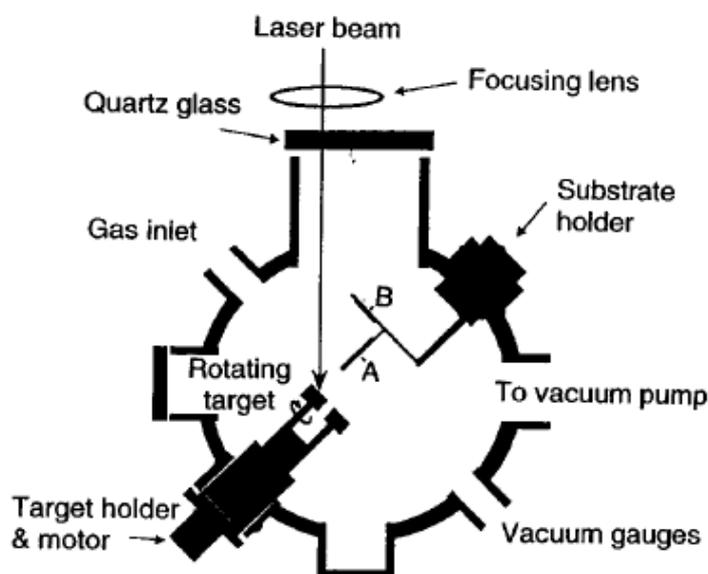


Fig. 1. Laser ablation deposition arrangement (schematic). A: off-axis substrate, B: on-axis substrate.

Figure 1.8 – Système de dépôt de nc-Si par ablation laser d'après Levoska et al. [8]

Le procédé commence par une focalisation du spot laser avec un angle de 45° sur une cible rotative, ensuite le dépôt est collecté sur un substrat placé préalablement soit de façon perpendiculaire à la cible (géométrie hors-axe) soit opposée à elle (géométrie sur l'axe) avec une distance typique de 30mm. Finalement, la durée du dépôt est contrôlée par le nombre d'impulsions du laser. Cette technique permet un contrôle moyen de la distribution des tailles des îlots avec un rendement de luminescence inférieur au p-Si.

1.2.2.5. Procédé Spark.

La production de nc-Si par cette technique est relativement simple et la structure de la couche est très semblable à celle obtenue par attaque chimique (p-Si) du substrat de Si. Le système [9] est constitué d'une électrode placée typiquement à une distance de 1mm d'un substrat de Si. On applique pendant une durée de temps déterminée une certaine quantité d'impulsions électriques à haute fréquence (quelques kHz) et à haute tension (quelques kV) ce qui provoquera la formation d'une couche dont l'aspect et la structure sont très semblables à ceux du p-Si. Dans cette technique la distribution de taille est très aléatoire et difficilement contrôlable tandis que le rendement de luminescence est plutôt médiocre.

1.2.2.6. Dépôt de clusters.

Cette technique utilise un faisceau laser CO₂ pulsé focalisé dans une enceinte remplie de gaz silane (SiH₄) pour ainsi provoquer sa décomposition. Le résultat est une vapeur d'atomes de Si à haute température ($\geq 1300\text{K}$) qui donne lieu à la condensation et à la croissance des nanoparticules de Si. Une vue schématique du dispositif expérimental est illustrée sur la figure 1.9.

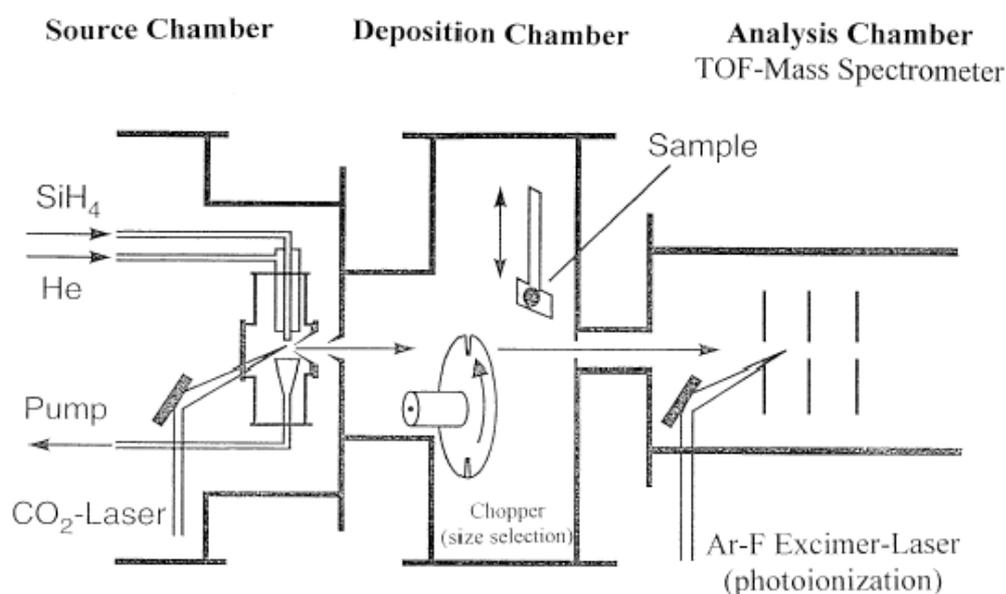


Fig. 1. Schematic view of the cluster source.

Figure 1.9 – Vue schématique du système de dépôt de clusters de Si par pyrolyse laser d'après F. Huisken et al. [10]

Les clusters de Si ainsi produits sont extraits de l'enceinte à travers un tuyau conique de 0,2mm de diamètre pour former un faisceau pulsé moléculaire de particules. Ensuite, la sélection de taille peut se faire grâce à la différence de masse des nanoparticules en utilisant un chopper. Le dépôt de clusters de Si réalisé par cette technique permet un très bon contrôle de la distribution de taille des nc-Si (dispersion inférieure à 1nm) et le rendement de luminescence est plutôt élevé pouvant aller jusqu'à ~30%.

1.2.2.7. *Recristallisation de Si amorphe.*

Dans le cas de cette technique [11], on fait d'abord le dépôt d'une couche de Si amorphe (a-Si) sur un substrat de SiO₂ par PECVD ou sputtering. Juste après le dépôt, suit une phase de recuit rapide (RTA) à une température comprise entre 800 et 900°C pour provoquer la coalescence des nc-Si. Après ce recuit on continue par un autre recuit dans un four traditionnel avec une rampe constante de température de ~10K/min entre 600 et 1050°C pour relaxer les contraintes entre les deux phases nc-Si/SiO₂ et améliorer la passivation de la surface des îlots. La recristallisation de la couche amorphe se fait typiquement dans des périodes de temps inférieures à 60s de recuit RTA. Par ailleurs, la recristallisation thermique est contrôlée par différents facteurs tels que les températures des recuits RTA et « traditionnel » ou encore la vitesse de la montée en température du dernier recuit. Cette technique permet d'obtenir des distributions de taille relativement faciles à contrôler mais avec une forte limitation sur la taille minimale des nc-Si (~2,5nm) à cause du stress. De plus, les rendements de luminescence sont plutôt faibles.

En conclusion, la comparaison des différentes techniques présentées au cours de cette section nous a permis de constater que l'implantation ionique et la LPCVD montrent de très nets avantages sur les autres techniques, notamment en ce qui concerne le degré de contrôle de la distribution de taille des nc-Si, le rendement de luminescence obtenu sur les nanostructures et surtout la compatibilité avec les procédés technologiques de la microélectronique actuelle.

1.2.3. L'origine de la luminescence des nc-Si

Le grand intérêt manifesté dans la communauté scientifique internationale autour du p-Si (engendré essentiellement par leurs propriétés luminescentes), a provoqué aussi un intense débat sur son origine avec un grand nombre de théories et modèles proposés à ce jour. En général, la luminescence retrouvée dans la plupart de nc-Si se caractérise par :

- ✓ Un spectre d'émission très large (200~300meV)
- ✓ Des temps de déclin de la luminescence très longs (~ μ s à 300K, ~ms à très basse température) avec un caractère multi-exponentiel.
- ✓ Un comportement de la PL en fonction de la température anormal avec un maximum autour de 100K.
- ✓ L'existence de signatures de phonons TO et TA dans le spectre de photoluminescence résonante des nc-Si passivés à l'hydrogène.
- ✓ Un décalage énergétique entre l'absorption et l'émission (stokes shift) pouvant aller jusqu'à ~1eV !
- ✓ Une perte d'intensité et une position énergétique de la photoluminescence située dans la gamme rouge – proche infrarouge après recuit sous oxygène.

Ainsi donc, un modèle acceptable devrait être capable d'expliquer toutes ces caractéristiques de façon convaincante. La plupart des modèles formulés à ce jour peuvent être classés dans les 6 groupes principaux [1,18-22] récapitulées sur le tableau de la figure 1.10.

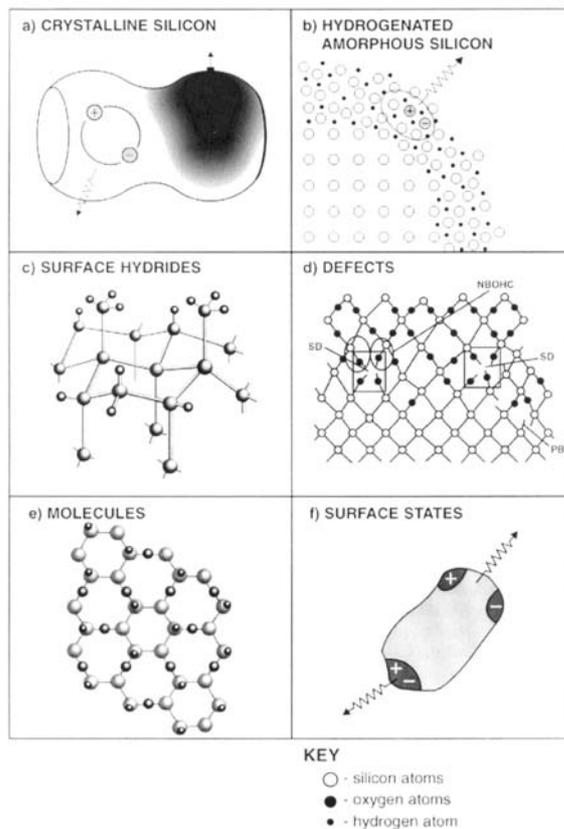


Figure 1.10 – Les 6 modèles principaux proposés pour expliquer la luminescence des *nc-Si* : a) Confinement quantique, b) Silicium amorphe hydrogéné, c) Des hydrides à la surface, d) Les défauts dans le SiO_2 , e) Les siloxanes et f) Les états d'interface.

Nous allons par la suite expliquer brièvement chaque modèle pour mettre en évidence les points forts et les points faibles de chacun vis-à-vis des différents phénomènes expérimentaux observés.

1.2.3.1 Modèle du confinement quantique

Ce modèle a été proposé pour la première fois par L.T. Canham en 1990 [1] pour expliquer la photoluminescence visible du p-Si et en 1993 Calcott et al. [23] a fourni la première évidence expérimentale en sa faveur. D'après ce modèle la réduction de taille du réseau cristallin du Si provoque un confinement quantique des porteurs et ce confinement augmente le gap énergétique en même temps qu'il peut briser la règle de sélection du vecteur d'onde k permettant ainsi des transitions optiques sans intervention de phonons normalement interdites dans le Si massif.

Par ailleurs, lorsqu'un exciton est créé, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou qui le conforment, augmente l'énergie de celui-ci et la divise en quatre états dont un seul est optiquement actif. Lorsque l'on considère en plus l'interaction d'échange de l'électron et du trou chacun de ces 4 états se divisera suivant le spin en un état singulet et un état triplet avec ce dernier à une énergie plus basse comme l'illustre la figure 1.11.

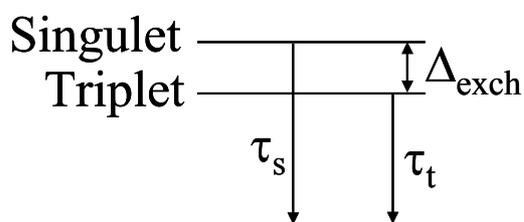


Figure 1.11 – Séparation des états de l'exciton en Singulet et Triplet.

Pour expliquer le caractère multi-exponentiel des temps de déclin de la photoluminescence le modèle postule qu'une grande variété de nanocristaux de tailles et formes différentes (et par conséquent avec des forces d'oscillateur différentes) émettent à l'énergie particulière considérée. Par ailleurs, d'après la figure 1.11 on considère que le temps de déclin de la luminescence consiste en deux temps de vie différents (temps de vie singulet et triplet) suivant les états de l'exciton. Ainsi, alors que d'un côté le temps de vie de l'état singulet (τ_s) est de l'ordre de la μ s (ce qui coïncide avec les prédictions théoriques [24]) et diminue avec la taille des nanocristaux, le temps de vie de l'état triplet (τ_t) est de l'ordre de la ms. En principe ce dernier devrait être infini mais il devient faible grâce aux interactions spin-orbite des électrons qui mélangent une partie du caractère singulet sur le triplet.

Par ailleurs, pour expliquer le comportement inhabituel de la photoluminescence en fonction de la température, le modèle considère que l'absorption optique (étant inversement proportionnelle au temps de vie radiatif) se réalise de façon préférentielle dans l'état singulet plutôt que dans l'état triplet. Ainsi, à basse température lorsque l'énergie thermique des porteurs est très faible par rapport à l'énergie de séparations des états de l'exciton (Δ_{exch}), les porteurs photogénérés dans l'état singulet se relaxeront vers l'état triplet en se recombinant avec un temps de vie plus long (\sim ms) et donc une intensité de photoluminescence plus faible. Au fur et à mesure que la température augmente les porteurs vont se recombiner aussi depuis l'état singulet et les intensités de luminescence des deux états deviennent comparables.

Finalement, autour de 100K la recombinaison se fera principalement dans l'état singulet avec un maximum d'intensité et si la température continue à augmenter l'activation thermique des centres de recombinaison non-radiatifs provoquera une diminution de cette intensité.

Points Forts du modèle:

Le modèle explique convenablement la plupart de caractéristiques de l'émission lumineuse des nc-Si telles que la largeur du spectre, les longs temps de recombinaison, le comportement de la photoluminescence avec la température ainsi que l'existence de signatures de phonons TO et TA dans le spectre de photoluminescence résonante.

Point faibles du modèle:

Le modèle ne peut pas expliquer de façon convenable l'énorme stokes shift constaté ainsi que la position énergétique de la photoluminescence quasi-indépendante de la taille des nanocristaux après un recuit sous oxygène pour de diamètres de nc-Si inférieurs à 3nm.

1.2.3.2 Modèle du silicium amorphe hydrogéné

Le modèle du a-Si:H a été proposé par R. Fathauer et al. [18] considère que l'origine de la photoluminescence se situe dans une phase hydrogénée et désordonnée créée lors du processus de création des nc-Si.

Points Forts du modèle:

Ce modèle explique les caractéristiques de luminescence grâce à une extrapolation avec celles connues pour la bande visible du silicium amorphe hydrogéné [25], ce qui permet d'expliquer notamment la largeur du spectre d'émission ainsi que les temps de recombinaison très longs et non exponentiels typiques des systèmes désordonnés [26].

Point faibles du modèle:

Ce modèle peut être rapidement écarté par le simple fait constaté à plusieurs reprises que les échantillons recuits sous oxygène avec des températures égales ou supérieures à 900°C ne contiennent pas de l'hydrogène et pourtant ils continuent à émettre sans modification de la position de la luminescence. En plus, le modèle est incapable à expliquer des caractéristiques si spécifiques comme les signatures phonons, le stokes shift ou encore la présence d'une phase cristalline clairement associée aux nc-Si vérifiée par des techniques comme la microscopie aux rayons X ou encore la microscopie à transmission d'électrons (TEM) aussi bien sur le p-Si que sur les nc-Si obtenues par d'autres méthodes.

1.2.3.3 Modèle des hydrures à la surface (Si-H_x)

Ce modèle, proposé par Prokes et al. [27], considère les chaînes Si-H_x comme l'origine de la luminescence. Ainsi, d'après les calculs de la structure de bandes obtenus par Prokes en utilisant la méthode des liaisons fortes, les chaînes de polysilanes (Si-H₂)_n peuvent donner comme résultat un matériau avec un gap d'énergie E_g supérieur à celui du Si cristallin.

Point forts du modèle:

Mis à part l'explication de l'élargissement du gap énergétique du Si cristallin pour provoquer une luminescence dans le visible, le modèle permet d'expliquer la très forte perte de luminescence lorsque le p-Si fraîchement préparé est recuit, conséquence de la désorption d'hydrogène à la surface.

Point faibles du modèle:

Le modèle ne propose aucune explication de la photoluminescence des nc-Si passivées par des éléments autres que l'hydrogène, et en particulière celles passivées avec de l'oxygène.

1.2.3.4 Modèle des siloxanes

Ce modèle proposé par Brandt et al. [20] considère le siloxane comme le seul responsable de la luminescence des nc-Si à cause des nombreuses similitudes qu'ils partagent en ce qui concerne la photoluminescence.

Point forts :

Le modèle fourni une explication possible à:

- 1) Un spectre de luminescence très large (~300meV) avec une luminescence dans la gamme visible – proche infrarouge (600nm ~ 800nm)
- 2) Le temps de déclin de la PL de caractère multi-exponentiel avec des composantes de l'ordre de la ms à 300K.
- 3) La dépendance de l'intensité de PL du siloxane en fonction de la température est décrite par la relation suivante:

$$I(T) := \frac{I_0}{1 + \exp\left(\frac{T}{T_0}\right)}, \text{ avec une intensité de PL maximale localisée entre 50K et 90K.}$$

Point faibles du modèle:

Ce modèle peut rapidement être mis en question puisqu'il est incapable d'expliquer la persistance de la photoluminescence sur des nc-Si soumises à des températures de recuit bien supérieures à la température critique pour la décomposition des siloxanes et autres molécules.

1.2.3.5 Modèle des défauts dans le SiO₂

En 1993 Sacilloti et al. [28] ont proposé un mécanisme de recombinaison dit de « type II » pour expliquer la luminescence des nc-Si. Ils ont proposé notamment que la localisation d'électrons avant et après la recombinaison radiative s'effectue dans deux matériaux différents (voir figure 1.12.a), en particulier le Si et le SiO₂.

En effet, le gap du SiO_2 étant de l'ordre de 9eV, on peut considérer de façon raisonnable l'existence de niveaux d'énergie à l'intérieur du gap. Ainsi, alors que plusieurs de ces niveaux seront localisés près du bord de la bande de conduction du Si (E_{L1}) d'autres se localiseront près du bord de la bande de valence (E_{L2}). Les électrons excités depuis la bande de valence vers la bande de conduction peuvent donc se relaxer de façon non-radiative vers le niveau E_{L1} , et de là ils peuvent se recombiner radiativement avec les trous de la bande de valence (chemin I), une autre possibilité serait une transition radiative vers E_{L2} depuis la bande de conduction suivit par un transfert non-radiatif des porteurs vers la bande de valence (chemin II). Dans les deux cas le processus est similaire à celui d'une heterojonction de type II, les porteurs étant transportés à travers l'interface Si/ SiO_2 .

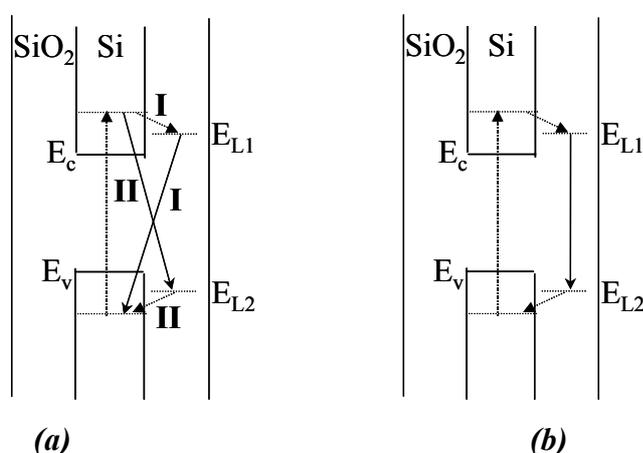


Figure 1.12 – (a) Mécanisme de recombinaison de type II d'après Sacilloti et al. [28]

(b) Modèle proposé par Qin et al.[29] à la différence du mécanisme de type II, les transitions radiatives s'effectuent entre les niveaux E_{L1} et E_{L2} du SiO_2 .

Le modèle illustré sur la figure 1.12.b et qui est très similaire à celui que l'on vient de décrire a été proposé par Qin et al. [29], la particularité de ce modèle est de considérer que la recombinaison radiative s'effectue exclusivement entre les niveaux dans le gap du SiO_2 E_{L1} et E_{L2} .

Point forts du modèle:

Il est possible d'expliquer l'énorme stokes shift constaté dans les nc-Si passivés à l'oxygène de diamètre inférieur à 3nm.

Point faibles du modèle:

Le modèle n'est pas basé sur un formalisme solide. Il est très difficile d'expliquer le décalage en énergie de la luminescence du p-Si depuis l'infrarouge jusqu'au bleu par la simple modification des conditions d'attaque chimique. Difficile aussi d'expliquer les signatures phonon observées lors de la caractérisation par PL résonante sur des nc-Si passivés à l'hydrogène et leur absence sur des nc-Si passivés à l'oxygène.

1.2.3.6 Modèle des états d'interface

Le modèle des états de surface a été proposé par Koch et al. [30] en 1993 pour expliquer une absence de dépendance entre la taille des nc-Si et l'énergie de PL constaté par divers groupes [31~33] notamment sur des nc-Si oxydés. Ce modèle fait appel au modèle du confinement quantique en considérant que l'absorption se fait au cœur des nanocristallites, l'émission lumineuse se faisant alors à travers des défauts électroniques qui forment des états à l'interface des nc-Si et la matrice environnante. La différence principale avec le modèle des défauts dans le SiO₂ réside dans la supposition que les recombinaisons radiatives s'effectuent à travers des états de défauts liés aux nanocristaux et non à travers les défauts de la matrice de SiO₂. Le modèle établit qu'à la surface des nanocristaux, les atomes de Si s'arrangent selon une structure locale qui provoque des variations dans la longueur et l'angle des liaisons Si-Si. Ces variations dépendent de la spécificité de la composition chimique locale. Ce sont ces variations de longueur et d'angle à la surface qui permettent la formation d'une série d'états électroniques dans lesquelles les transitions radiatives auront lieu. Dans le même contexte, en 1993 Kanemitsu et al. [34] proposèrent un modèle plus complet, dit de 3 régions (illustré sur la figure 1.13) dans lequel participent le nanocristal, une couche de transition à l'interface et la matrice environnante de SiO₂.

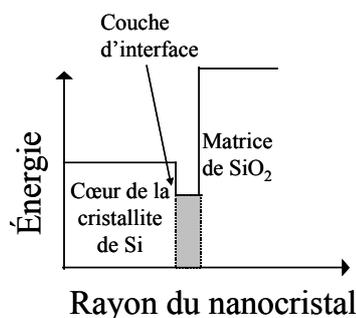


Figure 1.13 – Schéma du modèle 3 régions des états d'interface dans les nc-Si.

L'absorption optique se fait donc à l'intérieur des nc-Si et les excitons formés vont ensuite migrer vers la couche d'interface nc-Si/SiO₂ par un processus thermique, c'est finalement dans cet état localisé qu'aura lieu la recombinaison radiative. Il faut donc noter que si la taille du nanocristal est supérieure à un certain rayon critique l'exciton restera dans le nanocristal et la recombinaison se fait à l'intérieur de celui-ci. En revanche, si la taille du nc-Si diminue au-delà de ce rayon critique, l'exciton sera confiné dans la région d'interface et la recombinaison radiative se fera avec une énergie inférieure au gap énergétique du nanocristal. Par ailleurs, d'après Kanemitsu l'exciton ne peut pas être localisé dans un défaut à l'intérieur des nc-Si parce que d'habitude ces défauts agissent comme centres de recombinaison non-radiatifs et il serait d'ailleurs impossible d'expliquer le fort signal de PL à 300K. Dernièrement Iwayama et al. [35] ont proposé un complément à ce modèle (voir figure 1.14) afin de considérer les effets de proximité entre nanocristaux.

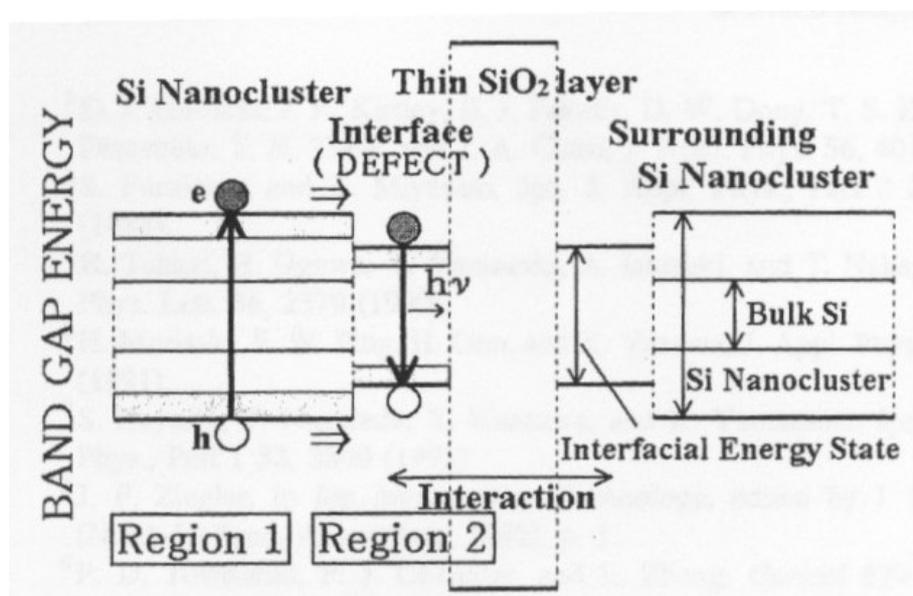


Figure 1.14 – Modèle des états d'interface d'après Iwayama et al. [35]

Point forts du modèle:

Il est possible d'expliquer la plupart des observations expérimentales de la luminescence des nc-Si tels que le Stokes Shift, l'énergie de PL, le temps de déclin.

Point faibles du modèle :

Il est impossible d'expliquer l'observation des signatures phonons du p-Si ou des nc-Si ainsi que la très bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et les prédictions théoriques de l'énergie de PL lorsque les nc-Si sont passivés avec de l'hydrogène.

1.2.3.7 Modèle du confinement quantique+ états d'interface

Récemment, un nouveau modèle qui essaye de concilier les deux modèles les plus acceptés à savoir celui du confinement quantique avec celui des états d'interface a été proposé par Wolkin et al. [36] en 1999. Ce modèle considère le rôle que joue l'oxygène dans la luminescence du p-Si et met en valeur l'importance de l'élément passivant de la surface des nc-Si. D'après cette analyse, si la passivation de la surface se fait avec de l'hydrogène, la recombinaison radiative se fera via les excitons libres à l'intérieur des nanocristaux et l'énergie de PL correspondra au gap excitonique des îlots. Dans ce cas le modèle du confinement quantique explique convenablement la luminescence. En revanche, si la passivation des cristallites se fait avec de l'oxygène, le processus se complique puisque l'électron est rapidement piégé (en quelques picosecondes) dans les états localisés à la surface (provoqués par les liaisons Si=O) et la recombinaison radiative se fera à une énergie inférieure au gap excitonique des îlots. Dans ce cas on fait appel au modèle des états d'interface pour expliquer la luminescence.

Ces deux mécanismes ont été illustrés par Kanemitsu et al. [37] dans une publication récente et nous les rappelons sur la figure suivante.

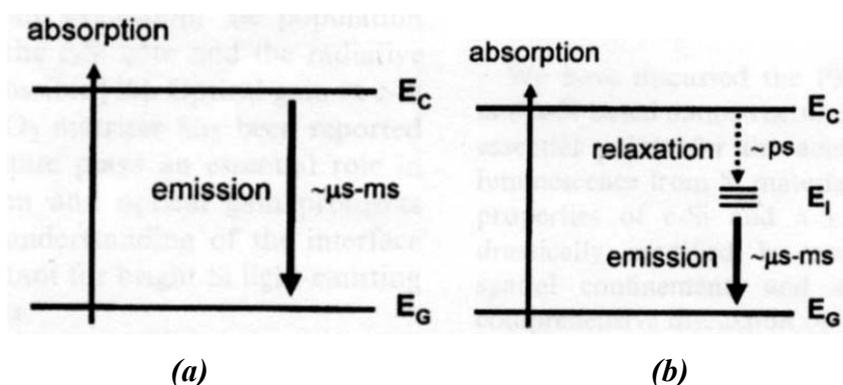


Figure 1.15 – Schéma de transitions optiques pour des nc-Si passivés avec (a) de l'Hydrogène, (b) de l'Oxygène d'après Kanemitsu et al. [37]

D'après les calculs des états électroniques (illustrés sur la figure 1.16) faits par Wolkin en utilisant la méthode de liaisons fortes pour des nc-Si passivés avec de l'hydrogène et de l'oxygène, lorsque le diamètre des îlots est supérieur à ~ 3 nm le mécanisme d'émission est associé à la recombinaison des excitons libres dans les nc-Si parce que l'état de surface Si=O n'est pas stabilisé et l'énergie de PL suit la variation de la taille du nanocristal. Par ailleurs, si le diamètre est compris entre 1,5 et 3nm l'état électronique Si=O devient stable et l'électron (que sera piégé dans cette liaison), peut se recombiner avec un trou libre de la bande de valence. Dans ce cas la PL est peu sensible aux variations de la taille. Finalement, si la taille est inférieure à 1,5nm l'électron et le trou seront tous les deux piégés par la liaison Si=O formant ainsi un « exciton piégé » et l'énergie de PL devient pratiquement insensible aux variations de taille des nc-Si.

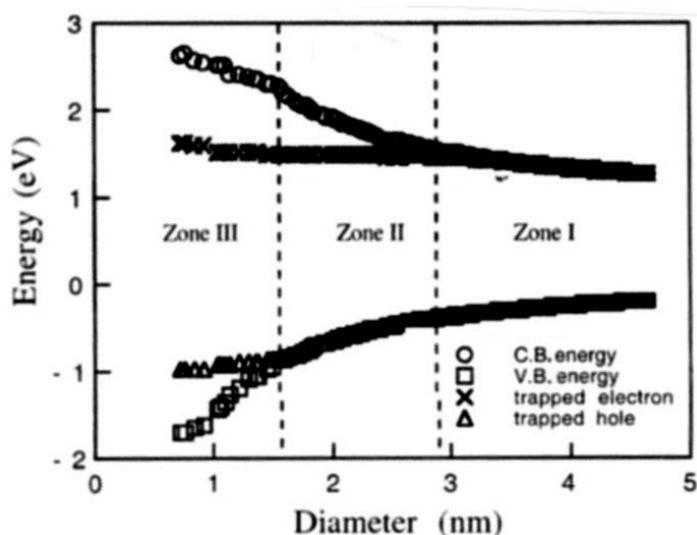


Figure 1.16 – Calculs des états électroniques dans les nc-Si en fonction de la taille des îlots pour 2 éléments passivant à la surface d'après Wolkin et al. [36]

D'après Wolkin [36], ce modèle permettrait d'interpréter deux observations expérimentales très importantes et qui ne sont pas expliquées par les autres modèles telles que l'observation des signatures de phonons lors de la caractérisation par photoluminescence résonante sur les nc-Si passivés à l'hydrogène et leur absence sur les nc-Si oxydés ainsi que le comportement inhabituel en température de la PL. En effet, si l'on suit ce modèle l'observation ou non des signatures phonon est affectée par l'élément passivant de façon à ce que pour des nc-Si passivés à l'hydrogène (dont la recombinaison se fait via les excitons libres) permettra de les observer, en revanche pour les nc-Si passivés à l'oxygène (dont la recombinaison se fait via l'exciton « piégé » à la surface) on ne les verra pas.

En ce qui concerne le comportement de la PL en température pour les nc-Si passivés à l'hydrogène il est expliqué à l'aide du modèle du confinement quantique décrit précédemment dans la section 1.1.3.1 et pour les nc-Si passivées avec de l'oxygène on peut appliquer le même raisonnement sauf qu'au lieu de considérer un exciton libre on considère l'exciton piégé à l'interface nc-Si/SiO₂.

1.3. Vers une optoélectronique basée en Si

Le développement de circuits optoélectroniques intégrés (OEICs) représente une nécessité urgente à cause de la croissance très rapide de l'Internet et des réseaux de communication ces dernières années. A la différence des circuits microélectroniques qui sont constitués en sa totalité de Si, les composants photoniques requièrent très souvent l'utilisation de matériaux incompatibles en termes de technologie. Par exemple, les sources de lumière sont très souvent fabriquées à partir de semiconducteurs composés et les sections de guidage sont constituées de couches LiNBO_3 .

Pourtant, il existe plusieurs avantages à utiliser une optoélectronique basée uniquement en Si dont voici quelques arguments :

- a) La plupart de dispositifs tels que microprocesseurs et mémoires sont fabriqués à partir de Si et pouvoir fabriquer des dispositifs optoélectroniques en Si serait la forme la plus efficace en termes de coût de production pour l'intégration d'un système électro-optique.
- b) La technologie du Si est la plus mature parmi toutes les technologies de semiconducteurs disponibles à ce jour.
- c) Cette même technologie Si permet d'atteindre des dimensions nanométriques sur les dispositifs et on peut les fabriquer pratiquement dans presque n'importe quel type de géométrie.
- d) Le substrat de Si est le plus grand (plaques de 300mm de diamètre) disponible actuellement.

Avant de pouvoir considérer l'implémentation d'une optoélectronique toute Si, il faut bien évidemment démontrer que nous sommes capables de fabriquer des éléments essentiels tels que des guides d'ondes, des détecteurs, des sources et amplificateurs de lumière, des modulateurs ou encore des commutateurs à partir du Si, et bien qu'il semble que ce soit un challenge majeur nous verrons par la suite que les progrès faits à ce jour dans ce domaine sont plutôt encourageants.

1.3.1. Les guides d'onde à Si

Les guides d'onde à Si peuvent être fabriqués par des procédés différents, voir par exemple la figure 1.17. Ainsi, pour la lumière dans la gamme proche infrarouge, le confinement de la lumière peut être obtenu grâce à la différence entre les indices de réfraction de l'interface Si-SiO₂ d'une structure SOI (Silicon On Insulator) de la même façon que par des guides à base d'alliages Si-Ge [38], le confinement de la lumière dans ce type de guides étant dû à la réflexion interne totale via les différences des indices de réfraction aux interfaces Si-SiO₂ et Si-air.

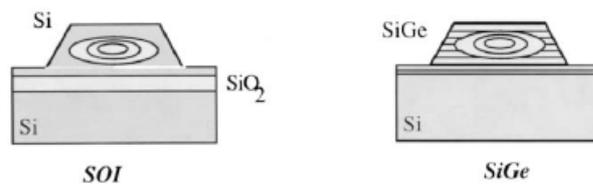


Figure 1.17 – Deux méthodes pour la fabrication des guides d'onde optiques à Si d'après Masini et al. [39]

1.3.2. Les photodétecteurs à Si

Si les problèmes technologiques pour l'obtention de guides d'onde semblent avoir été plus ou moins surmontés, la réalisation de photodétecteurs dans le proche infrarouge reste un problème important. En effet, puisque le Si est incapable de détecter la lumière à 1,3 et 1,55 μm (fenêtres principales pour les communications via les fibres optiques), le choix se limite uniquement à l'InGaAs et au Ge. Pourtant, l'utilisation d'InGaAs présente des grands inconvénients tels que la nécessité d'un procédé MBE ou MOCVD séparé ce qui provoque un incrément des coûts et des temps de production pour la fabrication à large échelle. D'autre part, les alliages SiGe semblent être une bonne solution grâce à leur sensibilité spectrale et leur compatibilité avec le Si. La limitation principale des hétérostructures SiGe est la différence des paramètres de maille ($\sim 4\%$) entre le Ge et le Si pur, ce facteur limite l'épaisseur de la couche d'alliage afin d'éviter la relaxation des contraintes avec création d'un grand nombre de défauts (dislocations). A ce jour plusieurs solutions peuvent être trouvées dans la littérature telles que des photodiodes avalanche SiGe avec une réponse spectrale de $\sim 1,1 \text{ A/W @ } 1,3\mu\text{m}$ [40] ou encore des photodiodes p-i-n Ge-on-Si avec une réponse spectrale de $\sim 0,8 \text{ A/W @ } 1,3\mu\text{m}$ et $0,7 \text{ A/W @ } 1,55\mu\text{m}$ [41].

1.3.3. Les sources de lumière à Si

i. Les diodes électroluminescentes

Les travaux de recherche pour l'obtention d'un dispositif émetteur de lumière basé en Si ne sont pas récents, on peut citer par exemple l'article écrit par R. Newman en 1956 [42] qui a été l'un des premiers à traiter le sujet ou plus récemment l'article de Dimaria [43] en 1984 qui considère déjà les îlots de Si comme probables responsables de l'électroluminescence (EL). Pourtant, le sujet est resté longtemps oublié et ce n'est qu'à la découverte de la luminescence du p-Si en 1990 qu'il a retrouvé un nouvel essor.

Ainsi, le premier essai d'obtention d'un dispositif électroluminescent utilisant le p-Si comme matériau de base a été rapporté en 1991 par Richter et al. [44]. Pour la fabrication du dispositif, une couche de p-Si de 75 μm d'épaisseur a été préparée sur un substrat type N légèrement dopé et une couche métallique d'Or comme contact supérieur. Une autre approche fut proposée par Bassous et al. [45] en 1992. Une jonction PN de p-Si présentant une tension de seuil d'EL de 0,7V à une densité de courant de 12,5mA/cm² avait été fabriquée. Pourtant, le rendement externe de ces premiers dispositifs était très médiocre (avec des valeurs typiques oscillant entre 10⁻⁵ et 10⁻³%) ce qui ne permettait pas d'envisager leur intégration dans un circuit. En 1993 un rendement de $\sim 10^{-2}\%$ a été publié par Steiner et al. [46] sur une diode p⁺n⁻ de p-Si contenant une région macro-poreuse et une autre meso-poreuse. Deux ans plus tard, en 1995, Loni et al. [47] publiait une diode avec un rendement > 0,1% et une tension de seuil d'EL entre 4 et 6V. Finalement, en 2000 Gelloz et al. [48] a rapporté la fabrication d'une diode électroluminescente (DEL) avec un rendement externe supérieur à 1% et une tension de seuil d'EL inférieure à 5V.

Le tableau suivant (transcrit d'une publication de Canham [49]), montre un tableau récapitulatif qui permet de comparer la performance de différentes structures électroluminescentes essayées jusqu'à 1996, nous avons en plus rajouté le résultat rapporté par Gelloz (*) en 2000 [48].

Contact électrique	Type de substrat	Seuil d'EL				Pic d'EL (nm)	Rendement externe (%)
		Photodétection		Visuel			
		V	mA/cm ²	V	mA/cm ²		
Al	n ⁺ p ⁺	—	—	—	—	1160	~10 ⁻²
Al	n ⁺ p ⁻	—	—	—	—	660	~10 ⁻⁶
Au	p ⁻	—	—	200	14	650	—
Au	p ⁻	~5	~50	7	90	680	10 ⁻⁵
ITO	p ⁻	~5	~60	—	—	580	—
ITO + SiC	p ⁻	—	—	24	2X10 ⁴	—	—
Au	p ⁻	—	—	6	30	680	—
ITO	p ⁻	—	—	4	100	600	—
ITO + SiC	p ⁻	—	—	18	12	700	—
Al	n ⁺ p ⁻	0,7	~3000	—	—	650	0,04 – 0,1
Au	n ⁺ p ⁺	2	0,1	—	—	650	10 ⁻²
Au+polypyrole	p ⁻	2	2	—	—	593	—
Au + PANI	n ⁻	4	0,5	—	—	630	—
Au	n ⁺ p ⁺	~5	~1,5	—	—	780	10 ⁻⁶
Au + In	n ⁻	—	—	6	—	480	5X10 ⁻³
ITO	p ⁻	—	3	—	10	640	—
Au + PANI	n ⁺	4	2000	—	—	700	—
Au	n ⁺ p ⁻	5	100	—	—	730	10 ⁻²
ITO	n ⁻ p ⁺	2,3	10 ⁻³	3,5	10 ⁻²	600	0,2
ITO	n ⁺	—	—	5	0,04	680	1,07*

Tableau 1.1. – Comparatif de la performance de plusieurs DELs fabriquées à partir de p-Si jusqu'à 1996 d'après Canham [49]

On peut ainsi constater dans la littérature que la plupart des dispositifs électroluminescents (DELs) fabriquées à ce jour utilisent le p-Si comme matériau de base. Pourtant, ce matériau présente un gros handicap qui est associé à la structure poreuse. En effet, celle-ci supportant très mal les traitements post-anodisation qu'ils soient chimiques et/ou thermiques, il est évident qu'elle ne résisterait pas aux processus inhérents à la fabrication des composants microélectroniques. Dans ce contexte, l'utilisation de structures fabriquées à partir de nc-Si immergées dans une couche passivante (SiO₂, Si₃N₄) semble être une bonne alternative.

