



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Republique Algerienne Democratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة العربي التبسي - تبسة

Université Larbi Tébessi – Tébessa –

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de génie électrique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme de Master Académique**

En : Filière

Spécialité : Instrumentation

**Par : Abdi Hadjer
Soltani Leila**

Sujet

Caractérisation de couches minces par ellipsométrie

Évalué, le 21 / 06 /2021 , devant le jury composé de :

M Guiza Dhouadi

Grade MCB

Président

M^{elle} Gouder Soraya

Grade MCB

Rapporteur

M Saigaa Mohamed

Grade MAA

Examineur

...

...

...

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions « الله » ,le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience, de lever nos mains vers le ciel et de dire :

« Ya Kayoum »

*Nous exprimons d'abord nos profonds remerciements et notre vive connaissance à **Dr.GOUDER.S***

Pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, pour sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'il nous a accordé et qui a permis de réaliser ce travail.

Nous remercions également tous les enseignants qui nous ont aidés durant notre formation.

Nous remercions également les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.

*Aussi, nous remercions toute l'équipe, cadres de laboratoire de l'université de **TÉBESSA** .*

Enfin, nous remercions nos familles et nos amis de promotion pour ces cinq années passées ensemble, dans les meilleurs moments comme dans

les pires.

Merci 

Dédicaces

Avec un énorme plaisir, une immense joie.

... Je dédie ce modeste travail

*A celui qui a toujours garni mes chemins avec force et lumière mon premier amour très **cher père**... aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect.*

A la source et le symbole d'amour la plus belle perle du monde...

Ma tendre mère.

*A **Mes sœur** et **Mes frères** en leur souhaitant tout le succès....tout le bonheur.*

*A ma **très chère amie** intime je lui souhaite le succès et le bonheur dans la*

Vie

*A mon encadreur **Dr. GOUDER.S***

, je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de joie, de santé et de réussite.

*A **mes amis** chacun par son nom ...en témoignage de ma sincère amitié, veuillez trouver dans ce travail, mon profond hommage,*

Merci pour les bons moments passés ensemble et la bonne ambiance.

*A tous mes oncles et tantes maternels et paternels et surtout **mes Grands-mères** et **mon Grand-père**.*

*A **mes très chères cousines** paternelles et maternelles.*

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

ABDI Hadjer

Dédicaces

*Merci Allah(mon dieu) de m'avoir donné
La capacité d'écrire et de réfléchir,la force d'y croire,et la
Patience*

*Je dédie ce modeste travail à ceux qui m'ont donné la
Vie,le symbole de tendresse,qui ont sacrifié pour mon
Bonheur et ma réussite,à mes parents*

Que dieu les gardes et les protège.

Ames adorables sœurs et frère.

Ames amies.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail.

SOLTANI Laïla

Liste des symboles et Abréviations

- E_P et E_S :** amplitudes complexes instantanées des composantes P et S du rayon
- ξ_P et ξ_S :** phases indépendantes du temps des composantes P et S du rayon
- R_P :** coefficient de réflexion pour les composantes P du rayon incident et
- R_S :** coefficient de réflexion pour les composantes S du rayon incident et
- N_0 :** indice du milieu 0 (milieu extérieur).
- Φ_0 :** angle d'incidence.
- Φ_1 :** angle de réfraction
- ψ :** Représente le rapport des modules des coefficients de réflexion.
- Δ :** représente la différence de phase introduite par la réflexion
- F_i :** la fraction volumique
- ϵ_i :** la permittivité relative
- R_p et r_s :** sont les modules δ_s et δ_p

Liste des tableaux

CHAPITRE 1: Le silicium poreux

Tableau1.1: Parcours de recherche scientifique sur Si poreux

Tableau1.2: classification des pores suivant IUPAC

Liste des figures:

CHAPITRE 1: Le silicium poreux

- Figure 1.1:** Diagramme de bande de l'interface semi-conducteur de type n^- électrolyte (a) avant de plonger le semi-conducteur dans l'électrolyte (b) après retour à l'équilibre
- Figure 1.2:** schéma d'une cellule d'anodisation électrochimique
- Figure 1.3:** Coupe schématique d'une couche de silicium poreux
- Figure 1.4:** (a) vue schématique de la barrière de Schottky pour un photo détecteur a base de Al/PSi/Si/Al (b) structure d'une photodiode à base de PSi.
- Figure 1.5:** Processus IPOS appliquée au transistor bipolaire PNP
- Figure 1.6:** Schéma de Cellule photovoltaïque
- Figure 1.7:** schéma d'une membrane soutenue par des bras.
- Figure 1.8:** Schéma présentant le principe du pseudosubstrat: une couche pseudomorphique contrainte en compression ou en tension est epitaxiée sur un substrat standard avant d'être relaxé pour l'utiliser comme couche germe pour la reprise d'épitaxie
- Figure 1.9:** Principe de la relaxation via une couche visqueuse (a) une couche contrainte est épitaxiée sur un substrat standard (b) cette couche est reportée par collage sur un substrat avec une couche visqueuse (c) retrait du substrat et relaxation de la couche contrainte

CHAPITRE 2: Les méthodes de caractérisations

- Figure 2.1:** Représentation schématique de l'interface film mince / substrat dans le cas d'une croissance contrainte (en haut) ou relaxée (en bas).
- Figure 2.2:** Bâti d'épitaxie par jets moléculaires (d'après D.V.Morgan et K. Board
- Figure 2.3:** schéma de principe d'un équipement d'ellipsométrie spectroscopique
- Figure 2.4:** Incidence sur une surface
- Figure 2.5:** Diagramme de Jablonski
- Figure 2.6:** Schéma de principe d'un montage de photoluminescence
- Figure 2.7 :** Spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet (Avatar 360 N) utilisé pour la caractérisation FTIR.
- Figure 2.8:** Modes d'élongation
- Figure 2.9:** Modes de déformation.

Chapitre 3 : Résultats et discussion

Figure 3.1: schématisation de la distribution des défauts

Figure 3.2: Organigramme qui illustre les étapes

Figure 3.3 : Evolution Delta en fonction de longueur d'onde (nm)

Figure 3.4: Evolution Psi en fonction de longueur d'onde (nm)

Figure 3.5: Deconvolution du spectre de PL du silicium poreux

Figure 3.6: Spectre FTIR en transmission du silicium poreux

Résumé

L'intense photoluminescence dans le visible observée sur le silicium poreux lui a ouvert plusieurs perspectives d'application en optoélectronique et photovoltaïque. Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés optiques et physico-chimiques du silicium poreux au moyen de plusieurs techniques de caractérisation telles que l'ellipsométrie, la méthode FTIR et la PL. Pour l'analyse ellipsométrique, via l'application de la théorie des milieux effectifs de Bruggeman ou BEMA (Bruggeman Effective Medium Approximation). La validation de ces modèles est faite par comparaison entre les spectres simulés et ceux relevés par ellipsométrie. La photoluminescence du matériau est observée dans le domaine d'infrarouge avec une longueur d'onde proche de 680nm. Cependant, l'étude d'absorption infrarouge par FTIR a permis d'obtenir plusieurs informations sur les liaisons contenues dans ce matériau.

Mots clés: Silicium poreux, ellipsométrie, FTIR, photoluminescence.

Abstract:

The intense visible photoluminescence observed on porous silicon substrate conferred it several perspectives of applications in optoelectronics and photovoltaics

In this work, we have studied the optical and physicochemical properties of porous silicon using several characterization techniques such as ellipsometry, FTIR and PL. First and through the application of Bruggeman's effective medium theory, we have validate the model by comparing the simulated spectra and those recorded by ellipsometry. The photoluminescence of the material is observed in infrared range with a wavelength close to 680nm. However, the FTIR study has given several information on the bonds contained in this material.

Keywords : Porous Silicon, ellipsometry, photoluminescence, FTIR

الملخص

أدى اللمعان الضوئي المكثف المرئي على السيليكون المسامي إلى فتح العديد من مجالات التطبيق في الإلكترونيات الضوئية والخلايا الكهروضوئية
لقد درسنا في هذه الرسالة الخصائص البصرية والفيزيائية الكيميائية للسيليكون المسامي باستخدام العديد من تقنيات التوصيف مثل قياس القطع ، وطريقة FTIR و تالؤ ضوئي. لتحليل القياس البيضاوي ، من خلال تطبيق نظرية الوسيط الفعال لبر وجمان أو BEMA (التقريب المتوسط الفعال لبروجمان). يتم التحقق من صحة هذه النماذج من خلال المقارنة بين الأطياف المحاكاة وتلك المسجلة بواسطة قياس القطع الناقص. لوحظ التألق الضوئي للمادة في نطاق الأشعة تحت الحمراء بطول موجة قريب من 680 نانومتر. ومع ذلك ، فقد أسفرت دراسة امتصاص الأشعة تحت الحمراء التي أجرتها FTIR عن العديد من المعلومات حول الروابط الموجودة في هذه المادة.