A la différence du p-Si, dans ces types de nanostructures les cristallites de Si sont toujours entourées par une couche protectrice qui les rend quasiment insensibles aux traitements chimiques et/ou thermiques et donc complètement compatibles pour les procédés technologiques de la microélectronique. A l'heure actuelle, les essais d'obtention de DELs en utilisant ce type de matériau ont été plutôt limités (voir p. ex. [50 – 52]) et leurs performances restent encore inférieures à celles obtenues pour les DELs de p-Si.

ii. Le gain optique et les applications laser

Un laser basé en Si est le rêve de l'optoélectronique depuis toujours. D'une part, on sait que pour atteindre l'effet laser il est indispensable de provoquer une inversion de population et d'autre part, on sait que ce phénomène est impossible à obtenir dans le Si massif à cause des processus de recombinaison non-radiatifs tels que les processus Auger ou l'absorption par porteurs libres (free carrier absorption) qui sont de phénomènes très rapides. Dans ce contexte, la mesure d'un gain optique réalisée par le groupe de Lorenzo Pavesi en 2000 [53] sur des nc-Si obtenues par implantation ionique, a provoqué un énorme intérêt dans la communauté scientifique et a ouvert une nouvelle vision sur les vraies possibilités d'utiliser le Si comme source laser. La première explication proposée pour ces observations par le groupe de Pavesi était basée sur un modèle à 3 niveaux (illustré sur la figure 1.18.a) dans lequel l'inversion de population se fait dans l'état d'interface entre le nc-Si et la matrice SiO₂ environnante. Ce modèle a été dernièrement modifié par le même groupe [54] en ajoutant un 4^{ème} niveau (figure 1.18.b) afin de prendre en considération la compétition entre la recombinaison type Auger et l'émission spontanée et stimulée dans les nc-Si.

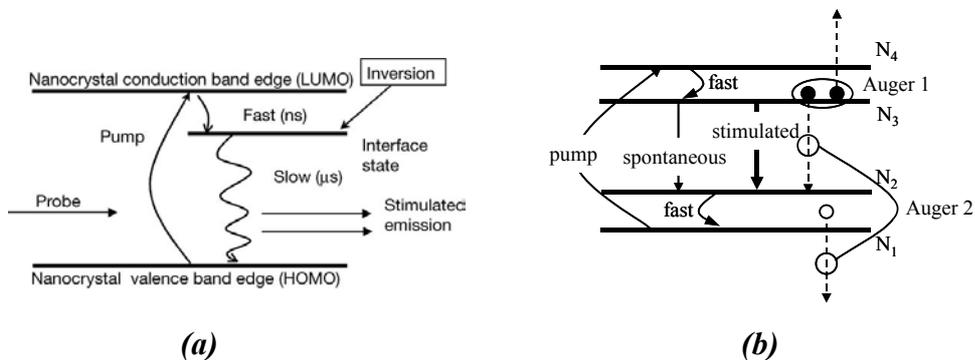


Figure 1.18 – (a) Premier modèle proposé par Pavesi [53] à 3 niveaux et (b) Modèle à 4 niveaux d'après L. Dal Negro [54] pour expliquer le gain optique des nc-Si implantés.

Pourtant, ces constats ont été récemment contestés par Polman [66]. D'après lui, le modèle à trois niveaux initialement proposé par Pavesi est incorrect parce que pour la longueur d'onde dans laquelle le gain fut rapportée (800nm), l'exciton ne peut pas être « piégé » dans l'état d'interface. En effet, si l'on reprend les calculs de Wolkin [36], le modèle à trois niveaux est valide uniquement pour des diamètres du nanocristal inférieurs à 3nm (voir figure 1.16), ce qui implique des longueurs d'onde inférieures à 640nm. Dans ce contexte, seul le modèle à 4 niveaux semble être cohérent avec les observations d'un gain optique mais si tel est le cas, celui-ci n'est pas associé à une recombinaison des excitons confinés à l'intérieur des nc-Si. Dans ce cas, les nc-Si agiraient uniquement comme un relais pour le transfert d'énergie vers les états à l'interface de manière équivalent au mécanisme de luminescence du Si dopé à l'Erbium.

Malgré ce débat et l'absence d'une confirmation sans ambiguïté du gain optique sur les nc-Si, de plus en plus de groupes de recherche considèrent très probable de fabriquer un laser à Si. Ainsi, on peut trouver dans la littérature (voir p.ex. Bettoti et al. [55]) plusieurs approches pour sa fabrication. Le récapitulatif suivant reprend quelques propositions:

- *Si dopé à l'Erbium.*

Le dopage de nc-Si avec des terres rares et notamment avec de l'Erbium semble se placer parmi les possibilités les plus prometteuses pour obtenir un laser à Si [56]. En effet, l'émission luminescente provoquée par l'incorporation d'Erbium se localise autour de 1,54 μ m ce qui la rend potentiellement utilisable dans le domaine des télécommunications par fibre optique. D'après les premières hypothèses [57], la luminescence semble être associée aux transitions internes de la couche 4f de l'Erbium qui sont excités via l'interaction avec les excitons photogénérés dans les nc-Si comme le montre la figure 1.19. Ainsi, le fort couplage des ions d'Er avec les nc-Si provoque un transfert préférentiel de la photo-excitation depuis les nc-Si vers les ions d'Er (où la recombinaison radiative aura lieu), permettant de réaliser l'inversion de population à des très faibles niveaux d'excitation [56].

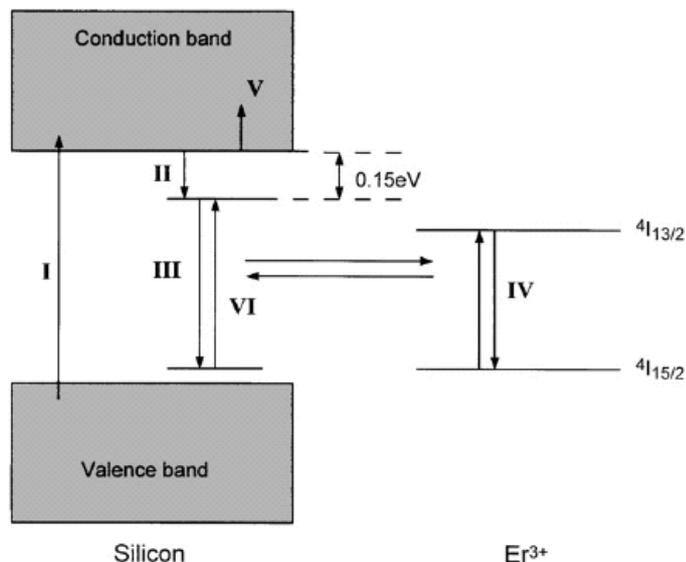


Figure 1.19 – Processus d'excitation et de recombinaison dans le système Si–Er³⁺
d'après Kenyon et al. [57]

A l'heure actuelle des dispositifs électroluminescents fabriqués à base de ce matériau sont opérationnels à 300K et présentent un rendement externe de l'ordre de 0,1% [58,59].

- *Hétérostructures SiGe*

Un laser basé sur ce type d'hétérostructures utiliserait les transitions infrarouges intersousbandes qui peuvent avoir lieu dans la bande de valence. Une structure simple est le Laser Parallèle Quantique ou QPL pour ses sigles en anglais. Ce type de laser serait constitué d'un super-réseau Ge_{0,5}Si_{0,5}/Si fabriqué avec des puits quantiques identiques opérant à basse tension dans le régime de bandes plates et présentant des longueurs d'onde d'émission comprises entre 3 et 5 μ m. Sur ce type de dispositifs on prévoit un gain optique de l'ordre de 134cm⁻¹ pour une densité de courant de 5000mA/cm² à température ambiante [60].

- *Super-réseaux Si/SiO₂*

Récemment Heikkilä et al. [61] ont publié l'observation d'un rétrécissement de la largeur du spectre d'électroluminescence sur des super-réseaux Si/SiO₂ préparées par LPCVD.

D'après ce rapport le comportement de l'EL est non-linéaire pour les densités de courant supérieures à 100mA/mm^2 et au-dessus de ces valeurs la largeur du spectre d'EL visible se rétrécit pour donner naissance à des pics d'émission très fins (5nm de largeur à mi-hauteur) aux alentours de 650-700nm. Pourtant il n'est pas clair si ce comportement est dû à un effet laser ou plutôt à une émission plasma de la DEL.

- *Nano-particules de Si*

Dernièrement il a été constaté une inversion de population sur des nc-Si synthétisés à partir de nano-particules (1nm) colloïdales [62]. En effet, sous une excitation de 355nm la luminescence de ces nc-Si est dominée par une émission dans le bleu à 390nm dont le seuil provoqué par une excitation avec 2 photons à 780nm est très défini et sa dépendance est non-linéaire en fonction de la puissance d'excitation.

1.3.4. Les modulateurs et commutateurs à Si

Typiquement pour la modulation en amplitude d'un faisceau guidé on fait appel aux interféromètres intégrés. Dans ce type de dispositifs les effets electro-optiques changent la longueur du parcours optique afin d'obtenir des interférences constructives ou destructives à la sortie. Etant donné que dans le Si l'effet Pockels (changement de l'indice de réfraction par l'application d'un champ électrique) est pratiquement inexistant, les différents modulateurs proposés ont dû exploiter plutôt la réponse thermo-optique ou la dispersion/absorption induite par les porteurs libres [63]. L'effet thermo-optique (changement de l'indice de réfraction avec la température) est plutôt élevé dans le Si ($1,9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ @ $1,55\mu\text{m}$) et correspond à presque deux fois celui du LiNbO_3 . Cette caractéristique a été exploitée pour la fabrication d'un dispositif (voir figure 1.20.a) présentant une vitesse de commutation de 700kHz [64].

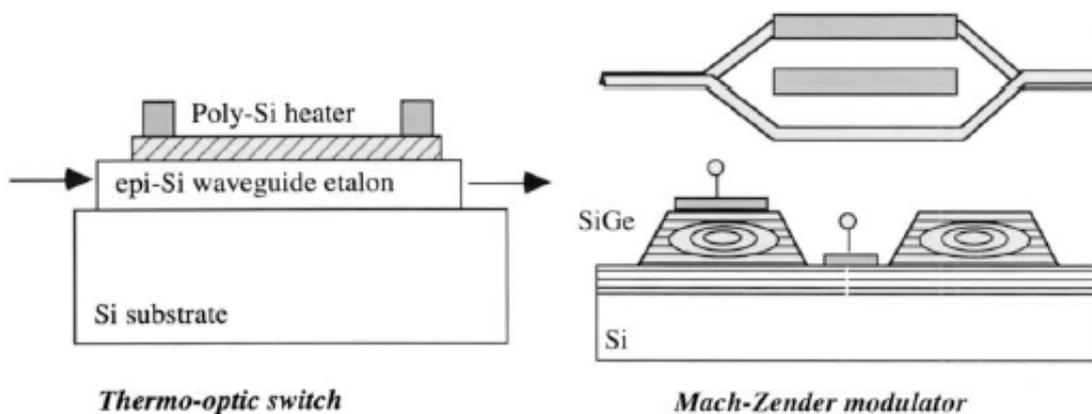


Figure 1.20 – (a) Commutateur thermo-optique à Si d'après Cocorullo et al. [64]
 (b) un modulateur Mach-Zender d'après Li et al. [65]

Plusieurs modulateurs relativement rapides ont été développés en utilisant l'absorption plasma et la dispersion via injection de porteurs libres dans des configurations de guide d'onde avec deux ou trois terminaux. Récemment il a été publié l'obtention d'un modulateur SiGe-Si du type Mach-Zender avec un temps de réponse de 238 ns et une modulation de 86% (voir figure 1.19.b) par Li et al. [65].

1.4. Conclusions du chapitre

Nous avons vu tout au long de ce chapitre l'énorme intérêt que représente le développement d'une optoélectronique à base de Si et les énormes progrès en termes de variété de techniques pour l'obtention de nc-Si luminescentes. Ainsi, nous avons pu constater le rôle primordial que joue la qualité de la surface des nanocristaux sur le rendement de la luminescence. Par ailleurs, s'il semble bien que depuis la découverte de la luminescence visible du p-Si on a franchi plusieurs obstacles que l'on croyait difficiles à surmonter, il est vrai aussi que des aspects très importants tels que l'origine de la luminescence des nc-Si, les mécanismes de transport électrique entre nanocristaux ou encore le rôle des états à la surface des nc-Si sur les propriétés optiques restent toujours une importante source de débat.

Par ailleurs, les progrès faits à ce jour en ce qui concerne l'élaboration et l'optimisation de dispositifs électroluminescents permettent de supposer que bientôt il sera possible d'avoir un circuit optoélectronique basé 100% en Si représentant ainsi un avancement majeur vers la miniaturisation de ces circuits. En plus, suite à la récente observation du gain optique constatée sur des nc-Si obtenus par implantation ionique ou par LPCVD, il est évident que l'un de principaux axes de recherche qui sera prioritaire pour les années à venir sera l'obtention du premier laser à Si.

- [1] L.T. Canham. *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Appl. Phys. Lett, 1990, vol. 57, n° 10, p. 1046
- [2] J.B. Xia, *Electronic structures of zero-dimensional quantum wells*, Phys. Rev. B, 1989, vol. 40, n° 12, p. 8500
- [3] A.D. Yoffe, *Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems*, Adv. Phys, 2001, 50, n° 1, p. 1
- [4] G.C. John, V.A. Singh, *Porous silicon: theoretical studies*, Phys. Rep, 1995, vol. 263, n° 2, p. 93
- [5] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, et al. *Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO₂*, Nucl. Instr. And Meth. B, 2001, vol. 178, n° 1-4, p. 17
- [6] T. Baron, F. Martin, P. Mur, et al. *Silicon quantum dot nucleation on Si₃N₄, SiO₂ and SiO_xN_y substrates for nanoelectronic devices*, J. of Cryst. Growth, 2000, vol. 209, n° 4, p. 1004
- [7] H. Seifarth, J.U. Schmidt, R. Grötzschel, et al. *Phenomenological model of reactive r.f.-magnetron sputtering of Si in Ar/O₂ atmosphere for the prediction of SiO_x thin film stoichiometry from process parameters*, Thin Solid Films, 2001, vol. 389, n° 1-2, p. 108
- [8] L. Levoska, M. Tyunina, S. Leppävuori, *Laser ablation deposition of silicon nanostructures*, Nanostructured Mat, 1999, vol. 12, n° 1-4, p. 101
- [9] R.E. Hummel, M.H. Ludwig, *Spark-processing — A novel technique to prepare light-emitting, nanocrystalline silicon*, J. of Lum, 1996, vol. 68, n° 2-4, p. 69
- [10] F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard. *Structured films of light-emitting silicon nanoparticles produced by cluster beam deposition*, Appl. Phys. Lett, 1999, vol. 74, n° 25, p. 3776
- [11] L. Tsybeskov, K.D. Hirschman, S.P. Duttagupta, *Fabrication of Nanocrystalline Silicon Superlattices by Controlled Thermal Recrystallization*, Phys. Stat. Sol. (a), 1998, vol. 165 n° 1, p. 69
- [12] B. Garrido, M. Lopez, C. Garcia et al. *Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂*, J. Appl. Phys, 2002, vol 91, n° 2, p. 798
- [13] M. López, B. Garrido, C. Bonafos, et al. *Phenomenological model of efficient visible emission from Si ion beam synthesised NC in SiO₂*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg (France), mai 2000
- [14] E. Wendler, U. Herrmann, W. Wesch, et al. *Structural changes and Si redistribution in Si⁺ implanted silica glass*, Nucl. Instr. And Meth. B, 1996, vol. 116, n° 1-4, p. 332
- [15] A. Nakajima, Y. Sugita, K. Kawamura, et al. *Si Quantum Dot Formation with Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys, 1996, vol. 35, n° 2B, p. L189
- [16] M.L. Hitchman, J. Kane, *Semi-insulating polysilicon (SIPOS) deposition in a low pressure CVD reactor : I. Growth kinetics*, J. Cryst. Growth, 1981, vol. 55, n° 3, p. 485
- [17] Plasma Surface Engineering Corporation. Technology Note [En ligne]. Disponible sur <<http://www.genco.com/tech/whatplasma.html>> (consulté le 08.06.2003)
- [18] R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, et al. *Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches*, Appl. Phys. Lett, 1992, vol. 60, n° 8, p. 995
- [19] C. Tsai, K.H. Li, J. Sarathy, et al. *Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon*, Appl. Phys. Lett, 1991, vol. 59, n° 22, p. 2814
- [20] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, et al. *The origin of visible luminescence from "porous silicon": A new interpretation*, Solid State Commun, 1992, vol. 81, n° 4, p. 307
- [21] S.M. Prokes, W.E. Carlos, *Oxygen defect center red room temperature photoluminescence from freshly etched and oxidized porous silicon*, J. Appl. Phys, 1995, vol. 78, n° 4, p. 2671

- [22] F. Koch, V. Petrova-Koch, *Light from Si-nanoparticle systems — a comprehensive view*, J. of Non-Cryst. Solids, 1996, vol. 198-200, n° 2, p. 840
- [23] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, et al. *Identification of radiative transitions in highly porous silicon*, J. Phys. Condens. Matter, 1993, vol. 5, n° 7, p. L91
- [24] B. Delley, F. Steigmeier, *Quantum confinement in Si nanocrystals*, Phys. Rev. B, 1993, vol. 47, n° 3, p.1397
- [25] R.P. Vasquez, A. Madhukar, J.A.R. Tanguay, *Spectroscopic ellipsometry and x-ray photoelectron spectroscopy studies of the annealing behavior of amorphous Si produced by Si ion implantation*, J. Appl. Phys, 1985, vol. 58, n° 6, p. 2337
- [26] K.L. Ngai, K. Murayama, *Luminescence, transient transport and photoconductivity in chalcogenide glasses*, Physica B+C, 1983, vol. 117-118, n° 2, p.118
- [27] S.M. Prokes, O.J. Glembocki, V.M. Bermudez, et al. *SiHx excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence*, Phys. Rev. B, 1992, vol. 45, n° 23, p. 13788
- [28] M. Sacilotti, B. Champagnon, P. Abraham, et al. *Properties of type II interfaces in semiconductor heterojunctions, application to porous silicon*, J. Lumin, 1993, vol. 57, n° 1-6, p. 33
- [29] G.G. Qin, Y.Q. Jia, *Mechanism of the visible luminescence in porous silicon*, Solid State Commun, 1993, vol. 86, n° 9, p. 559
- [30] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, *The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism*, J. Lumin, 1993, vol. 57, n° 1-6, p.271
- [31] S. Veprek, T. Wirschem, M. Rückschlob, et al. *Localization phenomena and photoluminescence in nc-Si and nc-Si/a-SiO2 composites*, **In** : L. Brus, M. Hirose, R. Collins, F. Koch, C. Tsai Eds. Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors, dec. 1995, Boston, Massachusetts. MRS Symp. Proc, vol. 358 p. 99
- [32] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Matsumoto, et al. *Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites*, Phys. Rev. B, 1993, vol. 48, n° 4, p. 2827
- [33] S.M. Prokes, *Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence*, Appl. Phys. Lett, 1993, vol. 62, n° 25, p. 3244
- [34] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, et al. *Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell*, Phys. Rev. B, 1993, vol. 48, n° 7, p. 4883
- [35] T. S. Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole, et al, *Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation*, J. Appl. Phys, 1998, vol. 83, n° 11, p. 6018
- [36] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, et al. *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen*, Phys. Rev. Lett, 1999, vol. 82, n° 1, p. 197
- [37] Y. Kanemitsu, *Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures*, J. Lumin, 2002, vol. 100, n° 1-4, p. 209
- [38] S.P. Pogossian, L. Vescan, A. Vonsovici, *High-confinement SiGe low-loss waveguides for Si-based optoelectronics*, Appl. Phys. Lett, 1999, vol. 75, n° 10, p. 1440
- [39] G. Masini, L. Colace, G. Assanto, *Si based optoelectronics for communications*, Mat. Sci. and Eng. B, 2002, vol. 89, n° 1-3, p. 2
- [40] T.P. Pearsall, H. Temkin, J.C. Bean, et al. *Avalanche gain in GeSi/Si infrared waveguide detectors*, IEEE Electron. Device Lett, 1986, vol. ED-7, p. 330
- [41] G. Masini, L. Colace, G. Assanto, et al. *Germanium on silicon pin photodiodes for the near infrared*, Electron. Lett, 2000, vol. 36, n° 25, p. 2095

- [42] R. Newman, *Visible Light from a Silicon p-n Junction*, Phys. Rev, 1955, vol. 100, n° 2, p. 700
- [43] D.J. Dimaria, J.R. Kirtley, E.J. Pakulis, et al. *Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands*, J. Appl. Phys, 1984, vol. 56, n° 2, p. 401
- [44] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, et al. *Current-induced light emission from a porous silicon device*, IEEE Electron. Device Lett, 1991, vol. 12, n° 12, p. 691
- [45] E. Bassous, M. Freeman, J.M. Halbout, et al. **In** : S. S. Iyer, L. T. Canham, and R. T. Collins Eds. *Light Emission from Silicon*, 1992, Boston, Massachusetts. MRS Symp. Proc, vol. 256, p. 23
- [46] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, *Light-emitting porous silicon diode with an increased electroluminescence quantum efficiency*, Appl. Phys. Lett, 1993, vol. 62, n° 21, p. 2700
- [47] A. Loni, A.J. Simons, T.I. Cox, et al. *Electroluminescent porous silicon device with an external quantum efficiency greater than 0.1% under CW operation*, Electron. Lett, 1995, vol. 31, n° 15, p. 1288
- [48] B. Gelloz, N. Koshida, *Electroluminescence with high and stable quantum efficiency and low threshold voltage from anodically oxidized thin porous silicon diode*, J. Appl. Phys, 2000, vol. 88, n° 7, p. 4319
- [49] L.T. Canham, T.I. Cox, A. Loni, et al. *Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology*, Appl. Surf. Sci, 1996, vol. 102, p. 436
- [50] G.G. Qin, Y. M. Huang, B.Q. Zong, et al. *A comparison study of electroluminescence from Au/native oxide/p-Si and Au/porous Si diodes*, Superlatt. and Microstruct, 1994, vol. 16, n° 4, p. 387
- [51] N. Lalic, J. Linros, *Light emitting diode structure based on Si nanocrystals formed by implantation into thermal oxide*, J. of Lumin, 1999, vol. 80, n° 1-4, p. 263
- [52] J. De La Torre, A. Souifi, A. Poncet, et al. *Optical properties of silicon nanocrystal LEDs*, Physica E, 2003, vol. 16, n° 3-4, p. 326
- [53] L. Pavesi, L. Dal Negro, G. Franzó, et al. *Optical gain in silicon nanocrystals*, Nature, 2000, vol. 408, p.440
- [54] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, N. Daldosso, et al. *Stimulated emission in plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nanocrystals*, Physica E, 2003, vol. 16, n° 3-4, p. 297
- [55] P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. Dal Negro, et al. *Silicon nanostructures for photonics*, J. Phys. Condens. Matter, 2002, vol. 14, n° 35, p. 8253
- [56] S. Coffa, S. Libertino, G. Coppola, et al. *IEEE J. Quantum Electron.* 36 (2000) p. 1206
- [57] A.J. Kenyon, *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*, Progress in Quant. Electron, 2002, vol. 26, n° 4-5, p. 225
- [58] G. Franzó, G. Priolo, S. Coffa, et al. *Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si*, Appl. Phys. Lett, 1994, vol. 64, n° 17, p. 2235
- [59] B. Zheng, J. Michel, F.Y.G. Ren, et al. *Room-temperature sharp line electroluminescence at $\lambda=1.54 \mu\text{m}$ from an erbium-doped, silicon light-emitting diode*, Appl. Phys. Lett, 1994, vol. 64, n° 21, p. 2842
- [60] L. Friedman, R.A. Soref, G. Sun, *Silicon-based interminiband infrared laser*, J. Appl. Phys, 1998, vol. 83, n° 7, p. 3480
- [61] L. Heikkilä, T. Kuusela, H.P. Hedman, *Laser type of spectral narrowing in electroluminescent Si/SiO₂ superlattices prepared by low-pressure chemical vapour deposition*, Superlatt. and Microstruct, 1999, vol. 26, n° 3, p. 157
- [62] M. Nayfeh, N. Barry, J. Therrien, et al. *Stimulated blue emission in reconstituted films of ultrasmall silicon nanoparticles*, Appl. Phys. Lett, 2001, vol. 78, n° 8, p. 1131

- [63] R. Soref, R. Bennet, *Electrooptical effects in silicon*, IEEE J. Quantum Electron, 1987, vol. 23, n° 1, p.123
- [64] G. Cocurullo, M. Iodice, I. Rendina, et al. *Silicon thermo-optical micromodulator with 700-kHz -3-dB bandwidth*, IEEE Photonics Technol. Lett, 1995, vol. 7, n° 4, p. 363
- [65] B. Li, Z. Jiang, X. Zhang, X. Wang, et al. *SiGe/Si Mach-Zehnder interferometer modulator based on the plasma dispersion effect*, Appl. Phys. Lett. 1999, vol. 74, n° 15, p. 2108
- [66] A. Polman, R.G. Elliman, “*Towards the first Silicon Laser*” ed. L. Pavesi et al. : Kluwer Academic Publishers, 2003, p. 209

CHAPITRE 2

Spectroscopie de photoluminescence des nanostructures de Si

2.1 Introduction

Au cours de ce chapitre nous analysons (à l'aide de la spectroscopie de photoluminescence), les différentes propriétés de luminescence des nc-Si obtenus par les techniques d'implantation ionique et LPCVD. Les résultats des analyses nous aideront à déterminer les meilleures conditions de fabrication en vue de l'élaboration de dispositifs électroluminescents.

La première partie du chapitre est consacrée à l'étude de photoluminescence réalisée sur des nc-Si obtenus par implantation ionique. Les résultats obtenus de l'analyse par spectroscopie de photoluminescence seront confrontés aux différents modèles décrits au cours du chapitre précédent afin de déterminer le(s) mécanisme(s) de recombinaison qui sont mis en jeu. La simulation des spectres de PL à l'aide d'un modèle mathématique proposé dans la littérature nous permettra de confirmer la validité du(des) mécanisme(s) de recombinaison. Une mise en évidence des effets du dopage des nc-Si (utilisé pour l'amélioration des performances des dispositifs électroluminescents) sur leurs propriétés de luminescence sera présentée.

Dans la deuxième partie du chapitre nous présenterons les résultats des analyses de photoluminescence obtenus sur les nc-Si fabriqués par la technique de LPCVD. Nous montrerons l'influence de la qualité optique de la matrice d'oxyde passivante sur la luminescence des nc-Si. Par ailleurs, l'existence d'une luminescence simultanée associée à une recombinaison d'excitons au cœur des nc-Si et aux états d'interface sera mise en évidence. Finalement, nous présenterons les progrès obtenus en termes de rendement de luminescence des nc-Si (à la suite des améliorations sur les recuits de passivation) en vue des éventuelles applications sur de dispositifs électroluminescents. Au final, une origine de la luminescence sera proposée.

2.2 La technique de photoluminescence

La photoluminescence (PL) peut être définie comme la radiation photonique produite par un semiconducteur à la suite d'une excitation lumineuse. Au sein d'un semiconducteur on identifie 3 types de transitions (illustrées sur la figure 2.1) parmi lesquelles on différencie celles qui sont radiatives (émission de photons) et celles non-radiatives [22]. Les transitions radiatives dites interbande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semiconducteur en transitions directes et indirectes. Dans le premier type, la recombinaison radiative de la paire e-h s'effectue de façon « directe » alors que dans le cas d'une transition de type indirecte la recombinaison se fait via l'intervention d'une troisième particule à savoir le phonon (vibration du réseau cristallin), afin de conserver le vecteur d'onde k total de la transition.

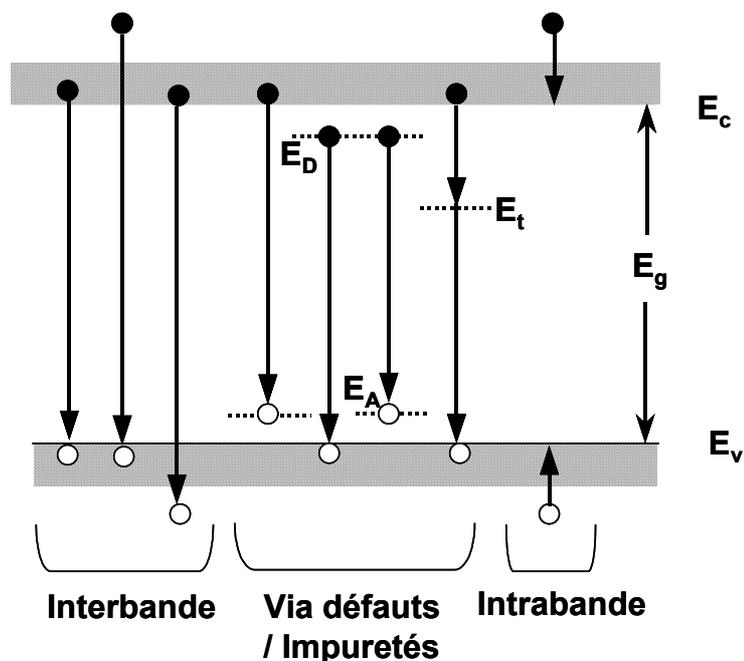


Figure 2.1 Transitions principales au sein d'un semiconducteur

La spectroscopie de photoluminescence est une technique très intéressante pour la caractérisation de semiconducteurs car elle est non-destructive. En plus, elle ne requière pas une préparation spéciale du matériau et on a la possibilité d'exciter des matériaux de très grande résistivité. La figure suivante montre la configuration du banc de manipulations utilisé pour les analyses de PL sur nos échantillons.

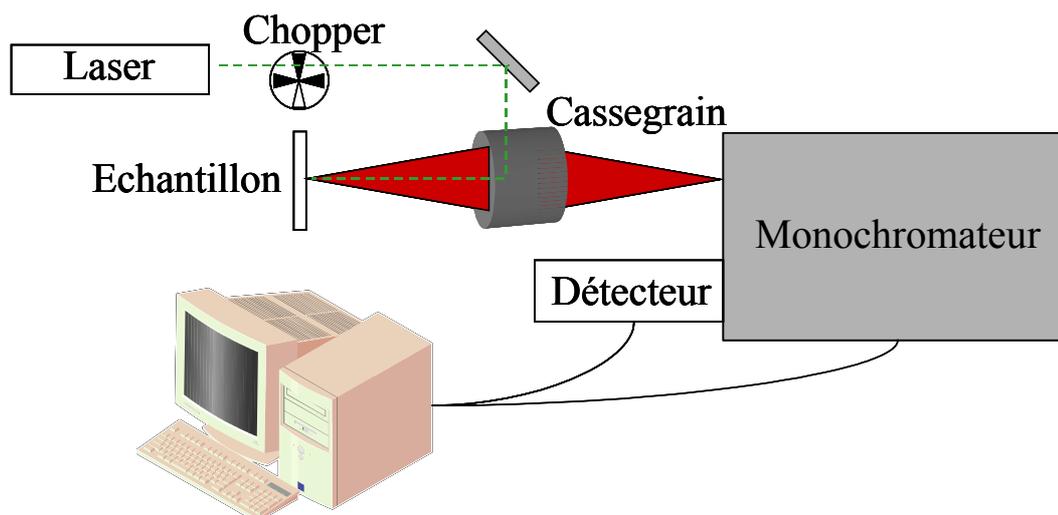


Figure 2.2 Banc de manipulations de Photoluminescence

Pour les études de photoluminescence nous avons utilisé les configurations du banc d'expérimentation suivantes :

	Gamme UV – Visible	Gamme Visible – Infrarouge
Laser :	UV raie à 244nm	Ar ⁺ raie à 514nm
Détecteur :	PM Hamamatsu H5701-50	Cellule Ge refroidie à l'azote
Réseau :	600tr/mm blazé à 750nm	600tr/mm blazé à 1µm

L'analyse de la PL de nos échantillons a été séparée en 2 sections selon leur méthode de fabrication. Ainsi, la première partie correspond aux nanocristaux obtenus par implantation ionique fabriqués au laboratoire de l'université de Barcelone en Espagne et la deuxième partie correspond aux nanocristaux obtenus par LPCVD fabriqués au LETI à Grenoble. Les annexes A et B contiennent la description détaillée des lots.

2.3 Photoluminescence des nanocristaux de Si implantés.

2.3.1. Nanocristaux obtenus par double implantation de silicium

La première série d'échantillons étudiée correspond au lot OB-xx dont les conditions d'implantation sont récapitulées sur le tableau suivant.

Echantillon	Dose 1 (cm ⁻²)	Energie 1 (keV)	Dose 2 (cm ⁻²)	Energie 2 (keV)	Excès Si (%)
OB15	-	-	-	-	-
OB16	7X10 ¹⁵	25	6X10 ¹⁵	15	5
OB17	1.5X10 ¹⁶	25	1.2X10 ¹⁶	15	10
OB18	2.2X10 ¹⁶	25	1.7X10 ¹⁶	15	15
Recuit = 4hr à 1100°C					

Tableau 2.a. – Conditions d’implantation du Lot OB-xx

2.3.1.1 Photoluminescence à 300K

D’après les spectres de PL obtenus à 300K et illustrés sur la figure 2.3, nous constatons une très nette différence entre la luminescence des échantillons implantés (OB-16,17 et 18) et la référence (OB-15) non implanté.

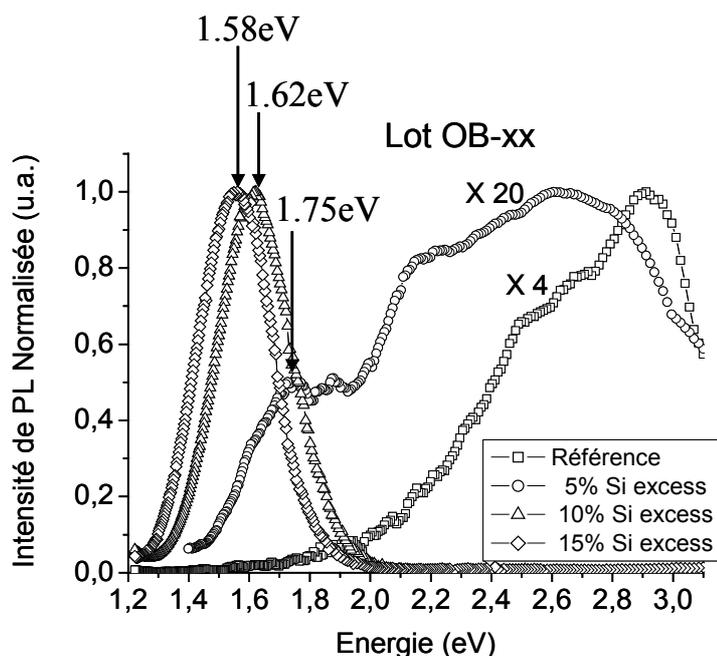


Figure 2.3 – Spectres de PL à 300K du lot OB-xx

En ce qui concerne la luminescence de la référence, la déconvolution du spectre d’émission présentée sur la figure 2.4, permet d’identifier clairement 2 bandes centrées autour de 2,7eV et 2,96eV. Ces bandes sont répertoriées dans la littérature [16] et sont associées à des défauts radiatifs présentes dans le SiO₂ et correspondants aux lacunes d’oxygène.

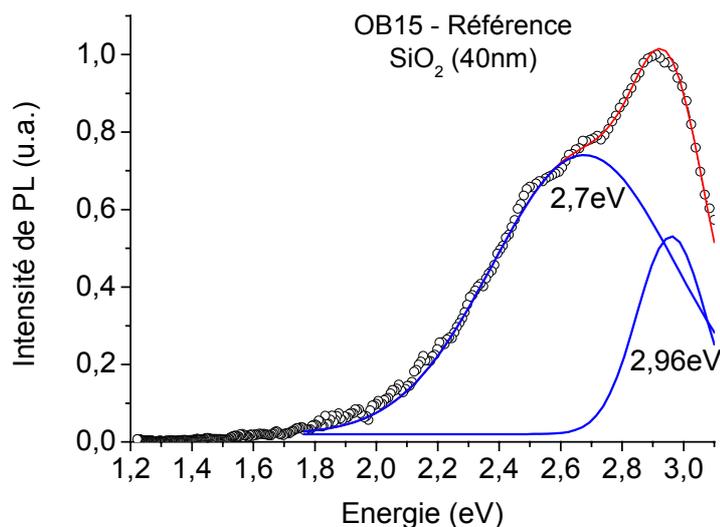


Figure 2.4 – Déconvolution du spectre de PL de la référence (non implantée).

Par ailleurs, en ce qui concerne l'analyse de la luminescence des échantillons contenant de nc-Si, on peut constater un décalage clair du spectre de PL vers les basses énergies lorsque la concentration de Si en excès augmente. Or, nous avons montré au cours du chapitre 1 qu'une augmentation de la concentration de Si en excès présente dans la matrice SiO₂ implique un diamètre de nanocristal plus grand. Ainsi, pour une concentration de Si de 15%, le diamètre moyen des nc-Si sera plus grand que celui des échantillons avec 10% ou 5%. Les effets de la taille des nc-Si vont modifier l'énergie de confinement et par conséquent l'énergie de PL laquelle sera plus basse pour les îlots les plus gros. Dans ce cas, le décalage en énergie que l'on observe sur les spectres de PL viendrait bien confirmer l'hypothèse que la luminescence est liée au diamètre final des îlots de Si et ne semble pas reliée à des défauts radiatifs dans le SiO₂. Une confirmation de cette hypothèse est le fait que l'énergie de PL de l'échantillon contenant la plus grande concentration de Si en excès (OB18-15%) est inférieure à celles observées pour les échantillons à plus faible concentration (OB17-10% et OB16-5%) ce qui serait en accord avec une augmentation du diamètre des nc-Si avec la concentration de Si en excès. Enfin, on peut aussi constater une nette diminution de l'intensité de luminescence lorsque la concentration de Si en excès diminue ce qui est directement corrélé à une diminution du nombre de nanocristaux présents dans la matrice SiO₂.

Une confirmation de la dépendance de la taille finale des nanocristaux de Si (nc-Si) avec la concentration initiale de Si et le temps de recuit peut être observé à partir des études faites par Garrido et al. [1] et qui sont illustrées sur la figure suivante.

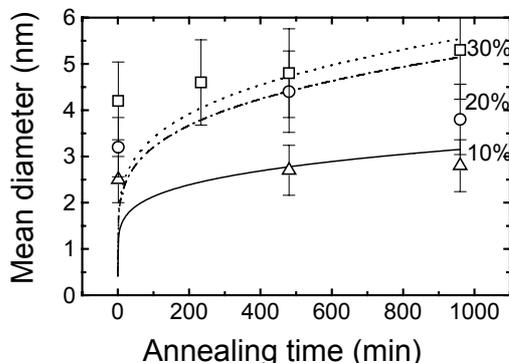


Figure 2.5 – Evolution de la taille des nc-Si en fonction de la concentration de Si en excès et du temps de recuit d’après Garrido et al. [1]

Par ailleurs, lorsque l’on compare l’énergie de PL avec les valeurs du gap optique des îlots calculées par différents groupes [2,3] on constate que les valeurs tirées des énergies de PL sont toujours inférieures aux prédictions comme l’illustre la figure 2.6. Ceci est un comportement typique constaté sur les nanostructures de Si passivées à l’oxygène [4]. La valeur de PL correspondant à 5% de Si en excès n’a pas été illustrée sur le graphique en raison de une valeur d’incertitude importante dans le calcul du diamètre des nc-Si pour une trop faible concentration d’atomes de Si en excès.

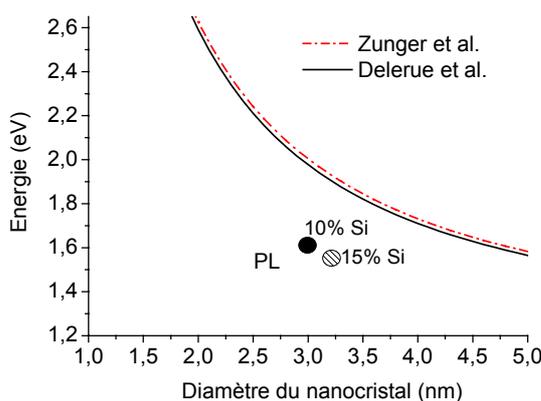


Figure 2.6 – Comparaison entre les valeurs expérimentales de PL (cercles) et les prédictions théoriques du gap optique des nc-Si calculées par Delerue[2](trait continu) et Zunger [3] (trait pointillé)

Ces derniers résultats indiquent clairement qu'un modèle simple de recombinaison d'excitons confinés est insuffisant pour expliquer le mécanisme de luminescence sur ces échantillons. Les modèles qui prennent en compte les états d'interface sembleraient fournir une explication plus convenable et nous essaierons de confirmer cette hypothèse avec les études suivantes.

2.3.1.2 PL en fonction de la T° et de la puissance d'excitation.

L'analyse de la PL en fonction de la température et de la puissance du laser sont des études qui aident à identifier les différents mécanismes de recombinaison de porteurs excités tels que la recombinaison en bords de bande d'un semiconducteur, les excitons, les niveaux d'impuretés ou encore les états énergétiques des défauts [5]. Nous avons donc analysé dans un premier temps le comportement de la PL en fonction de la température de nos échantillons. Nous présentons les résultats de l'échantillon qui possède la plus forte luminescence (OB18) à savoir celui avec 15% de Si en excès. La figure (2.7) illustre le décalage vers les hautes énergies (blueshift) du pic principal de photoluminescence. La courbe peut être ajustée par la loi empirique de Varshni [6] en utilisant les mêmes paramètres que ceux du Si cristallin.

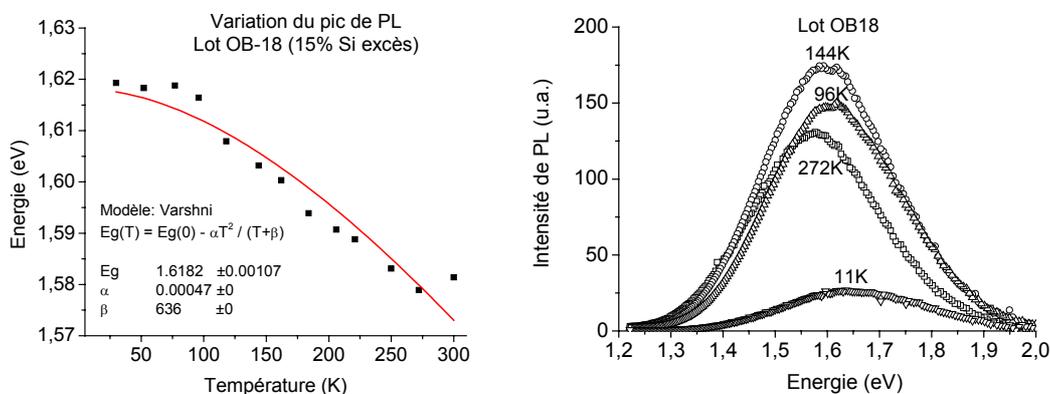


Figure 2.7 – Variation de la PL en fonction de la température (15% de Si en excès)

Par ailleurs, on constate une évolution anormale de l'intensité de PL avec la température (comportement typique de ce type de nanostructures [18,19]), avec un maximum d'intensité autour de 144K. Cette étude nous confirme que l'origine de la luminescence est clairement liée aux nc-Si et non aux défauts de la matrice de SiO₂ environnante mais elle ne permet pas de déterminer si la recombinaison se fait via les excitons confinés dans les nc-Si ou via les excitons piégés sur les états d'interface.

En ce qui concerne les études de PL en fonction de la puissance d'excitation, celles-ci permettent en principe, de distinguer les processus de recombinaison excitonique à l'intérieur des îlots et ceux associés aux états de pièges à la surface des nanocristaux. Ainsi, pour une recombinaison excitonique on aura une croissance linéaire (en échelle log/log) de l'intensité en fonction de la puissance d'excitation avec une pente proche à 1 et pour une recombinaison via les états d'interface il y aura une saturation de l'intensité avec une pente inférieure à 1.

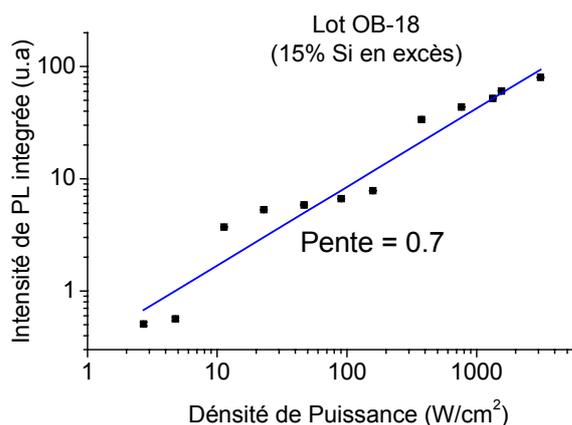


Figure 2.8 – Variation de l'intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation.

Comme on peut le constater sur le graphique 2.8, pour l'échantillon OB18 aucune saturation de l'intensité de luminescence avec la puissance d'excitation n'est observée, mais les points expérimentaux suivent un ajustement linéaire avec une pente inférieure à 1. Ces résultats pourraient alors laisser penser que la recombinaison de porteurs se fait via les états d'interface et pourtant il ne faut pas négliger les processus de recombinaison non radiatifs du type Auger qui peuvent jouer un rôle très important même à des puissances d'excitation relativement faibles. En effet, ces processus peuvent eux-aussi contribuer à une pente inférieure à 1. Cette étude ne nous permet pas donc d'affirmer lequel des deux processus (Auger ou états d'interface) est responsable du comportement sous-linéaire de la PL en fonction de la puissance d'excitation de même qu'elle n'apporte pas d'éléments qui permettraient de confirmer le mécanisme de luminescence. En résumé, du point de vue des modèles présentés dans le chapitre 1, nous constatons que nos résultats ne peuvent pas être expliqués dans le seul cadre du modèle de confinement. En fait, il semblerait qu'un mécanisme de recombinaison radiative via les états d'interface serait un modèle plus approprié. Nous verrons par la suite que cette hypothèse peut être confirmée à l'aide d'une modélisation des spectres de luminescence.

2.3.1.3 Modélisation des spectres de PL.

Nous avons poursuivi notre analyse en modélisant nos spectres de PL à l'aide du modèle proposé par Islam N. et al. [7] lequel, à la différence d'autres modèles analytiques trouvés dans la littérature [voir par exemple 8,9], prend en considération les effets des états de l'interface. Dans ce modèle on considère notamment (a) l'augmentation du gap par les effets de confinement quantique, (b) la force de l'oscillateur, (c) l'énergie de liaison de l'exciton et (d) les états localisés à l'interface.

Selon ce modèle, on peut considérer que le nombre total d'états à la surface des nc-Si est directement proportionnel au nombre d'atomes à la surface et donc à l'aire de la surface du nanocristal (A) :

$$N_s \propto A \quad (1)$$

Ensuite, si l'on suppose que chaque atome dans le nanocristal contribue avec au moins un porteur photo-excité, le nombre de porteurs excités dans le volume (V) sera :

$$N_v \propto V \quad (2)$$

La population de photo-porteurs (N_r) dans les états d'interface participant au processus de PL sera proportionnelle à la multiplication de (1) et (2) :

$$N_r \propto VA \quad (3)$$

Et pour un nanocristal sphérique de diamètre (L) nous avons :

$$N_r \propto L^5 \quad (4)$$

La probabilité de transitions radiatives en fonction du diamètre du nc-Si sera donc :

$$P(L) \propto N_r \cdot f \propto L^{5-\alpha} ; \quad f = \text{force d'oscillateur} \sim 1/L^\alpha \quad (5)$$

Le paramètre α dépend des propriétés du matériau ainsi que de la distribution de taille des cristallites. Ainsi, α sera grand pour les processus de recombinaison sans intervention de phonons et petit pour ceux assistés par phonon.

Par ailleurs, l'intensité PL d'un ensemble de nanocristaux avec la distribution de taille $\varphi(L)$ sera dénotée par :

$$I(L) \propto P(L) \cdot \varphi(L) \quad (6)$$

L'énergie du photon émis sera :

$$E_{pl} = E_g + \Delta E - E_s - E_b \quad (7a)$$

E_g représente le gap du c-Si à 300K (1,12eV), E_s l'énergie de localisation associée aux états de surface et E_b l'énergie de liaison de l'exciton. Si l'on exprime ΔE à partir de l'équation (7a):

$$\Delta E = E_{pl} - (E_g - E_s - E_b) \quad (7b)$$

Or, $\Delta E = C/L^n$, C et n sont des constantes associées au confinement quantique dont les magnitudes dépendent de la méthode de calcul d'élargissement utilisée. En transformant l'équation (6) d'une dépendance de L à une dépendance de ΔE :

$$I(\Delta E) := \int I(L) \cdot \delta\left(\Delta E - \frac{C}{L^n}\right) dL \quad (8)$$

Finalement, l'équation (8) peut être exprimée en fonction de la distribution de la taille des nanocristaux, pour une distribution gaussienne Eq. (9) et pour une distribution logarithmonormal Eq. (10) respectivement :

$$I(\Delta E) := \frac{\left(\frac{C}{E(\Delta E)}\right)^{\frac{(6-\alpha+n)}{n}}}{n \cdot C \cdot \sigma} \cdot \exp\left[-\frac{\left[\left(\frac{C}{E(\Delta E)}\right)^{\frac{1}{n}} - L_0\right]^2}{2 \cdot \sigma^2}\right] \quad (9)$$

$$I(\Delta E) := \frac{\left(\frac{C}{E(\Delta E)}\right)^{\frac{(5-\alpha+n)}{n}}}{n \cdot C \cdot \sigma} \cdot \exp\left[-\frac{\left[\ln\left[\left(\frac{C}{E(\Delta E)}\right)^{\frac{1}{n}}\right] - \ln(L_0)\right]^2}{2 \cdot \sigma^2}\right] \quad (10)$$

Il faut noter que L_0 représente la taille moyenne des nc-Si et σ la dispersion de cette taille pour une distribution Gaussienne. Par ailleurs, lorsqu'il s'agit d'une distribution de taille logarithmonormal, la taille moyenne (μ) et la dispersion (FWHM) sont exprimées par :

$$\mu := L_0 \cdot \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right), \quad FWHM := 2 \cdot L_0 \cdot \exp(-\sigma^2) \cdot \text{sh}\left(\sigma \cdot \sqrt{\ln(4)}\right) \quad (11)$$

Tout d'abord nous allons analyser l'échantillon OB17 (10% Si en excès) lequel présente une taille moyenne de nc-Si de 3nm avec une dispersion de 0,7nm comme le montre la figure 2.9. D'après Garrido et al. [1] la distribution de taille serait décrite par une courbe du type logarithmonormal plutôt que par une gaussienne.

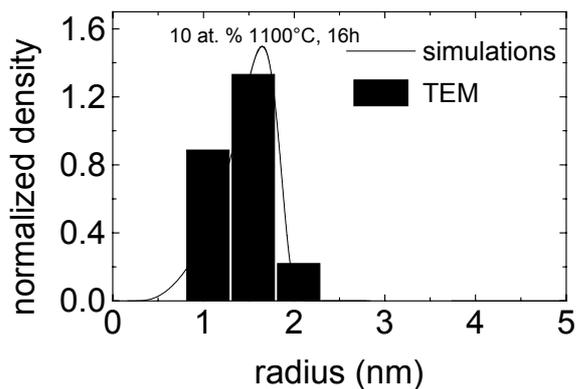


Figure 2.9 – Distribution de taille d’un échantillon avec 10% de Si en excès d’après Garrido et al. [1]

Le résultat de la simulation du spectre de PL à faible puissance d’excitation est montré sur la figure 2.10.

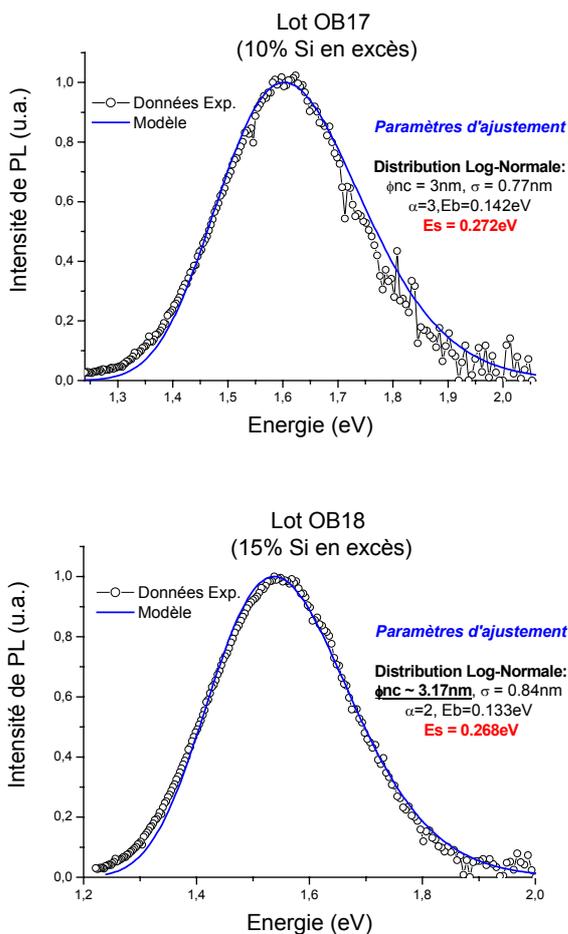


Figure 2.10 – Comparaison entre les spectres de PL de OB17 et OB18 et les courbes obtenues à partir du modèle proposé.

Nous constatons une très bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales. Le diamètre des nanocristaux de $\sim 3,17$ nm trouvée à partir de la modélisation pour l'échantillon OB18 (15% Si en excès) correspond aux valeurs rapportées par Garrido et al. [1] illustrées sur la figure 2.5. Pourtant, les valeurs d'énergie E_s trouvées pour les deux échantillons sont plutôt élevées (0.272 eV pour OB17 et 0.268 eV pour OB18). Nous verrons ensuite qu'un mécanisme de recombinaison radiative mettant en jeu des liaisons Si-O à la surface des nc-Si sur la luminescence peut expliquer un tel décalage.

Différents groupes ont constaté que le spectre d'absorption des nc-Si présente une dépendance très similaire à un semiconducteur du type indirect [10, 11], et il est généralement accepté que les nc-Si conservent une structure de bandes de type indirecte. Par ailleurs, on sait que les transitions dans les semiconducteurs de bandes indirectes requièrent un changement aussi bien d'énergie que du vecteur d'onde k , dans ce cas il faut l'intervention d'un processus dit à 2 étapes puisque le photon par lui seul ne permet pas de fournir le changement en vecteur d'onde. La conservation du vecteur d'onde est alors assurée par les phonons (vibrations du réseau cristallin) dont l'énergie est habituellement dénotée comme E_p . Ainsi, il y a donc 2 processus possibles pour compléter la transition :

1. $h\nu_e = E_g + E_p$ (Emission de phonon)
2. $h\nu_a = E_g - E_p$ (Absorption de phonon)

De ces 2 processus c'est l'émission de phonon qui est la plus probable puisque le nombre de phonons disponibles pour l'absorption est faible. Si l'on reprend les résultats du décalage d'énergie entre le maximum de PL et la valeur calculée du gap excitonique des nc-Si, on s'aperçoit que pour les deux échantillons analysés cette valeur correspondrait à $2E_p$ (décalage de Franck-Condon) et que les valeurs E_p sont donc comprises entre 134 meV \sim 136 meV. Or, cet intervalle d'énergie est très proche de la valeur typique d'énergie rapportée pour les vibrations des liaisons Si-O-Si à la surface [12] de 1065 cm^{-1} soit 132 meV. En fait, Garrido et collaborateurs ont constaté dans une publication récente [20] un écart constant de ~ 130 meV entre les valeurs du gap optique calculées par la technique de photoluminescence excitée (PLE) et l'énergie de PL sur des nc-Si de différente taille.

Ainsi, selon un modèle proposé par Kanemitsu [21], on peut considérer que les paires e-h à l'intérieur des nc-Si vont se coupler aux modes optiques polaires des liaisons Si-O-Si de la couche SiO₂ adjacente d'une façon équivalente au couplage électron-phonon dans les cristaux polaires ou partiellement ioniques. De plus, si nous considérons les calculs des états électroniques faits par Wolkin et al. [13], on sait que lorsque le diamètre des nc-Si atteint environ 3nm (ce qui est le cas des échantillons OB17 et OB18), l'électron est piégé dans les liaisons Si=O et peut se recombiner avec un trou libre de la bande de valence avec une énergie de luminescence inférieure au gap excitonique des îlots. Dans ce cas la PL est peu sensible au diamètre du nanocristal.

2.3.1.4 Origine de la photoluminescence.

En conclusion, nous avons confirmé que les résultats obtenus de l'analyse par spectroscopie de PL sur les nc-Si implantés peuvent être expliqués convenablement dans le cadre d'un modèle qui prend en compte les états d'interface. Ainsi on constate que, parmi les modèles décrits dans le chapitre 1, les modèles qui postulent une recombinaison radiative via les états d'interface tels que ceux proposés par Kanemitsu [21] et par Wolkin [13] sembleraient être les plus adéquats.

2.3.2. L'effet du dopage des nc-Si avec du bore sur la PL

La deuxième série d'échantillons étudiés correspond au lot UB-xx dont le tableau suivant illustre les conditions d'implantation. La particularité de ce lot est l'implantation additionnelle de Bore réalisé afin de faciliter l'injection de trous vers les îlots pour les dispositifs électroluminescents.

Echantillon	Dose 1 (cm ⁻²)	Energie 1 (keV)	Dose 2 (cm ⁻²)	Energie 2 (keV)	Excès Si (%)
UB17	-	-	-	-	-
UB18	2.2X10 ¹⁶	25	1.7X10 ¹⁶	15	15
UB19	3.0X10 ¹⁶	25	2.4X10 ¹⁶	15	20
UB20	3.7X10 ¹⁶	25	2.9X10 ¹⁶	15	25

Tableau 2.b – Conditions d'implantation du Lot UB-xx

2.3.2.1 Photoluminescence à 300K et 8K.

La figure suivante montre les spectres de PL obtenus à 300K et 8K.

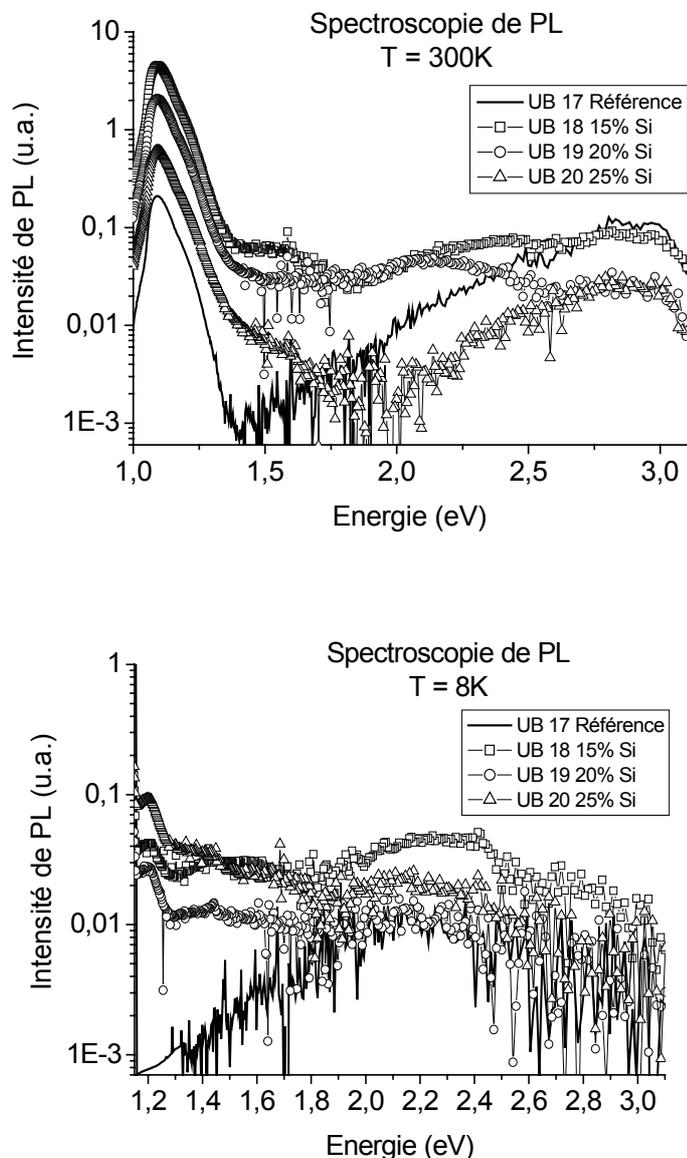


Figure 2.11 – Spectres de PL du lot UB-xx à 300K et 8K.

On constate que l'intensité de PL provenant des îlots de Si est fortement masquée par l'émission des défauts dans l'oxyde ce qui permet de supposer que le recuit à 900°C postérieur à l'implantation de Bore ne suffit pas pour passer les défauts provoqués par celle-ci. Nous avons donc décidé d'effectuer un recuit additionnel afin d'améliorer la luminescence des nc-Si.

2.3.2.2 Influence du recuit RTA sur la photoluminescence.

Nous avons donc choisi de faire un recuit RTA à 1050°C pendant 1 minute afin d'améliorer l'émission photoluminescente (voir figure 2.12)

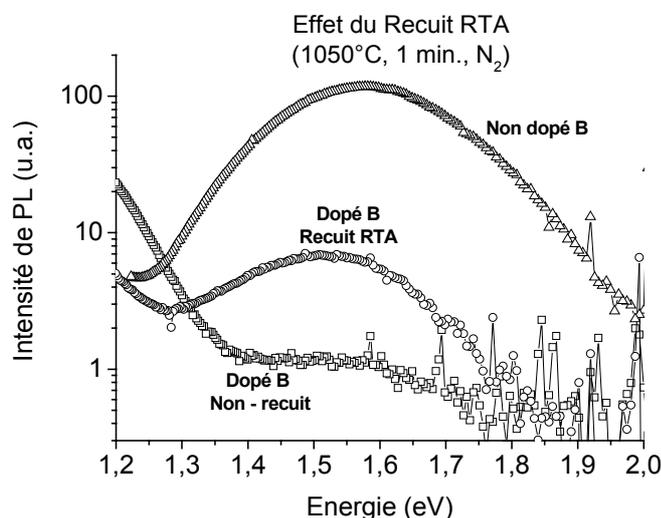


Figure 2.12 – PL des nc-Si dopés après recuit RTA comparée aux nc-Si non-dopés.

Malgré une nette amélioration de la luminescence associée aux nc-Si après le recuit RTA, celle-ci reste un facteur 10 au-dessous de l'intensité du lot OB-xx (non-implanté Bore) tel que l'on peut constater sur la figure 2.12. Ceci confirme tout de même la nécessité de faire un recuit à une température plus élevée que 900°C pour passiver correctement les centres de recombinaison non-radiatifs créés après l'implantation de Bore. La différence entre les intensités de PL des lots dopés et non-dopés B peut être expliquée aussi bien par l'existence d'un plus grand nombre de centres de recombinaison non-radiatifs mal passivés après l'implantation de Bore que par la présence de processus de recombinaison Auger dans les nc-Si dopés. Il est bien connu que le processus Auger dans le Si massif est l'un des plus efficaces chemins de recombinaison non-radiatif. Lorsqu'il s'agit des nc-Si non dopés ce processus Auger est fortement diminué puisque les paires e-h créées sont « isolées » des autres paires créées dans d'autres nanocristaux. Cependant, quand le nanocristal est dopé au Bore, l'énergie de la paire e-h sera transmise au trou (h) du niveau accepteur neutre en l'excitant vers un niveau profond de la bande de valence. D'autres groupes ont constaté le même comportement de la PL, à savoir une diminution de l'intensité, sur des nc-Si dopés préparés par d'autres techniques [14].

2.4 Photoluminescence des nc-Si précipités (LPCVD).

2.4.1 L'influence d'un oxyde HTO sur la PL (lot 8264-Pxx)

Le premier lot analysé en photoluminescence nommé 8264-Pxx est un lot prévu pour des mesures d'électroluminescence et dont la réponse de PL s'avère donc être très importante à connaître. Le lot consiste en une couche de $\text{SiO}_{x=1.6}$ déposée sur un substrat Si préalablement oxydé (2nm) et sur laquelle on a déposé une autre couche d'oxyde HTO de 2nm d'épaisseur (pour une description détaillée du lot voir l'annexe B).

2.4.1.1 Photoluminescence à 300K.

Les spectres de PL à 300K illustrés sur la figure 2.13, montrent une luminescence sur tous les échantillons, même sur la référence où il n'y a pas de nanocristaux. Il est donc clair que, sur les échantillons contenant des nanocristaux (8264-P13,P14 et P15), l'émission associée aux îlots de Si sera fortement masquée par la luminescence des défauts radiatifs de l'oxyde. En général, plusieurs aspects intéressants peuvent être remarqués:

- L'échantillon de référence (8264P16) présente une bande de PL très large qui s'étale de $\sim 1,8\text{eV}$ jusqu'à $\sim 3,6\text{eV}$ et qui est certainement associée à la mauvaise qualité optique de la couche d'oxyde HTO déposé.

- Les échantillons avec îlots déposés (8264P14) et celui avec une faible épaisseur de $\text{SiO}_{x=0.4}$ (8264P15) présentent une émission photoluminescente très semblable à celle de la référence.

- Seul l'échantillon avec une épaisseur de 100nm de $\text{SiO}_{x=1.6}$ (8264P13) montre clairement une émission pouvant être associée aux nanocristaux autour de $\sim 1,5\text{eV}$.

Ces observations nous permettent de conclure que la couche supérieure de HTO représente un gros handicap pour la caractérisation optique et que seul l'échantillon 8264P13 permet une analyse en détail.

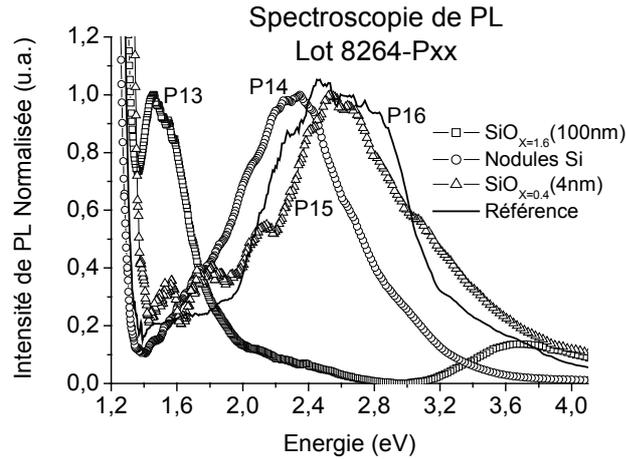


Figure 2.13 – Spectres de PL du lot 8264Pxx.

Le même type de couche qui constitue le lot 8264-P13 mais cette fois-ci déposée sur un substrat quartz a été étudiée par C. Busseret lors de sa thèse en 2001 [15]. Dans ses travaux il avait constaté deux bandes de photoluminescence dont l’une centrée autour de 1,35eV qu’il associa aux défauts dans l’oxyde non liés aux nc-Si et l’autre centrée autour de 1,5eV qu’il explique (sans préciser le mécanisme d’émission), comme appartenant aux nc-Si. Ainsi, en comparant le spectre de PL obtenu pour 8264-P13 (substrat Si) à celui de l’échantillon 8177P01 (substrat quartz) on peut constater un bon accord entre les spectres (figure 2.14.a)

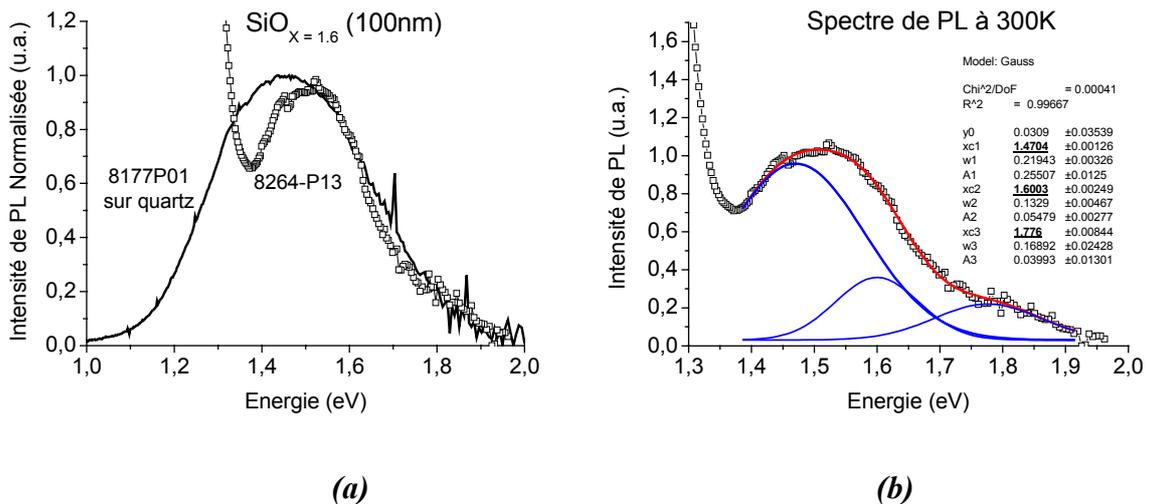


Figure 2.14 – (a) Comparaison de PL des couches $SiO_{x=1.6}$ déposées sur Quartz et sur Si
(b) Deconvolution du spectre de PL à 300K du lot 8264-P13.

Il est important de noter que la déconvolution du spectre de PL à 300K du lot 8264P13 (figure 2.14.b) révèle jusqu'à 3 bandes de luminescence centrées autour de 1,47eV, 1,6eV et 1,8eV. Afin d'attribuer un mécanisme à chaque bande il est utile d'analyser leur évolution en fonction de la température et de la puissance d'excitation.

2.4.1.2 PL en fonction de la T° et de la puissance d'excitation.

La figure 2.15 illustre clairement une absence de dépendance de la position énergétique du pic centré à 1,47eV en température ainsi qu'une augmentation graduelle de l'intensité des autres bandes lumineuses. La figure comparative de la déconvolution des spectres à 300K et à 8K, illustrée sur la figure 2.16, montre les 3 bandes dont seule celle située autour de 1,6eV manifeste un blueshift de ~50meV pour se situer à 1,65eV. Ces constats nous permettent d'avancer comme explication que les bandes à 1,47eV et 1,8eV seraient associées à des défauts localisés dans la matrice SiO₂ ou dans la couche HTO tandis que la bande lumineuse autour de 1,6eV pourrait être associée à la recombinaison excitonique à l'intérieur des nc-Si. Une observation qui vient supporter cette hypothèse est la valeur du décalage de la bande de PL en température (~50meV) laquelle est à peu près la même que celle du gap de Si cristallin (~49meV) pour la même gamme de températures. Par la suite nous allons confirmer cette hypothèse à l'aide de l'étude de la photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation.

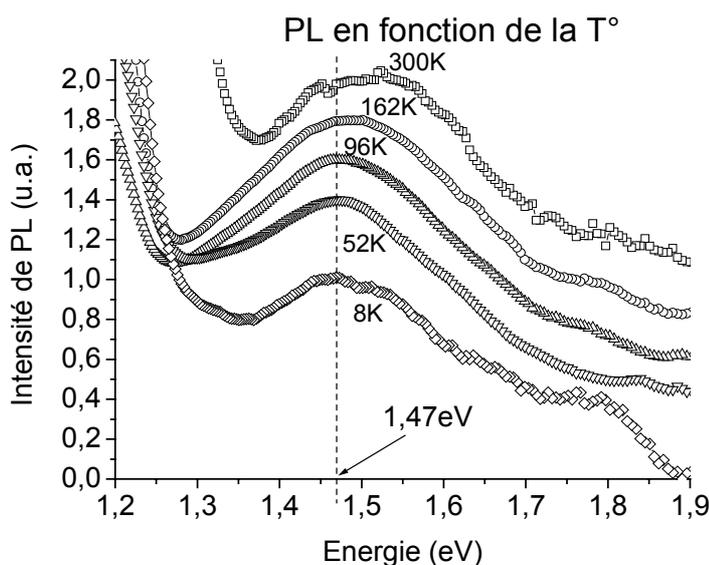


Figure 2.15 – PL en fonction de T° du lot 8264-P13.

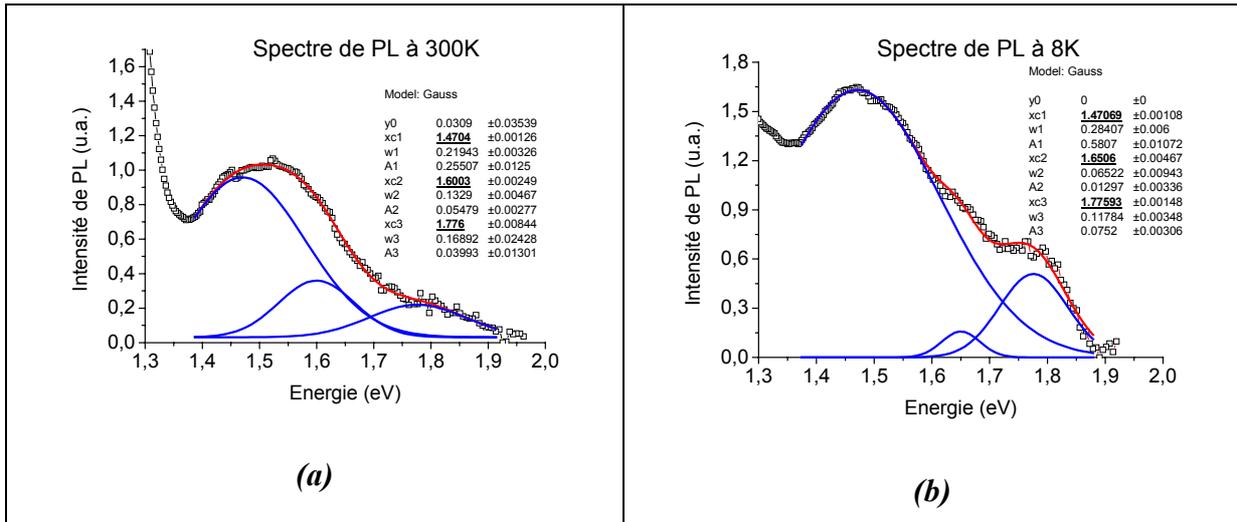


Figure 2.16 – Deconvolution par des gaussiennes du spectre de PL à 300K et 8K.

La figure 2.17 montre l'évolution de la photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation à basse température (20K) pour le même échantillon 8264-P13. Ce graphique montre clairement le pic principal de luminescence situé à 1,47eV qui ne se décale pas en énergie. Par ailleurs, on constate une définition plus résolue des contributions à 1,6eV et 1,8eV lorsque la puissance d'excitation augmente.

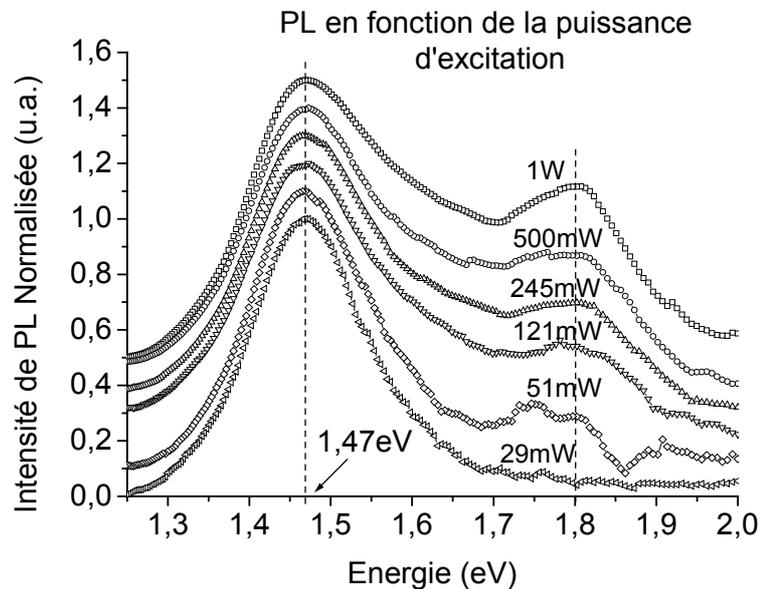


Figure 2.17 – Spectres de PL en fonction de la puissance du laser à 20K.

Par ailleurs, la déconvolution de chaque spectre (montrée sur la figure 2.18) confirme l'existence des 3 bandes lumineuses à 1,47eV, 1,6eV et 1,8eV.

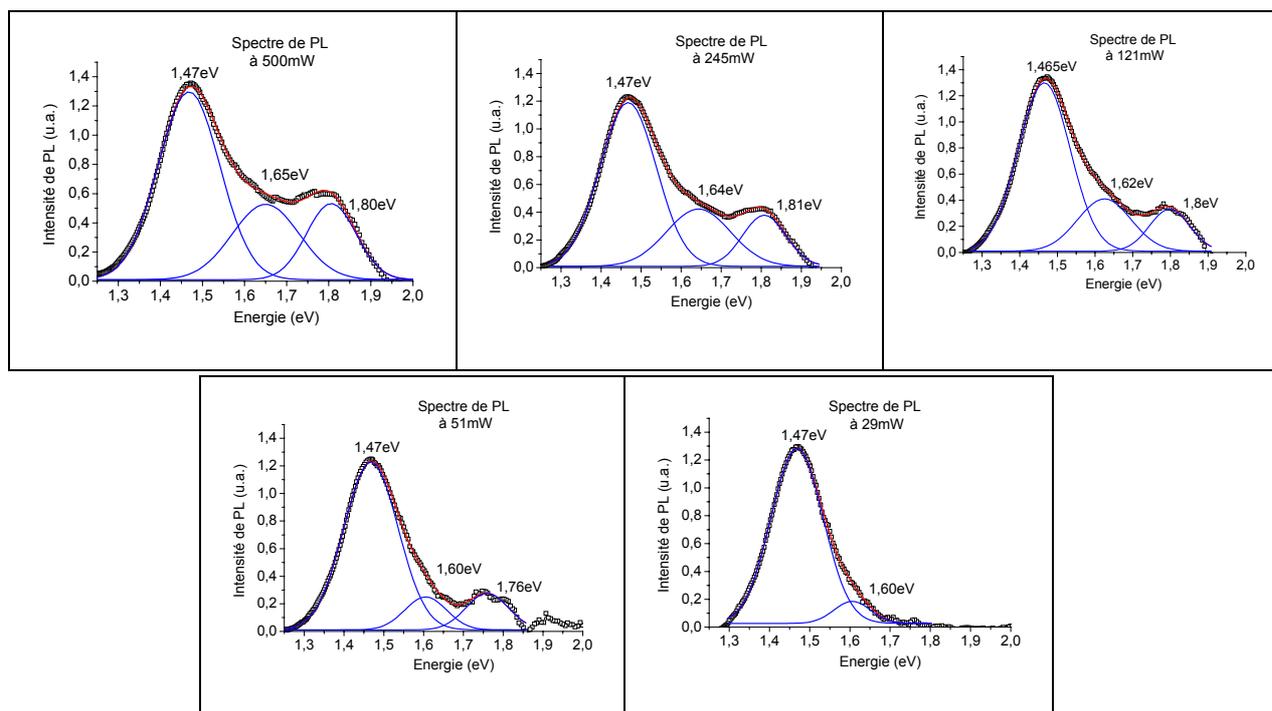


Figure 2.18 – Deconvolution des spectres de PL à 20K pour différentes puissances d'excitation.

On peut constater l'apparition graduelle de la bande à 1,8eV ainsi qu'un blueshift de celle à 1,6eV avec une augmentation de la puissance d'excitation.

2.4.1.3 Origine de la photoluminescence.

En résumé, les résultats de la caractérisation photoluminescente effectuée sur ce lot confirment une luminescence provenant aussi bien de défauts radiatifs dans l'oxyde que des nc-Si. La bande de luminescence à 1,8eV est très certainement associée à des défauts radiatifs situés dans la matrice SiO₂ ou bien dans la couche d'oxyde HTO. En fait, une bande lumineuse localisée à cette même position et associée aux lacunes d'oxygène dans le SiO₂ a été répertoriée dans la littérature [16]. En ce qui concerne la bande à 1,47eV, étant donné qu'aucune bande lumineuse n'est rapportée à cette énergie pour les défauts radiatifs dans le SiO₂, nous pensons qu'il s'agit d'une transition radiative dont le mécanisme de recombinaison serait associé aux états d'interface des nc-Si.