الكلمات المفتاحية: السيليكون المسبق ، القياس البيضاوي ، FTIR ، التالؤ الضوئي

Table des matières

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE 1: Le silicium poreux

1. Introduction	4
2. Bref historique sur le Silicium poreux.....	4
3. Les propriétés du silicium poreux.....	7
3.1. Gravure électrochimique.....	7
3.2. Classification des pores.....	8
4. Les domaines d'application.....	9
4.1. Optoélectroniques et photo-électroniques.....	9
5. Electroniques.....	11
5.1. Applications de Psi en microélectronique.....	11
5.2. Application en Energie renouvelable.....	13
6. Utilisations du silicium poreux comme	14
6.1. Substrat « complaint ».....	14
6.2. Pseudo substrat.....	15
7. Conclusion.....	17

CHAPITRE 2: Les méthodes de caractérisations

1. Introduction.....	18
2. Technique d'élaboration	18
3. Epitaxie par jets moléculaires.....	20
4.1. Méthodes de caractérisations.....	21
4.1.1. L'ellipsométrie.....	21

4.1.2. Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie.....	22
4.1.3. Définition des quantités physique.....	23
4.1.4. Les coefficient de réflexion.....	24
4.1.5. Interprétation des angles Ψ et Δ	24
4.2.1. Photoluminescence.....	25
4.2.2. Principe du phénomène de photoluminescence.....	25
4.2. Montage expérimental.....	27
4.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	27
4.3.1. Principes théoriques.....	27
4.3.2. Dispositif expérimental	27
4.3.3. Diffèrent modes de vibration.....	28
4.3.3.1. Mode d'élongation (Stretching ν).....	28
4.3.3.2. Modes de déformation.....	29
5. Conclusion.....	30

Chapitre 3 Résultats et discussion

1. Introduction.....	31
2. Choix du silicium poreux.....	31
3. Le modèle de Bruggeman.....	31
4. Organigramme.....	33
5. Les Résultats obtenus.....	34
5.1. Angle Delta.....	34
5.2. Angle Psi.....	35
5.3. Photoluminescence du silicium poreux.....	36
5.4. Caractérisation FTIR du silicium poreux.....	38
5.5. Corrélation entre la photoluminescence et FTIR.....	40
6. Conclusion.....	40
Conclusion générale.....	41
Références.....	42

Introduction générale



La technologie du silicium est déjà omniprésente dans notre vie quotidienne. Les «puces ou chipset» de silicium nous aident souvent à magasiner, elles sont impliquées dans de nombreuses formes de transport et contrôlent la plupart des formes de communication sur le lieu de travail. Notre capacité à micro-usiner le matériau est maintenant sur le point de générer une seconde révolution, mais le silicium a ses limites. Dans sa forme cristalline primaire, il n'est pas considéré comme un matériau magnétique, optique ou biomédical utile. Donc la solution est Le silicium poreux, qui est un matériau de plus en plus utilisé, notamment en microélectronique et en biologie, grâce à ses propriétés remarquables et ses procédés de fabrication assez simples.

L'industrialisation du silicium poreux est cependant limitée par le manque de reproductibilité des méthodes actuellement utilisées pour sa fabrication. Mais ces obstacles ont été dépassés avec le développement technologique dans les dernières années, et mettre le Silicium poreux parmi les matériaux les plus importants dans tous les domaines, surtout le domaine énergétique (énergie renouvelables)

Aujourd'hui, le photovoltaïque (PV) connaît une croissance rapide, avec une capacité globale totale de 139 GW fin 2013 (et 38 GW installés l'année dernière). Le photovoltaïque couvre désormais 3% de la demande d'électricité et 6% de la demande de pointe en Europe (EPIA 2014). Les cellules et modules Si monocristallins, multi cristallins et à couches minces absorbent en fait plus de 88% de la production PV totale. Cependant, l'électricité PV reste encore plus chère par rapport à l'ingénierie nucléaire ou thermique traditionnelle. C'est pourquoi maintenant les principaux efforts de l'ingénierie de l'énergie solaire visent à améliorer le rendement des cellules et à réduire le coût des cellules, notamment en développant de nouvelles structures et de nouveaux matériaux. [1]

Le Si poreux (PSi) formé sur une tranche de Si cristallin par gravure électrochimique ou chimique présente plusieurs propriétés optiques, électriques et morphologiques qui peuvent être utiles dans les cellules solaires. Les rapports de recherche concernant l'application des couches PSi pour le PV a commencé à apparaître en 1982. Certains avantages potentiels de l'utilisation du PSi dans la technologie des cellules solaires Si ont été énoncés pour la première fois par Tsuo et al. (1993) et incluent maintenant les idées suivantes: [1]

- 1) En raison de la morphologie hautement texturée du PSi, il peut être utilisé comme couche d'antireflet efficace technique de revêtement Si.
- 2) La bande interdite du nano PSi peut être facilement ajustée dans la plage de 1,1 à 2,0 eV en faisant varier la porosité. La bande interdite optimale pour une photo conversion efficace peut ainsi être obtenue.
- 3) Le PSi à large bande interdite peut être utilisé comme un matériau pour la couche supérieure d'une cellule à hétérojonction.
- 4) Une forte luminescence de PSi peut être utilisée pour convertir la lumière ultraviolette et bleue en plus longtemps émission de longueur d'onde qui a un meilleur rendement quantique dans une cellule solaire Si.
- 5) Les couches de PSi sur la tranche de Si peuvent agir comme des centres de dégazage efficaces pour les atomes d'impuretés qui améliorer la durée de vie des porteurs de charge minoritaires en masse de Si.
- 6) PSi peut jouer le rôle d'une couche passivant pour les faces avant et arrière d'une cellule Si.
- 7) Les cellules solaires à couche mince peuvent être créées en utilisant un transfert de couche à couche mince avec poreux sacrificiel.
- 8) Pour améliorer l'absorption de la lumière à haute longueur d'onde dans les cellules solaires en silicium, les couches multi poreuses comme le réflecteur de Bragg peut être formé sur la face arrière des cellules.
- 9) Les cellules solaires en tandem «All-Si» peuvent être formées à l'aide de fils quantiques de Si et de points quantiques.
- 10) Une technologie très simple de fabrication PSi a un potentiel élevé pour les applications à grande surface.

Notre mémoire se divise en trois parties bien distinctes:

Le premier chapitre présente un bref historique sur le PSi, son utilisation ainsi que ses différents domaines d'application.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des différentes méthodes de caractérisations utilisées dans notre travail

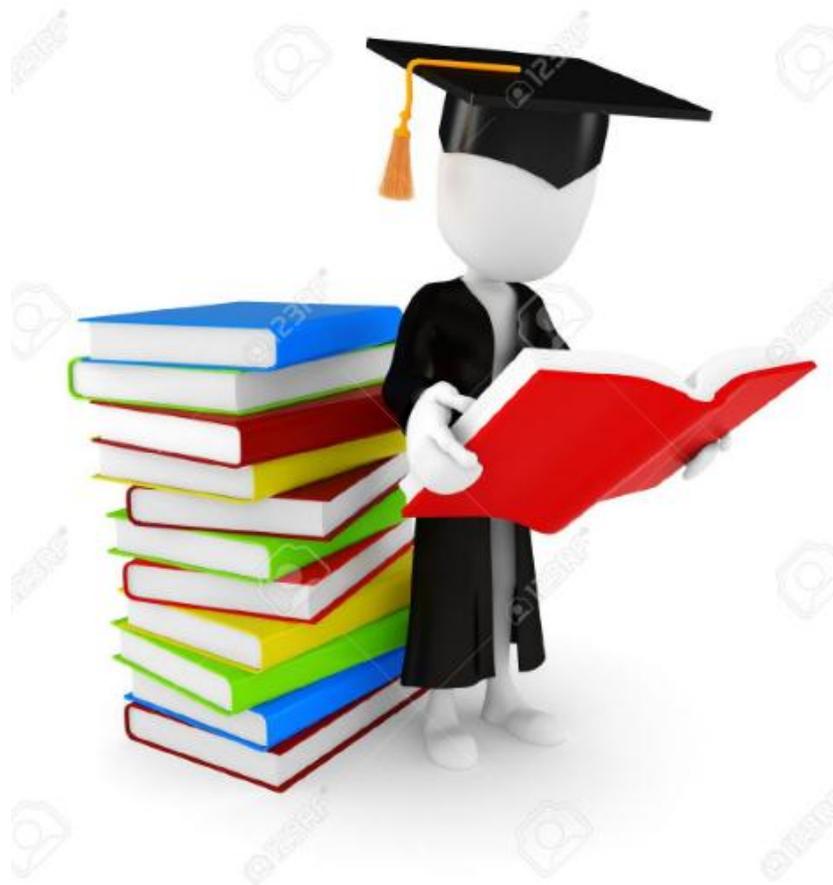
La première partie présente la technique d'ellipsométrie spectroscopique ainsi que son principe de fonctionnement, ses différentes quantités physiques jusqu'à obtenir l'équation de base de l'ellipsométrie, ensuite, nous avons exposées les méthodes de caractérisation de photoluminescence et le méthode physico-chimique qui est le FTIR .

Enfin, dans le troisième chapitre on a discuté les résultats obtenus par les différentes méthodes, commençons par la méthode utilisée (Bruggeman); la présentation des spectres théoriques et expérimentaux, la discussion numérique ainsi que la réalisation de la superposition et finissons par la PL et le FTIR.

Ce travail est terminée par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

Le silicium poreux



1. Introduction

La recherche actuelle s'oriente vers la possibilité d'effectuer une technologie entièrement à base de Silicium (Si), pour permettre de réaliser à la fois des composants électronique (transistors, diodes,...) et/ou des composants optiques (photo-détecteurs, diodes électroluminescentes,...). Cependant, le Si est un matériau à gap indirect, ce que ne lui permet pas une utilisation en photovoltaïque, ainsi vient l'intérêt à une nouvelle forme du Si et qui a des propriétés beaucoup plus améliorées surtout en optique, cette forme est le silicium poreux (PSi). Dans ce chapitre, nous donnerons une brève étude bibliographique sur le PSi, nous rappelons sa technique d'élaboration ainsi que son mécanisme de formation. Ensuite, nous donnerons certaines applications de ce matériau peu onéreux.

2. Bref historique sur le Silicium poreux

Le silicium poreux n'est pas un nouveau matériau, il a été découvert pour la première fois il y a plus de 30 ans lors du traitement électrolytique du silicium dans l'acide fluorhydrique aqueux [2][3]. En 1956, alors que Uhler effectuait des expériences d'électro polissage sur des plaquettes de silicium, il a constaté que dans des conditions appropriées de composition de courant et de solution appliqués, le silicium ne se dissolvait pas uniformément mais au lieu de cela de fins trous étaient produits, qui se propageaient principalement dans la direction $\langle 100 \rangle$ de la plaquette.

En 1957, Fuller et Ditzenberg [4] font la même observation alors qu'ils utilisèrent une solution HF-HNO₃ soumise à un courant électrique. La nature poreuse de ce film est avancée par Turner [3] puis confirmée par les travaux de Watanabe et al. [5, 6]. En effet, leurs études ont permis de démontrer qu'il s'agissait d'une dissolution localisée du substrat de silicium.

La découverte du silicium poreux n'a pas attiré beaucoup d'attention avant les années 1970, lorsque la grande surface spécifique s'est avérée utile dans les études spectroscopiques (FTIR). En ce moment, le silicium poreux a été utilisé comme couche diélectrique pour un capteur chimique à capacité. [7]

La découverte de ses propriétés électroluminescentes relance l'engouement pour le silicium poreux dans la communauté scientifique. En effet, une photoluminescence dans le domaine visible est observée à une température de 4,2 ° K, cette propriété intéressante a d'abord été observée en 1991 par Halimaoui et Bsiesy. Cette observation revêt un caractère très important. En montrant que le silicium poreux pouvait émettre de la lumière sous excitation

électrique, son application pour l'optoélectronique devenait évidente [8], Les premières explications de ce phénomène seront données dans la même période, par les travaux de Streetman, Canham et Lehmann qui ont attribué ce phénomène au le confinement quantique. Grâce à ces recherches, la première diode électroluminescente basée sur du silicium poreux est fabriquée en 1996 [9]. Depuis lors, un gros travail s'est concentré sur la création de dispositifs optoélectroniques à base de silicium. Au milieu des années 1990, les propriétés uniques de ce matériau, telles que la grande surface, les dimensions et la densité des pores contrôlables, la chimie de surface pratique et la biocompatibilité, ont inspiré un regain de recherche dans les applications médicales et biologiques [5] [1].

L'intérêt pour le Si poreux a été renouvelé en 2000, sur la base de certains travaux intéressants dans les années intermédiaires, qui ont été revus par Sadow [10].

Le tableau ci-dessous résume le parcours de découverte du silicium poreux en parallèle avec les modèles et les théories qui ont accompagné sa découverte.

Time	Phenomena Discovered	Theories and Models Suggested
1950–1960	Discovery of PSi	PSi is a subfluoride (SiF ₂) layer grown during anodic dissolution PSi is product of dissolution/precipitation
1960–1970		PSi is a result of disproportionation reaction
1970–1980	Macro pores formation on <i>n</i> -Si Crystallinity of PSi on <i>n</i> - and <i>p</i> -Si identified Co-relation of PSi growth to anodization current, HF and doping concentrations Formation of two layer PSi structure on <i>n</i> -Si	Pores on <i>n</i> -Si appear due to local breakdown of depletion layer
1980–1990	Anisotropy of pore growth (preferred growth in the <100> direction on different types of Si substrate) Formation conditions of PSi layer generalized	Pores formation due to appearance of a silicic layer on the wall PSi formation due to enhanced dissolution by intensified field at pore tip PSi formation due to diffusion of holes The presence of passive layer between PSi and Si Pore formation in <i>p</i> -Si is mainly determined by the charge transfer
1990–2000	Deep straight array of macro pores on <i>n</i> -Si with back illumination Macro pores formation on <i>p</i> -Si Formation of micro PSi on macro pore walls on <i>n</i> - and <i>p</i> -Si	PSi formation due to sensitivity of reactions to surface curvature Nano pores on <i>p</i> -Si due to quantum confinement Macro pores on <i>p</i> -Si controlled by space charge effects Macro pores on <i>p</i> -Si due to hole diffusion in space charge layer
2000–2014	Dependence of material reactivity on the confinement size Three-dimensional macropore arrays in <i>p</i> -Si	Current burst theory Geometry relativity theory Marcus electron transfer theory

Tableau1.1: Parcours de recherche scientifique sur Si poreux [1]

3. Les propriétés du silicium poreux

3.1. Gravure électrochimique:

Le silicium poreux résulte de la gravure électrochimique du silicium. Cette réaction a lieu à l'interface entre le silicium et un électrolyte à base de HF . La Figure 1,1 (cas d'un silicium de type n) montre les diagrammes de bande avant que le substrat ne soit plongé dans l'électrolyte

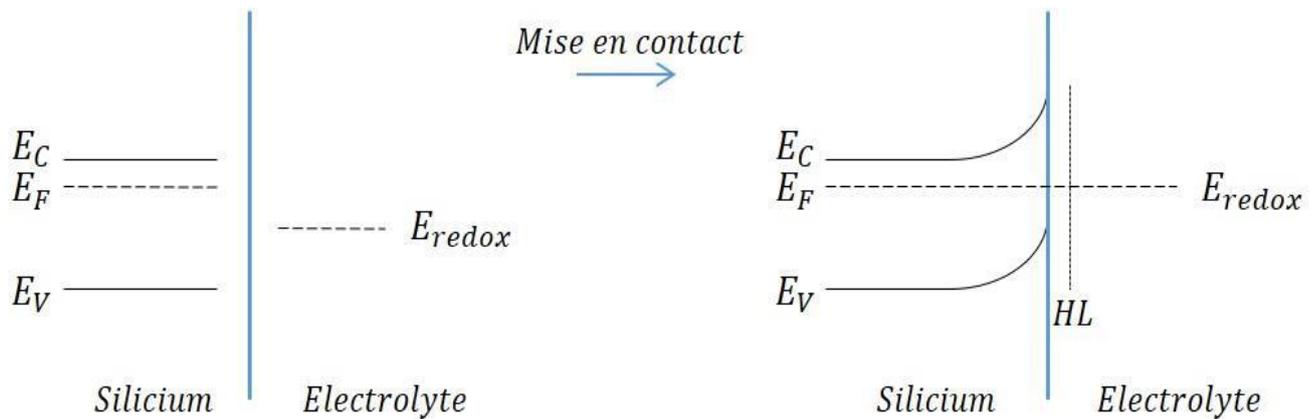


Figure 1.1: Diagramme de bande de l'interface semi-conducteur de type n – électrolyte (a) avant de plonger le semi-conducteur dans l'électrolyte (b) après retour à l'équilibre. [11]

(a) et lorsque la structure a retrouvé son équilibre (b). En (b), des électrons sont passés du silicium vers l'électrolyte formant une zone de déplétion (ZCE) côté silicium. Le contact électrolyte – semi-conducteur de type n est redresseur. On retrouve également l'équivalent de la ZCE dans l'électrolyte. Une couche est présente appelée couche de Helmholtz. Cette couche se forme à partir des anions présents dans la solution qui sont adsorbés en surface du semi-conducteur, attirés par la charge positive de la surface. (voir figure 1,2 suivante)