Finalement, la bande à 1,6eV semblerait représenter une recombinaison d'excitons confinés dans les nc-Si puisque d'une part le décalage de la position du pic d'émission avec la température ($\sim 50\text{meV}$) est très proche de celle constaté dans le Si cristallin et d'autre part la différence d'énergie entre la bande de PL à 300K (1,6eV) et la valeur d'absorption calculée par Busseret (1,65eV) [15] autrement dit le stokes shift vaut $\sim 50\text{meV}$ ce qui est proche de la valeur d'énergie du phonon TO ($\sim 53\text{meV}$) du Si cristallin.

2.4.2 L'influence de l'atmosphère de recuit (lot A037A-Pxx)

Lors de la description des modèles pour expliquer la luminescence des nc-Si dans le chapitre 1, nous avons vu que les propriétés optiques des nc-Si sont fortement dépendantes de la composition chimique de leur surface et qu'en général nous pouvons classer les nanocristaux par leur terminaison à la surface en 2 catégories : passivés à l'hydrogène et passivés à l'oxygène.

Pour les nc-Si passivés à l'hydrogène le pic de luminescence montre un décalage qui est en accord avec les prédictions théoriques du modèle de confinement quantique, alors que les nc-Si passivés à l'oxygène montrent une luminescence très peu sensible à la taille des îlots. On peut ainsi citer par exemple le constat fait par Prokes en 1993 sur le silicium poreux [17] qui avait observé un ancrage du maximum de PL en fonction du temps d'oxydation alors que la théorie de confinement quantique prévoit un blueshift lorsque le temps d'oxydation augmente à cause d'une réduction de la taille des nanocristaux. C'est d'ailleurs ce comportement de la luminescence qui a influé sur le grand débat à propos de l'origine de la luminescence de nanostructures de Si.

Pourtant, il semble à présent qu'il y ait un consensus général sur les mécanismes qui gouvernent la PL des nc-Si. En effet, il a été établi dernièrement [13] que lorsque la surface des cristallites est passivée à l'hydrogène l'origine de la luminescence est liée aux transitions excitoniques à l'intérieur des îlots. Par contre, une passivation à l'oxygène crée des liaisons Si=O à l'interface des nc-Si qui servent comme des pièges aux porteurs photogénérés provoquant ainsi la création de ce qu'on appelle des excitons pièges, la PL est alors la conséquence de l'extinction de ces excitons avec une énergie inférieure à celle du gap.

C'est dans ce contexte que nous avons analysé les résultats obtenus sur le lot A037A-Pxx dont les conditions de préparation sont expliquées en détail dans l'annexe B. Ce lot est constitué de couches de SiO_x obtenues par LPCVD contenant des nanocristaux précipités, les couches ont été recuites à 1000°C sous 3 atmosphères différentes N_2 , H_2 et O_2 .

Les spectres de photoluminescence de ce lot sont montrés sur la figure suivante 2.19, on constate ainsi l'apparition d'une bande de luminescence très large après le dépôt du SiO_x laquelle évolue vers une seule bande centrée à $1,43\text{eV}$ après les recuits de démixtion.

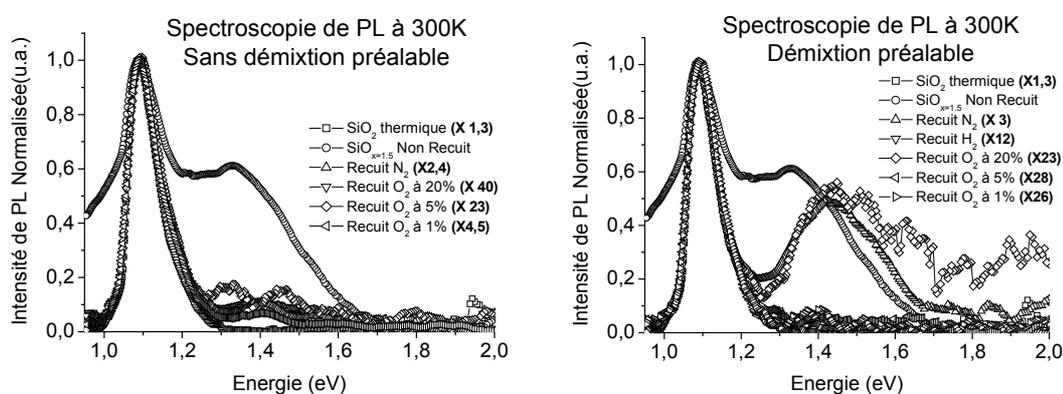


Figure 2.19 – Spectres de PL à 300K du lot A037A-Pxx avec et sans recuit Split 1 préalable (recuit de démixtion)

L'aspect le plus important mis en évidence par cette analyse est le rôle du recuit de démixtion sur le rendement de photoluminescence, en fait ce recuit permet la coalescence des atomes de Si pour ainsi former les nc-Si. Ainsi, tandis que le graphique de gauche montre que lorsqu'il n'y a pas de recuit de démixtion préalable la luminescence est quasiment supprimée quelle que soit l'atmosphère de recuit, le graphique de droite révèle une récupération de la PL pour les recuits faits sous N_2 et O_2 à 20% avec une différence d'intensité d'un facteur ~ 8 en faveur du recuit sous N_2 . On peut donc conclure que pour améliorer la photoluminescence après le dépôt LPCVD il est absolument indispensable de réaliser un recuit de démixtion ainsi que des temps de recuit longs (supérieurs à 30min) et de préférence sous une atmosphère de N_2 ou O_2 . A partir de ces observations il a été donc proposé au LETI la fabrication d'un nouveau lot d'échantillons avec ces conditions de recuit pour éventuellement les utiliser dans la réalisation et la caractérisation de dispositifs électroluminescents ainsi que dans des mesures de photocourant.

2.4.3 Amélioration de la luminescence (lot C177-Pxx)

Le lot C177-Pxx a été fabriqué après avoir pris en compte les résultats obtenus sur le lot précédent (A037A-Pxx). Ainsi, après le recuit dit de démixtion (effectué sous N_2 à $1000^\circ C$ pendant $3'30''$), on a réalisé le recuit de passivation en utilisant des longs temps de recuit (de $30'$ à $120'$), deux gammes de température (1000 et $1100^\circ C$) et deux atmosphères (N_2 et O_2) afin de déterminer les meilleures conditions pour améliorer la luminescence. Une série de plaques (P02 à P13) contenant une épaisseur de SiO_x de $200nm$ a été utilisée pour les études de PL tandis qu'une autre série (P14 à P25) contenant une épaisseur plus faible ($10nm$) a été destinée aux mesures TEM.

Dans un premier temps nous avons analysé l'évolution de la composition stœchiométrique de la couche SiO_x déposée pendant les différents recuits en utilisant la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR), ces mesures ont été réalisées par Nicolas Buffet du CEA-LETI de Grenoble. Cette technique est une méthode efficace pour vérifier le degré d'oxydation de la couche SiO_x grâce à l'analyse de la fréquence de vibration des modes asymétriques des liaisons Si-O-Si [30]. La figure suivante montre les spectres FTIR obtenus sur les échantillons recuits sous N_2 et O_2 à $1000^\circ C$.

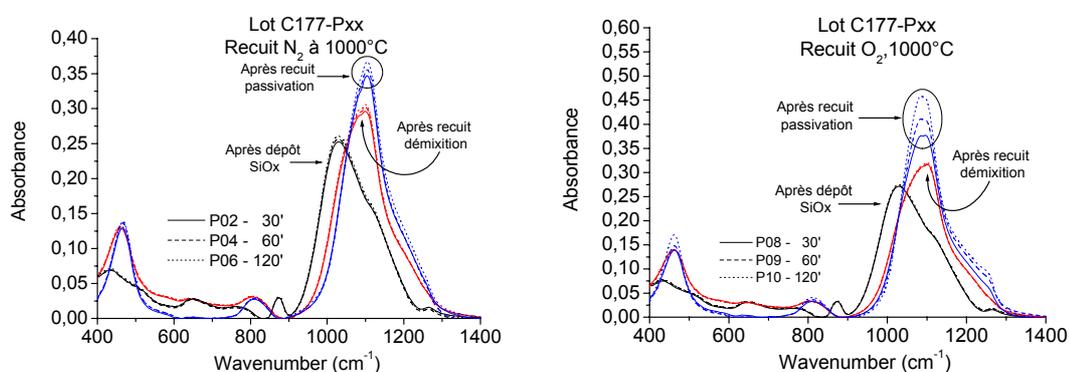


Figure 2.20 – Spectres FTIR du lot C177-Pxx pour un recuit sous N_2 et sous O_2

On constate un décalage de la position du pic associé à la fréquence de vibration de la liaison Si-O-Si qui se déplace de $1030cm^{-1}$ après dépôt à $1100cm^{-1}$ (fréquence caractéristique pour le SiO_2) après le recuit de démixtion. Ce comportement, qui a été également constaté sur des couches SiO_x obtenues par d'autres méthodes [1,31], est un clair indicatif de la séparation des phases nc-Si/ SiO_2 .

Par ailleurs, on constate aussi l'augmentation de l'amplitude du pic Si-O-Si lorsque le recuit se fait sous O₂ alors que sous recuit N₂ cette amplitude reste pratiquement invariable ce qui confirme que le recuit sous N₂ ne provoque aucune oxydation supplémentaire de la couche SiO_x.

Nous allons maintenant analyser les spectres de PL à 300K (figure 2.21) obtenus sous excitation du laser UV (244nm) et visible (514nm) pour des recuits faits à 1000°C sous atmosphère N₂ et O₂ pour trois différents temps de recuit.

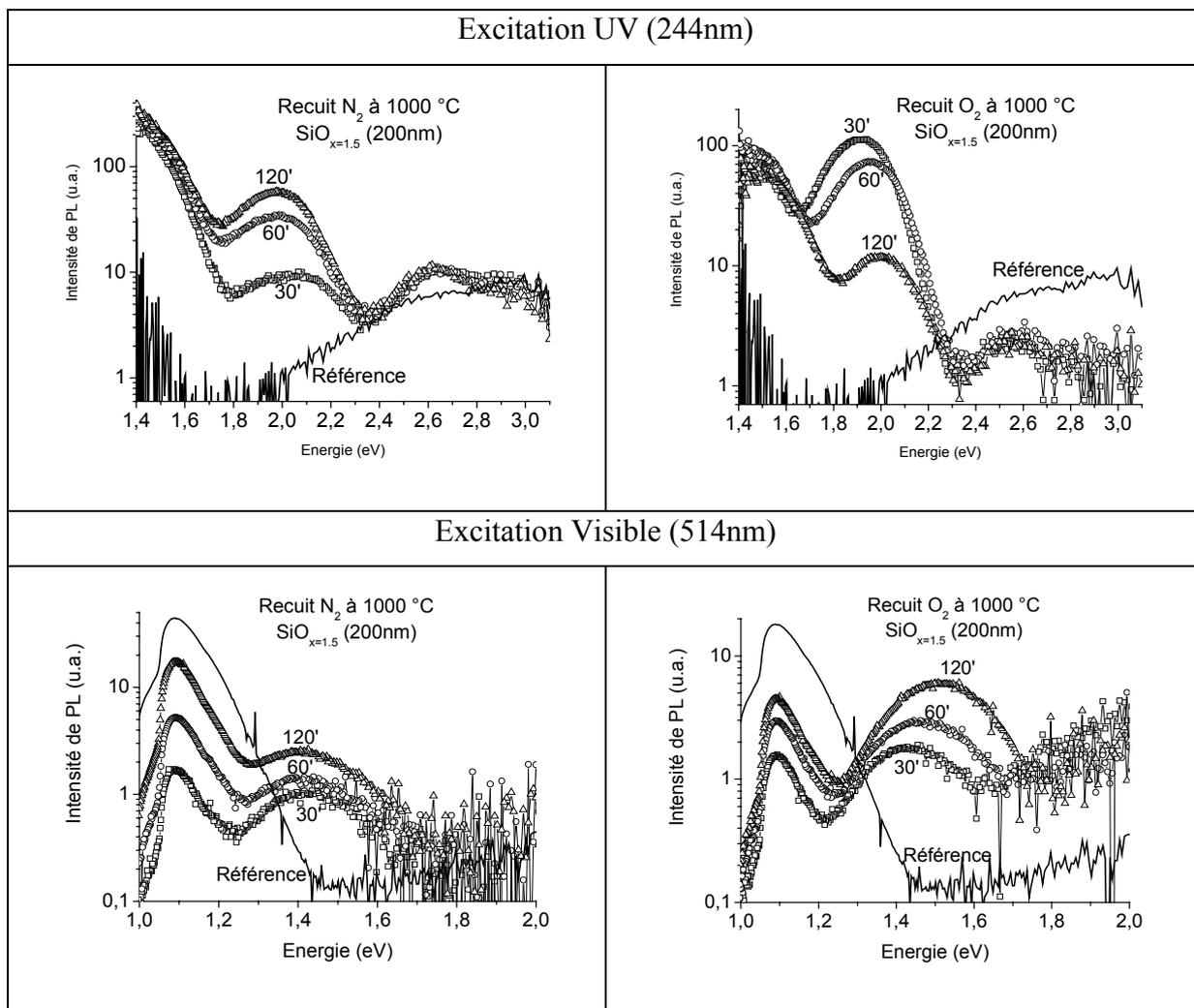


Figure 2.21 – Spectres de PL du lot C177-Pxx pour un recuit sous N₂ et sous O₂ obtenus à 300K sous excitation du laser UV et Visible.

Sur la figure précédente on constate que sous excitation UV il existe jusqu'à 3 bandes luminescentes présentes dans la gamme d'énergie de 1,7eV à 3,1eV. Ces bandes sont situées à 2,0eV, 2,6eV et 2,9eV. Les bandes de luminescence à 2,6eV et 2,9eV sont associables à des défauts radiatifs dans le SiO₂ (voir figure 2.22) répertoriés dans la littérature [16] comme des lacunes d'oxygène.

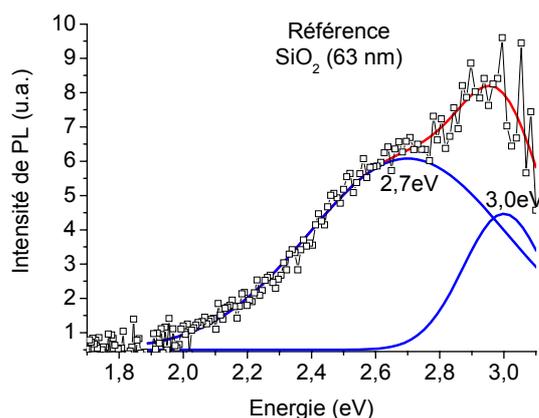


Figure 2.22 – Deconvolution du spectre de PL de l'oxyde à 300K.

En revanche, la bande à 2,0eV, qui d'habitude est associée au défaut radiatif NBOHC (nonbridging oxygen hole center) [17] dans le SiO₂, serait plutôt associée aux nc-Si puisque ce défaut normalement disparaît pour des températures de recuit supérieures à 900°C [26]. Or, tous les recuits sur nos échantillons ont été faits à 1000°C (voir annexe B). De plus, une émission du défaut NBOHC ne pourrait pas expliquer le décalage en énergie du pic d'émission en fonction du temps de recuit. Finalement, la bande de luminescence à 1,43eV observée sous excitation visible serait aussi associée aux nc-Si.

En couplant les résultats FTIR avec ceux de PL nous constatons que le blueshift des bandes à 2,0eV et 1,43eV observé pour les recuits sous O₂ correspond à une augmentation de l'aire du pic associé aux modes Si-O-Si dans les spectres FTIR ce qui est cohérent avec une oxydation de la couche SiOx et donc une réduction de la taille des nc-Si. D'autre part, pour les recuits sous N₂, les bandes de PL ne se décalent pas en énergie ce qui correspond à l'absence d'augmentation de l'aire du pic associé aux modes Si-O-Si. Seule une augmentation de leur intensité de luminescence (associée à une passivation des centres de recombinaison non-radiatifs) est observée.

D'après ces constats, il nous semble évident que l'origine des bandes à 1,43eV et 2,0eV soit liée aux nc-Si. Afin d'identifier le(s) mécanisme(s) de luminescence responsable(s) nous avons fait des analyses de PL en fonction de la température et de la puissance d'excitation du laser.

2.4.3.1 PL en fonction de la T° et de la puissance d'excitation.

L'analyse en détail du comportement de la PL sous recuit N₂ à 300K (figure 2.23) et à 8K (figure 2.24) permet de signaler plusieurs observations:

PL à 300K, Recuit N₂

- ✓ Léger décalage en énergie de la bande autour de 2,0eV avec le temps de recuit (50meV) pour se fixer à 1,97eV au-delà de 60 minutes.
- ✓ Les bandes à 1,43eV, 2,65eV et 3,0eV ne montrent pratiquement aucun décalage en énergie avec la durée du recuit.

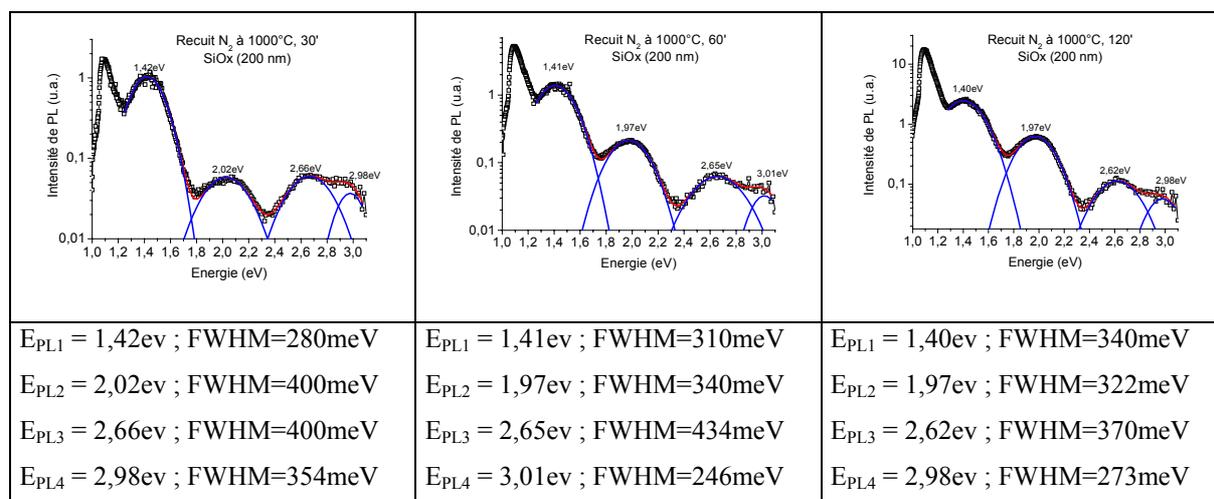


Figure 2.23 – Analyse de PL à 300K pour différents temps de recuit sous N₂ à 1000°C.

PL à 8K, Recuit N₂

- ✓ La bande à 2,0eV montre un blueshift de 70~80meV entre 300K et 8K pour les 3 temps de recuit.
- ✓ Alors que la bande à 1,43eV et celle à 2,6eV présentent un redshift entre 300K et 8K, la bande à 3,0eV ne montre pas de décalage.

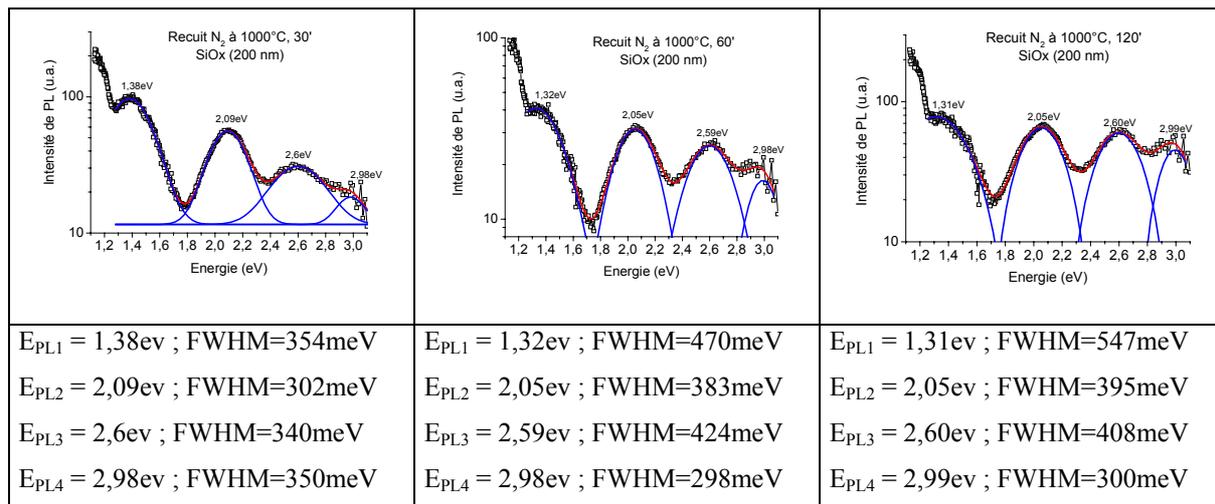


Figure 2.24 – Analyse de PL à 8K pour le recuit sous N₂ à 1000°C

Cette étude en température confirme que l’origine des bandes à 2,65eV et 3,0eV est bien liée aux défauts radiatifs dans la matrice de SiO₂. En revanche, l’étude ne permet pas d’identifier clairement les mécanismes de luminescence des bandes à 1,43eV et 2,0eV. Cependant, l’analyse du comportement de la PL en fonction de la température faite sur les échantillons recuits sous O₂ (voir figures 2.25 et 2.26), doit nous aider à clarifier un peu plus leur origine.

PL à 300K, Recuit O₂

- ✓ Les 2 bandes luminescentes à 1,43 et 1,9eV présentent un blueshift en augmentant le temps de recuit alors que celles à ~2,5eV et ~2,8eV ne se décalent pas.

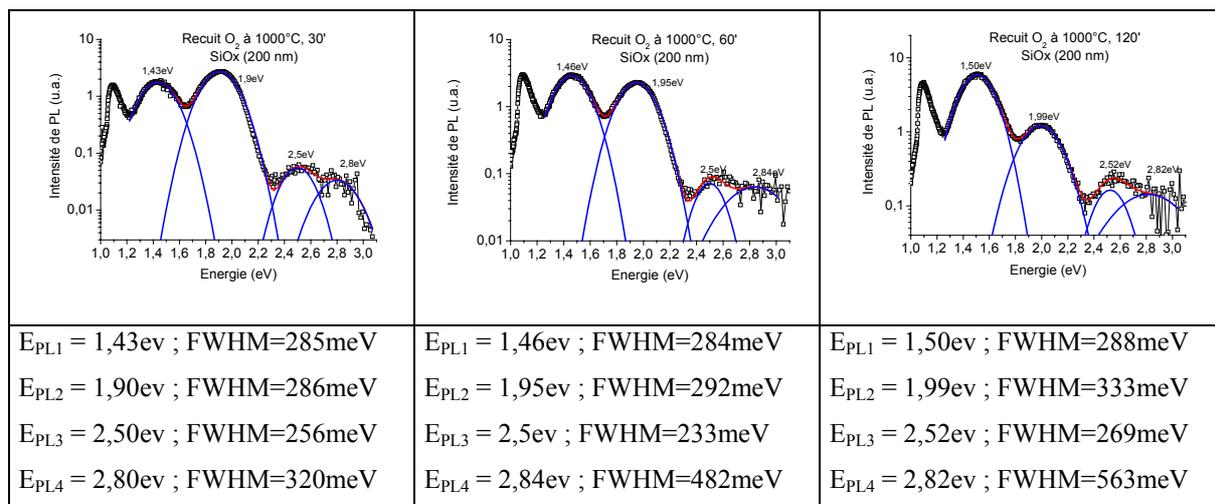


Figure 2.25 – Analyse de PL à 300K pour un recuit sous O₂ à 1000°C à différents temps de recuit.

PL à 8K, Recuit O₂

- ✓ La quatrième bande autour de 2,8eV devient plus définie pour se situer réellement autour de 2,9eV et donc très proche de la valeur constatée pour les échantillons avec recuit sous N₂.
- ✓ Même comportement du décalage en énergie des 2 bandes lumineuses associées aux nc-Si par rapport au recuit sous N₂ à savoir redshift de la bande à 1,43eV et blueshift de celle à 1,9eV.

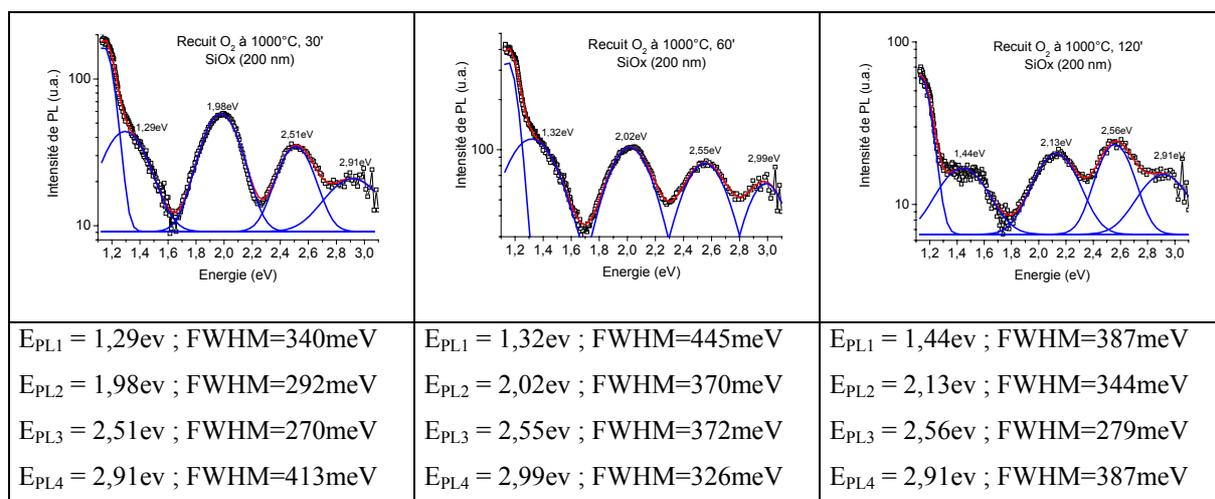


Figure 2.26 – Analyse de PL à 8K pour le recuit sous O₂ à 1000°C

Ces études en température nous confirment que le mécanisme de luminescence des bandes à 1,43eV et 2,0eV est bien associé aux nc-Si et non à des défauts dans l'oxyde. Ainsi, du point de vue des modèles proposés dans le chapitre 1, ceux qui postulent une recombinaison radiative via les états d'interface nc-Si/SiO₂ et via les excitons à l'intérieur des nanocristaux (Kanemitsu [21], Wolkin [13]), sembleraient être les plus adéquats. Dans ce contexte, la bande à 1,43eV aurait son origine dans les états d'interface alors que la bande à 2,0eV proviendrait de la recombinaison excitonique à l'intérieur des nc-Si. Finalement, nous avons analysé le comportement des bandes de PL à 1,43eV et 2,0eV en fonction de la puissance d'excitation sur les échantillons recuits pendant 30' à 1000°C sous N₂ (C177-P02). Les graphiques suivants présentent les résultats de ces analyses :

Analyse de la bande à 2,0eV

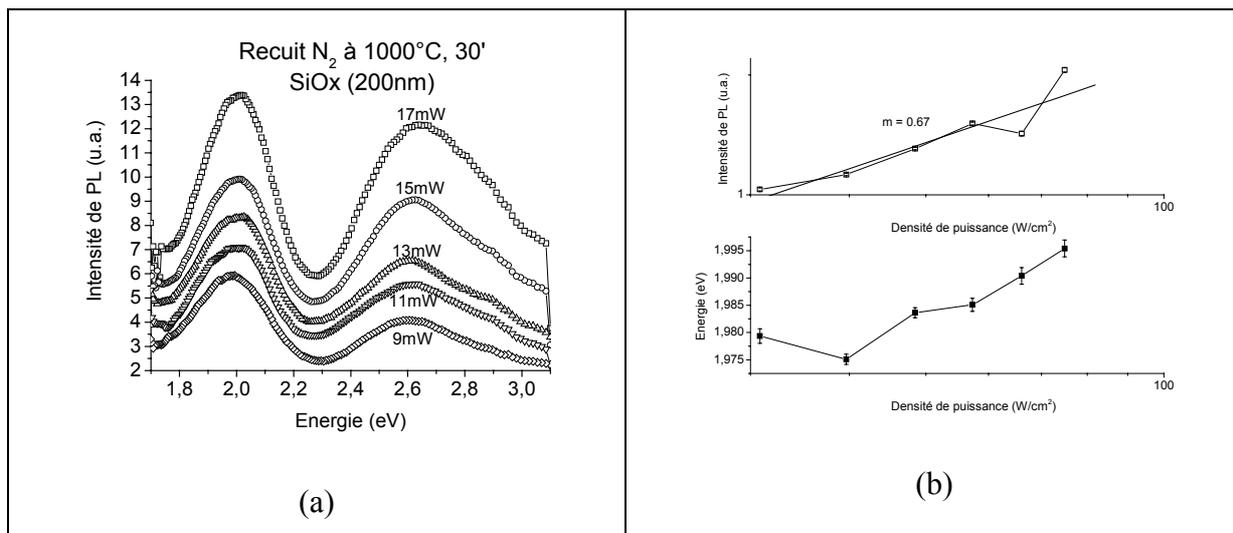


Figure 2.27 – PL en fonction de la puissance à 300K du lot C177-P02

L’analyse du comportement de cette bande après la deconvolution du spectre permet de constater un léger blueshift de ~20meV de la bande à 2,0eV avec la puissance d’excitation ainsi qu’une variation sous-linéaire de l’intensité (en échelle log/log) avec une pente égale à 0,67.

Analyse de la bande à 1,43eV

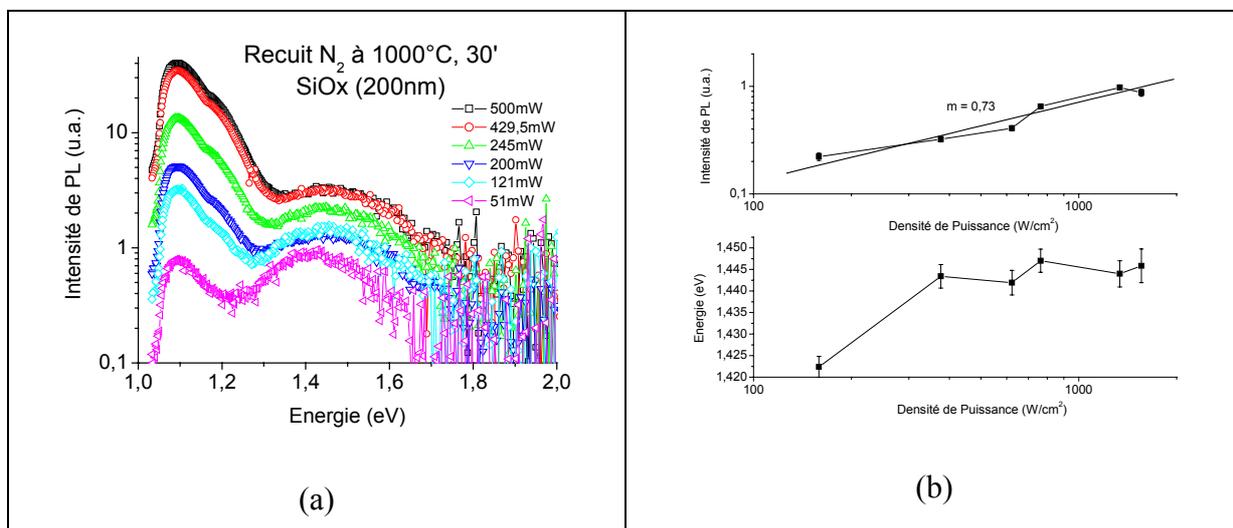


Figure 2.28 – PL en fonction de la puissance à 300K du lot C177-P02 (Région IR)

Cette bande montre la même valeur de blueshift que la bande précédente (~ 20 meV) et le comportement de l'intensité de PL avec la puissance d'excitation est très semblable aussi à celui de la bande 2,0eV à savoir une variation sous-linéaire avec une pente égale à 0,73. Ainsi, malgré la différence de puissance d'excitation utilisée pour chaque bande, on constate que les deux bandes de PL à 1,43eV et 2,0eV présentent un comportement très similaire de leur intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation. En fait, ce comportement coïncide avec celui constaté au début de ce chapitre sur les échantillons implantés et qui avait été clairement associée aux nc-Si. Cette étude permet ainsi de confirmer qu'il s'agit d'une luminescence provenant des nc-Si.

2.4.3.2 Identification de l'origine de la PL

En résumé, les différentes études optiques réalisées sur ce lot ont montré qu'une augmentation du temps de recuit sous N_2 ne modifie pas la taille des nanocristaux et seule l'intensité s'améliore grâce à la passivation des centres de recombinaison non-radiatifs, en conséquence les bandes luminescentes ne se décalent pas en énergie. Par ailleurs, une augmentation du temps de recuit sous O_2 entraîne une réduction de la taille des îlots et donc un décalage des bandes luminescentes vers les hautes énergies en accord avec un confinement quantique dans les nc-Si. Suite à ces observations et dans le cadre des modèles présentés dans le chapitre 1, nous proposons l'assignation de bandes de luminescence suivante :

- 1) Bande à 1,43eV \rightleftharpoons Recombinaison via les états d'interface nc-Si / SiO_2
- 2) Bande à 2,0eV \rightleftharpoons Recombinaison excitonique à l'intérieur des nc-Si
- 3) Bande à 2,7eV \rightleftharpoons Lacune d'oxygène dans la matrice SiO_2
- 4) Bande à 3,0eV \rightleftharpoons Lacune d'oxygène dans la matrice SiO_2

Il est important de noter que c'est la première fois qu'il est observé de façon simultanée une luminescence associée à l'état d'interface et à l'exciton libre à l'intérieur des nc-Si. D'habitude on observe uniquement l'exciton piégé à l'interface pour des nc-Si immergés dans une matrice de SiO_2 [4,23,24] alors que l'exciton libre a été observé uniquement lorsque les nanocristaux sont passivés avec de l'hydrogène [18,13,25].

2.5 Comparaison des intensités de PL.

Pour cloître ce chapitre de la photoluminescence des nc-Si, nous avons comparé les intensités d'émission des échantillons fabriqués par implantation ionique et par LPCVD avec celles obtenues dans le silicium poreux. Pour cette comparaison nous avons donc utilisé les échantillons avec les plus fortes émissions de PL à savoir le lot OB18 (avec 15% de Si en excès) dans le cas des nc-Si implantés, le lot C177-P08 (recuit 30' sous O₂ à 1000°C) dans le cas des nc-Si précipités et un échantillon de silicium poreux (voir annexe B). La figure suivante montre les spectres obtenus.

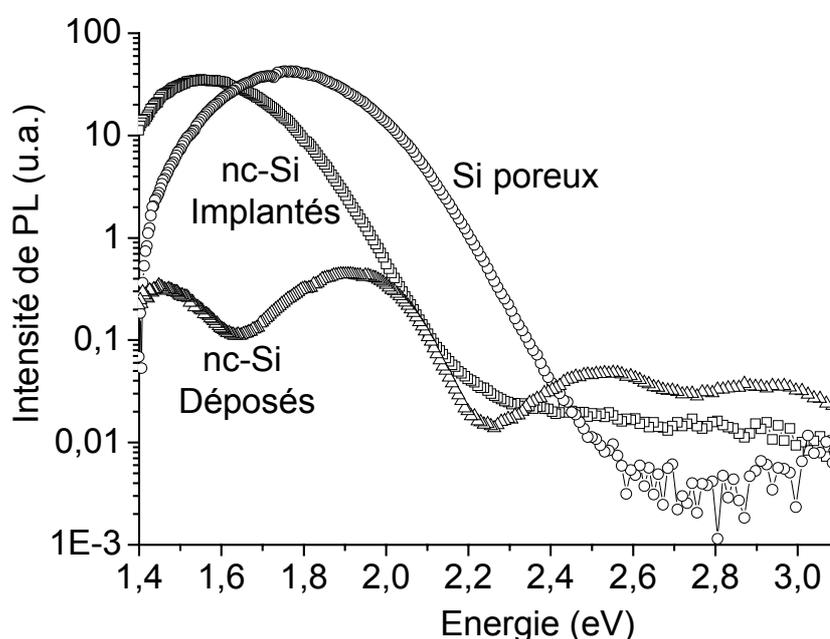


Figure 2.29 – Comparaison des intensités de PL des nc-Si implantés, précipités et du Si poreux. Les spectres de PL ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

On peut constater que les intensités de PL des nc-Si implantés et du silicium poreux sont équivalentes alors que l'intensité de PL des nc-Si précipités est nettement inférieure (facteur ~100). Cependant, il est important de signaler que l'amélioration des rendements de PL des nc-Si précipités a été sensiblement accrue notamment grâce à un choix adéquat des conditions de recuit de démixtion et passivation. Ces résultats nous confirment le rôle fondamental qui jouent les méthodes d'obtention des nc-Si sur les rendements de luminescence de ces nanostructures.

2.6 Conclusions du chapitre.

Au cours de ce chapitre nous avons analysé la spectroscopie de PL de nanostructures de Si obtenus par les techniques d'implantation ionique et LPCVD. Nous avons pu ainsi constater sur les nc-Si implantés une luminescence clairement associée à la présence de nanocristaux dont l'énergie d'émission est toujours inférieure aux prédictions théoriques du gap optique. Grâce à la modélisation des spectres de PL, nous avons pu démontrer qu'un mécanisme de recombinaison radiatif via les états d'interface semble être le plus approprié pour expliquer nos résultats expérimentaux. Le comportement de la photoluminescence en fonction de la température et de la puissance d'excitation semble d'autre part confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, nous avons pu aussi constater que le dopage de nc-Si avec du Bore provoque une perte très importante du rendement de la luminescence, probablement provoqué par une intensification de l'effet Auger à l'intérieur des nanocristaux.

En ce qui concerne les nc-Si obtenus par LPCVD, nous avons constaté le fort handicap représenté par la présence d'un oxyde HTO pour les mesures optiques. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'importance de la bonne démixtion des phases Si/SiO₂ pour le rendement de luminescence avant les recuits de passivation. Finalement, les études réalisées sur les lots optimisés pour les mesures optiques ont confirmé la présence simultanée de deux bandes d'émission situées à 1,43eV et 2,0eV. Bien que les études de la PL en fonction de la température et de la puissance d'excitation n'aient pas donné davantage d'information sur les mécanismes de recombinaison, il est clair que ces bandes sont associées aux états d'interface et au cœur des cristallites respectivement.

Finalement, nous avons constaté que les rendements de luminescence des nc-Si implantés sont tout à fait comparables à ceux du silicium poreux. Par ailleurs, nous avons également confirmé une sensible amélioration des rendements de PL des nc-Si précipités (LPCVD) grâce à un choix adéquat des conditions de recuit de démixtion et de passivation, même si l'intensité de PL de ces nanocristaux reste nettement inférieur à celle de nc-Si implantés.