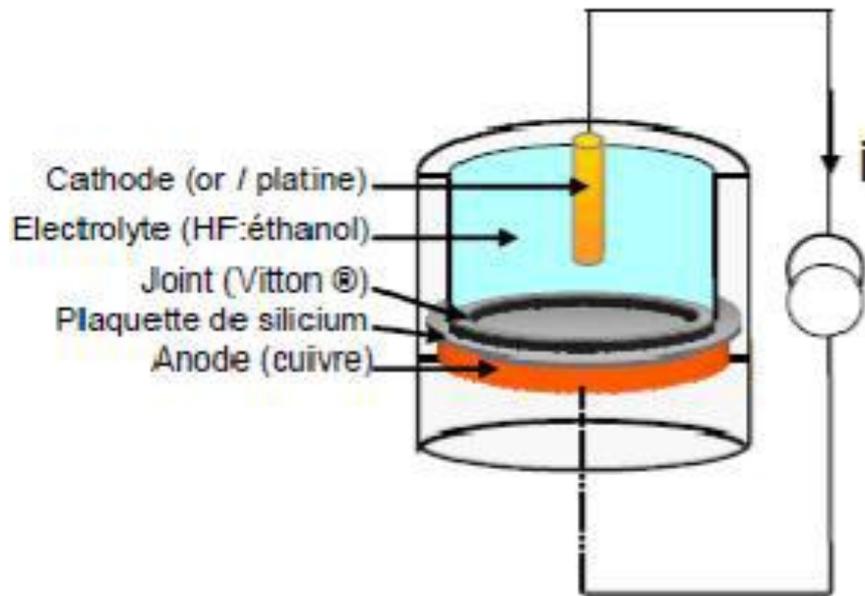


Figure 1.2: schéma d'une cellule d'anodisation électrochimique

3.2. Classification des pores:

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les matériaux poreux sont classés suivant le tableau ci-dessous

Type de silicium poreux	Diamètre des pores
micro pores	<2 nm
méso pores	2–50 nm
macro pores	> 50 nm

Tableau 1.2: classification des pores suivant IUPAC

La forme interne du silicium poreux ressemble à des formes dendritiques:

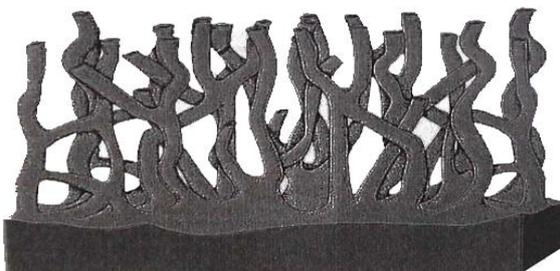


Figure 1.3: Coupe schématique d'une couche de silicium

Le silicium poreux

4. Les domaines d'application

Suivant les conditions de sa préparation, les morphologies du silicium poreux peuvent être très différentes, mais elles ont toutes en commun [12] :

- Une grande surface spécifique ; entre 200 et 800 m².cm⁻³
- Une taille des cristallites qui varie de quelques nanomètres à quelques micromètres
- Une porosité ; comprise entre 15 et 90%.

Ainsi, suivant la propriété considérée, le silicium poreux trouve des applications dans de nombreux domaines.

La grande surface spécifique assure au silicium poreux une forte réactivité physico-chimique, vis-à-vis de son environnement et donc sa facilité à s'oxyder. Son oxydation est beaucoup plus aisée et plus rapide que pour le silicium massif. Depuis, beaucoup d'efforts ont été sacrifiés pour la mise au point de nouveaux procédés technologiques, tels la réalisation de substrats SOI (Silicon-On-Insulator) à partir de l'oxydation complète de couches de silicium poreux, la mise au point du procédé (FIPOS) (Full Isolation by Porous Oxidized silicon) [13], ou encore la technologie ELTRAN développé par la société Canon [14].

La découverte de la photoluminescence à température ambiante du silicium poreux a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique, et a fait l'objet de nombreux projets de recherches. Cependant, de nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer cette photoluminescence, la plus fréquente attribue l'augmentation apparente de la bande interdite du silicium poreux à un effet de confinement quantique dans les nanocristallites de silicium constituant la couche poreuse [15, 16]. La luminescence du Si poreux lui offre de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine de l'optoélectronique interdites au silicium massif à cause de son gap indirect.

4.1. Optoélectroniques et photo-électroniques

Les photo-détecteurs sont essentiellement des dispositifs semi-conducteurs qui convertissent l'énergie optique (lumière) en l'énergie électrique, qui se manifeste principalement sous forme de phot courant. Haute sensibilité et haute vitesse les photos - détecteurs ont été largement étudiées au cours des dernières années en raison de leur application dans l'optique Réseaux de communication. Les performances de la photo détectrice à semi-conducteurs dépendent de la distribution et flux de la lumière incidente ainsi

que sur les paramètres électroniques du matériau du substrat, tels que niveaux de dopage et structures des bandes (Al-Hardan et al.2011). En fonction de l'application, les performances des photos détecteurs fait référence à la sensibilité, à la sélectivité en longueur d'onde, à la réponse et à la récupération fois (Yang et al.2008; Casalino et al.2010). La réactivité du détecteur est définie comme le rapport de la sortie électrique à l'optique entrée pour une longueur d'onde donnée et peut être exprimée comme : [1]

$$R = \frac{\text{Photocurrent}(A)}{\text{Power}(W)} = \frac{I_{\text{ph}}(A)}{P_{\text{inc}}(W)}$$

Une autre exigence des photo-détecteurs est le fonctionnement à basse tension. Il serait souhaitable de réaliser dispositifs fonctionnant avec la même alimentation que le circuit CMOS, c'est-à-dire une tension de polarisation <5 V et aussi bas que 1 V pour la génération CMOS avancée. Enfin, le rétrécissement des dimensions de photo détecteur permettrait l'intégration de composants photoniques avec des circuits électroniques intégrés, permettant des largeurs de bande d'interconnexion qui ne sont pas limitées par la constante de temps RC ou la fiabilité contraintes des lignes métalliques. Il est utile de rappeler brièvement les principales exigences de performance de photo-détecteurs intégrés pour des applications optiques dans le proche infrarouge (NIR). Ainsi, haute vitesse, haute réactivité, faible courant d'obscurité, faible tension de polarisation et petites dimensions sont des propriétés attrayantes pour un photo-détecteur, spécialement conçu pour les applications optoélectroniques. [1]

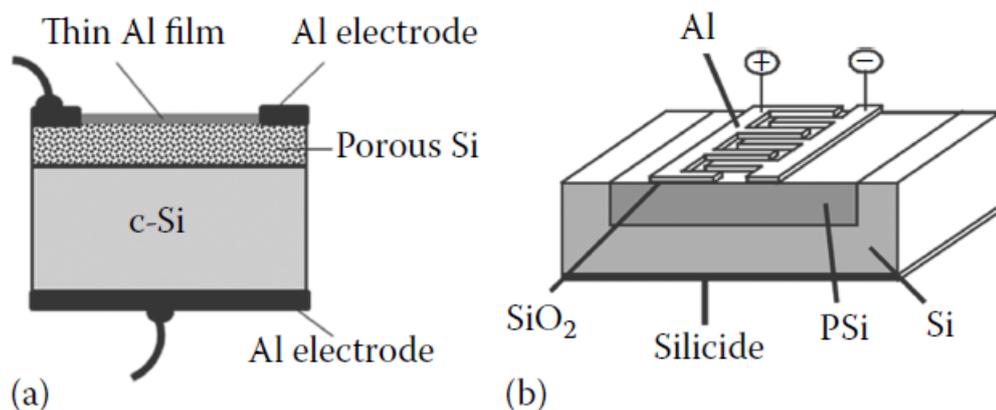


Figure 1.4: (a) vue schématique de la barrière de Schottky pour un photo détecteur à base de Al/PSi/Si/Al (b) structure d'une photodiode à base de PSi.

5. Electroniques

5.1. Applications de Psi en microélectronique

Isolation électrique comme exemple d'application du Psi en isolation électrique est l'utilisation du SOI (Silicon On Isolator). Le SOI est un moyen spécifique dans le traitement des puces, dans ce cas, des tranches épaisses de silicium en vrac (généralement entre 0,5 et 1 mm d'épaisseur) sont remplacés par des plaquettes à trois couches: une fine couche superficielle de silicium où les transistors sont formés, une couche sous-jacente de matériau isolant et un substrat (silicium tranche). La couche isolante est généralement en dioxyde de silicium.

Parmi les techniques les plus prometteuses pour la production de substrats SOI adaptés à la fabrication des dispositifs à hautes performances sont ceux basés sur l'oxydation du Psi.

Cette technologie surtout sur les plaquettes de grande surface semble être suffisamment intéressante pour émerger dans l'industrie. [17]

Le premier type de structure d'isolation est appelé isolation par silicium oxydé poreux (IPOS).