- [1] B. Garrido, M. Lopez, C. Garcia et al. *Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂*, J. Appl. Phys, 2002, vol. 91, n° 2, p. 798
- [2] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Optical band gap of Si nanoclusters*, J. of Lum, 1999, vol. 80, n° 1-4, p.65
- [3] A. Zunger, L.W. Wang, *Theory of silicon nanostructures*, Appl. Surf. Sci, 1996, vol. 102, p. 350
- [4] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, *Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals*, Phys. Rev. B, 1997, vol. 55, n° 12, p. R7375
- [5] J.I. Pankove “*Optical Processes in Semiconductors*” 1^{er} ed. New York : Dover Publications, 1975, ISBN 0-486-60275-3, 422 p.
- [6] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica, 1967, vol. 34, n° 1, p. 149
- [7] Md. N. Islam, S. Kumar, *Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures*, J. Appl. Phys, 2003, vol. 93, n° 3, p. 1753
- [8] T. Suemoto, K. Tanaka, A. Nakajima et al. *Observation of phonon structures in porous Si luminescence*, Phys. Rev. Lett, 1993, vol. 70, n° 23, p. 3659
- [9] H. Yorikawa, S. Muramatsu, *Analysis of photoluminescence from porous silicon: Particle size distribution*, J. Appl. Phys, 1998, vol. 84, n° 6, p. 3354
- [10] T. Matsumoto, J. Suzuki, M. Ohnuma et al. *Evidence of quantum size effect in nanocrystalline silicon by optical absorption*, Phys. Rev. B, 2001, vol. 63, p. 195322
- [11] J. von Behren, T. van Buuren, M. Zacharias et al. *Quantum confinement in nanoscale silicon: The correlation of size with bandgap and luminescence*, Sol. State Comm, 1998, vol. 105, n° 5, p. 317
- [12] K. Kimura, S. Iwasaki, *Vibronic Fine Structure Found in the Blue Luminescence from Silicon Nanocolloids*, Jpn. J. Appl. Phys, 1999, vol. 38, n° 2A, p. 609
- [13] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet et al. *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen*, Phys. Rev. Lett, 1999, vol. 82, n° 1, p. 197
- [14] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi et al. *Quenching of photoluminescence from Si nanocrystals caused by boron doping*, Sol. State Comm, 1999, vol. 109, n° 9, p. 561
- [15] C. Busserey “*Etudes optiques et électriques des propriétés électroniques de nanocristaux de silicium pour composants mono-électroniques*” Thèse LPM. Lyon : INSA de Lyon, 2001, 223 p.
- [16] L. Skuja, *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*, J. of Non-Cryst. Sol, 1998, vol. 239, n° 1-3, p. 16
- [17] S.M. Prokes, *Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence*, Appl. Phys. Lett, 1993, vol. 62, n° 25, p. 3244
- [18] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, et al. *Identification of radiative transitions in highly porous silicon*, J. Phys. Condens. Matter, 1993, vol. 5, n° 7, p. L91
- [19] T. Suemoto, K. Tanaka, A. Nakajima, *Interpretation of the temperature dependence of the luminescence intensity, lifetime, and decay profiles in porous Si*, Phys. Rev. B, 1994, vol. 49, p. 11005
- [20] B. Garrido, M. Lopez, O. Gonzalez et al. *Correlation between structural and optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂: The mechanism of visible light emission*, Appl. Phys. Lett, 2000, vol. 77, n° 20, p. 3143
- [21] Y. Kanemitsu, *Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: A nanoscopic disorder system*, Phys. Rev. B, 1996, vol. 53, n° 20, p.13515
- [22] S.M. Sze “*Physics of Semiconductor Devices*” 2^e ed. New York : Wiley-Interscience, 1981, ISBN 0-471-05661-8, 853 p.

- [23] H.Z. Song, X.M. Bao, *Visible photoluminescence from silicon-ion-implanted SiO₂ film and its multiple mechanisms*, Phys. Rev. B, 1997, vol. 55, n° 11, p. 6988
- [24] T.S. Iwayama, N. Kurumado, D. Hole et al. *Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation*, J. Appl. Phys, 1998, vol. 83, n° 11, p. 6018
- [25] Y. Kanemitsu, *Excitons in silicon quantum structures*, J. of Lumin, 1999, vol. 83-84, p. 283
- [26] S.T. Chou, J.H. Tsai, B.C. Sheu, *The photoluminescence in Si⁺-implanted SiO₂ films with rapid thermal anneal*, J. Appl. Phys, 1998, vol. 83, n° 10, p. 5394
- [27] B.E. Deal, A.S. Grove, *General relationship for the thermal oxidation of Silicon*, J. Appl. Phys, 1965, vol. 36, p. 3770
- [28] H. Heidemeyer, C. Single, F. Zhou et al. *Self-limiting and pattern dependent oxidation of silicon dots fabricated on silicon-on-insulator material*, J. Appl. Phys, 2000, vol. 87, n° 9, p. 4580
- [29] K.C. Scheer, R.A. Rao, R. Muralidhar et al. *Thermal oxidation of silicon nanocrystals in O₂ and NO ambient*, J. Appl. Phys, 2003, vol. 93, n° 9, p. 5637
- [30] J. Wang, B. Zou, M. A. El-Sayed, *Comparison between the polarized Fourier-transform infrared spectra of aged porous silicon and amorphous silicon dioxide films on Si (100) surface*, J. of Molec. Struct, 1999, vol. 508, n° 1-3, p. 87
- [31] B.J. Hinds, F. Wang, D.M. Wolfe et al. *Study of SiO_x decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO₂ matrix*, J. of Non-Cryst. Sol, 1998, vol. 227-230, n° 1, p. 507

CHAPITRE 3

Obtention et caractérisation de dispositifs électroluminescents

3.1 Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons aborder la fabrication et la caractérisation de dispositifs électroluminescents fabriqués à partir de nc-Si obtenus par les techniques d'implantation ionique et de LPCVD.

Dans un premier temps nous allons présenter les différents critères utilisés pour la conception des dispositifs à base de nc-Si implantés. Une description des procédés technologiques utilisés pour leur obtention sera présentée. Par la suite, nous analyserons l'importance d'un bon choix de la grille des dispositifs en vue de leur caractérisation électroluminescente. Finalement, nous décrirons la mise au point de la technique de dépôt UV-CVD employée pour la fabrication de dispositifs avec grille poly-Si.

La deuxième partie de ce chapitre abordera les aspects de la caractérisation électrique et électroluminescente des dispositifs fabriqués. Premièrement nous allons analyser les résultats d'électroluminescence obtenus sur les dispositifs élaborés à partir des nc-Si implantés, nous montrerons un comparatif des résultats obtenus avec deux grilles de contact différentes (Au et Al). Enfin, l'identification des mécanismes de transport électrique sera présentée grâce à la modélisation des courbes courant-tension (I-V) des dispositifs.

La partie finale du chapitre sera consacrée à l'analyse des dispositifs obtenus à partir de nc-Si précipités (LPCVD). De la même manière que pour les dispositifs avec nc-si implantés, l'analyse par caractérisation électroluminescente sera présentée ainsi que la modélisation des courbes courant-tension (I-V) des dispositifs pour identifier les mécanismes de transport électrique.

3.2 Procédé technologique de fabrication de dispositifs

L'obtention de dispositifs électroluminescents à partir de nanostructures de Si représente à ce jour un des objectifs primordiaux dans le cadre d'une optoélectronique Silicium. En effet, bien que la photoluminescence peut montrer des rendements externes de l'ordre de 10% (dans le cas du p-Si), l'électroluminescence quant à elle montre des rendements bien inférieurs. Grâce aux différentes approches utilisées pour l'obtention des dispositifs émetteurs de lumière et surtout en privilégiant le p-Si comme matériau de base [1-5], le rendement est passé de $10^{-5}\%$ en 1992 à 1% en 2000 [6] ce qui permet déjà d'envisager l'intégration de ces dispositifs dans des circuits optoélectroniques opérationnels.

Malgré les progrès considérables en ce qui concerne le rendement des dispositifs, il reste encore plusieurs handicaps qu'il faut surmonter pour pouvoir vraiment considérer les nanostructures de Si comme des candidats sérieux pour des applications optoélectroniques. Parmi ces handicaps, celui qui semble être le plus important et qui risque de limiter sérieusement le futur de ces dispositifs est leur fiabilité. En effet, dans la plupart des DELs réalisées à ce jour, l'émission électroluminescente est obtenue dans un régime d'ionisation par impact où les paires e-h sont générées par des porteurs « chauds » injectés depuis l'électrode vers les nc-Si [7]. Ainsi, si l'on prend en compte que ceux-ci sont toujours dans une matrice d'oxyde, il devient clair que ce type de régime d'injection n'est pas souhaitable puisqu'il implique une fatigue de l'oxyde avec une rapide dégradation de ce dernier suivie d'une perte de l'émission électroluminescente.

C'est pour cela qu'il existe un fort intérêt pour fabriquer des dispositifs électroluminescents opérant plutôt dans un régime d'injection de porteurs « froids » et qui puissent présenter des rendements externes suffisamment élevés, des tensions de polarisation faibles et dont le matériau utilisé pour leur fabrication puisse supporter tous les traitements thermiques et/ou chimiques inhérents au processus de fabrication de circuits microélectroniques.

Dans cette section nous allons décrire les différentes méthodes et critères utilisés pour la fabrication de dispositifs électroluminescents à base de nanocristaux de Si. Nous commencerons par la description du processus de fabrication des dispositifs à partir des nc-Si implantés, ensuite nous analyserons les dispositifs fabriqués à partir des nc-Si précipités (LPCVD) ainsi que leurs éventuelles améliorations.

3.2.1. Dispositifs avec nc-Si implantés.

Les premières structures électroluminescentes ont été élaborées à partir du Lot OB-xx dont les études de PL ont été analysées dans le chapitre 2.

3.2.1.1 Critères de conception des dispositifs.

A la différence d'une jonction PN conventionnelle, les dispositifs que l'on fabrique comportent invariablement une couche isolante (SiO_2) ce qui limite fortement l'injection de porteurs vers les nc-Si. Pour pouvoir surmonter cet inconvénient on peut opter pour deux méthodes. Une première méthode consiste à utiliser une couche d'oxyde implanté contenant une très forte concentration de nanocristaux et se servir de fortes tensions de polarisation afin de créer des canaux conducteurs à travers le SiO_2 par percolation entre nanocristaux [19]. La deuxième méthode est d'optimiser l'épaisseur de l'oxyde implanté pour injecter les porteurs par transport tunnel à travers l'oxyde avec l'avantage de pouvoir utiliser des faibles niveaux de tension de polarisation. Les méthodes sont illustrées ci-dessous.

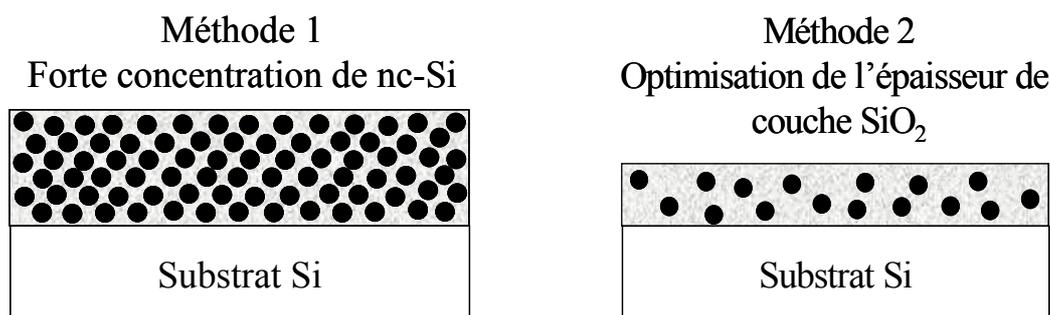


Figure 3.1 – Deux méthodes pour améliorer l'injection de porteurs dans les dispositifs fabriqués à base de nc-Si implantés.

Nous avons opté pour la deuxième méthode pour fabriquer nos dispositifs. Ainsi, pour pouvoir optimiser l'épaisseur de la couche SiO₂ implantée, il a fallu tout d'abord déterminer les différents paramètres de la gravure chimique de la couche implantée tels que la vitesse d'attaque et la concentration de HF de la solution afin d'obtenir un bon contrôle de la gravure.

3.2.1.2 Etalonnage de la vitesse de gravure du SiO₂ implanté.

La figure 3.2 montre la vitesse de gravure déterminée par profilométrie, en utilisant une solution de HF diluée à 0,5% dans de l'éthanol, pour les 4 types d'échantillons.

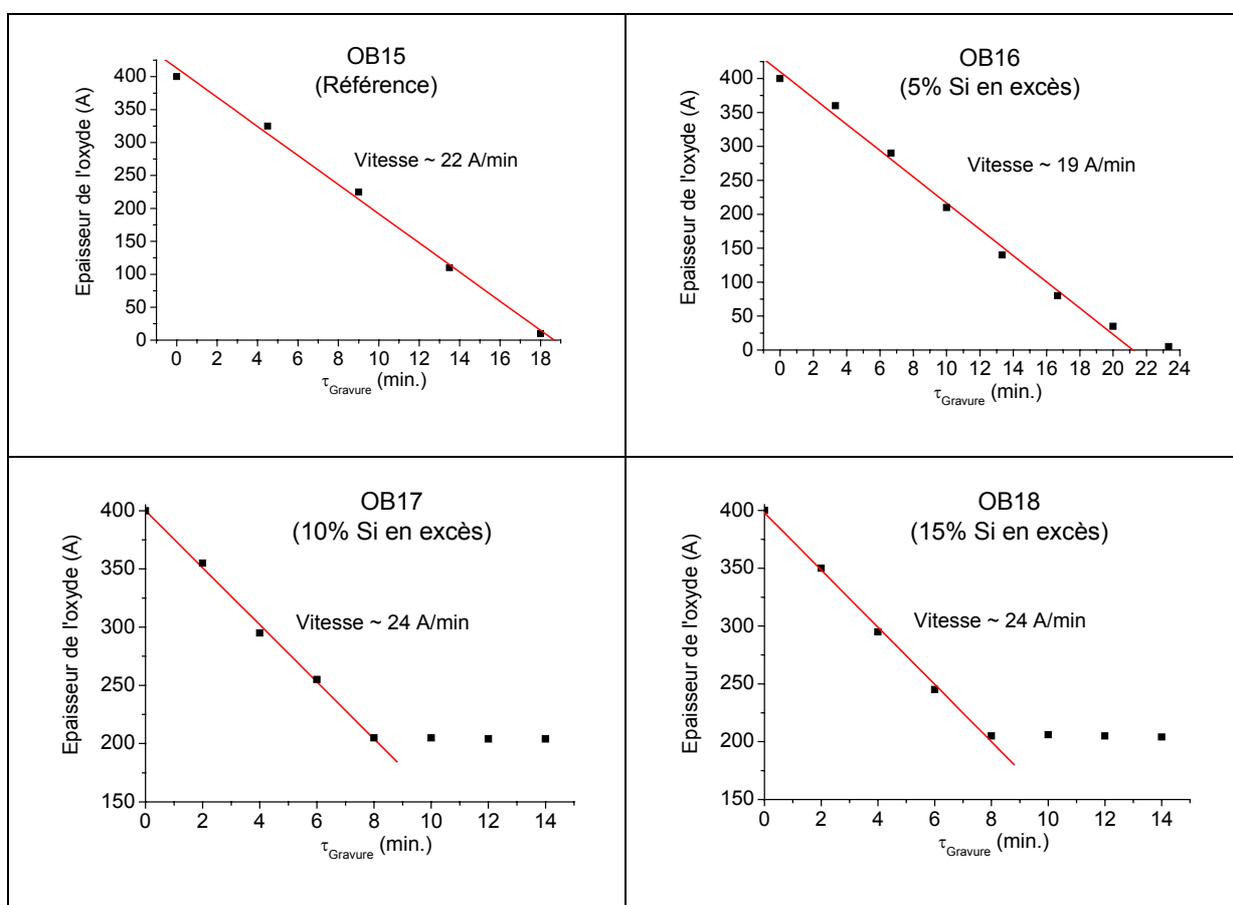


Figure 3.2 – Vitesse de gravure de la couche d'oxyde implantée pour une solution d'attaque avec 0,5% de HF.

On constate une vitesse de gravure pratiquement linéaire pour la référence (non-implanté) et pour l'échantillon plus faiblement implanté (OB16), en revanche, contre toute attente, on constate un blocage de la gravure à une épaisseur de 20nm pour les échantillons implantés à fortes doses, à savoir 10% et 15% Si en excès (OB17 et OB18 respectivement). Ce phénomène peut être expliqué par la variation de la concentration de nc-Si dans la couche d'oxyde implantée. Ainsi, lorsque la gravure atteint le maximum du profil de concentration (soit 20nm) la vitesse d'attaque diminue fortement presque jusqu'à l'arrêt à cause de la trop faible concentration de HF dans la solution. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons augmenté la concentration de HF dans la solution de 0,5% à 1% et comme nous constatons clairement sur la figure 3.3, cette augmentation de la concentration de HF permet de graver (contrairement au cas précédent) au-delà du maximum du profil d'implantation.

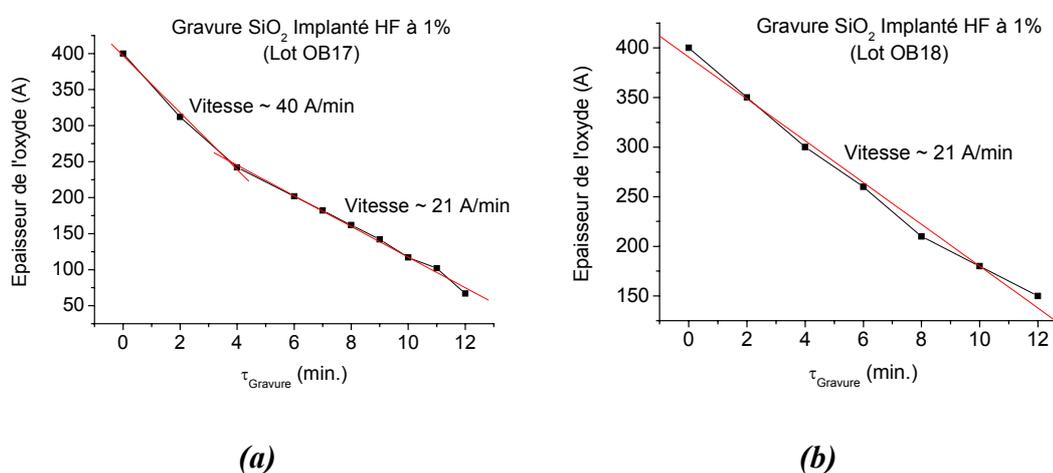


Figure 3.3 – Vitesse de gravure calculée pour les échantillons à (a) 10% de Si en excès et (b) 15% de Si en excès.

Par ailleurs, le graphique 3.3 montre un autre aspect important qui est que la vitesse de gravure de l'échantillon à plus forte concentration de nc-Si (OB18) reste constante autour de 21Å/min alors que l'évolution de la vitesse de gravure de l'échantillon OB17 montre clairement deux régimes. Le premier régime (pendant les 4 premières minutes d'attaque) indique une décroissance deux fois plus rapide avec une vitesse moyenne de ~40Å/min, alors que dans le deuxième régime (à partir de la 5^{ème} minute) la vitesse revient à 21Å/min. Cette différence entre les vitesses d'attaque peut s'expliquer par une variation importante du profil de concentration des nc-Si en fonction de la profondeur de la couche SiO₂ dans l'échantillon OB17.

Avec cette étude nous concluons que la solution à 1% de HF permet de contrôler d'une façon adéquate la vitesse de gravure ainsi que l'épaisseur gravée sur les 4 types d'échantillons testés.

3.2.1.3 Le choix de la grille de contact (Al, Au, poly-Si)

L'étape suivante pour l'obtention des dispositifs est le choix de la grille de contact. Si l'on analyse les études de photoluminescence effectuées sur ce lot (voir chapitre 2), le maximum d'émission se situe dans la gamme IR proche – visible. Il est donc normal de s'attendre à ce que l'émission électroluminescente se trouve dans la même gamme spectrale, ainsi puisque l'on espère détecter l'électroluminescence passant à travers cette grille, il est indispensable que celle-ci soit à la fois transparente à ces longueurs d'onde ainsi que suffisamment robuste pour supporter le contact mécanique des pointes de test électrique. Nous avons donc essayé 3 types de contacts, le premier a été une grille d'Al, le deuxième fut une grille d'Au et le troisième fut une grille de poly-Si N⁺. Les grilles de contact ont été fabriquées par évaporation à travers un masque ou par la technique de lift-off afin de minimiser l'apparition de courants de périphérie associés à une étape de gravure chimique.

Comme le montre la figure 3.4.a les grilles d'Al ont été obtenues par l'évaporation à travers un masque à motifs circulaires d'une couche très mince (~15nm) directement sur les échantillons gravés au préalable. Les premiers essais d'EL ont été réalisés en utilisant la grille d'aluminium ainsi déposée et postérieurement nous avons utilisé une grille d'Au (obtenue par évaporation ou par pulvérisation cathodique) pour améliorer le rendement externe des dispositifs grâce au coefficient de transmission plus grand de l'Au par rapport à l'Al dans le domaine visible (~ facteur 8). Ceci est illustré sur la figure 3.4.b

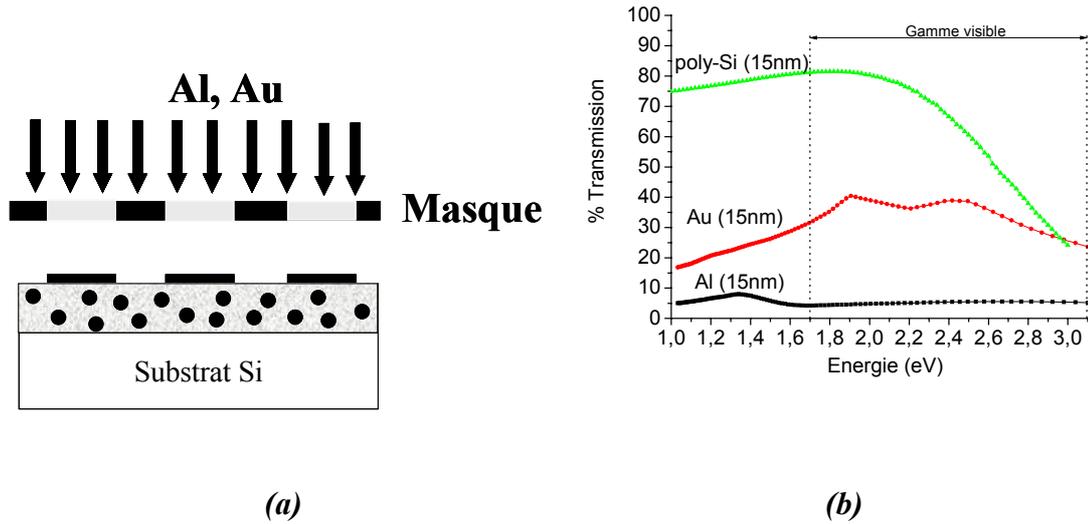


Figure 3.4 – (a) Schéma d'obtention de DELs par évaporation d'une grille métallique (b) Calcul du pourcentage de transmission des grilles d'Al, d'Au et de poly-Si.

Le graphique précédent (3.4.b) montre clairement que, parmi les 3 types de grilles analysées, celle qui présente le coefficient de transmission le plus élevé est la grille poly-Si. De plus, ce type de contact présente l'avantage d'avoir une plus faible densité d'états d'interface [8] entre la grille et l'oxyde. C'est pourquoi, nous avons fait des essais de fabrication de DELs en utilisant des couches de poly-Si N^+ déposées par une technique relativement simple de dépôt chimique en phase de vapeur assistée par photons (UV-CVD).

3.2.1.4 Dépôt de grille poly-Si N^+ par UV-CVD.

Le dépôt de la grille poly-Si fait par cette technique permet un dépôt de couches relativement minces et de bonne qualité. Le principe de cette technique réside en la dissociation des molécules du gaz SiH_4 (dopé à la phosphine) provoquée par les photons UV (fournis par une lampe Hg), ensuite les atomes de Si libérés sont déposés sur l'échantillon pour former une couche poly-Si dopé avec du phosphore. Finalement, la couche déposée est recuite afin d'activer le dopant. La vitesse du dépôt et l'épaisseur de la couche sont fonction de la température du substrat et du flux de SiH_4 , qui peut être contrôlé par la pression dans la chambre de dépôt. La figure 3.5 montre le schéma du système utilisé pour le dépôt

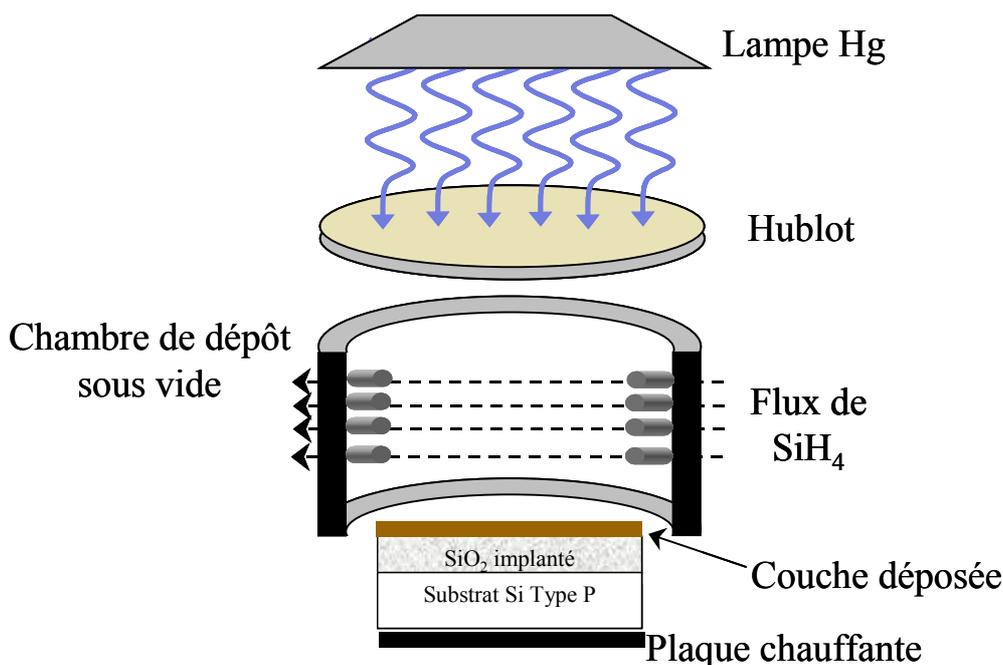


Figure 3.5 – Schéma illustratif du système de dépôt de couches poly-Si par UV-CVD

Nous avons analysé la résistivité des couches déposées par la méthode des 4 pointes [9] et pour cela nous avons utilisé un substrat SiO₂ (HTO-xx) avec les conditions suivantes de dépôt: une température du substrat de 200°C, un flux de SiH₄ contrôlé par la pression dans la chambre de dépôt égale à 1,7mbar, deux temps de dépôt différents (10 et 15 minutes), un temps de recuit RTA égal à 1 minute et des températures de recuit RTA variables. Le tableau suivant montre les résultats obtenus :

Echantillon	t _{dépôt} (min)	T _{RTA} (°C)	ρ (Ω*cm)
HTO – 01	10	700	∞
HTO – 02		750	∞
HTO – 03		800	27,5k
HTO – 04		850	82k
HTO – 05		900	21k
HTO – 06		950	7k
HTO – 07		1000	3,3k
Echantillon	t _{dépôt} (min)	T _{RTA} (°C)	ρ (Ω*cm)
HTO – 08	15	650	∞
HTO – 09		700	∞
HTO – 10		750	∞
HTO – 11		800	94,4k
HTO – 12		850	36,1k
HTO – 13		900	29,7k
HTO – 14		950	11,6k
HTO – 15		1000	22,6k

Tableau 3.a – Résistivité des couches poly-Si N⁺ déposées après recuit RTA.

Ce tableau montre des valeurs de résistivité plutôt élevées. On constate aussi que les plus basses valeurs de résistivité s'obtiennent pour les recuits faits au-dessus de 900°C. Pourtant, il faut signaler que pour les recuits faits à des températures supérieures à 1000°C la couche révèle des signes de fractures. Nous pouvons donc conclure que les meilleures conditions pour le recuit RTA sont 1 minute à 950°C.

i. Les dispositifs fabriqués par dépôt UV-CVD de poly-Si

Nous avons fabriqué des dispositifs électroluminescents suivant cette technique de dépôt en utilisant deux approches différentes. La première approche a été l'utilisation de la technique de lift-off alors que la deuxième approche utilisée a été le dépôt de couches en utilisant un masque métallique placé directement sur l'échantillon au moment du dépôt. Dans les deux cas, un recuit final RTA de 1 minute à 950°C sous N₂ a été réalisé afin d'activer le dopant (phosphore) de la couche déposée.

Malheureusement, les dispositifs fabriqués par cette technique ont présenté de très forts problèmes de conductivité au niveau des couches poly-Si N⁺ déposées ce qui n'a pas permis leur caractérisation électrique. Un premier indicatif des problèmes de conductivité a été constaté immédiatement après le dépôt par une simple vérification visuelle constatant une variation très importante de la couleur de la couche déposée.

Trois hypothèses principales ont été avancées pour expliquer ces problèmes de conductivité. La première, liée à l'utilisation du précurseur Hg (dont la mission est d'assurer une bonne dissociation des molécules du SiH₄), a été écartée puisque après l'élimination de ce précurseur les problèmes de conductivité persistaient. La deuxième, liée à une éventuelle contamination de la couche lors de l'étape de lift-off a été aussi abandonnée après avoir constaté que les problèmes de conductivité continuaient même pour des dépôts faits à travers un masque placé directement sur l'échantillon dans la chambre de dépôt. Finalement c'est la troisième hypothèse, celle liée à une faible concentration de dopant dans le gaz SiH₄, qui a été retenue puisque nous avons constaté des très fortes irrégularités dans la conductivité des couches entre différents dépôts successifs.

3.3 Caractérisation des diodes électroluminescentes

La technique de caractérisation d'EL est basée sur le même équipement que celui utilisé pour la caractérisation de PL avec comme seule différentiation l'utilisation d'une source de tension pour exciter l'échantillon à la place du laser. Cette source de tension peut être continue ou pulsée. Dans le cas d'une source pulsée le signal pour la synchronisation avec la détection est fourni par la source elle-même, en revanche lorsque l'on utilise une source de tension continue le signal de synchronisation est obtenu grâce à un hacheur (chopper) placé juste en face du dispositif testé. Bien évidemment, l'inconvénient de travailler sous cette dernière configuration réside dans le risque d'incorporer au signal de l'échantillon des signaux parasites provenant de l'environnement et donc il faut être très attentif à faire les mesures dans l'obscurité la plus complète. La caractérisation I-V des dispositifs a été faite par un système d'acquisition Keithley 4200. Tout au long de ce chapitre le sens de la polarisation du dispositif (directe ou inverse) est défini par rapport à la grille (métal ou poly-Si) de contact.

3.3.1. Dispositifs avec nc-Si implantés.

Pour la fabrication des dispositifs électroluminescents (DELs) nous avons utilisé deux types d'électrodes pour le contact, le premier une grille d'Al et le deuxième avec une grille d'Au. Les DELs ont été élaborés suivant la procédure décrite dans la section 3.1.1 à savoir en optimisant l'épaisseur de la couche d'oxyde implanté avant le dépôt de la grille. Pour le contact face arrière nous avons utilisé un alliage d'InGa et de la laque d'argent pour former un contact ohmique avec le substrat Si.

3.3.1.1 Comparatif entre EL et PL à 300K

La figure 3.8 montre le spectre typique d'EL obtenu sous polarisation directe à 300K pour un dispositif à grille Al et avec 15nm d'épaisseur d'oxyde implanté.

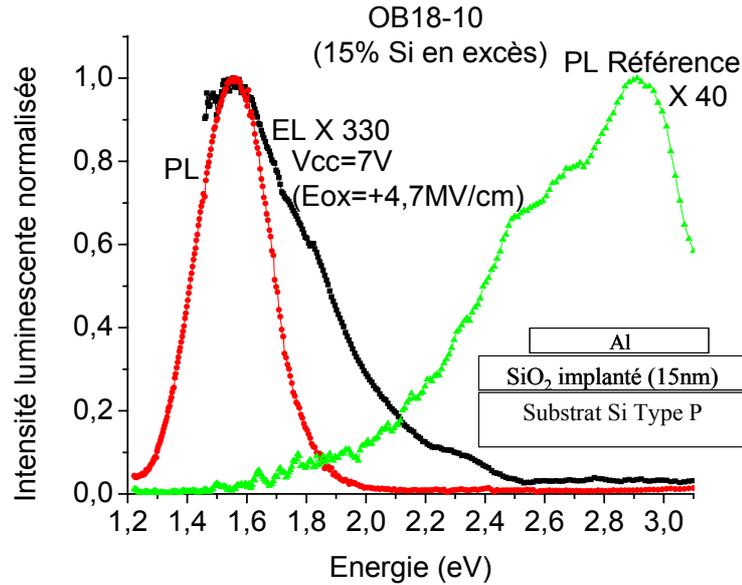


Figure 3.8 – Comparatif des spectres d'EL et PL pour une DEL avec grille d'Al

On voit clairement que le maximum du spectre d'EL se superpose à celui de la PL indiquant probablement une même origine pour les deux phénomènes. L'épaulement à $\sim 1,83\text{eV}$ pourrait être associé aussi bien aux nc-Si qu'à un défaut radiatif (NBOHC [22]) dans l'oxyde. En fait les analyses par spectroscopie de photocourant qui seront présentées dans le chapitre suivant pourront nous aider à clarifier l'origine de cette bande. L'épaulement à $2,3\text{eV}$ pourrait être associé à des défauts radiatifs dans l'oxyde. En fait Chou et al. [21] ont rapporté une bande d'émission à $2,2\text{eV}$ sur des nc-Si obtenus par implantation et qu'ils ont identifié comme appartenant aux défauts paramagnétiques du type centre E' ($\text{O}_3\equiv\text{Si}\cdot$, $^+\text{Si}\equiv\text{O}_3$ ou bien $\cdot\text{Si}\equiv\text{O}_3$). Par ailleurs, l'aspect le plus intéressant est le faible champ électrique appliqué sur la structure ($\sim 5\text{MV/cm}$) pour la détection d'EL et qui correspond à l'état de l'art pour des dispositifs électroluminescents basés en nc-Si (voir tableau 1.1 – Chapitre 1).

A la différence des courbes de PL, la limite inférieure du domaine spectral de l'EL est située à $1,5\text{eV}$ qui est la limite fixée par le photomultiplicateur en GaAs (PM-GaAs) utilisé. La raison de cette différence est le rapport d'intensités de luminescence. En effet, grâce à une intensité lumineuse beaucoup plus importante, les spectres de PL permettent aussi bien l'utilisation du détecteur Ge pour l'analyse à des énergies entre $1,65$ et $0,95\text{eV}$ que du PM-GaAs pour des énergies entre $1,5$ et $3,1\text{eV}$.

En revanche, la trop faible intensité d'EL empêche toute utilisation du détecteur Ge ou encore d'une photodiode Si dans le domaine visible et seul le PM-GaAs est suffisamment sensible pour permettre la caractérisation.

3.3.1.2 DELs avec grille Al et grille Au

L'obtention d'une émission électroluminescente en utilisant la grille d'Al nous a décidé à fabriquer d'autres dispositifs dans la même configuration mais cette fois en utilisant une grille d'Au comme contact. Ceci, à priori, permet d'améliorer leur rendement externe grâce au coefficient de transmission plus élevé de l'Au dans le domaine visible (voir figure 3.4.b). On constate ainsi sur la figure 3.9 que le spectre associé au dispositif avec grille d'Au est similaire à celui obtenu avec la grille d'Al sauf que celui-ci montre plus nettement les deux contributions à $\sim 1,95\text{eV}$ et $2,3\text{eV}$ ce qui nous permet donc d'affirmer que l'émission électroluminescente n'est pas associée au contact métallique (plasmons) comme c'est le cas pour d'autres dispositifs de fabrication similaire [16]. Par ailleurs, on constate que pour une même valeur de champs électrique l'intensité d'émission électroluminescente est multipliée par 10 lorsque l'on utilise une grille d'Au. En plus, un autre aspect important à noter est qu'aucune émission électroluminescente n'a été détectée sous polarisation inverse.

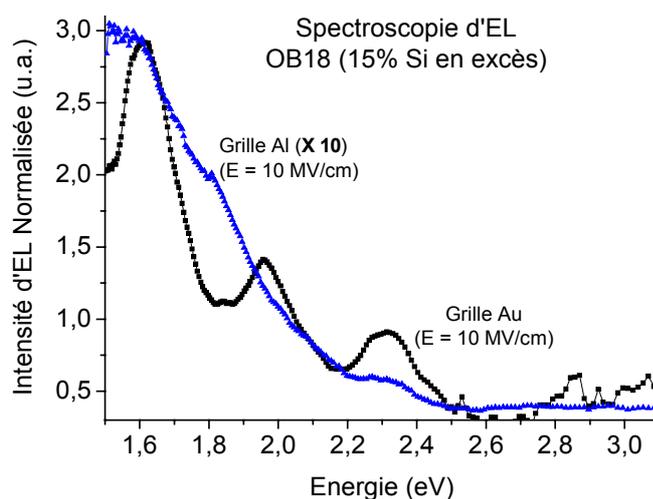


Figure 3.9 – Comparatif des spectres d'EL sous polarisation directe obtenus sur les dispositifs contactés avec grille Al et grille Au.

Nous avons donc approfondi l'étude des dispositifs en analysant notamment leur caractéristique I-V afin d'identifier le ou les mécanismes responsables de la conduction.

3.3.1.3 Identification du mécanisme de conduction

Dans notre système Métal–Isolant–Semiconducteur (MIS) la conductivité peut s'expliquer par deux mécanismes [10], le premier est une conduction contrôlée à l'interface électrode-isolant et donc limitée par l'injection de porteurs, le deuxième est une conduction contrôlée par le volume de l'isolant. Dans le cas d'une conductivité contrôlée par l'injection on identifie le régime Tunnel qui comprend les mécanismes Tunnel Direct (I), Fowler-Nordheim (II) et le régime d'Emission Thermoïonique (III) tandis que dans le cas d'une conductivité contrôlée par le volume du diélectrique on distingue les régimes Poole-Frenkel (IV) et Hopping (V), chacun de ces régimes est illustré sur la figure suivante :

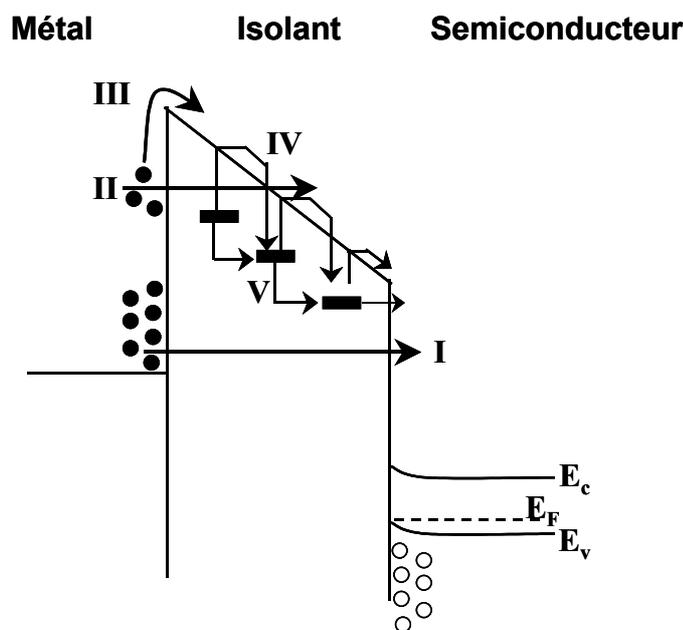


Figure 3.10 – Principaux modes de conduction présents dans un système MIS en accumulation.

Pour l'analyse des mécanismes de conduction dans nos dispositifs nous allons considérer uniquement les processus du type tunnel Fowler-Nordheim (II), Poole-Frenkel (IV) et Hopping (V) puisque le processus Tunnel Direct (I) semblerait être peu probable étant donné l'épaisseur d'oxyde des structures (~15nm) et qui est largement supérieure à la limite de 3nm pour l'observation de ce processus [13].

Par ailleurs, le régime d'Emission Thermoïonique (III) ne sera pas considéré non-plus puisque les DELs ont été conçues pour opérer principalement dans un régime d'injection tunnel (cette supposition sera confirmé par la suite grâce aux mesures I-V et I-V-T). Nous décrirons ensuite brièvement les expressions analytiques qui définissent chaque processus de conduction et nous montrerons les résultats de l'application de chaque modèle sur les courbes I-V des dispositifs afin d'identifier le mécanisme de conduction.

i. Courant Fowler-Nordheim.

Ce processus de conduction, proposé pour la première fois par Fowler et Nordheim [11], considère que les électrons transitent par effet tunnel de la bande de conduction de l'électrode (métal) vers la bande de conduction de l'oxyde de la même façon que les trous peuvent transiter de la bande de valence du semiconducteur vers la bande de valence de l'oxyde. L'expression qui établit la variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée est donnée par :

$$J_{FN}(E_{ox}) = \frac{q^2}{16 \times \pi \times h \times \phi_b} \times E_{ox}^2 \times e^{\left[\frac{-4 \times \sqrt{m_{ox}} \times (\phi_b \times q)^{3/2}}{3 \times q \times h \times E_{ox}} \right]} \quad (1)$$

Où q est la charge de l'électron, h est la constante de Planck, Φ_b est la hauteur de barrière et m_{ox} est la masse effective des électrons dans l'oxyde. Ainsi, à partir de cette expression, peut-on constater qu'un graphique de $\ln(J/E_{ox}^2)$ en fonction de $1/E_{ox}$ donne une ligne droite pour un processus F-N dont la valeur de Φ_b peut être extraite de la pente.

ii. Courant Poole-Frenkel.

Le processus Poole-Frenkel [12] considère que la conduction se fait par des porteurs excités thermiquement depuis les pièges vers la bande de conduction (ou la bande de valence dans le cas de trous), l'excitation thermique étant favorisée par le champ électrique appliqué sur l'oxyde. L'expression qui décrit ce type de conduction est :

$$J_{PF}(E_{ox}) = E_{ox} \times A_{PF} \times e^{\left[\frac{\beta_{PF}(\alpha) \times \sqrt{E_{ox}}}{k_b \times T} \right]} \quad \text{avec} \quad \beta_{PF}(\alpha) = \sqrt{\frac{q}{(\epsilon_{ox} \times \pi \times \alpha)}} \quad (2)$$

Où ϵ_{ox} correspond à la permittivité de l'oxyde, A_{PF} une constante de proportionnalité et le paramètre α est un paramètre lié à la distance entre pièges. Ainsi, si l'on trace le graphique $\ln(J/E_{ox})$ en fonction de $E_{ox}^{1/2}$ la courbe résultante sera une ligne droite dont la pente permet de calculer le paramètre (α) à partir duquel on peut déterminer la distance moyenne entre pièges.

iii. Courant Hopping.

Le mode de conduction du type Hopping [13] considère à la différence du processus Poole-Frenkel un mode de transport entre pièges par effet tunnel au lieu de l'excitation thermique hors des pièges vers la bande de conduction de l'isolant. L'expression pour ce type de conduction est donnée par:

$$J_{HO}(E_{ox}) = E_{ox} \times \frac{q^2 \times n}{k_b \times T \times \tau_0} \times e^{\left[\frac{d/2 \times E_{ox}}{k_b \times T} \right]} \quad (3)$$

Où n représente la densité d'électrons libres dans l'oxyde, τ_0 la constante de temps dans l'oxyde et le paramètre « d » est la distance entre pièges. La pente calculée à partir de la droite résultante du graphique $\ln(J/E_{ox})$ en fonction de E_{ox} permet de calculer la valeur de « d ». Le graphique illustré sur la figure 3.11 représente les caractéristiques I-V des DEL caractérisées en EL (figure 3.9) sous polarisation directe (en accumulation).

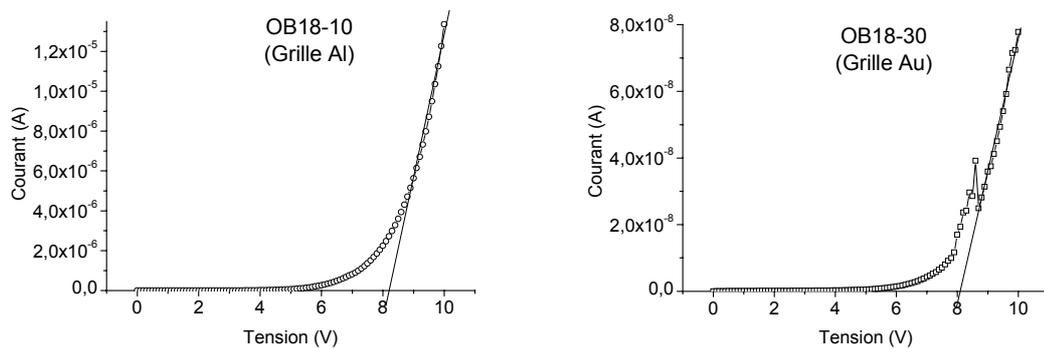


Figure 3.11 – Courbe I-V des DEL avec grille d'Al et d'Au en accumulation

On constate la similarité entre les deux courbes précédentes avec une même tension de seuil de ~8V. Par ailleurs, les résultats de la modélisation des courbes I-V qui sont présentés

sur la figure 3.12 sous forme de graphiques semi-log en fonction du champ électrique permettent de constater un bon ajustement des points expérimentaux par les modèles d'injection du type tunnel Hopping et Poole-Frenkel (l'ajustement avec un processus du type Fowler-Nordheim étant impossible à réaliser) avec une valeur du paramètre « d » de ~0,65nm. Cette valeur représente la distance entre les centres (que c'est soit nanocristal-nanocristal ou nanocristal-pièges) que les porteurs doivent traverser par effet tunnel.

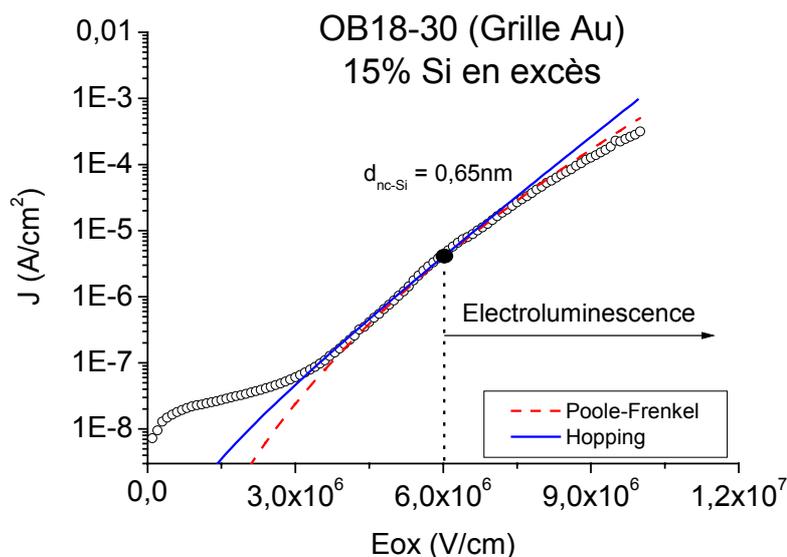


Figure 3.12 – Modélisation des courbes I-V pour la DEL avec grille d'Or (OB18-30)

Une façon relativement simple de confirmer ces résultats est à travers le calcul de la distance de séparation entre nanocristaux à l'aide de l'expression suivante [13] :

$$d = (N_{nc})^{-1/3} - \phi_{nc} ; N_{nc} = \text{Concentration de nc-Si/cm}^3 \text{ et } \phi_{nc} = \text{Diamètre moyenne des nc-Si}$$

Ainsi, le diamètre moyenne des nc-Si dans les échantillons avec 15% de Si en excès avait été estimé autour de 3,1nm (Figure 2.5 - Chapitre 2) et la densité de nanocristaux (estimée à partir du profil d'implantation - Figure 3.2.b) autour de 2×10^{19} nc-Si/cm³.

Ces valeurs nous donnent une valeur de séparation de ~0,7nm qui est très proche des valeurs obtenues par la modélisation.

Ces constats nous permettent de conclure que le transport de porteurs dans nos diodes électroluminescentes se fait dans un régime du type tunnel gouverné soit par un processus Hopping soit par un processus Poole-Frenkel. Afin de déterminer lequel des deux mécanismes identifiés est le responsable du transport, nous avons fait des analyses de la caractéristique I-V en fonction de la température (les résultats sont illustrés sur la figure 3.13). En principe, le processus Poole-Frenkel est plus fortement dépendant de la température puisque les porteurs doivent être thermiquement excités hors les pièges vers la bande de conduction de l'oxyde et en conséquence, s'il s'agit de ce processus, on devrait constater une variation de la courbe I-V avec la température. En revanche, s'il s'agit d'un processus Hopping la caractéristique I-V devrait être quasiment-insensible à la température.

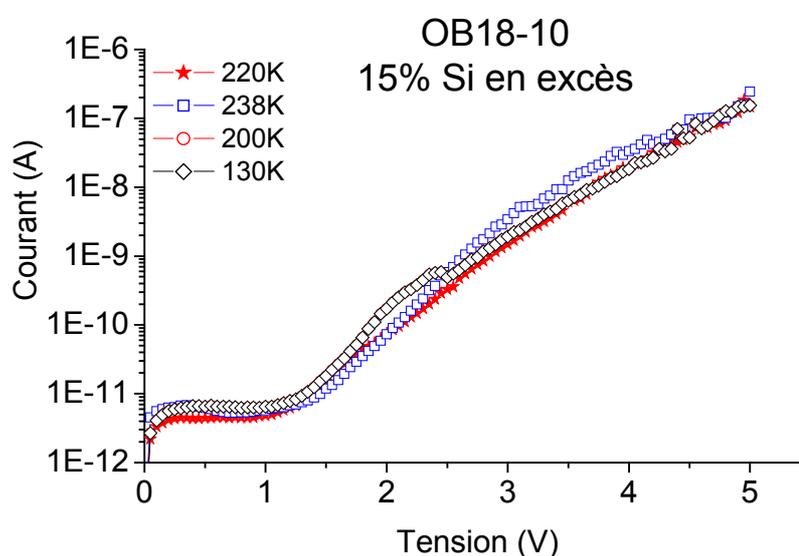


Figure 3.13 – Dépendance en température de la caractéristique I-V en accumulation pour la DEL OB18-10 (grille Al)

L'indépendance de la caractéristique I-V avec la température est évidente ce qui confirme sans ambiguïté qu'il s'agit d'un processus de transport type tunnel Hopping. Sur le graphique 3.14 s'illustre de façon schématique le diagramme de bandes des dispositifs ainsi que les mécanismes d'injection de porteurs et d'électroluminescence.

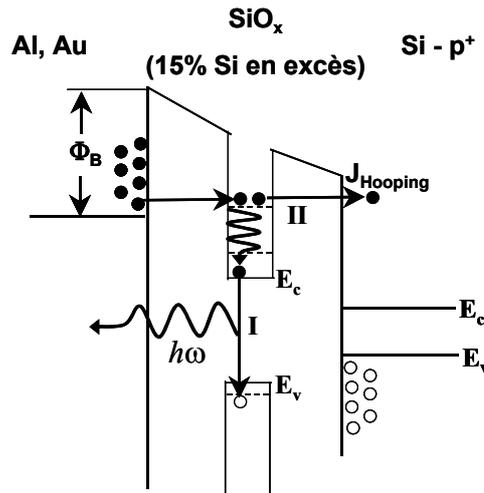


Figure 3.14 – Mécanisme d’injection et d’EL dans les dispositifs du lot O18-xx en accumulation.

Un autre aspect intéressant que nous avons analysé sur ces dispositifs est le comportement de l’intensité d’EL en fonction du courant appliqué. Le graphique 3.15 montre cette courbe où l’on peut constater une tendance linéaire avec une pente égale à 0,37. Ce comportement est similaire à celui constaté sur l’intensité de PL en fonction de la puissance d’excitation (pente égale à 0,7) et pourrait indiquer soit une recombinaison des paires e-h via les états d’interface soit une forte influence des effets Auger à l’intérieur des nc-Si. Par ailleurs, on ne constate pas de saturation apparente de l’intensité d’EL qui permettrait de soupçonner un courant de fuite trop important dans nos structures tel qu’il a été fréquemment constaté sur d’autres dispositifs de configuration similaire [14].

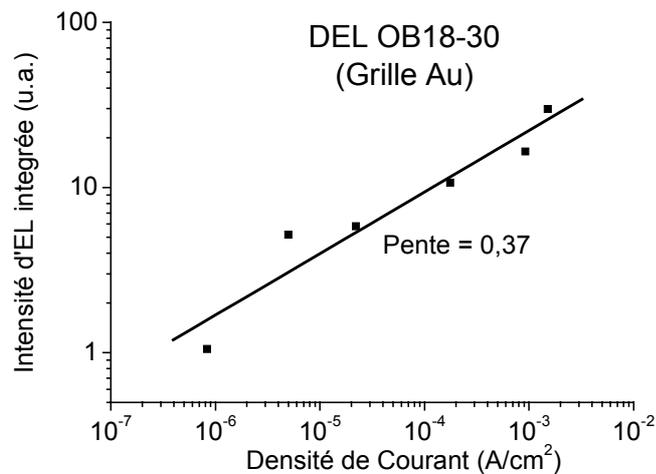


Figure 3.15 – Intensité d’EL en fonction du courant appliqué.

Les résultats obtenus sur ces structures et qui d'ailleurs ont été publiés lors du congrès E-MRS à Strasbourg en 2002 [15], démontrent pour la première fois la possibilité de fabriquer des dispositifs électroluminescents dont l'injection de porteurs est contrôlée par une injection de porteurs froids évitant ainsi une dégradation de l'oxyde et donc du dispositif. Le rendement de nos dispositifs même s'il n'a pas été mesuré, reste plutôt faible.

3.3.2. Dispositifs avec nc-Si précipités.

3.3.2.1 Spectroscopie d'EL du lot 8264-Pxx.

Tous les dispositifs fabriqués avec des nc-Si précipités ont été réalisés au LETI selon les procédés technologiques décrits dans le chapitre 1. La première série de dispositifs étudiés appartient au lot 8264Pxx (analysé par PL dans le chapitre 2) décrit en détail dans l'annexe B.

La figure suivante montre un comparatif entre les spectres d'EL sous polarisation directe et les spectres de PL mesurés sur la référence 8264P16 (sans îlots) et sur l'échantillon 8264P13 ($\text{SiO}_{x=1.6}$) à 300K.

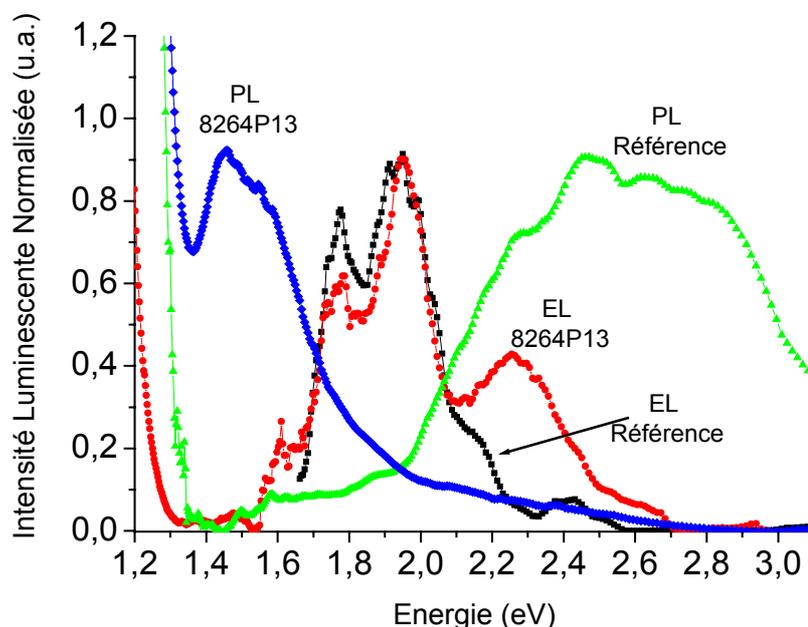


Figure 3.16 – Graphique comparatif de PL vs EL pour le lot 8264Pxx

On peut rapidement constater la similitude entre les spectres d'émission de la référence et l'échantillon contenant des nc-Si puisque les deux montrent une paire de pics autour de 1,77eV, et 1,95eV. La seule différence notable entre les deux spectres se manifeste par une bande à 2,3eV identifiée sur l'échantillon avec des nc-Si et qui peut être facilement associée aux défauts radiatifs de l'oxyde puisqu'elle aussi apparaît sur le spectre de PL de la référence. En revanche, aucune émission n'est constatée pour la position énergétique correspondant à l'émission des nc-Si (spectre de PL - 8264P13) entre 1,4 et 1,6eV.

Ces observations nous permettent d'affirmer que l'EL constatée sur ces échantillons provient plutôt des défauts dans l'oxyde thermique ou dans le HTO et non des nc-Si. En fait, lors de la caractérisation par PL on avait déjà constaté la très mauvaise qualité optique de l'oxyde déposé (HTO) qui montre une large bande de luminescence et qui est certainement aussi responsable de cette émission électroluminescente. Nous venons ainsi de confirmer le gros handicap qui représente l'utilisation d'un oxyde HTO pour la fabrication de diodes électroluminescentes et c'est dans ce contexte que nous avons proposé aux technologues du LETI la modification de certains paramètres de fabrication des dispositifs afin d'améliorer leurs performances.

3.3.2.2 Spectroscopie d'EL du lot C178-Pxx.

Un deuxième lot (C178-Pxx) a donc été réalisé au LETI après avoir implémenté les améliorations proposées notamment en ce qui concerne la suppression de la couche HTO ainsi que la modification de la durée et l'atmosphère de recuit (suivant les résultats de l'étude optique du lot A037A-xx). Cette série d'échantillons consiste donc, en une couche poly-Si dopée P⁺ déposée sur un substrat Si de type P, ensuite on dépose par CVD la couche SiO_{x=1,5} suivi par un recuit de démixtion pendant 3'30'' sous N₂, 3 épaisseurs de couche différentes sont disponibles (5,10 ou 15nm), ainsi que 3 durées de recuit de passivation sous O₂ (5,10 et 30min). Finalement, la couche de contact poly-Si N⁺ a été déposée sur toute la plaque. Ainsi, avant la caractérisation électrique et optique de ce lot il a fallu réaliser un court procédé technologique qui consiste en graver la couche de poly-Si N⁺ pour former les dispositifs.

i. Etalonnage de la vitesse de gravure de la couche poly-Si.

Etant donné la faible épaisseur de la grille poly-Si de contact ($\sim 50\text{nm}$), nous avons donc tout d'abord calculé la vitesse de gravure d'une solution d'attaque poly-Si contenant $125\text{ml HNO}_3 : 50\text{ml H}_2\text{O} : 2,5\text{ml HF}$, en mesurant la profondeur de gravure par profilométrie pour différents temps d'attaque (figure 3.17). D'après nos résultats nous constatons qu'un temps de gravure de 4 secondes est insuffisant pour attaquer complètement le poly-Si, d'autre part un temps de gravure de 7 secondes va éliminer une bonne partie de la couche de SiO_x et donc pour les échantillons avec faible épaisseur de SiO_x (5nm) il y a le risque d'attaquer la couche poly-Si P^+ inférieure. Nous avons ainsi déterminé qu'un temps de gravure de ~ 5 secondes est un bon choix puisque la gravure du poly-Si est complète et la couche SiO_x est très peu gravée.

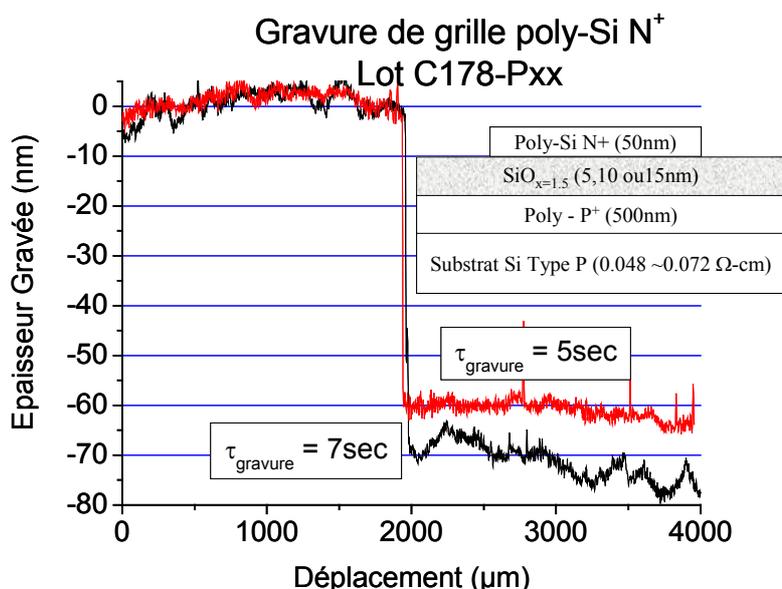


Figure 3.17 – Profondeur de gravure mesurée par profilométrie sur le lot C178-Pxx, le schéma du dispositif finalisé.

Une fois la gravure de la grille poly-Si réalisée et les dispositifs formés, nous avons poursuivi l'analyse des structures par spectroscopie d'électroluminescence. Seulement les échantillons recuits à 1000°C sous O_2 pendant 30' et sous polarisation directe ont montré un signal d'EL, aucune émission n'a été détectée sous polarisation inverse. Les spectres obtenus à 300K sont illustrés sur la figure suivante.

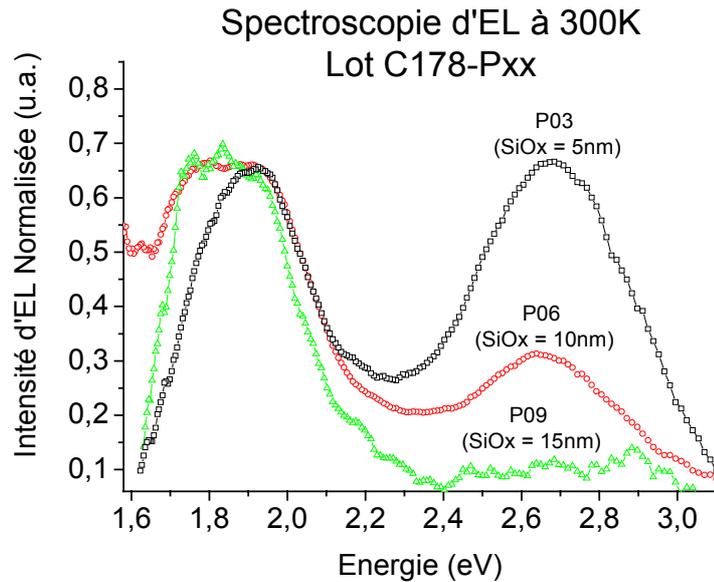


Figure 3.18 – Spectres d'EL obtenus à 300K sur les dispositifs du lot C178-Pxx pour les 3 épaisseurs de SiOx sous recuit O₂ pendant 30' à 1000°C.

Chaque spectre d'EL illustré sur la figure 3.18 correspond à la tension minimale pour permettre la détection, ce qui fait une tension $V_{\min} = +19V$ pour l'échantillon P03 et $V_{\min} = +23V$ pour les échantillons P06 et P09. Si l'on considère que la résistivité des couches poly-N+ et poly-P+ du dispositif est beaucoup plus faible que celle de la couche SiOx, il est raisonnable de penser que la chute de tension se fait principalement sur la couche SiOx. Ainsi, les valeurs de tensions appliquées sur la structure pour l'observation d'EL, impliquent des valeurs de champ électrique dans la couche SiOx bien supérieures à la valeur maximale supportée par une couche de SiO₂ avant la rupture ($\sim 10MV/cm$). Cependant, nous n'avons constaté aucun signe de rupture de l'oxyde des structures analysées dans la gamme de tension appliquée pour la caractérisation électroluminescente à savoir jusqu'à +25V. Il faut remarquer que dans ces échantillons l'injection de porteurs est visible dès $\sim 10V$ (voir figure 3.22) et qu'ensuite le courant augmente très rapidement jusqu'à quelques mA. Ce matériau se comporte davantage comme une résistance élevée que comme un diélectrique du fait de la présence des nc-Si. Cet écoulement de charge peut expliquer le retard du claquage diélectrique qui n'intervient qu'à partir de $\sim 30V$.

La deconvolution des spectres d'EL des échantillons P03, P06 et P09, illustrée sur la figure 3.19, montre que chaque spectre est composé de plusieurs bandes luminescentes dont la position énergétique et la largeur à mi-hauteur est indiqué comme E_{EL} et FWHM respectivement.

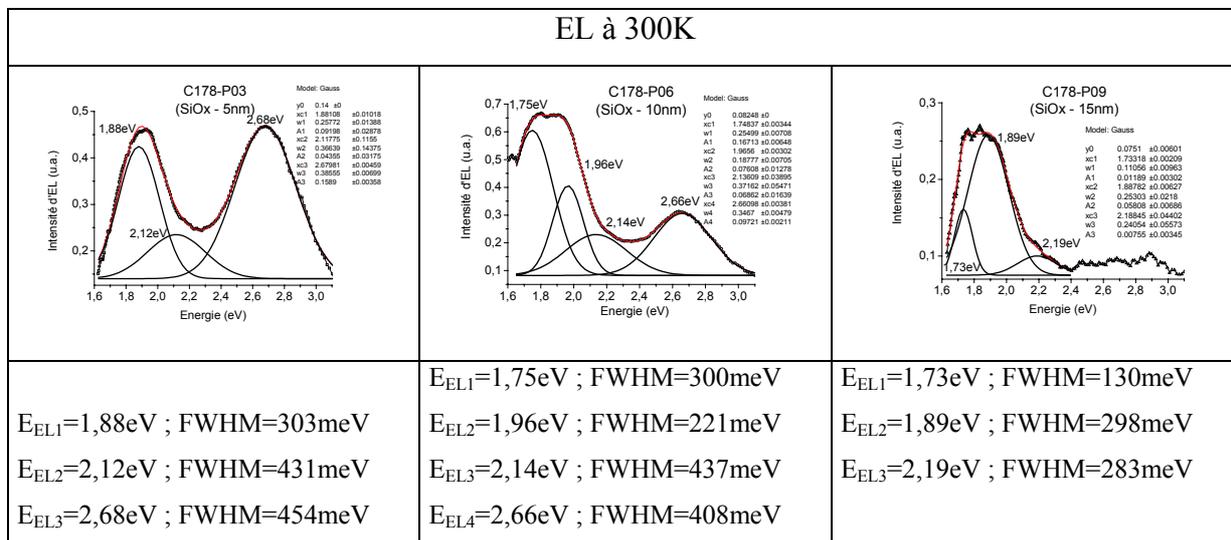


Figure 3.19 – Deconvolution de spectres d'EL du lot C178-Pxx obtenus à 300K.

Avant de discuter l'origine de chaque bande il est utile d'analyser la comparaison entre les spectres de PL et d'EL. Cette analyse est montrée sur la figure suivante :

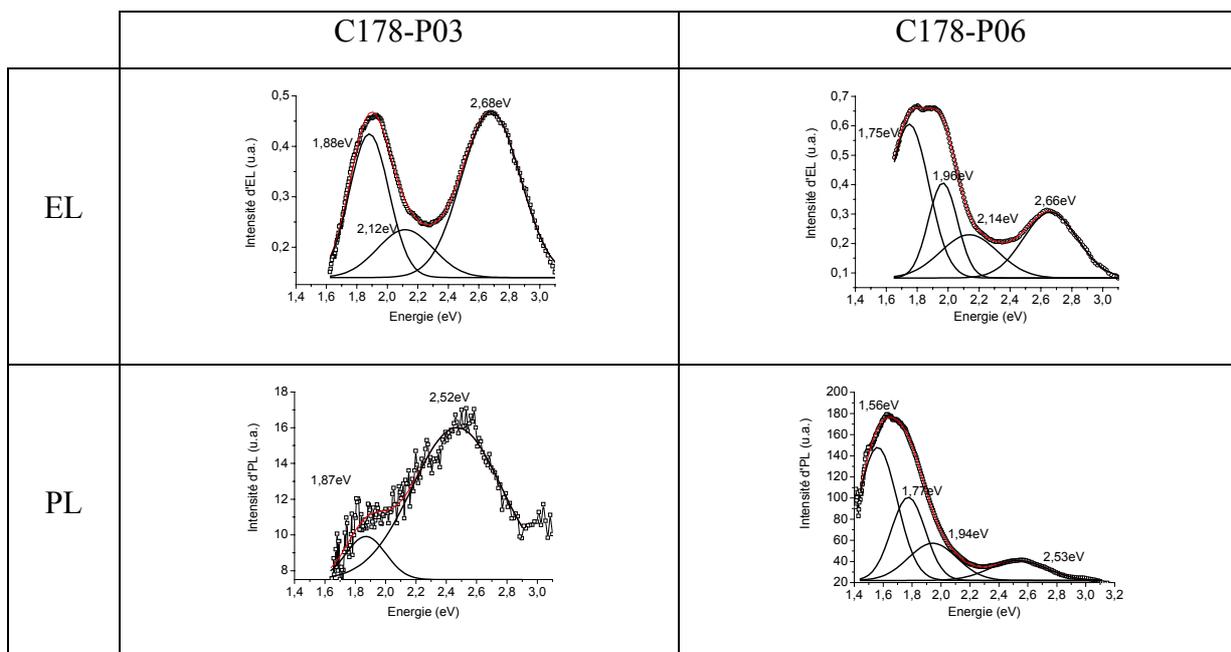


Figure 3.20 – Comparaison entre spectres d'EL et PL du lot C178-Pxx à 300K.

On constate pour l'échantillon P03 l'existence d'un pic d'EL à 1,88eV que l'on retrouve aussi sur le spectre de PL. En revanche, le pic d'EL à 2,68eV est décalé de ~160meV vers les hautes énergies par rapport à celui de la PL lequel se situe à 2,51eV. Enfin on observe que le pic d'EL à 2,12eV n'apparaît pas sur le spectre de PL.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'analyse de l'échantillon P06, on constate l'existence d'une bande luminescente située à 1,77eV qui est présente sur les spectres de PL et d'EL. On observe aussi une deuxième bande d'EL à 1,96eV laquelle correspond à la bande de PL située à 1,94eV. Par ailleurs, les bandes d'EL à 2,14eV et 2,66eV montrent le même comportement que sur l'échantillon P03 à savoir l'absence de la bande à 2,14eV sur le spectre de PL et le décalage vers les hautes énergies (~130meV) de la bande à 2,66eV.

Ces observations nous permettent de proposer une origine pour chaque bande à l'aide du tableau 3.b qui montre un résumé des positions des pics de PL et d'EL. Nous avons joint sur le tableau les résultats du lot C177-P08 (étudié dans le chapitre 2) afin de mieux comprendre l'origine des bandes à 1,9eV et 2,5eV.

	Bande I	Bande II	Bande III	Bande IV
		C178-P06		
PL	1,77	1,94	-	2,53
EL	1,75	1,96	2,14	2,66
		C178-P03		
PL	-	1,87	-	2,51
EL	-	1,88	2,12	2,68
		C177-P08		
PL	-	1,90	-	2,50
	<i>Etats d'interface nc-Si / SiO₂</i>	<i>Excitons au cœur des nc-Si</i>	<i>Défaut radiatif SiO₂ (Centre E')</i>	<i>Défaut radiatif SiO₂ (Lacune d'O₂)</i>

Tableau 3.b – Résumé de la position des bandes d'EL et de PL du lot C178-Pxx

Origine de la Bande I (1,75eV)

Il semble probable que l'origine de cette bande est liée à une recombinaison radiative via les états d'interface entre les nc-Si et la matrice SiO₂. Cette affirmation semble d'autant plus probable qu'aucun défaut radiatif dans le SiO₂ montre une émission dans cette gamme d'énergie. De même que pour la bande III, les analyses par spectroscopie de photocourant nous donneront davantage d'information.

Origine de la Bande II (1,94eV)

Cette bande coïncide avec celle constatée sur les spectres de PL du lot C177-P08 analysé au cours du chapitre 2 et nous pensons qu'il s'agit du même mécanisme de luminescence. En fait cette analogie est justifiée puisque les conditions de préparation de la couche SiO_x contenant les nc-Si sont équivalentes pour les deux lots (C177-P08 et C178-P03, P06) à savoir un recuit de démixtion après le dépôt suivit par une oxydation à 1000°C pendant 30 minutes. Ainsi, d'après les conclusions obtenues au cours du chapitre 2 à propos de l'origine de cette bande, il avait été proposé un mécanisme de recombinaison des paires e-h à l'intérieur des nanocristaux.

Origine de la Bande III (2,15eV)

En ce qui concerne la bande d'EL à 2,15eV il semble très probable que son origine soit un défaut paramagnétique de la matrice SiO₂ connu comme centre E' [20,21]. Le fait que cette bande soit présente uniquement sur les spectres d'EL et absente des spectres de PL indique que l'énergie d'excitation optique (5,08eV) serait insuffisante pour exciter cette bande.

Origine de la Bande IV (2,7eV)

La bande d'EL située à 2,7eV est certainement associée à une luminescence de défauts radiatifs dans la matrice SiO₂ (lacunes d'oxygène [20]) puisqu'elle avait été identifiée sur le spectre de PL de l'oxyde thermique (voir figure 2.21 - Chapitre 2) et sur la PL du lot C177-P08 analysée au cours du Chapitre 2 (section 2.2.3.1).

Finalement, nous avons analysé la variation de l'intensité d'EL en fonction de la tension appliquée illustrée sur la figure 3.21. On constate un changement de la forme du pic à 1,88eV clairement provoqué par l'augmentation de l'intensité du pic à 1,75eV à fortes tensions alors que l'allure du pic à 2,7eV ne semble guère se modifier.

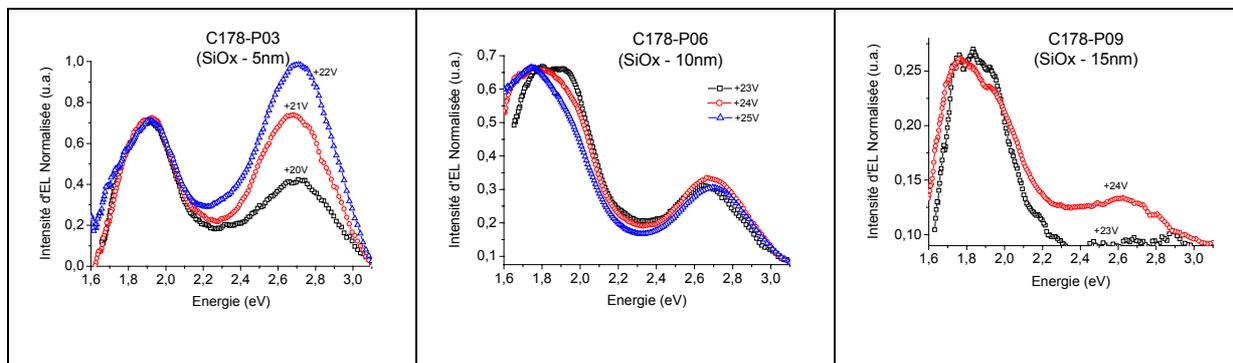


Figure 3.21 – Spectres d'EL en fonction de la tension appliquée pour les dispositifs du lot C178-Pxx

Nous avons poursuivi les études de nos dispositifs à travers l'analyse de la caractéristique I-V afin d'identifier le régime de conduction présent lors de l'EL sur les structures.

3.3.2.3 Caractérisation I-V du lot C178-Pxx.

On constate que les courbes I-V des trois dispositifs illustrées sur la figure 3.22 sont similaires et montrent une caractéristique de redressement.

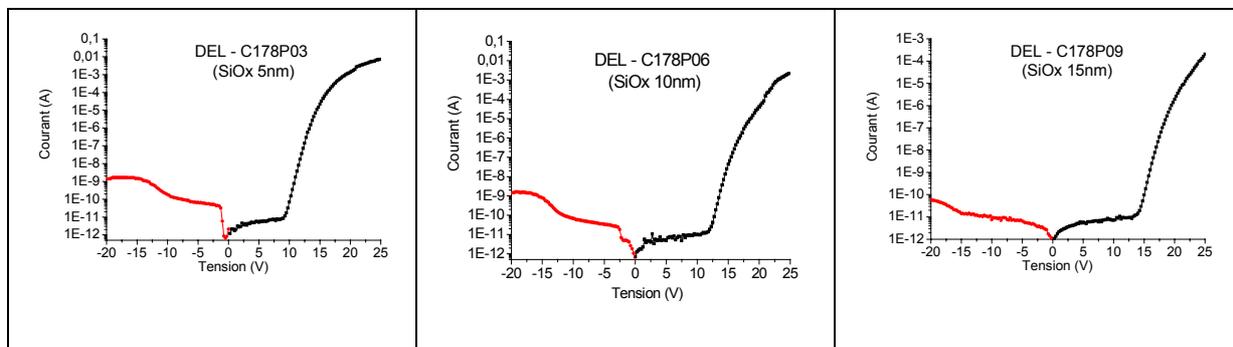


Figure 3.22 – Caractéristique I-V des dispositifs testés en EL (Lot C178-Pxx)

La saturation du courant constatée pour des tensions de polarisation inverses supérieures à $-15V$ est due à l'épuisement de porteurs minoritaires de la couche poly-Si p^+ (électrons). Par ailleurs, sous polarisation directe on observe un seuil de tension de $+10V$ pour P03, $+12V$ pour P06 et $+15V$ pour P09 cohérente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche SiOx de 5nm à 15nm. Nous avons poursuivi l'analyse par la modélisation des régimes de conduction illustrée sur la figure suivante.

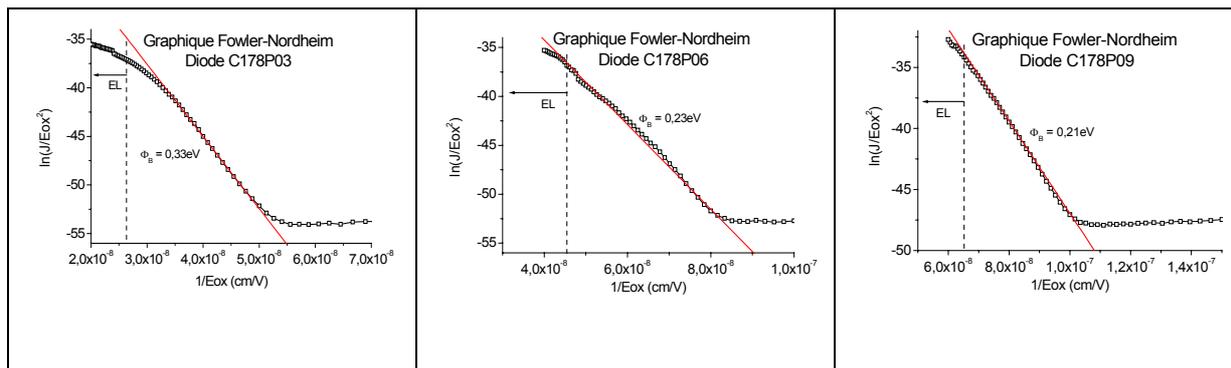


Figure 3.23 – Modélisation des courbes I-V par un mécanisme Fowler-Nordheim dans les dispositifs électroluminescents du lot C178-Pxx

On peut constater que toutes les courbes peuvent être modélisées par un régime de conduction du type Fowler-Nordheim de la même façon qu'on confirme que l'émission électroluminescente s'effectue dans ce régime de conduction. La valeur de la hauteur de barrière, extraite de la pente de la droite, varie entre $0,3eV \sim 0,2eV$ ce qui est largement inférieure à la valeur de $3,2eV$ habituellement constatée pour l'interface poly-Si – SiO₂ [17]. Pour expliquer cette faible valeur de barrière il est utile d'utiliser la figure 3.24 qui illustre schématiquement le mécanisme d'injection de porteurs sur ce type de structures. Selon ce graphique, deux chemins pour les électrons « chauds » injectés depuis l'électrode vers les nc-Si sont alors possibles. Le premier chemin consiste en la création d'une paire e-h via l'ionisation par impact laquelle va se recombiner de façon radiative depuis les bords de bande du nanocristal (I_a) ou depuis l'état d'interface (I_b). Le deuxième chemin (II) consiste en l'injection de l'électron par un processus du type F-N depuis la cristallite vers la bande de conduction de l'oxyde sans création de paires e-h.

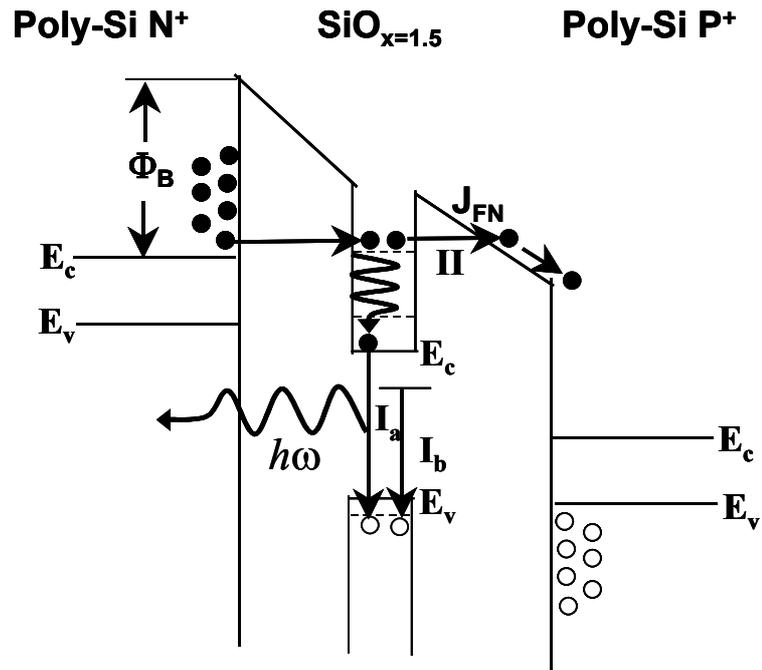


Figure 3.24 – Structure de bandes des DELs du lot C178-Pxx montrant le mécanisme d'injection de porteurs.