Cette technologie est proche de SOI. Elle a été principalement réalisée pour des dispositifs complémentaires à semi-conducteur à oxyde métallique (CMOS: Complementary métal oxyde semi-conducteur) pour applications numériques. Les principales différences avec le procédé SOI conventionnel sont l'utilisation d'un proton implantation et Psi oxydé [1]. Un exemple de cette technique est représenté sur la figure 1.5

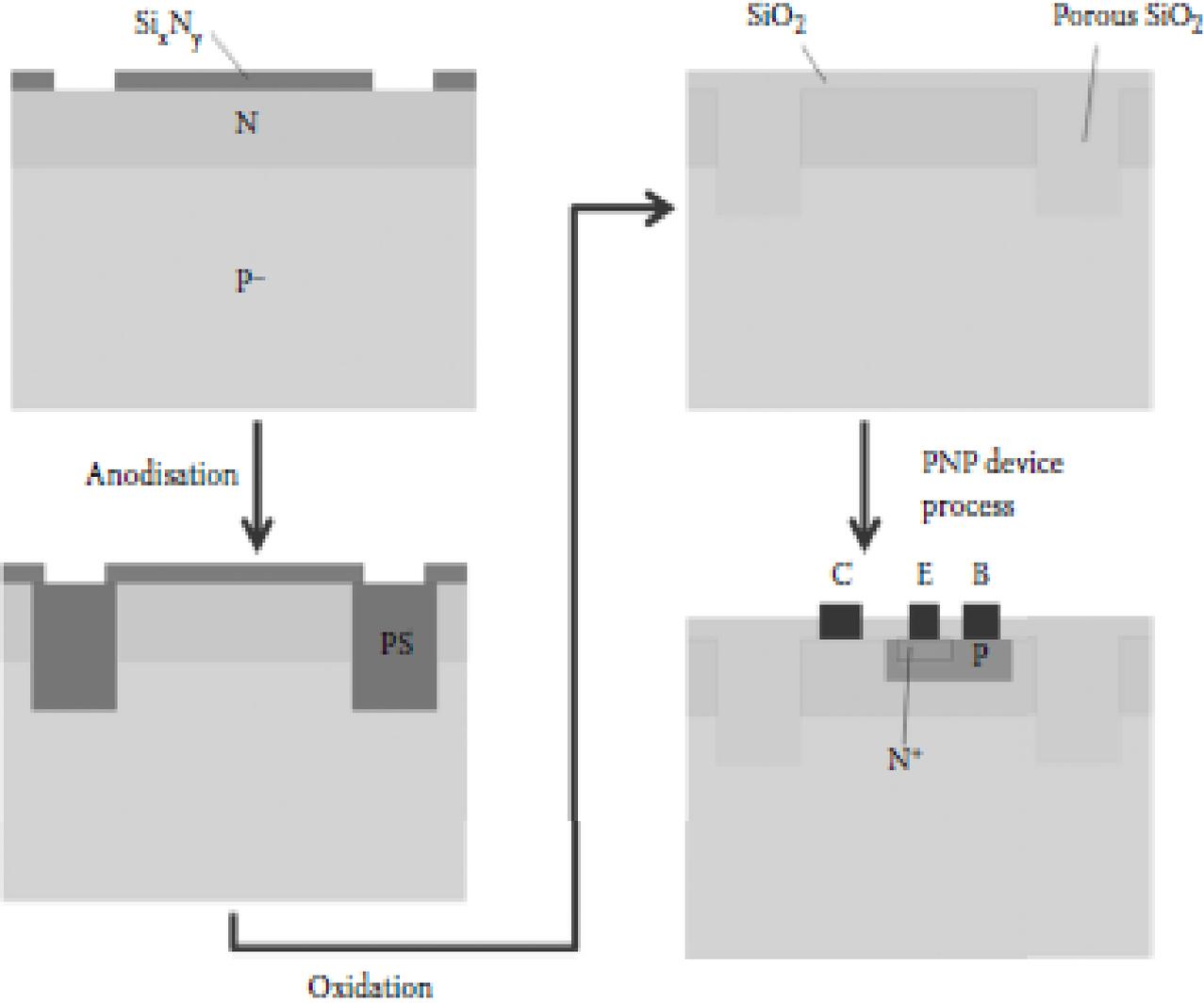


Figure 1.5: Processus IPOS appliquée au transistor bipolaire PNP [18]

5.2. Application en Energie renouvelable

Le P*Si* formé sur une tranche de Si cristallin par gravure électrochimique possède plusieurs propriétés optiques, électriques et morphologiques qui peuvent être utiles dans les cellules solaires. Une technologie très simple de fabrication P*Si* a un potentiel élevé pour les applications à grande surface. Ces propriétés sont résumées dans les points suivants:

1. la morphologie hautement texturée du P*Si* peut être utilisé comme couche antireflet, ceci présente une technique efficace de revêtement et de texturation pour minimiser les pertes optiques en monocristallin et multi cristallin Cellules solaires Si.
2. La bande interdite du nano P*Si* peut être facilement ajustée dans la plage de 1,1 à 2,0 eV en faisant varier la porosité. La bande interdite optimale pour une photo-conversion efficace peut ainsi être obtenue.
3. Le P*Si* à large bande interdite peut être utilisé comme un matériau pour la couche supérieure d'une cellule à hétérojonction.
4. Une forte luminescence de P*Si* peut être utilisée pour convertir la lumière ultraviolet et bleue en plus longtemps émission de longueur d'onde qui a un meilleur rendement quantique dans une cellule solaire Si.

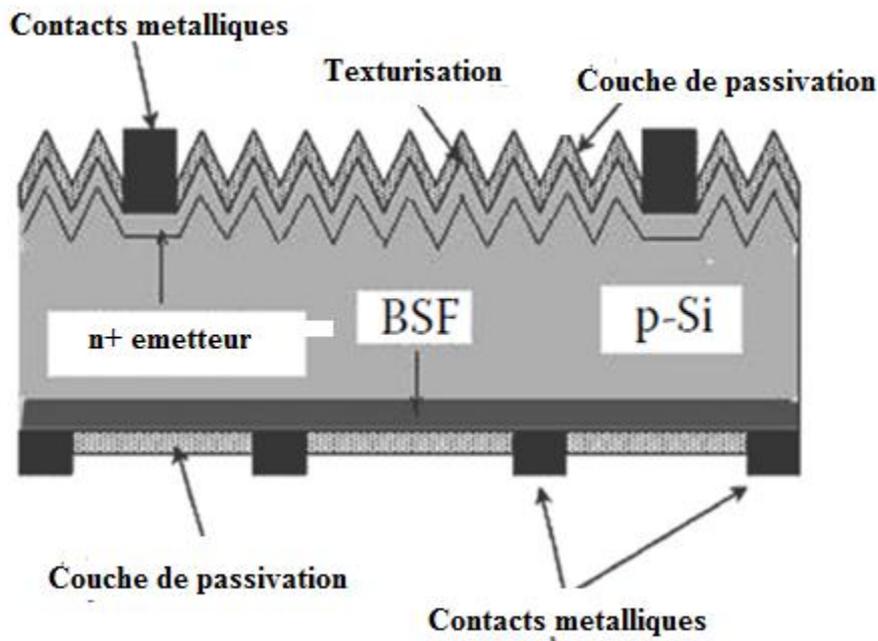


Figure 1.6: Schéma de Cellule photovoltaïque

6. Utilisations du silicium poreux comme :

6.1. Substrat « compliant » [19]

Un nouveau concept dit « de substrat compliant » a été proposé par Y.H.Lo en 1991 [20]. Un substrat se déforme élastiquement (compliance élastique) ou disloque (compliance plastique), lors de la croissance d'une couche contrainte pour qu'elle retrouve son paramètre de maille non contraint et ceci sans générer de dislocations. Y.H.Lo a proposé de réaliser l'épitaxie d'une couche contrainte sur une membrane libre d'épaisseur très faible (inférieure à l'épaisseur critique de relaxation). Cette couche germe serait déformée préférentiellement à la couche épitaxiale qui resterait libre de défauts structuraux. La seule et importante difficulté de ce procédé est l'impossibilité d'obtenir une couche germe de quelques nanomètres d'épaisseur sur de grandes surfaces, principalement en raison de la fragilité de la couche. Dans la même voie, Ejackam et ses collaborateurs [21] ont fabriqué des membranes de GaAs relativement épaisses (600Å) suspendues par des bras, et réalisées sous gravure chimique (**Figure 1.7**). Lors de la reprise d'épitaxie d'une couche contrainte en compression, l'observation MEB a montré une courbure en raison de la contrainte de la bicouche. De plus, ces couches minces sont très fragiles à cause de leur suspension et peuvent ne pas supporter les techniques nécessaires à la fabrication de composants.

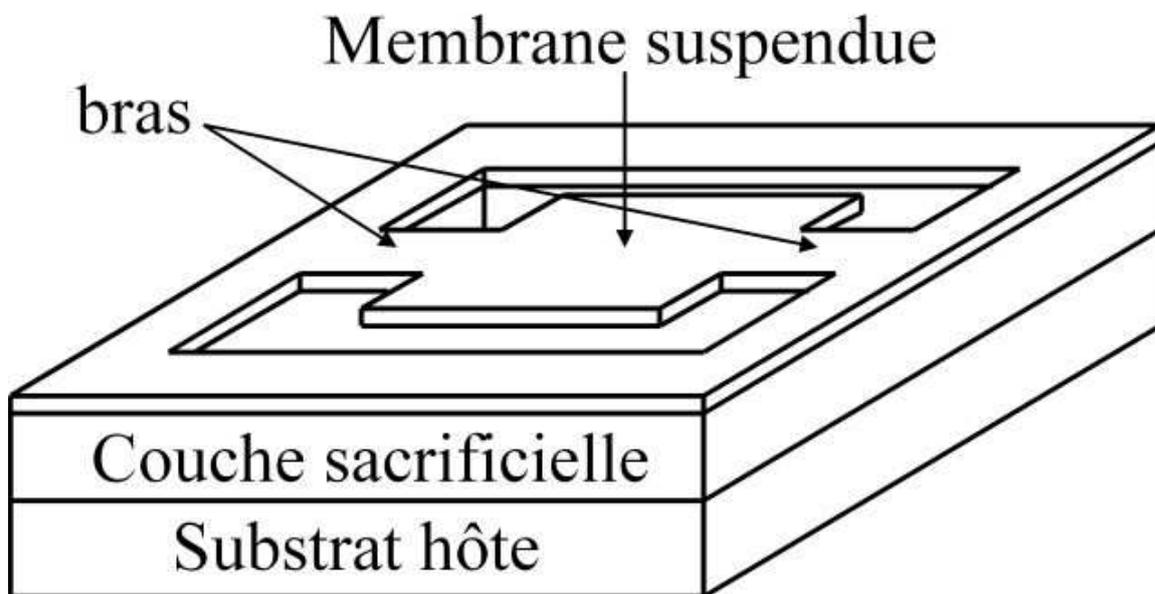


Figure 1.7 : schéma d'une membrane soutenue par des bras.

La nano structuration de matériaux monocristallins pourrait leur donner des propriétés mécaniques appropriées pour en faire des substrats compliants. Plusieurs auteurs [22-23] ont utilisé cette nouvelle approche en utilisant du silicium poreux. Le silicium poreux est en effet considéré comme un matériau d'une grande élasticité capable de se déformer pour permettre la relaxation d'une couche en contrainte élastique lors de l'épitaxie. Pour cela ils ont épitaxie une couche germe de silicium de quelques nanomètres d'épaisseur sur ce substrat de silicium poreux, puis des couches de $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$. Les observations TEM qu'ils ont obtenu en vue plane et en coupe transverse ne présentent pas de dislocations montantes. Toutefois ils ont observé une rugosité de surface due à la nano structuration du substrat.

6.2. Pseudo substrat[19]

Contrairement à un substrat compliant qui s'adapte à la couche épitaxiale en cours de croissance, le pseudo substrat est une couche initialement contrainte qui est relaxée avant la reprise d'épitaxie. Le taux de contrainte initiale de cette couche doit être prédéterminé en fonction de l'application demandée. L'idée de départ consiste à épitaxier sur un substrat une couche pseudo morphique contrainte puis à relaxer cette couche afin de permettre une reprise d'épitaxie au paramètre de maille recherché (**Figure 1.8**).

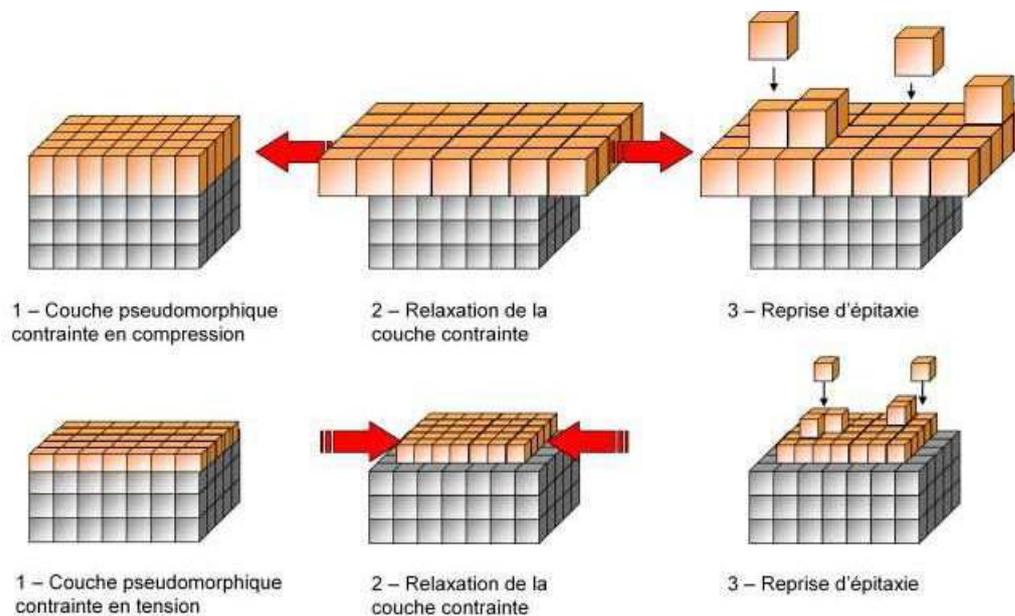


Figure 1.8: Schéma présentant le principe du pseudosubstrat: une couche pseudomorphique contrainte en compression ou en tension est épitaxiée sur un substrat standard avant d'être relaxée pour l'utiliser comme couche germe pour la reprise d'épitaxie

Le principal problème rencontré en cette technique est la relaxation de la couche contrainte (étape 2). Pour remédier à ce problème, plusieurs chercheurs utilisent une couche visqueuse pour relaxer la couche contrainte. Dans ce cas, la couche pseudomorphique obtenue par croissance est reportée sur la couche visqueuse par collage puis séparée de son substrat. La viscosité de la couche support permet alors la relaxation élastique de cette couche contrainte (**Figure 1.9**).

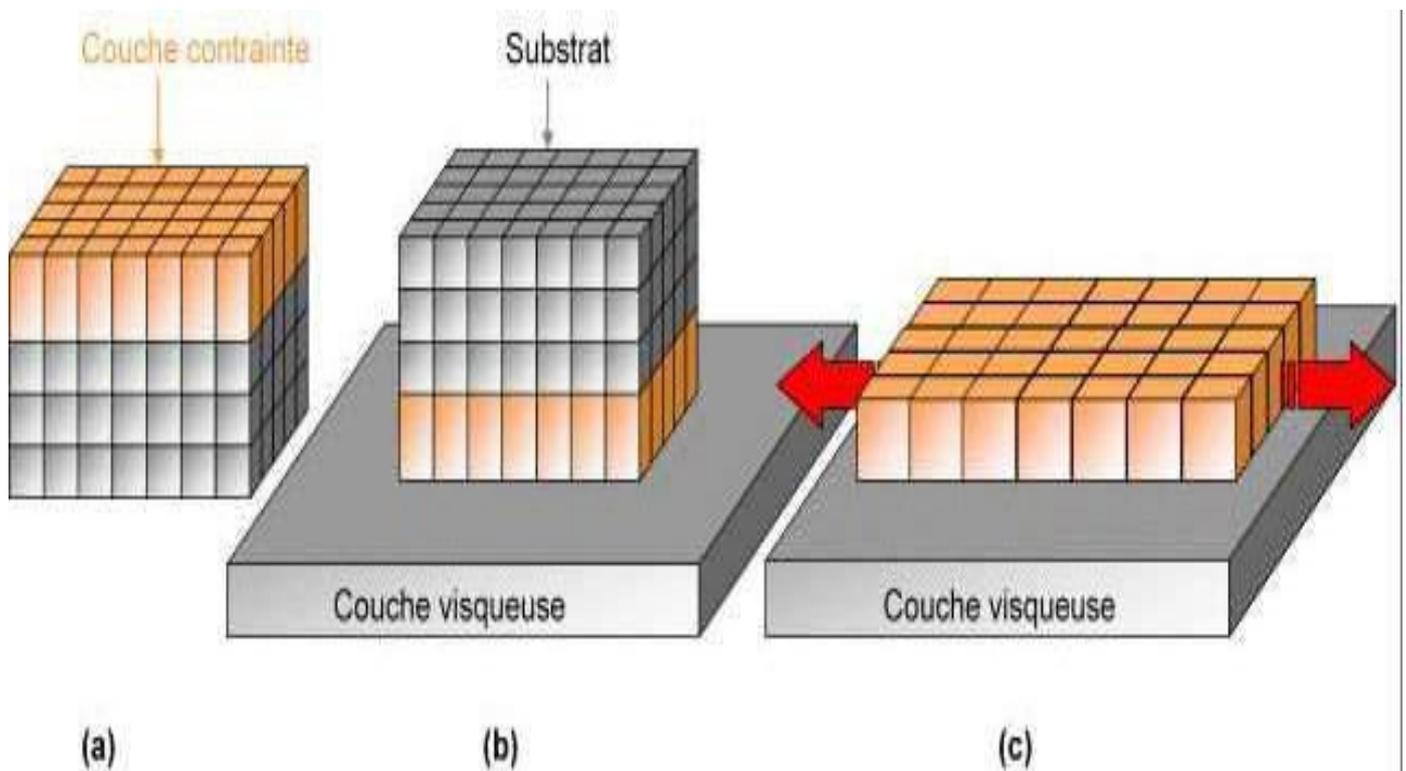


Figure 1.9 : Principe de la relaxation via une couche visqueuse (a) une couche contrainte est épitaxiée sur un substrat standard (b) cette couche est reportée par collage sur un substrat avec une couche visqueuse (c) retrait du substrat et relaxation de la couche contrainte.

température de transition vitreuse proche de la température d'épitaxie de ces couches. Cependant, le BPSG s'avère un matériau non important pour les composés III-V, ce qui a mené d'autres chercheurs [24] à utiliser de la cire Apiezon comme matériau visqueux pour la relaxation des membranes de InGaAs précontrainte à 0.8%. Pour des dimensions latérales inférieures à 100 nm une relaxation élastique des membranes avec une bonne planéité a été obtenue. Au delà de ces dimensions, il ya apparition d'ondulations.