Ainsi, d'après Kameda et al. [18], la diminution de la hauteur de barrière est provoquée par la présence des nc-Si dans le SiO₂ qui agissent comme des niveaux de pièges et servent de relais pour la conduction.

En conclusion, les analyses faites sur ce lot ont démontré que l'EL provient aussi bien des nc-Si formés après le recuit de la couche SiO_x que des défauts radiatifs (lacunes d'oxygène et centres E') dans la couche SiO₂. D'autre part, le régime d'injection dans lequel l'EL est obtenue a été identifié comme Fowler-Nordheim avec une hauteur de barrière pour les électrons de ~0,25eV et donc très probablement l'émission d'EL est obtenue par ionisation par impact de porteurs. Les conditions d'opération de ces dispositifs ne sont pas souhaitables puisque l'opération dans un régime d'injection de porteurs « chauds » provoque la dégradation de la couche d'oxyde et en conséquence un courant de fuite important limitant ainsi les performances et la fiabilité du dispositif.

3.4 Conclusions du chapitre

A l'heure actuelle, les dispositifs électroluminescents les plus performants ont été fabriqués à partir de nanostructures de Si passivées à l'oxyde. C'est pour cette raison qu'il s'avère très critique que le fonctionnement du dispositif se fasse dans un régime d'injection de porteurs « froids » afin d'éviter la dégradation de l'oxyde et donc du dispositif. Au cours de ce chapitre, nous avons démontré l'utilisation d'un procédé technologique simple, à savoir l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'oxyde implanté suivi par le dépôt d'une grille de contact qui permet d'obtenir des DELs dont le régime d'injection est de ce type. Par ailleurs, nous avons mis en évidence les avantages à utiliser le poly-Si comme grille de contact au lieu d'une grille métallique (Au, Al) pour les mesures d'EL. Par rapport aux diodes électroluminescentes à base de nc-Si implantés, nous avons démontré que l'émission électroluminescente a la même origine que la PL et en conséquence provient d'une recombinaison des paires e-h dans les nc-Si ou dans les états de surface (STE). Nous avons pu aussi remarquer l'avantage d'utiliser une grille d'Al à la place d'une grille Au puisqu'elle permet d'obtenir des spectres d'EL plus intenses et avec une meilleure définition des pics. En ce qui concerne le rendement externe des dispositifs, même s'il n'a pas été mesuré, il reste faible et peut être amélioré par exemple en texturant la surface. Par ailleurs, le mécanisme de transport dans nos dispositifs électroluminescents a été mis en évidence par différentes études électriques (notamment I-V-T), et cela nous a permis de l'associer à un mécanisme du type Tunnel – Hopping. Les résultats indiquent que les dispositifs ainsi obtenus présentent l'avantage d'opérer dans un régime d'injection de porteurs « froids » ce qui évite la dégradation éventuelle du dispositif. Finalement, en ce qui concerne les dispositifs à base de nc-Si précipités, nous avons montré les inconvénients liés à l'utilisation d'un oxyde HTO pour la caractérisation optique des dispositifs. Les analyses faites sur des dispositifs améliorés nous ont permis d'identifier plusieurs bandes d'émissions électroluminescentes qui ont été associées aux nc-Si et aux défauts de l'oxyde thermique. Les forts champs électriques appliqués sur ces structures pour l'obtention d'EL ainsi que le mécanisme d'injection identifié (Fowler-Nordheim) par des mesures I-V, indiquent qu'il s'agit d'une électroluminescence obtenue dans un régime d'ionisation par impact ce qui représente une forte limitation pour envisager leur application pratique.

- [1] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, et al. *Current-induced light emission from a porous silicon device*, IEEE Electron. Device Lett, 1991, vol. 12, n° 12, p. 691
- [2] N. Koshida, H. Koyama, *Visible electroluminescence from porous silicon*, Appl. Phys. Lett, 1992, vol. 60, n° 3, p. 347
- [3] J. Kramer, P. Seitz, E.F. Steigmeier et al. *Light-emitting devices in industrial CMOS technology*, Sensors Actuat. A, 1993, vol. 37, p. 527
- [4] P. Steiner, F. Kozlowski, M. Wielinska et al. *Enhanced Blue-Light Emission from an Indium-Treated Porous Silicon Device*, Jpn. J. Appl. Phys, 1994, vol. 33, n° 11, p. 6075
- [5] C. Peng, P.M. Fauchet, K.D. Hirschmann et al. *Carrier Transport in Porous Silicon Light-emitting Diodes*, **In** : Theodore M. Besmann, Timothy D. Sands, Gary S. Was, Eds. Microcrystalline & Nanocrystalline Semiconductors, nov. 1994, Boston, Massachusetts. Mater. Res. Soc. Symp. Proc, vol. 358 p. 689
- [6] B. Gelloz, N. Koshida, *Electroluminescence with high and stable quantum efficiency and low threshold voltage from anodically oxidized thin porous silicon diode*, J. Appl. Phys, 2000, vol. 88, n° 7, p. 4319
- [7] L. Pavesi, *Will silicon be the photonic material of the third millenium?*, J. Phys. Cond. Matt, 2003, vol. 15, n° 26, p. R1169
- [8] L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta et al. *Stable and efficient electroluminescence from a porous silicon-based bipolar device*, Appl. Phys. Lett, 1996, vol. 68, n° 15, p. 2058
- [9] L.B. Valdés Proc. "Resistivity measurements on Ge for transistors" IRC, 1954, vol. 42, p. 420
- [10] P. Hesto, *Instabilites in Silicon Devices*, Barbotin, Vapaille (Eds.) : North Holland, 1986
- [11] R.H. Fowler, L.W. Nordheim Proc. Roy. Soc, 1928, vol. A-119, p. 173
- [12] J. Frenkel, *On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors*, Phys. Rev, 1938, vol. 54, n° 8, p. 657
- [13] D.J. Dimaria, D.W. Dong, C. Falcony et al. *Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films*, J. Appl. Phys, 1983, vol. 54, n° 10, p. 5801
- [14] N. Lalic, J. Linros, *Light emitting diode structure based on Si nanocrystals formed by implantation into thermal oxide*, J. of Lumin, 1999, vol. 80, n° 1-4, p. 263
- [15] J. De La Torre, A. Souifi, A. Poncet, et al. *Optical properties of silicon nanocrystal LEDs*, Physica E, 2003, vol. 16, n° 3-4, p. 326
- [16] D.J. Dimaria, J.R. Kirtley, E.J. Pakulis et al. *Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands*, J. Appl. Phys, 1984, vol. 56, n° 2, p. 401
- [17] E. Kameda, T. Matsuda, Y. Emura et al. *Study of the current-voltage characteristics in MOS capacitors with Si-implanted gate oxide*, Solid State Elect, 1999, vol.43,n° 3, p. 555
- [18] E. Kameda, T. Matsuda, Y. Emura, et al. *Fowler-Nordheim tunneling in MOS capacitors with Si-implanted SiO₂*, Solid State Elect, 1998, vol. 42, n° 11, p. 2105
- [19] K. Luterova, I. Pelant, J. Valenta et al. *Red electroluminescence in Si⁺-implanted sol-gel-derived SiO₂ films*, Appl. Phys. Lett, 2000, vol. 77, n° 19, p. 2952
- [20] L. Skuja, *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*, J. of Non-Cryst. Sol, 1998, vol. 239, n° 1-3, p. 16
- [21] S.T. Chou, J.H. Tsai, B.C. Sheu, *The photoluminescence in Si⁺-implanted SiO₂ films with rapid thermal anneal*, J. Appl. Phys, 1998, vol. 83, n° 10, p. 5394
- [22] S.M. Prokes, *Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence*, Appl. Phys. Lett, 1993, vol. 62, n° 25, p. 3244

CHAPITRE 4

Spectroscopie de photocourant des nanostructures de Si

4.1 Introduction

Au cours des deux chapitres précédents nous avons analysé les mécanismes d'émission des nc-Si présents dans nos dispositifs électroluminescents à travers l'excitation optique (PL) ou électrique (EL), maintenant nous allons nous intéresser aux mécanismes d'absorption. Pour ce faire, nous ferons appel à la spectroscopie de photocourant (PC) pour déterminer le spectre d'absorption des nc-Si et ainsi identifier et associer les différents mécanismes d'absorption/émission présents dans nos dispositifs électroluminescents.

Ainsi, dans un premier temps nous allons décrire l'utilité de la technique de spectroscopie de PC qui permet de déterminer indirectement le gap des nanocristaux. Nous présenterons deux méthodes de mesures différentes, à savoir la configuration verticale et latérale, et nous discuterons leurs avantages et leurs inconvénients.

Ensuite, nous présenterons les résultats des analyses faites sur les dispositifs fabriqués à partir de nc-Si implantés (Lot OB-xx). Dans un premier temps une analyse des différents seuils d'absorption obtenus sous configuration verticale et latérale sera discutée et dans un deuxième temps nous analyserons le comportement des spectres de PC en fonction de la température pour chaque configuration. Finalement, nous présenterons la relation entre les spectres de PL, EL et PC ce qui nous permettra de proposer une origine pour chaque seuil d'absorption.

La partie finale du chapitre est consacrée aux études réalisées sur les dispositifs élaborés à partir de nc-Si précipités (Lot 8264-Pxx et C178-Pxx). Nous montrerons l'influence de l'épaisseur des différentes couches qui composent le dispositif sur les spectres de PC et notamment en ce qui concerne les effets d'interférence. Enfin, les analyses faites sur les dispositifs contenant des couches améliorées pour le rendement de PL seront discutées dans le cadre de l'identification des mécanismes d'absorption et de recombinaison.

4.2 La technique de photocourant

La spectroscopie de photocourant est une technique de caractérisation qui fournit des informations très intéressantes à propos des états électroniques et du spectre d'absorption du matériau analysé. Le principe de cette technique est basé sur la génération de porteurs (électrons et trous) provoquée par l'absorption de photons avec une énergie égale ou supérieure au gap du matériau analysé. Afin de pouvoir séparer et récupérer les porteurs ainsi générés (photo-porteurs), il faut pouvoir appliquer un champ électrique à l'aide d'électrodes de contact. Le courant sera alors proportionnel au nombre de photons incidents. En faisant varier la longueur d'onde des photons et en prenant en compte la fonction de transfert de l'appareillage optique, on peut alors déterminer le spectre d'absorption du matériau. Dans le cas des nc-Si, cette technique est particulièrement intéressante puisqu'on peut explorer et déterminer le seuil d'absorption (et aussi indirectement le gap) associée à la distribution de taille des cristallites. La description du banc de manipulations ainsi que le principe des opérations sont illustrés sur la figure suivante.

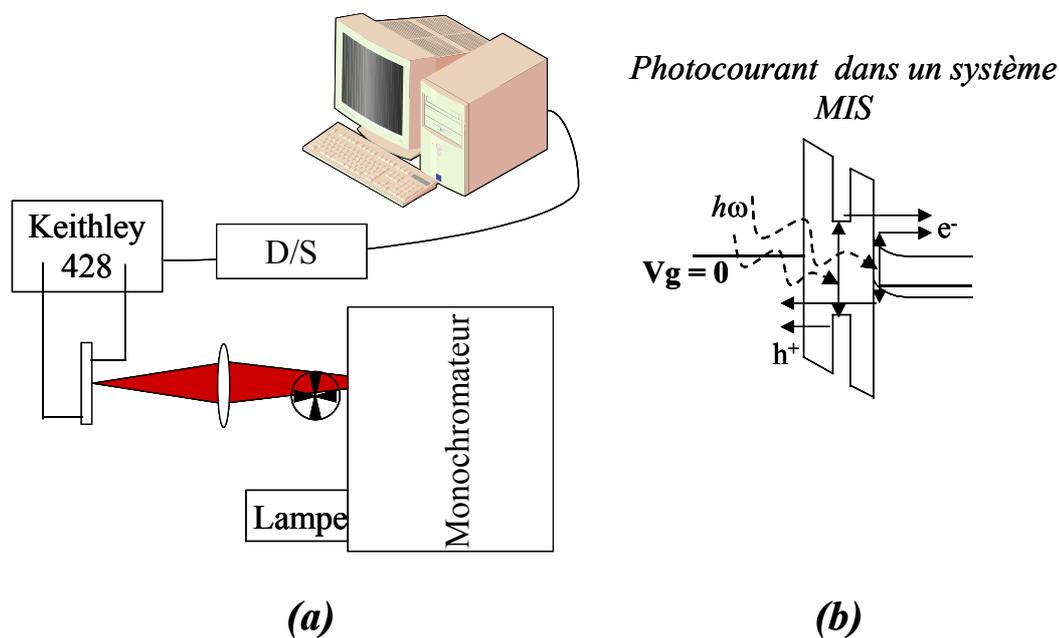


Figure 4.1 – (a) Banc de manipulations utilisé pour la caractérisation de spectroscopie de PC. (b) Illustration schématique du principe de PC dans un système MIS sans tension appliqué. Dans ce cas la séparation des photo-porteurs se fait grâce au champ électrique interne présent entre le métal et le semiconducteur.

La technique consiste à faire passer à travers un monochromateur (Jobin-Yvon HR640) un faisceau lumineux provenant d'une lampe de tungstène à travers la fente d'entrée, ce qui nous permettra de faire varier la longueur d'onde d'excitation lumineuse. Ensuite, le faisceau obtenu à la sortie du monochromateur sera focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille et le courant photogénéré (photocourant) à chaque longueur d'onde sera détecté et amplifié grâce à un amplificateur de courant (Keithley-428) dont le signal est relié à une détection synchrone afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Finalement, le spectre est enregistré par l'ordinateur. La figure 4.1.b montre de façon schématique la photogénération de courant et sa récupération dans une structure du type MIS (Métal – Isolant - Semiconducteur).

4.2.1. Configuration de transport vertical et latéral.

Pour mesurer le PC dans nos structures nous avons utilisé dans un premier temps une configuration de transport vertical (illustrée sur la figure 4.2.a) dans laquelle l'éclairage se fait à travers une grille de contact semi-transparente et les porteurs photogénérés sont collectés entre la grille et le substrat. Sous cette configuration on va privilégier l'utilisation de substrats fortement dopés et les mesures devront être réalisées dans un régime d'accumulation afin de diminuer au maximum le signal de PC provenant du substrat et observer plus clairement celui des nc-Si. Cette diminution du signal de PC du substrat est possible grâce à l'accumulation de porteurs dans la zone proche à l'interface oxyde-semiconducteur ce qui diminue le champ électrique qui se développe vers l'intérieur du substrat et l'essentiel du champ électrique se trouvera dans la région de l'oxyde contenant les nc-Si.

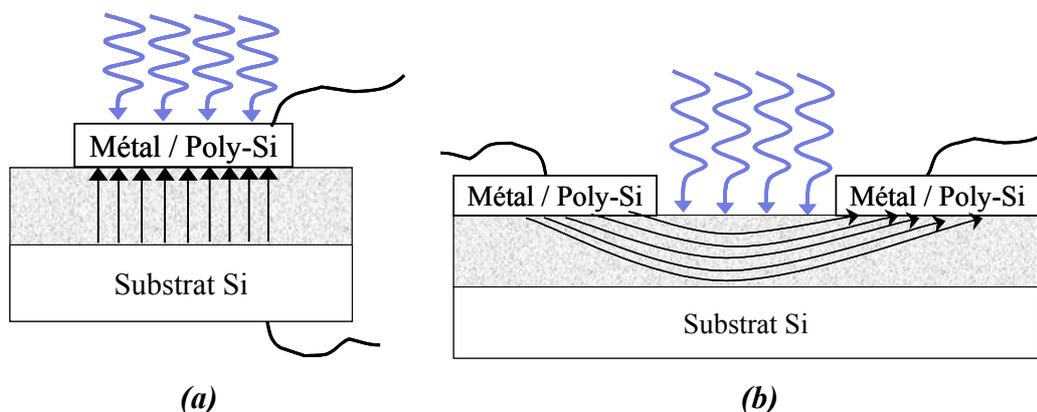


Figure 4.2 – Configurations de transport vertical (a) et de transport latéral (b) utilisées pour les mesures de PC, les flèches illustrent les lignes de champ électrique.

Cependant, nous avons constaté que les mesures faites sous configuration verticale, même sur des substrats fortement dopés, montrent des fortes limitations notamment en ce qui concerne sa faible sensibilité pour détecter clairement les différents paliers d'absorption. Ceci est à cause du fait que l'excitation lumineuse se fait à travers une grille métallique (Al ou Au) dont la valeur maximale du pourcentage de transmission (voir figure 3.4.b – Chapitre 3) est de l'ordre de 10% et 35% respectivement. Egalement, la nécessité de soustraire le spectre de la référence pour déterminer le(s) seuil(s) d'absorption induit des erreurs non négligeables dans le calcul. C'est pourquoi, nous avons mis en place une deuxième type de configuration (dite de transport latéral ou coplanaire) illustrée sur la figure 4.2.b qui permettra d'éviter ces inconvénients. Dans cette technique l'éclairage et la collection du courant photogénéré se fait entre deux grilles adjacentes ce qui permet de minimiser davantage le signal de PC associé au substrat puisque nous considérons au premier ordre que la variation du potentiel le long de l'interface isolant/substrat est très faible et donc que le champ électrique latéral est insuffisant pour séparer les photo-porteurs créés dans le substrat. Cette hypothèse se vérifie sur les échantillons de référence (voir figure 4.3) qui ne donnent aucun signal de PC.

4.3 Spectroscopie de photocourant des nc-Si implantés

4.3.1. Comparatif entre la configuration de transport vertical et latéral.

Les premiers dispositifs analysés sont similaires à ceux utilisés pour la caractérisation par électroluminescence à savoir un substrat Si p^+ avec une couche de SiO₂ implantée avec 15% de Si en excès de 15nm d'épaisseur et un contact métallique supérieur semi-transparent (Au ou Al) de 15nm d'épaisseur. La figure 4.3 montre les spectres de PC obtenus à 300K pour chaque configuration sans tension appliquée sur la structure. Sur cette figure la différence entre les spectres de PC des échantillons OB15 et OB18 est clairement mise en évidence. Cette différence s'explique par une absorption supplémentaire associée aux nc-Si grâce à l'élargissement du gap du Si provoqué par le confinement quantique. Du côté des hautes énergies d'excitation ($>1,6\text{eV}$), le PC additionnel proviendrait de l'absorption de photons dans les nanocristaux de petite taille (dans ce cas inférieur ou égale à 4nm [3]). La différence en absorption à 1,2eV constatée sous configuration latérale est expliquée par une absorption à l'interface substrat Si/SiO₂ qui semble accrue par la présence des nc-Si.

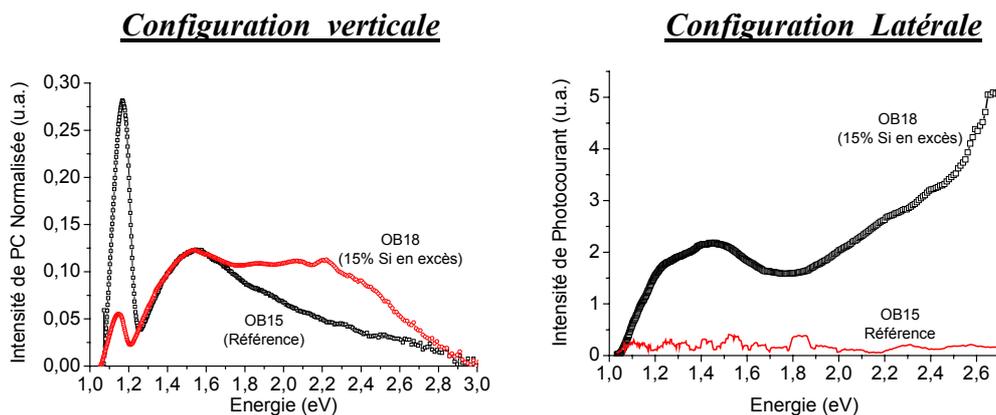


Figure 4.3 – Spectres de PC à 300K obtenus pour une configuration verticale et pour une configuration latérale sur les lots OB18 (15% de Si en excès) et OB15 (non-implanté) sans tension appliquée.

Le fait d’avoir un signal de PC sans tension appliquée dans une configuration verticale est normal puisqu’un champ électrique interne est présent dans la structure. En effet, la présence de la grille de contact (métallique ou poly-Si N^+) induit une accumulation de porteurs à l’interface SiO_2/Si et provoque la formation du champ électrique (voir figure 4.1.b), la conduction des porteurs photogénérés pourrait ensuite être assurée par un relais à travers les nc-Si (OB18) ou par des charges mobiles ou fixes habituellement présentes dans l’oxyde (OB15) du système MOS [9]. Dans les cas d’une configuration latérale les photo-porteurs créés dans les nc-Si seront transportés vers les électrodes par un courant de diffusion. Néanmoins, la conduction dans ce type de configuration sera moins efficace à cause de la longueur du chemin que doivent parcourir les photo-porteurs et le signal de PC s’en trouve beaucoup plus faible. En fait, c’est ce que nous constatons dans les spectres de PC obtenus sur le lot OB18 sous les deux configurations et normalisés à 1,5eV (voir figure 4.4) où l’intensité de PC sous configuration latérale est un facteur ~ 500 inférieure à celle obtenue sous configuration verticale.

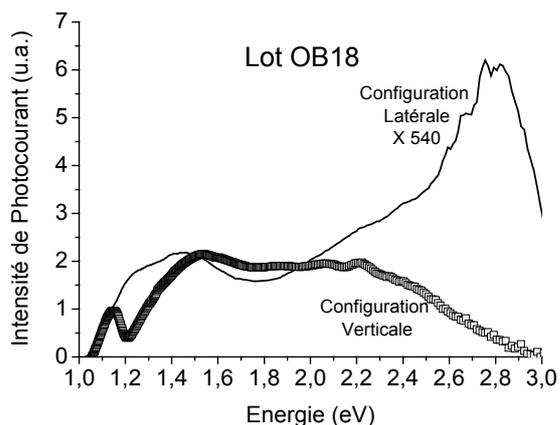


Figure 4.4 – Spectres de PC du lot OB18 normalisés à 1,5eV pour les deux configurations avec $V_g=0$. Le spectre sous configuration latérale a été multiplié par 540.

Cette comparaison permet aussi de remarquer une définition plus nette des seuils d'absorption du côté des hautes énergies lorsque les mesures sont faites sous configuration latérale. Cette différence est expliquée par le fait que sous configuration verticale on récupère beaucoup plus du courant généré dans le substrat et par conséquent le PC associé aux nc-Si risque d'être masqué plus facilement.

Par ailleurs, l'analyse des différents paliers d'absorption constatés sur les spectres de PC des lots OB15 et OB18 et illustrés sur la figure 4.5 nous permet de remarquer plusieurs aspects importants :

- a) On constate l'existence de deux seuils d'absorption situés à 1,05eV et 1,2eV ainsi qu'un maximum de PC à 1,5eV aussi bien dans la référence (OB15) que dans les échantillons implantés (OB18) pour les deux types de configuration.
- b) Dans le spectre de PC sous configuration latérale de l'échantillon implanté (OB18), on constate en plus des seuils observés sur la référence, l'apparition de 4 seuils supplémentaires du côté des hautes énergies, situés à 1,83eV, 1,95eV, 2,25eV et 2,54eV qui sont donc liés à la présence des nc-Si.

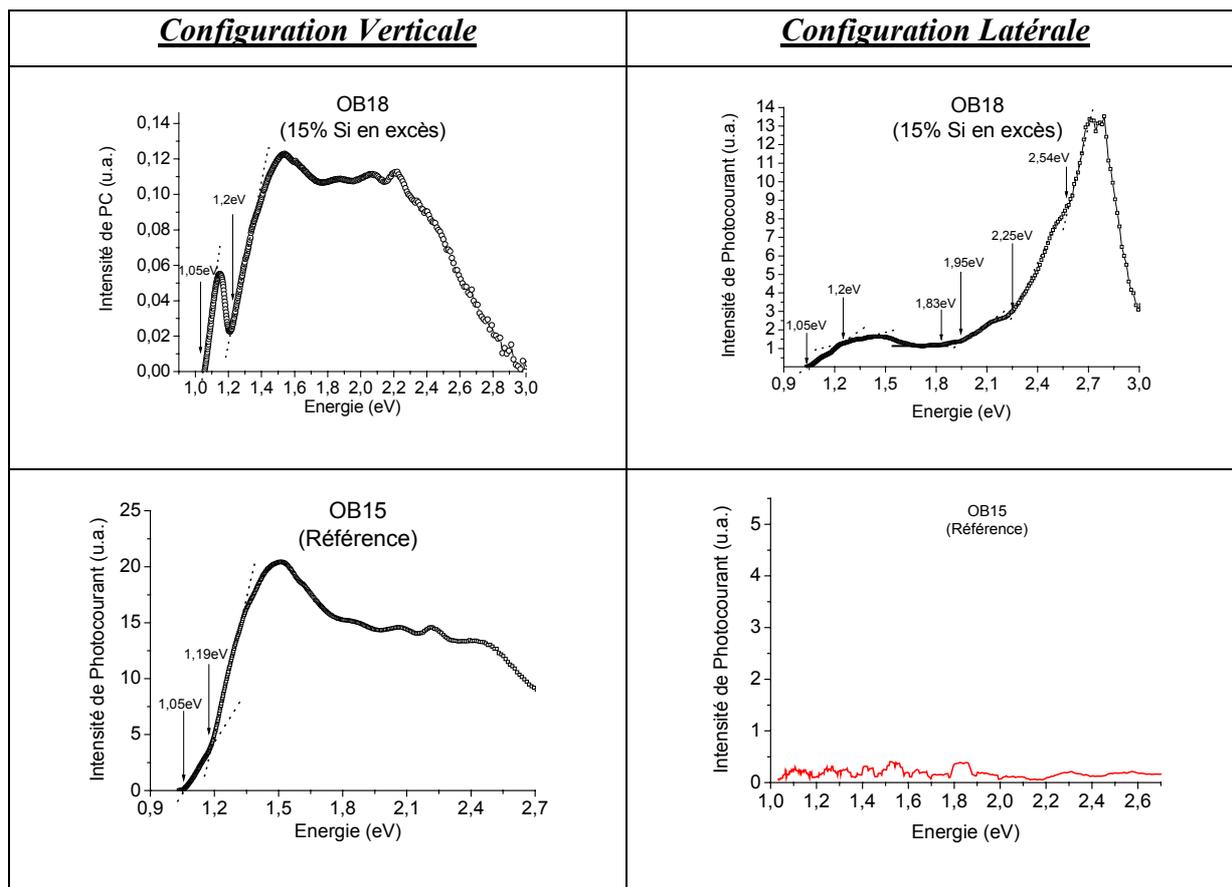


Figure 4.5 – Détermination des seuils d'absorption à partir des spectres de PC à 300K pour les lots OB15 et OB18.

Compte tenu de ces observations il est évident que les seuils à 1,05 et 1,2eV, qui sont présents indépendamment du type d'échantillon (avec/sans nanocristaux) ou de la configuration de polarisation, de même que le maximum de PC à 1,5eV proviennent d'une contribution du substrat de Si. En fait, la valeur du seuil à 1,05eV est presque identique à la différence entre le gap du Si et l'énergie du niveau accepteur de Bore dans le Si cristallin [7]. Par ailleurs, le seuil à 1,2eV (qui d'ailleurs a été observé sur des structures en silicium poreux [8]) peut être expliqué (voir figure 4.6) par une absorption liée au gap du Si à l'interface substrat Si/SiO₂. En effet, une déformation des bandes d'énergie du Si cristallin est induite par les contraintes créées lors du processus d'oxydation (tel qu'il a été confirmé par plusieurs groupes [12]), à cause de la différence entre le volume de SiO₂ crû (45 Å³) et le volume initial de Si (20 Å³) ce qui entraîne une expansion du matériau et en conséquence une contrainte parallèle à l'interface. Cette contrainte modifie donc légèrement l'énergie de bande interdite du Si à l'interface Si/SiO₂.

Enfin, le maximum à 1,5eV ainsi que la décroissance du signal de PC pour des énergies supérieures à 1,55eV est un comportement typique des photodiodes Si et elle est expliquée par une dissipation sous forme de phonon de l'excès d'énergie du photon [10].

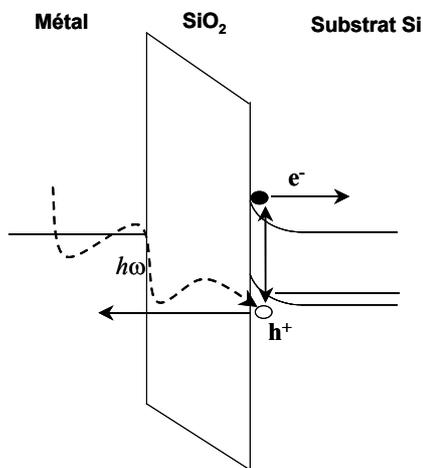


Figure 4.6 – Transition à l'interface Si/SiO₂ qui donne lieu à l'absorption à 1,2eV constatée sur les spectres de PC.

En ce qui concerne les seuils localisés à 1,83eV, 1,95eV, 2,25eV et 2,54eV nous allons essayer de démontrer leur origine à l'aide des analyses du comportement du signal de PC en fonction de la température ainsi que des comparatifs entre les spectres de PC, de PL et d'EL pour les deux configurations.

4.3.2. Etudes de PC en configuration de transport vertical.

La détermination du seuil d'absorption associée aux nc-Si n'étant pas directe à cause d'une contribution du PC du substrat très importante, il a été nécessaire de soustraire la contribution du substrat représentée par le spectre de la référence à celui des échantillons implantés.

4.3.2.1 Dépendance du PC avec la température.

Une analyse du spectre de PC en fonction de la température pourrait nous permettre de confirmer que l'absorption du côté des hautes énergies est liée aux nc-Si.

En effet, une variation en la position du seuil d'absorption qui suit la loi empirique de Varshni [2] (variation du gap du Si massif avec la température) nous permettrait d'affirmer qu'il s'agit du gap des nc-Si. Le graphique suivant illustre les spectres de PC obtenus pour la référence (OB15) et pour l'échantillon avec 15% de Si en excès (OB18) ainsi que le seuil d'absorption calculé à différentes températures.

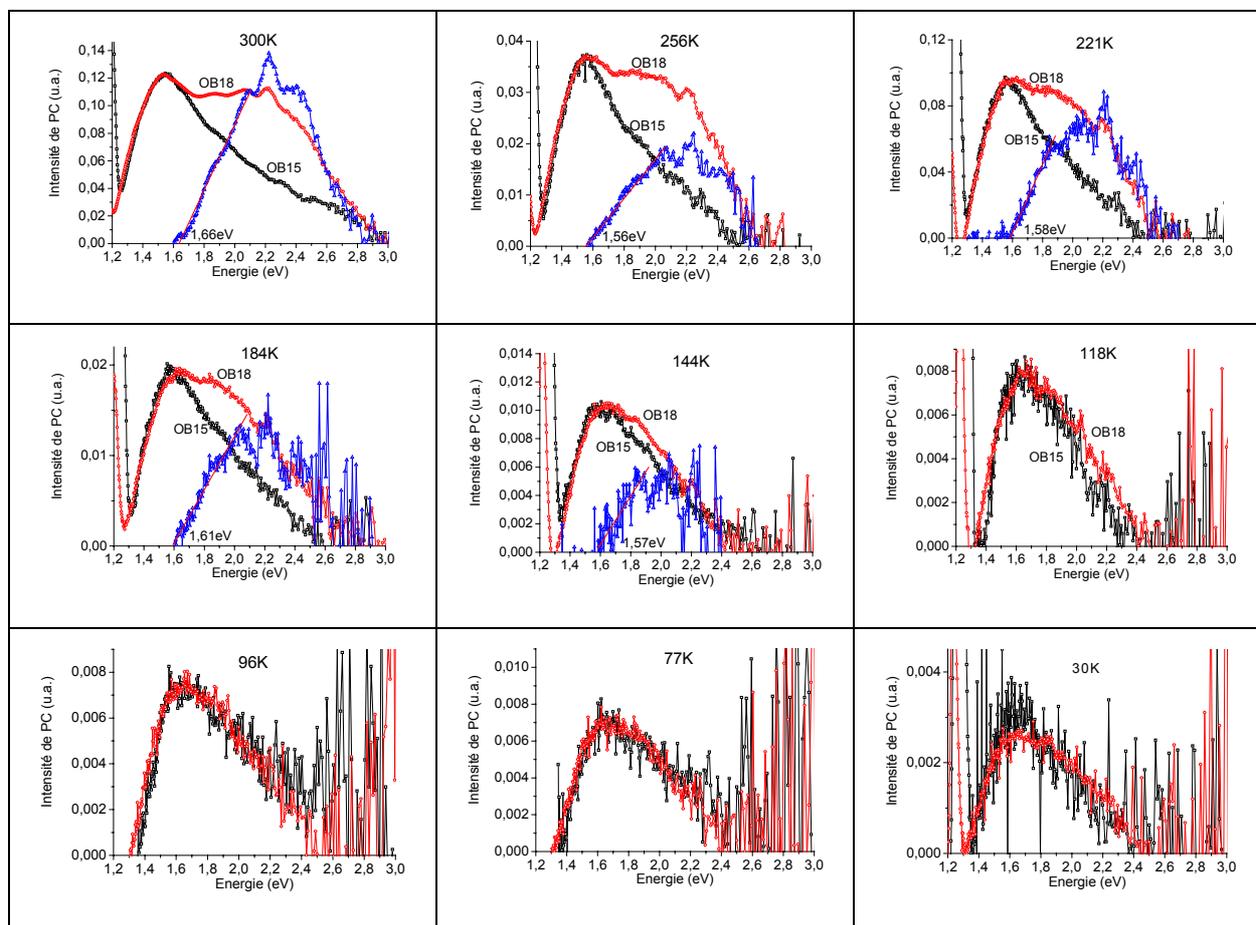


Figure 4.7 – Spectres de PC en fonction de la température sous configuration verticale pour le lot OB18 (15%) et sa référence OB15 (non-implantée)

Le premier aspect important que l'on constate est une très nette différence entre les spectres de PC des nc-Si et ceux de la référence pour des températures entre 300K et 184K, cette différence se réduit graduellement en descendant la température et les deux spectres deviennent équivalents pour des valeurs de température égales ou inférieures à 118K. La disparition de la contribution associée aux nc-Si pour des températures inférieures à 118K peut être expliquée par une recombinaison des photo-porteurs avant qu'ils ne puissent être collectés à cause de leur faible énergie thermique pour pouvoir s'échapper de l'îlot.

Un deuxième aspect intéressant est la valeur du seuil d'absorption (calculée par l'extrapolation à zéro de l'ajustement linéaire de la courbe résultante de la soustraction des deux spectres), laquelle montre un décalage vers le rouge de $\sim 100\text{meV}$ entre 300K et 256K puis elle se stabilise vers $1,58\text{eV}$ pour les autres températures. De toute évidence ce comportement ne suit aucune tendance précise et encore moins celle dictée par la loi empirique de Varshni. De plus, on peut noter que la marge d'erreur lors du calcul des seuils d'absorption sous cette configuration est de l'ordre de $\pm 40\text{meV}$ et dans ce cas il devient très difficile de repérer le décalage prévu de $\sim 32\text{meV}$ pour l'étendue de températures entre 300K et 144K. En fait, si l'on reprend la considération énoncée au cours de la section 4.21 que sous cette configuration l'excitation lumineuse se fait à travers une grille de contact d'Al ou d'Au et que la valeur maximale du pourcentage de transmission de ces métaux (voir figure 3.4.b – Chapitre 3) est de l'ordre de 10% et 35% respectivement, on peut alors comprendre la difficulté à réaliser des analyses détaillées de l'absorption en utilisant cette configuration.

4.3.2.2 Relation entre le PC et les spectres de PL et EL.

Il est maintenant intéressant d'analyser la relation qui existe entre les spectres de PC qui comprend les processus d'absorption et ceux de PL et EL qui comprennent les processus d'émission. Un comparatif entre ces spectres est illustré sur la figure suivante :

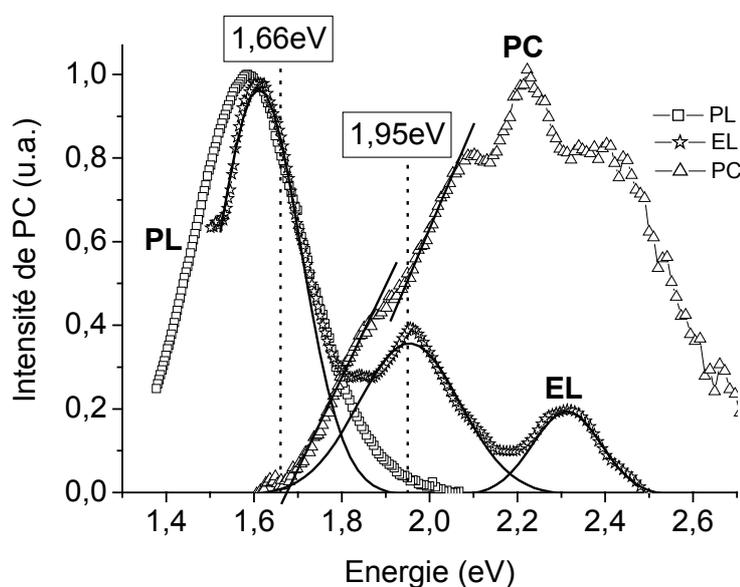


Figure 4.8 – Comparatif des spectres de PC, PL et EL du lot OB18 à 300K

On constate que le seuil d'absorption à 1,66eV est très proche des maxima de PL et d'EL (~1,58eV). On peut ainsi établir que le même état est responsable des trois processus et qu'il est donc lié aux nc-Si. Etant donné les estimations de taille et d'énergie de confinement ainsi que les résultats de PL (chapitre 2) et d'EL (chapitre 3), nous avançons l'hypothèse qu'il s'agit d'une absorption dans l'état d'interface Si/SiO₂. Par ailleurs, on constate que la position du deuxième seuil d'absorption à 1,95eV coïncide avec le pic d'EL situé à cette même énergie ce qui laisser supposer qu'il s'agit du même état (probablement un défaut dans la matrice SiO₂).

4.3.3. *Etudes de PC en configuration de transport latéral.*

Il est important d'étudier les spectres de PC obtenus sous la configuration de transport latéral. Tel qu'on l'avait constaté sur la figure 4.4, les mesures de PC faites sous cette configuration présentaient l'avantage de diminuer d'une manière importante l'absorption liée au substrat Si.

L'analyse des spectres faits sous cette configuration comprend uniquement les énergies d'excitation supérieures à 1,6eV (cf. figure 4.3) puisque c'est à partir de cette énergie que l'on peut considérer que l'influence d'une absorption du substrat Si est nulle. D'ailleurs, cette énergie correspond au seuil d'absorption constaté dans les mesures sous configuration verticale et qui a été associé aux états d'interface nc-Si/SiO₂.

4.3.3.1 Dépendance du PC avec la température

Le graphique 4.9 illustre les spectres à différentes températures obtenus dans une configuration de transport latéral sur le lot OB18.

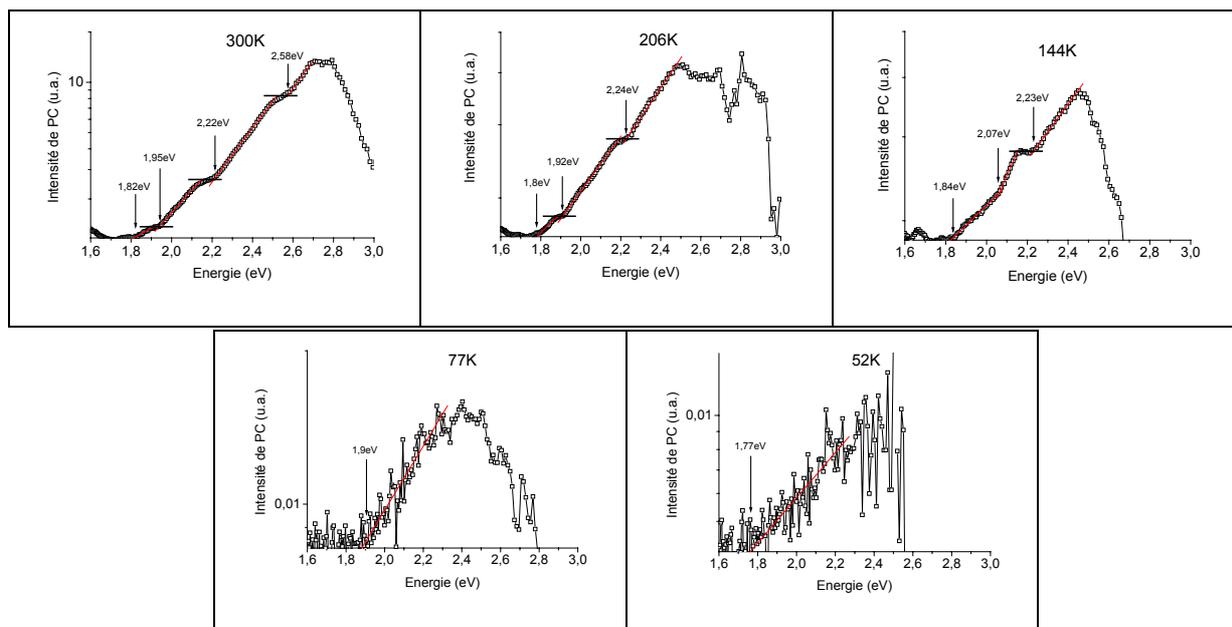


Figure 4.9 – Spectres de PC en fonction de la température sous configuration latérale pour le lot OB18 (15%)

Ces mesures confirment bien la présence de plusieurs seuils d'absorption à 300K localisés à 1,82eV, 1,95eV, 2,22eV et 2,58eV. De même que pour la configuration verticale, on observe une disparition graduelle de l'absorption du côté des hautes énergies lorsque la température descend, et enfin, à 52K on observe uniquement un seuil autour de 1,8eV. Avant d'avancer une explication à propos de l'origine de chaque seuil, il semble utile d'analyser leur rapport avec les spectres de PL et d'EL.