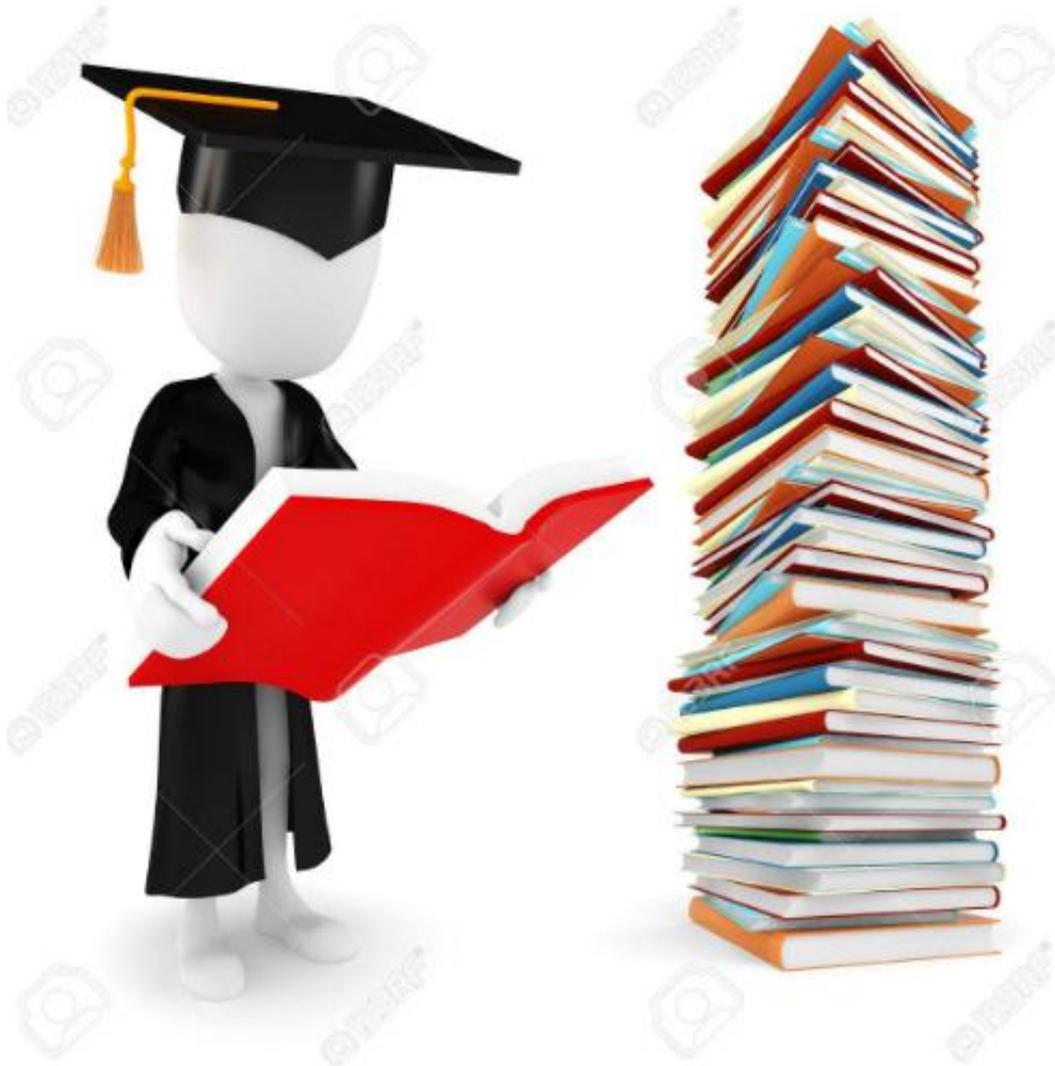
7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un bref historique sur la découverte du Psi, ce dernier a parcouru un long chemin avant de parvenir à une grande place dans la micro-électronique. Ceci est marqué par la variété de domaines d'applications atteints.

Le prochain chapitre sera consacré aux outils expérimentaux qui ont servi à l'élaboration et à la caractérisation des échantillons utilisés au cours de ce travail.

CHAPITRE 2

Les méthodes de caractérisations



1. Introduction

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales employées dans l'élaboration et la caractérisation des échantillons. Ce sont dans l'ensemble des techniques de pointe qui permettent un contrôle très précis tant dans la caractérisation que dans l'analyse.

Dans un premier temps, nous décrivons la technique utilisée pour l'élaboration des différents échantillons, qui est l'épitaxie par jets moléculaires. Ensuite, nous expliquerons les principales techniques employées dans la caractérisation structurale et optique.

2. Technique d'élaboration

Le principe de l'épitaxie est d'amener à la surface d'un cristal, les atomes constituant le matériau à faire croître de manière parfaitement ordonnée, afin d'assurer une croissance progressive, couche atomique après couche atomique. Le matériau obtenu présentera ainsi une structure monocristalline, de même orientation que le substrat initial.

L'étymologie du terme épitaxie vient du grec *épi* qui signifie « sur » et *taxis* qui signifie « arrangement ». Ce terme fut proposé à l'origine par L. Royer [25], un minéralogiste français en 1928 pour indiquer la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines différentes.

Suivant la nature chimique de la couche épitaxiée et du substrat, on discerne deux types d'épitaxie : l'homo-épitaxie et l'hétéro-épitaxie.

- On parle d'homo-épitaxie lorsque la nature du film déposé est la même que celle du substrat, par exemple la croissance d'un film épitaxié Si sur un substrat Si. Dans ce cas où le désaccord paramétrique naturel est nul, on distingue plusieurs modes de croissance selon la température de croissance. Si la croissance se fait : à très basse température, la couche formée reste amorphe car les atomes n'ont aucune possibilité de mouvoir. A plus haute température, la couche formée est plutôt rugueuse due à la faible mobilité des ad-atomes, ces derniers forment des germes bidimensionnels sur les terrasses du substrat qui croissent latéralement. A température beaucoup plus haute, les ad-atomes ont une énergie suffisante pour se déplacer et diffuser sur les terrasses jusqu'aux bords de marches, la croissance bidimensionnelle est dite « par avancée de bords de marches ».

- L'hétéro-épitaxie définit la croissance d'un film sur un substrat dont la nature chimique est différente, par exemple SiGe déposé sur du Si. Dans ce cas, le plus important paramètre mis en jeu est, l'écart entre le paramètre de maille du film et celui du substrat. En effet, si cet écart est trop grand, il peut introduire des contraintes

mécaniques dans le film, et qui vont créer en se relaxant de nombreuses dislocations nuisant à la qualité du film, et l'interface entre le film déposé et le substrat devient **incohérent** dû à l'impossibilité d'accorder la différence de maille élastiquement. Cependant, si l'écart entre le paramètre de maille du film et celui du substrat est faible, la couche déposée se déforme uniformément pour adopter le réseau cristallographique du substrat dans le plan de l'interface. Il s'agit de l'épitaxie **cohérente** (**Figure 2.1**).