4.3.3.2 Relation entre EL, PL et PC

La figure 4.10 montre la comparaison entre les spectres de PL, EL et les seuils calculés par PC.

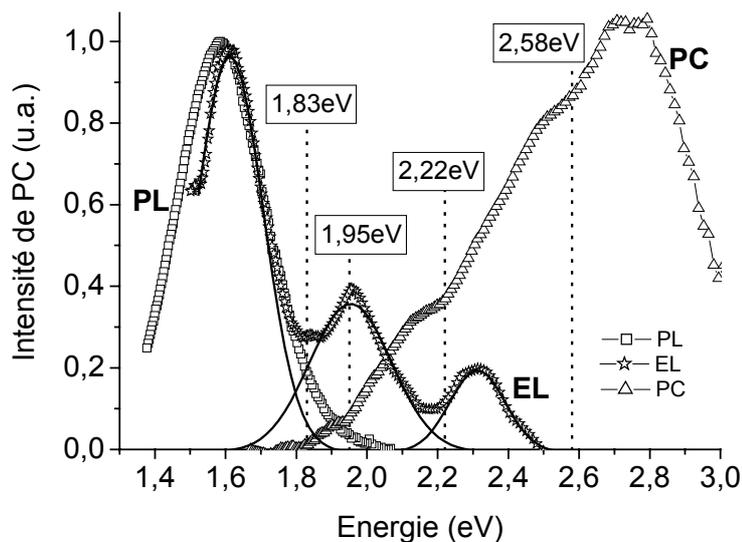


Figure 4.10 – Comparative des spectres de PC, PL et EL du lot OB18 à 300K sous configuration latérale du lot OB18

A partir des résultats obtenus pour les deux configurations, on peut proposer les interprétations suivantes pour chaque seuil d'absorption :

- ✓ Le seuil à 1,6eV qui coïncide avec les maxima de PL et d'EL correspond aux états d'interface nc-Si/SiO₂.
- ✓ Le seuil à 1,83eV correspond à la valeur du gap énergétique fondamental rapportée dans la littérature [3] pour des nanocristaux de 3,1nm de diamètre. L'origine de cette absorption serait donc au cœur des nc-Si.
- ✓ Le seuil d'absorption autour de 1,95eV coïncide avec l'absorption associée au défaut NBOHC dans la matrice de SiO₂ rapportée dans la littérature [4] et qui pourrait être responsable de la bande d'émission électroluminescente à cette même énergie.
- ✓ Le seuil autour de 2,22eV serait associé à une absorption des défauts dans la matrice SiO₂ répertoriés dans la littérature [5] comme les centres E'.

- ✓ Dans le cas du seuil autour de 2,58eV qui ne correspond à aucun seuil d'absorption rapporté dans la littérature pour les défauts dans le SiO₂ [5], nous pensons qu'il est associé à l'absorption du premier état excité dans les nc-Si. En effet, nous avons effectué le calcul des états énergétiques à l'aide du logiciel QUANTIX [11] pour des nc-Si entre 2,8 et 3,2nm de diamètre. Les résultats, qui sont présentés dans le tableau 4.a, montrent que le niveau fondamental pour un diamètre de nanocristaux égale à 3,1nm se localise à ~1,84eV et le premier état excité à ~2,57eV. Ces résultats confirment ainsi nos hypothèses que l'origine de ces transitions se trouve dans les nc-Si.

Diamètre du nanocristal	Etat Energétique	Energie (eV)
2,8nm	Fondamental	1,988
	1 ^{er} excité	2,834
	2 ^{ème} excité	3,737
3,0nm	Fondamental	1,873
	1 ^{er} excité	2,649
	2 ^{ème} excité	3,411
3,1nm	Fondamental	<u>1,839</u>
	1 ^{er} excité	<u>2,567</u>
	2 ^{ème} excité	<u>3,303</u>
3,2nm	Fondamental	1,805
	1 ^{er} excité	2,485
	2 ^{ème} excité	3,194

Tableau 4.a – Valeurs des états énergétiques calculés à l'aide du logiciel QUANTIX [11] pour des nc-Si entre 2,8nm et 3,2nm de diamètre.

4.4 Spectroscopie de photocourant des nc-Si précipités

4.4.1. Résultats du lot 8264-Pxx

Ce lot a été conçu spécifiquement pour les mesures d'électroluminescence. La figure suivante (4.10) montre les spectres de PC obtenus à 300K sur cette structure.

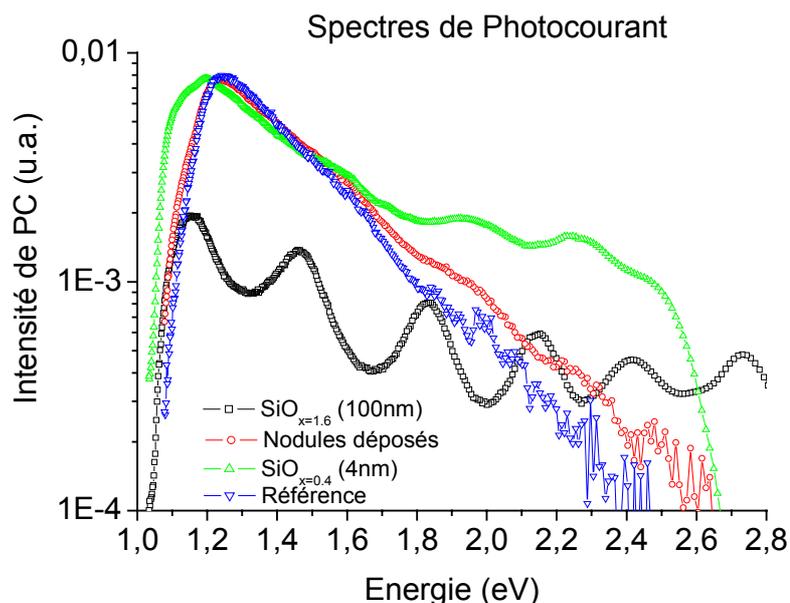


Figure 4.10 – Spectres de PC du lot 8264-Pxx obtenus à 300K sous configuration de polarisation verticale sans tension appliquée.

Le premier constat que l'on peut faire à partir du graphique précédent est une différence importante entre les spectres de PC des échantillons contenant la couche de SiO_x (8264-P13,P15) et ceux de la référence (8264-P16) et avec des îlots déposés (8264-P14). En fait, les spectres de PC de la référence et des îlots déposés sont très similaires ce qui indique une absence de PC pouvant être associé aux nc-Si sur cet échantillon. C'est pour cela que nous avons analysé en détail uniquement les spectres des échantillons P13,P15 et la référence P16 (sans îlots).

4.4.1.1 Spectres de PC en fonction de la tension appliquée

L'analyse du comportement du PC en fonction de la tension de polarisation (figure 4.11) illustre clairement l'apparition de plusieurs maxima pour l'échantillon P13 entre 1,1eV et 2,8eV. Par ailleurs, on ne constate aucun décalage des maxima lorsque la tension de polarisation augmente et si l'on observe attentivement la séparation entre deux pics, elle est toujours la même avec une valeur de $\sim 300\text{meV}$.

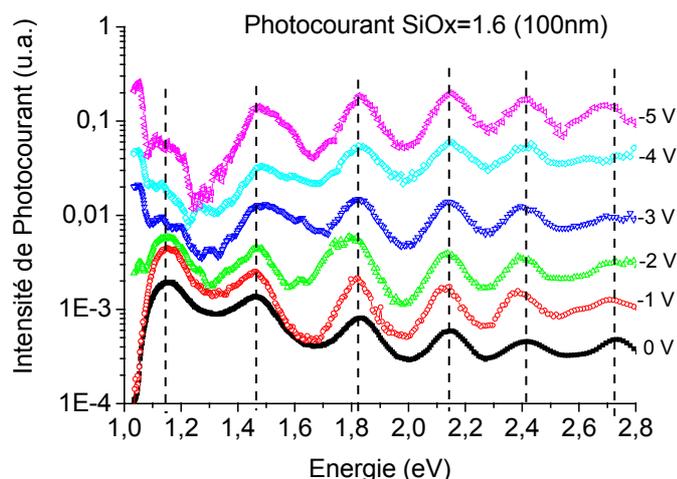


Figure 4.11 – Spectres de PC en fonction de la tension de polarisation pour l'échantillon 8264-P13.

Ces résultats préliminaires nous laissent présumer que le signal de PC n'était probablement pas associé à l'absorption des nanocristaux mais plutôt à d'autres phénomènes. D'ailleurs, en analysant plus attentivement la composition de nos structures nous avons supposé qu'un empilement de plusieurs couches de matériaux avec des indices de réfraction différents, pouvait donner lieu à des interférences [6] (modulation de l'absorption de lumière en fonction de la longueur d'onde incidente).

4.4.1.2 Le PC et les interférences

Suite à ce raisonnement, nous avons fait l'analyse des interférences créées par cette configuration de couches à l'aide du logiciel de simulation XOP [13] et nous les avons comparés aux spectres de PC. Le résultat est illustré sur la figure suivante :

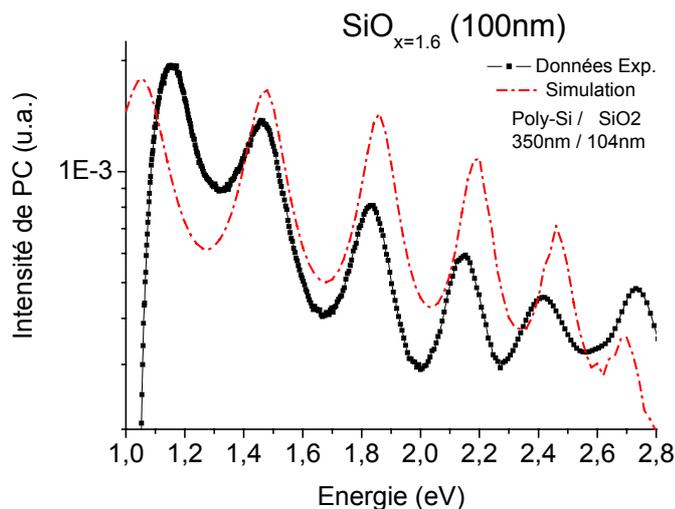


Figure 4.12 – Comparaison entre le spectre de PC et la simulation des interférences pour l'échantillon 8264-P13(100nm de $SiO_{x=1.6}$)

Le résultat de la comparaison est concluant, ce sont bien les interférences qui sont à l'origine de chaque pic de PC. Compte tenu de ces résultats, nous avons fait une analyse systématique en modifiant une épaisseur à la fois et nous avons constaté une dépendance quasi-exclusive avec l'épaisseur de la grille poly-Si. La figure 4.14 montre les résultats des simulations pour quelques épaisseurs de grille sur une structure équivalente à l'échantillon P13.

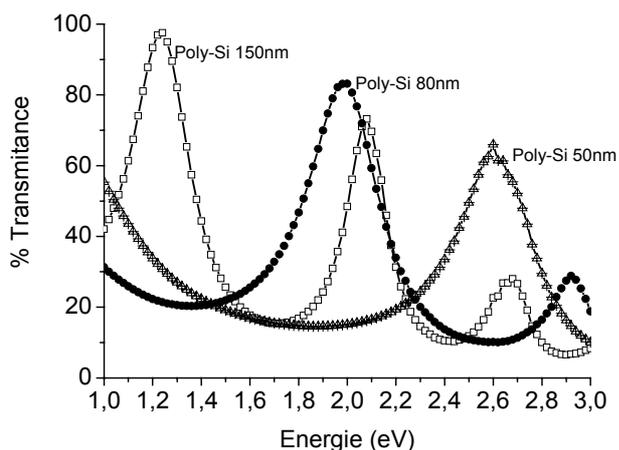


Figure 4.14 – Simulation des interférences pour différentes épaisseurs de la grille poly-Si.

En résumé, l'analyse de ce lot a démontré la nécessité de limiter l'épaisseur maximum de la grille poly-Si à 50nm pour pouvoir caractériser correctement les structures du lot 8264-Pxx et pour ne pas être gênés par les interférences.

4.4.1.3 Analyse de PC en configuration latérale à 300K

Puisque les analyses sous configuration verticale ont démontré des fortes limitations pour l'observation d'un signal de PC associé aux nc-Si à cause des interférences, nous avons décidé d'effectuer les mesures sous une configuration latérale. En effet, en principe l'effet des interférences sous cette configuration doit être supprimé puisque le faisceau d'excitation ne traverse pas la grille poly-Si responsable de ce phénomène. Pourtant, nous avons constaté que le spectre obtenu est pratiquement équivalent à celui obtenu sous configuration verticale (cf. figure 4.15) et donc affecté par les interférences. Ceci nous permet de confirmer l'importance d'avoir des structures spécifiquement conçues pour les mesures de photocourant.

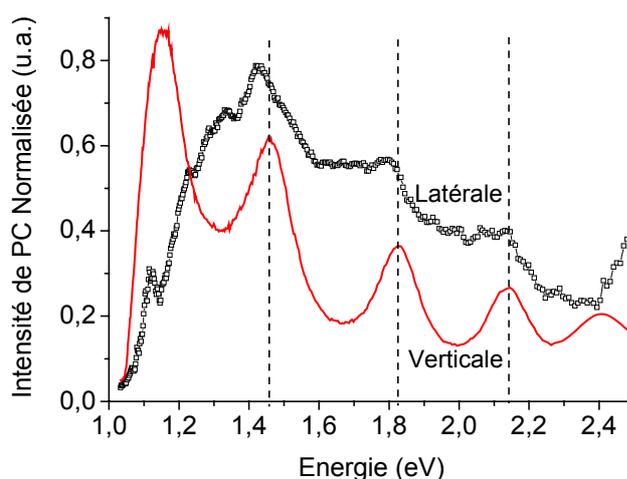


Figure 4.15 – Comparatif des spectres de PC du lot 8264-P13 obtenus dans les deux configurations.

C'est dans ce contexte qu'il a été réalisé le lot C178-Pxx, dans ce lot l'épaisseur de la grille poly-Si N^+ a été calculée pour permettre les mesures de PC sans être gêné par les interférences.

4.4.2. Résultats du lot C178-Pxx

Toutes les analyses de PC ont été faites sous une configuration verticale sur le lot C178-P06 (testé en EL) avec 10nm d'épaisseur de SiO_x. Malgré l'absence d'un échantillon de référence avec lequel comparer et éventuellement soustraire la contribution due au substrat Si sur ce lot, il est possible d'extraire plusieurs observations importantes. A partir du graphique 4.16 on peut identifier jusqu'à 5 seuils d'absorption et le maximum de PC autour de 2,7eV.

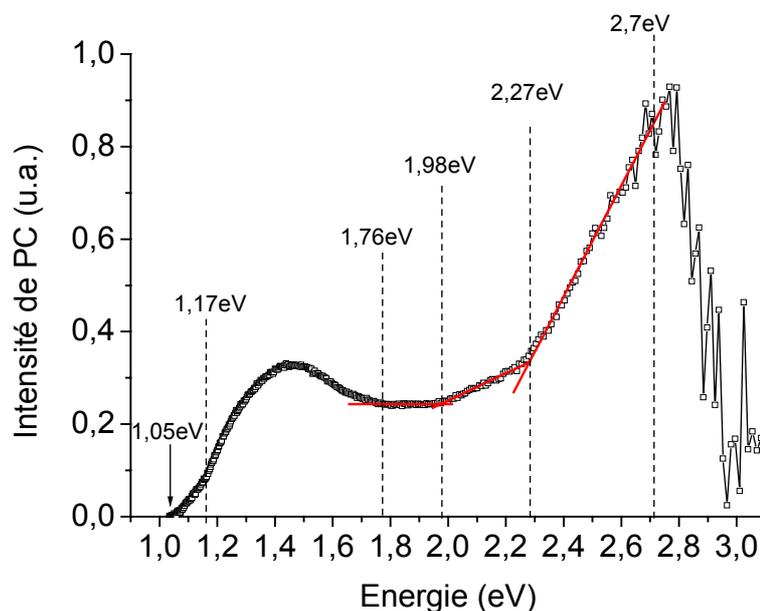


Figure 4.16 – Spectre de PC à 300K du lot C178-P06.

Les seuils d'absorption à 1,05eV et 1,17 eV correspondent à l'absorption du substrat Si et à l'interface Si/SiO₂ tel qu'on avait établi dans la section 4.2.1 pour les nc-Si implantés. En revanche, les seuils à plus hautes énergies sont liés aux nanocristaux ou aux défauts dans l'oxyde, afin de déterminer leur origine nous les avons comparés avec les spectres d'EL et de PL.

4.4.2.1 Relation entre EL, PL et PC

Les comparatifs entre les spectres de PC, PL et EL sont illustrés sur la figure 4.17. Selon ces résultats, nous pouvons clairement associer les seuils d'absorption et les bandes de luminescence.

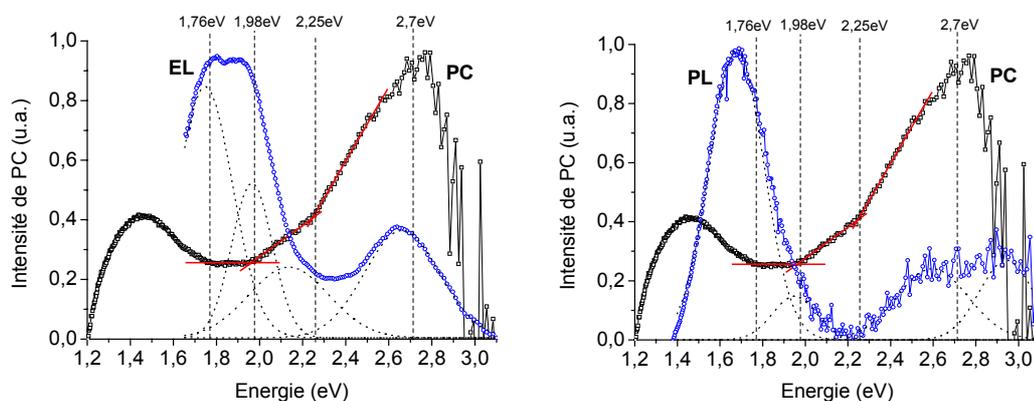


Figure 4.16 – Comparative des spectres de PC, PL et EL du lot C178-P06 à 300K.

Alors que le seuil à 1,76eV est liée aux émissions de PL à 1,68 et d'EL à 1,75eV, le seuil à 1,98eV serait lié aux bandes d'EL et PL localisées à 1,95eV et dont l'origine avait été identifiée comme une recombinaison au cœur des nc-Si (voir Chapitre 2). Par ailleurs, le seuil à 2,27eV est associé à l'émission d'EL centrée autour de 2,2eV et identifiée comme appartenant aux défauts de la matrice SiO₂ nommés centres E'. Finalement, le maximum de PC situé à 2,7eV correspondrait aux bandes d'émission (PL et EL) situées autour de 2,65eV identifiées comme des défauts radiatifs de la matrice SiO₂ nommés lacunes d'oxygène.

4.5 Conclusions du chapitre

Au cours de ce chapitre nous avons constaté l'utilité de la technique de photocourant pour déterminer d'une façon convenable les différents niveaux d'absorption des nc-Si. Ainsi, a-t-on identifié sans ambiguïté le spectre d'absorption des nanostructures de Si présentes dans nos dispositifs électroluminescents. Par ailleurs, nous avons mis en place une méthode de mesure de photocourant permettant de diminuer considérablement le signal du substrat et ainsi d'améliorer la sensibilité de cette technique.

En ce qui concerne les nc-Si obtenus par implantation (Lot OB-xx), nous avons analysé l'influence de la configuration de transport sur le spectre de PC. On a pu ainsi établir qu'une configuration de transport latéral fournit davantage d'information sur les différents seuils d'absorption par rapport à une configuration verticale en raison d'une réduction très considérable de la contribution du substrat. Par ailleurs, la comparaison entre les spectres de PC avec ceux de PL et d'EL nous a permis d'identifier les différents seuils associés aux bandes luminescentes.

Les études réalisées sur les nc-Si précipités (LPCVD) nous ont permis d'identifier le rôle très important que joue l'épaisseur de la grille de contact sur le spectre de PC et notamment sur l'apparition d'interférences dans le spectre. Nous avons ainsi fait des calculs pour déterminer l'épaisseur « limite » permettant de les éviter. Sur les structures avec épaisseur de grille optimisée nous avons pu identifier, de la même manière que pour les nc-Si implantés, les différents seuils associés aux bandes luminescentes.

Finalement, les résultats issus de la spectroscopie de photocourant ont démontré clairement l'existence d'une absorption accrue du côté des hautes énergies associée aux nc-Si qui pourrait s'avérer très intéressante par exemple pour l'amélioration du rendement des cellules solaires.

- [1] O. V. Brodovoy, V.A. Skryshevsky, V.A. Brodovoy, *Recombination properties of electronic states in porous silicon*, Sol. State Electron, 2002, vol. 46, n° 1, p. 83
- [2] Y. P. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica, 1967, vol. 34, n° 1, p. 149
- [3] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *Optical band gap of Si nanoclusters*, J. of Lum, 1999, vol. 80, n° 1-4, p.65
- [4] L. Skuja, *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*, J. of Non-Cryst. Sol, 1998, vol. 239, n° 1-3, p. 16
- [5] S.T. Chou, J.H. Tsai, B.C. Sheu, *The photoluminescence in Si⁺-implanted SiO₂ films with rapid thermal anneal*, J. Appl. Phys, 1998, vol. 83, n° 10, p. 5394
- [6] J.I. Pankove “*Optical Processes in Semiconductors*” 1^{er} ed. New York : Dover Publications, 1975, ISBN 0-486-60275-3, 422 p.
- [7] S.M. Sze “*Physics of Semiconductor Devices*” 2^e ed. New York : Wiley-Interscience, 1981, ISBN 0-471-05661-8, 853 p.
- [8] F.P. Romstad, E. Veje, *Experimental determination of the electrical band-gap energy of porous silicon and the band offsets at the porous silicon/crystalline silicon heterojunction*, Phys. Rev. B, 1997, vol. 55, n° 8, p. 5220
- [9] P. Balk “*The Si-SiO₂ System*” (Material science monographs : 32) New York : Elsevier, 1988, ISBN 0-444-42603-5, 356 p.
- [10] J. Singh “*Semiconductor Optoelectronics*” Singapore : McGraw-Hill, 1995, ISBN 0-07-057637-8, 725 p.
- [11] Techniques d'analyse: QUANTIX : Simulateur Poisson-Schrödinger-2D. Disponible sur < http://www.insa-lyon.fr/Insa/Laboratoires/LPM/nano/act_fichiers/quantix.html> (consulté le 12.09.2003)
- [12] D.B. Kao, J.P. McVittie, W.D. Nix et al., *Two-dimensional thermal oxidation of silicon. II. Modeling stress effects in wet oxides*, IEEE Trans. Electron Devices, 1988, vol. 35, n° 1, p. 25
- [13] M. Sánchez del Río, R. J. Dejus, *XOP: a multiplatform graphical user interface for synchrotron radiation spectral and optics calculations*, **In** : Peter Z. Takacs, Thomas W. Tonnessen, Eds. Materials, Manufacturing, and Measurement for Synchrotron Radiation Mirrors, nov. 1997, Boston, Massachusetts. SPIE proceedings, vol. 3152 p. 148

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

5. Conclusions Générales et Perspectives

L'étude que nous avons menée sur les nc-Si avait pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des propriétés optoélectroniques de ce matériau en vue de son application aux dispositifs électroluminescents. Dans ce contexte, nous avons étudié la photoluminescence des nc-Si obtenus par implantation ionique et par LPCVD. Ces études nous ont permis d'identifier les mécanismes de recombinaison radiative pour chaque type de matériau. Ainsi, en ce qui concerne les nc-Si implantés, nous avons démontré que la recombinaison radiative se fait via les états d'interface nanocristal-matrice avec une énergie de luminescence inférieure à la largeur de bande interdite. Nous avons également identifié une émission de luminescence associée à des défauts radiatifs présents dans la matrice SiO₂. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'importance des effets Auger sur les propriétés de luminescence grâce aux études réalisées sur des nc-Si dopés avec du Bore. En ce qui concerne les nc-Si obtenus par LPCVD, nous avons démontré l'importance qui entraîne une bonne séparation des phases nc-Si/SiO₂ sur les propriétés de luminescence. Nous avons ainsi pu confirmer qu'un recuit de démixtion de 3'30'' est suffisant pour obtenir cette séparation. D'autre part, ce travail a permis d'identifier les meilleures conditions de recuit des couches SiO_x déposées pour améliorer significativement le rendement de luminescence des nc-Si. Par ailleurs, nous avons identifié la présence simultanée de deux bandes de luminescence qui ont pu être clairement associées à une recombinaison radiative à l'intérieur des nc-Si et à une recombinaison dans les états d'interface. L'origine de ces bandes a été confirmée par les études de PL en fonction de la température et de la puissance d'excitation.

Dans le cadre de l'obtention de dispositifs électroluminescents, nous avons défini deux approches différentes en fonction du matériau de base utilisé pour leur fabrication. Ainsi, dans le cas des composants fabriqués à partir de nc-Si implantés nous avons mis au point un procédé qui vise sur l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'oxyde implantée afin d'obtenir une émission électroluminescente dans un régime d'injection de porteurs du type tunnel. Nous avons ainsi réalisé pour la première fois un dispositif électroluminescent dont l'émission dont l'émission électroluminescente a la même origine que la PL (recombinaison des paires e-h dans les nc-Si ou dans les états de surface) et dont l'injection de porteurs se fait dans un régime du type tunnel ce qui évite leur dégradation.

Dans le cas des dispositifs fabriqués à partir de nc-Si précipités (LPCVD), nous avons montré les inconvénients liés à l'utilisation d'un oxyde HTO pour la caractérisation optique des dispositifs. Par ailleurs, nous avons démontré l'existence de diverses bandes d'émission électroluminescente liée à la recombinaison des paires e-h dans les états d'interface, dans le cœur des nc-Si et/ou dans les défauts radiatifs dans la matrice SiO₂. Nous avons également mis en évidence un mécanisme de transport électrique du type Fowler-Nordheim présent sur nos dispositifs. Ces constats joint aux fortes valeurs de champ électrique appliqué sur ces structures pour l'obtention d'EL ont permis d'établir qu'il s'agit d'une électroluminescence obtenue dans un régime d'ionisation par impact ce qui représente une forte limitation pour envisager leur application pratique.

Finalement, grâce à la technique de photocourant nous avons déterminé les différents niveaux d'absorption dans les nanostructures de Si en utilisant deux configurations différentes (verticale et latérale). Ainsi, nous avons prouvé qu'une configuration de transport latérale présente une meilleure sensibilité qu'une configuration verticale et qu'elle fournit davantage d'informations sur les différents seuils d'absorption en raison d'une réduction très considérable de la contribution du substrat. Par ailleurs, en ce qui concerne les nc-Si obtenus par implantation ionique, nous avons identifié plusieurs seuils d'absorption et grâce à la comparaison entre les spectres de PC avec ceux de PL et d'EL nous avons pu établir clairement leur origine. Nous avons ainsi identifié une absorption associée au niveau fondamental et au premier état excité dans les nc-Si, ce qui a été corroboré par les calculs de ces niveaux à l'aide du logiciel QUANTIX.

D'autre part, les études réalisées sur les nc-Si précipités (LPCVD) nous ont permis d'établir le rôle très important que joue l'épaisseur de la grille poly-Si sur le spectre de PC et notamment sur l'apparition d'interférences dans le spectre. Nous avons ainsi déterminé l'épaisseur « limite » permettant d'éviter ce phénomène. Sur les structures ayant l'épaisseur de grille optimisée nous avons pu identifier, de la même manière que pour les nc-Si implantés, les différents seuils associés aux bandes lumineuses.

Les perspectives autour des nanostructures de silicium sont encore très vastes. Ainsi, à ce jour il est évident un manque de consensus général dans la définition d'un modèle pour expliquer l'origine des propriétés optiques des nanostructures de Si et ce bien que la luminescence de ce matériau ait été observée pour la première fois il y a plus de dix ans. L'étude des caractéristiques optiques d'un nanocristal de silicium isolé permettrait d'apporter de précieux renseignements pour élucider les mécanismes qui entrent en jeu. Par ailleurs, pour le domaine des télécommunications, si le gain optique récemment proclamé par Pavesi et son groupe sur des nc-Si est confirmé, ceci ouvrirait des nouvelles perspectives vers l'obtention du premier laser à Si. Dans le cadre des applications des nc-Si pour des dispositifs électroluminescents, il faudrait étudier d'autres moyennes de passivation de la surface des nc-Si afin d'améliorer les caractéristiques d'injection de porteurs sans sacrifier le rendement de luminescence ; une possibilité serait de fabriquer par exemple des nc-Si immergés dans une matrice à base de polymères conducteurs. Par ailleurs, la nécessité d'étudier et comprendre davantage les différents phénomènes qui entrent en jeu dans le transport électrique entre nanocristaux s'avère indispensable dans l'utilisation des nc-Si pour les DELs et pour les applications à des mémoires et transistors à un électron (SET, SEM).

Par ailleurs, les résultats de spectroscopie de photocourant nous ont montré le potentiel des nc-Si pour des applications dans le domaine photovoltaïque en vue de l'amélioration de la réponse spectrale dans la gamme visible des cellules solaires de silicium grâce à l'absorption optique accrue du côté des hautes énergies. Il faut dire qu'à l'heure actuelle, pour l'exploration de cette application il a été plutôt privilégié l'utilisation du silicium poreux [12-15], mais à la différence de celui-ci les nc-Si n'ont pas l'inconvénient de la dégradation de leurs propriétés par des traitements thermiques et/ou chimiques post-fabrication.

Finalement, pour pouvoir envisager une éventuelle utilisation des nc-Si pour la fabrication de dispositifs applicables dans la microtechnologie de Si actuelle il faut être capable de contrôler d'une manière reproductible leurs caractéristiques tels que la distribution de taille des cristallites, leur densité ou encore l'élément passivant de leur surface. Sur ce domaine il y ait eu récemment des avancées très intéressantes mais il reste encore d'énormes progrès à faire.

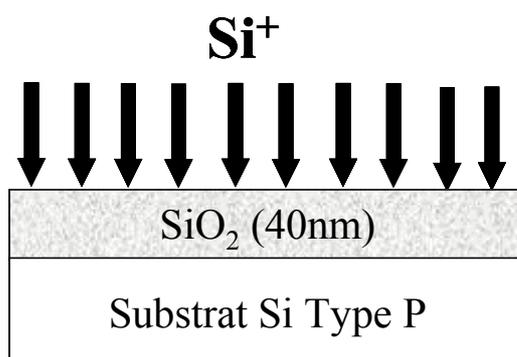
ANNEXES

Annexe A

Cette annexe présente la description des échantillons de Si implanté préparés à l'Université de Barcelone en Espagne. Les lots ont été utilisés pour des mesures optiques (Chapitre 2) et électriques (Chapitres 3 et 4).

Lot OB-xx

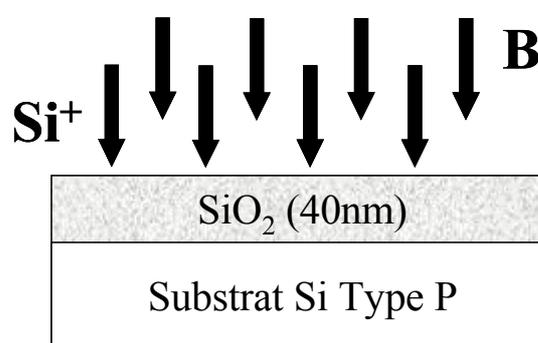
Echantillon	1 ^{ère} Implantation		2 ^{ème} Implantation		Si en excès (%)
	Dose (cm ⁻²)	Energie (keV)	Dose (cm ⁻²)	Energie (keV)	
OB15	-	-	-	-	-
OB16	7X10 ¹⁵	25	6X10 ¹⁵	15	5
OB17	1.5X10 ¹⁶	25	1.2X10 ¹⁶	15	10
OB18	2.2X10 ¹⁶	25	1.7X10 ¹⁶	15	15



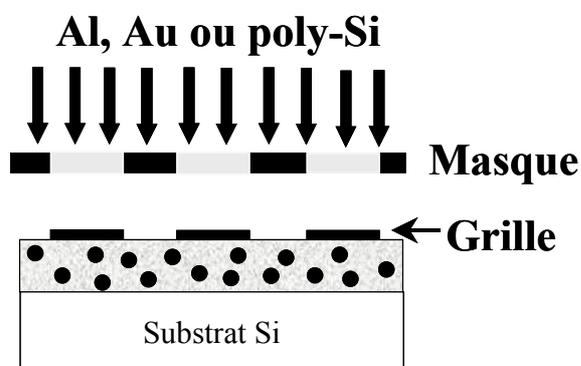
Les échantillons sont constitués d'une couche de SiO_2 thermique (40nm d'épaisseur) sur un substrat Si type P. Les conditions d'implantation ont été calculées pour obtenir un profil plat de la densité de nc-Si dans l'oxyde. Après l'implantation il a été effectué un recuit sous N_2 à 1100°C pendant 4h afin de permettre la séparation des phases Si/ SiO_2 et la coalescence des nanocristaux.

Lot UB-xx

Echantillon	1 ^{ère} Implantation		2 ^{ème} Implantation		Si en excès (%)
	Dose (cm ⁻²)	Energie (keV)	Dose (cm ⁻²)	Energie (keV)	
UB17	-	-	-	-	-
UB18	2.2X10 ¹⁶	25	1.7X10 ¹⁶	15	15
UB19	3.0X10 ¹⁶	25	2.4X10 ¹⁶	15	20
UB20	3.7X10 ¹⁶	25	2.9X10 ¹⁶	15	25



Les échantillons de ce lot sont équivalents à ceux du lot OB-XX à la différence qu'une implantation de Bore additionnelle a été effectuée sur ce lot (avec une énergie de 15keV et une dose de $1,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) suivie par un recuit sous N_2 à 900°C . Le but de cette dernière implantation a été de doper les nanocristaux avec du Bore et améliorer les performances des dispositifs électroluminescents. Pour la fabrication de dispositifs électroluminescents le dépôt des grilles de contact a été effectué par évaporation (Al), par pulvérisation cathodique (Au) et par UV-CVD (poly-Si N^+)



Annexe B

Cette annexe présente la description des échantillons contenant des nanocristaux de Si fabriqués par la technique de LPCVD au CEA-LETI à Grenoble.

Lot 8264-Pxx

Les échantillons avec substrat N⁺ ont été conçus pour les mesures de photocourant et I-V alors que ceux avec substrat type P⁺ pour des mesures d'électroluminescence.

Poly-Si N ⁺ (350 nm)
Oxyde HTO
Dépôt SiO _{x=1.6} (100nm) – Plaques (1,5,9) Nodules de Si déposés – Plaques (2,6,10) Dépôt SiO _{x=0.4} (4nm) – Plaques (3,7,11)
Oxyde Thermique (Tunnel)
Si N+ implanté (10keV, 5X10 ¹⁴ cm ⁻²)
Substrat Si Type N (ρ= 3 ~6 Ω*cm) <100>

Epaisseur d'oxyde (HTO, Tunnel)
Plaque 1~4 (2nm)
Plaque 5~8 (3nm)
Plaque 9~12 (4nm)

Poly-Si N ⁺ (350 nm)
Oxyde HTO
Dépôt SiO _{x=1.6} (100nm) – Plaques (13,17,21) Nodules de Si déposés – Plaques (14,18,22) Dépôt SiO _{x=0.4} (4nm) – Plaques (15,19,23)
Oxyde Thermique (Tunnel)
Si P+ implanté (10keV, 5X10 ¹⁴ cm ⁻²)
Substrat Si Type P (ρ= 7 ~10 Ω*cm) <100>

Epaisseur d'oxyde (HTO, Tunnel)
Plaque 13~16 (2nm)
Plaque 17~20 (3nm)
Plaque 21~24 (4nm)

Références (sans nanocristaux) : Plaques 4,8,12,16,20 et 24

Lot A037A-Pxx

Ce lot a été préparé pour analyser l'évolution de la photoluminescence en fonction du temps et de l'atmosphère de recuit.

	Plaque												
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13
Oxydation. 63nm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
RTP 950°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dépôt SiO _x =1.5 (200nm)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1000°C / 3'30'' sous N ₂			X	X	X	X	X	X					
1000°C / 30' sous N ₂				X					X	X			
400°C / 2h sous H ₂					X								
1000°C / 3'30'' O ₂ 20%						X				X	X		
1000°C / 3'30'' O ₂ 5%							X					X	
1000°C / 3'30'' O ₂ 1%								X					X

Lot C177-Pxx

Ce lot a été préparé à la suite des résultats obtenus sur le lot précédent (A037A-Pxx) afin de réaliser des études optiques.

	Plaque												
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13
Oxydation 63nm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dépôt SiO _x =1.5 (200nm)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1000°C/3' 30'' / N ₂		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1000°C/30' / O ₂								X					
1000°C/60' / O ₂									X				
1000°C/120' / O ₂										X			
1100°C/30' / O ₂			X		X		X				X		
1100°C/60' / O ₂												X	
1100°C/120' / O ₂													X
1000°C/30' / N ₂		X	X										
1000°C/60' / N ₂				X	X								
1000°C/120' / N ₂						X	X						

Dépôt SiO_{x=1.5} (200nm) – Plaques (2 à 13)

SiO₂ (63nm)

Substrat Si Type P

Lot C178-Pxx

Ce lot a été conçu pour des mesures optiques et électriques (Photocourant, Electroluminescence)

	Plaques																	
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Substrat type P (0.048~0.072 Ω *cm)	X	X	X	X	X	X	X	X	X									
Substrat type N (0.02~0.05 Ω *cm)										X	X	X	X	X	X	X	X	X
Poly P ⁺ 500 nm	X	X	X	X	X	X	X	X	X									
Poly N ⁺ 500 nm										X	X	X	X	X	X	X	X	X
SiO _{x=1.5} (5nm)	X	X	X							X	X	X						
SiO _{x=1.5} (10nm)				X	X	X							X	X	X			
SiO _{x=1.5} (15nm)							X	X	X							X	X	X
1000°C/3' 30'' / N ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1000°C/5' / O ₂	X			X			X			X			X			X		
1000°C/10' / O ₂		X			X			X			X			X			X	
1000°C/30' / O ₂			X			X			X			X			X			X
Poly N+ 50 nm	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Poly-Si N ⁺ (50 nm)
Dépôt SiO _{x=1.5} (5nm) – Plaques (1 à 3 et 10 à 12) Dépôt SiO _{x=1.5} (10nm) – Plaques (4 à 6 et 13 à 15) Dépôt SiO _{x=1.5} (15nm) – Plaques (7 à 9 et 16 à 18)
Poly-Si P ⁺ (500nm) – Plaques (1 à 9) Poly-Si N ⁺ (500nm) – Plaques (10 à 18)
Substrat Si Type P (0.048~0.072 Ω *cm) – Plaques (1 à 9) Substrat Si Type N (0.02~0.05 Ω *cm) – Plaques (10 à 18)

Silicium Poreux

Cet échantillon a été utilisé pour la comparaison des intensités de PL présentée dans le chapitre 2. Il est constitué d'une couche de silicium poreux formée par l'anodisation pendant 6 minutes et une densité de courant de 40mA/cm² d'un substrat Si (type P) dans une solution avec 50% HF : 50% H₂O.

Silicium Poreux
Substrat Si