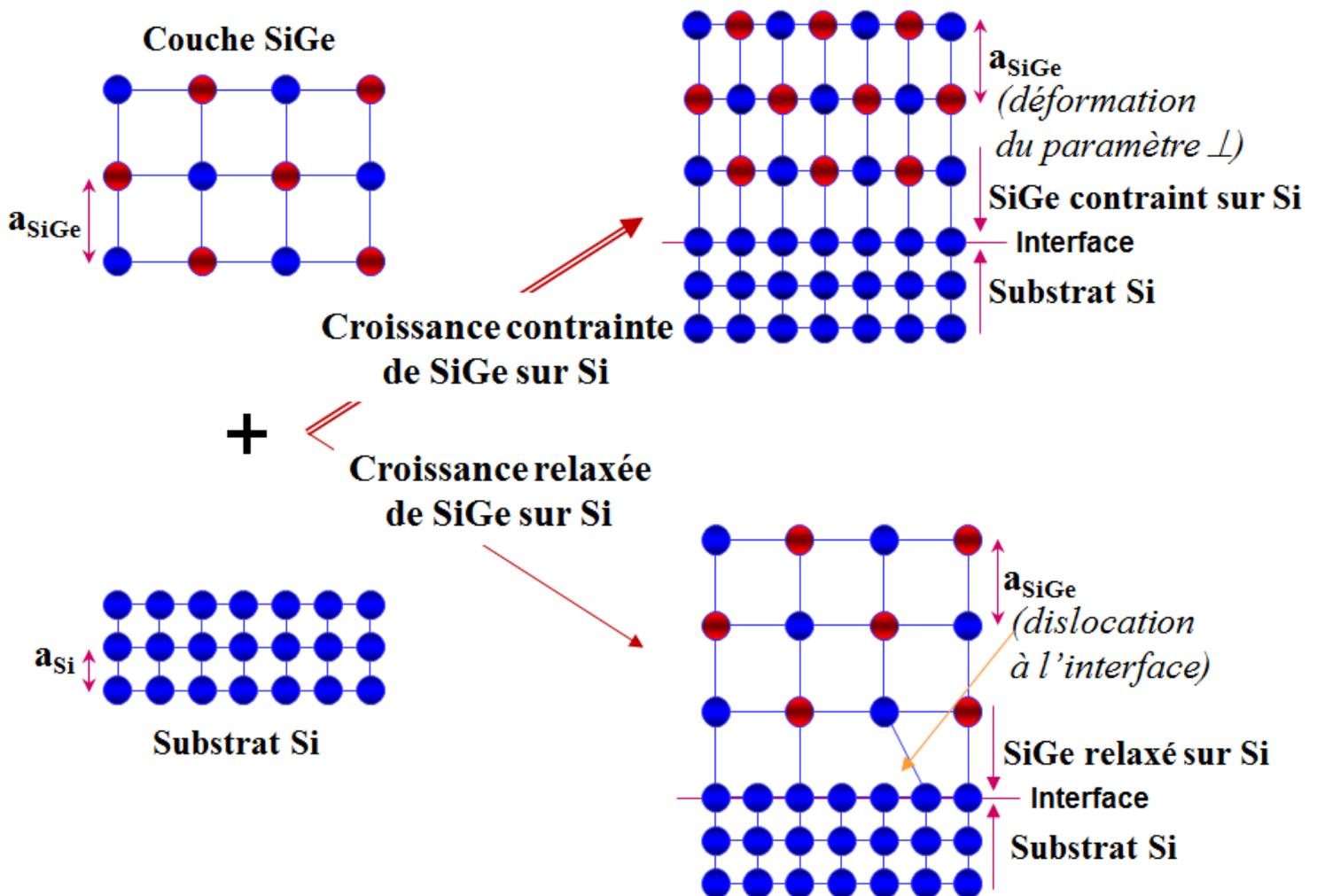


Figure 2.1 : Représentation schématique de l'interface film mince / substrat dans le cas d'une croissance contrainte (en haut) ou relaxée (en bas).

3. Epitaxie par jets moléculaires

La MBE est une technique de croissance, dont le principe consiste à produire dans des conditions d'ultravide (pression 10^{-10} à 10^{-11} Torr) des flux atomiques ou moléculaires qui viennent se condenser sur un substrat monocristallin porté à une température adaptée. Les flux des espèces en jeu sont généralement obtenus par évaporation thermique, et l'interaction entre les différentes espèces se produit lors de leur condensation à la surface du substrat de croissance. Le terme de "jets moléculaires" vient du fait que cette technique d'évaporation sous ultravide reste proche du domaine de l'effusion moléculaire (dite de Knudsen) de la théorie cinétique des gaz. Les sources d'évaporations peuvent être de nature et de dopage différents, pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, nous créons un jet de molécules en direction du substrat, nous pouvons ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes, avec une grande précision de croissance.

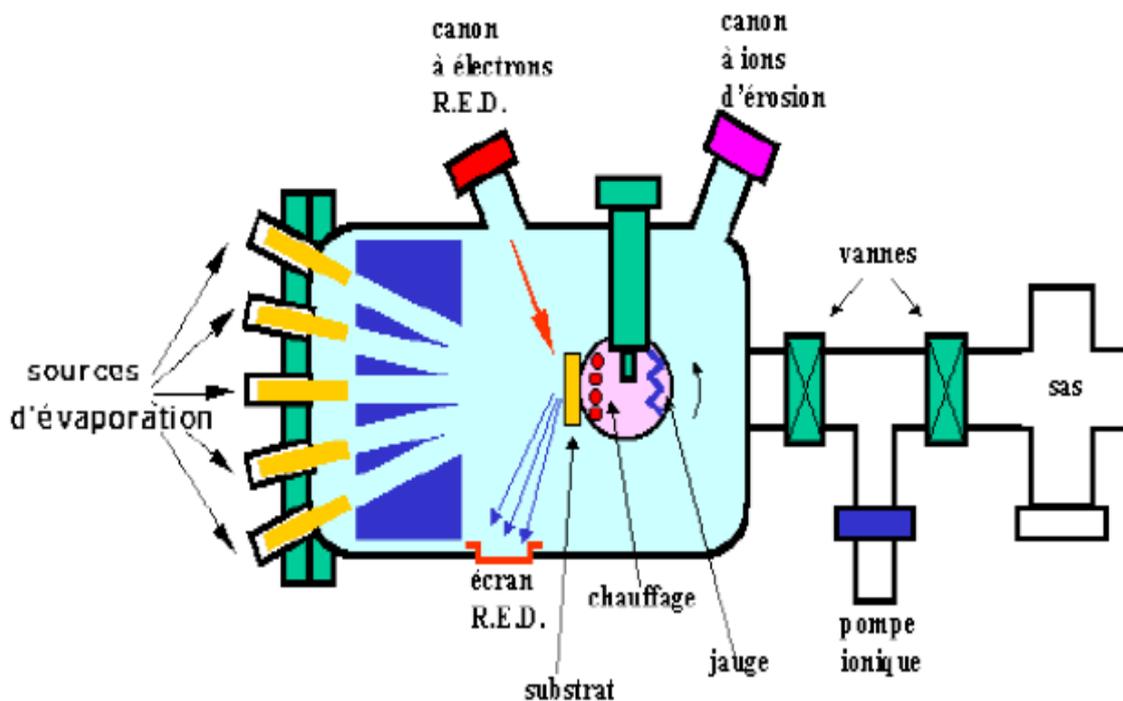


Figure2.2 : Bâti d'épitaxie par jets moléculaires (d'après D.V.Morgan et K. Board [26]).

Sous cet environnement ultravide, la croissance peut être contrôlée *in-situ* par différentes techniques comme la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED) et *ex-situ* comme la microscopie à force atomique (AFM pour atomic force microscope), le (TEM),

Ce bâti a été utilisé pour élaborer les échantillons, notamment les couches destinées à une caractérisation *ex-situ*.

L'ensemble du dispositif est composé de deux chambres sous ultravide interconnectées : une chambre d'introduction de petit volume appelée *sas* et une chambre de préparation.

La chambre d'introduction permet d'introduire le porte-échantillon sur lequel nous avons fixé les substrats dans l'enceinte et de le sortir à la fin du dépôt, sans mettre à l'air la chambre de dépôt. Elle est isolée de l'autre chambre par une vanne pneumatique et le vide y est assuré par une pompe turbomoléculaire.

Le transfert du porte-échantillon de cette chambre vers la chambre de préparation est assuré par un ensemble de deux cannes mécaniques.

La chambre de préparation est équipée d'un système de pompage efficace obtenu en associant une pompe ionique de grand volume, un sublimateur de titane et un panneau cryogénique (une circulation d'azote liquide à l'intérieur de ce panneau permet de refroidir les parois et de piéger ainsi les atomes métalliques évaporés et les gaz résiduels). La pression dans cette chambre est comprise entre 5×10^{-10} et 5×10^{-11} Torr hors évaporation.

4. 1. Méthodes de caractérisations

4.1.1. L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [13] ou un échantillon. Cette technique d'analyse et de caractérisation, non destructive, est précise et très sensible. La mesure ellipso métrique comporte trois étapes indispensables:

- l'étalonnage de l'instrument,
- la mesure proprement dite
- et l'analyse des données.

L'ellipsométrie spectroscopique effectue des mesures sur tout un spectre et concerne des structures complexes: multicouches, rugosité (interface, homogénéité...). Les domaines d'application de l'ellipsométrie sont de plus en plus larges. Elle s'annonce déjà comme un outil de prédilection des nanotechnologies. Par ailleurs de nombreuses applications sont

envisagées en mécanique, optique cristalline et en chimie, ainsi que la mesure de l'effet Faraday en magnétisme et la mesure des effets Kerr en électricité. Nous présentons dans cette partie la technique spectroscopique et ses diverses applications. Figure (2.3)

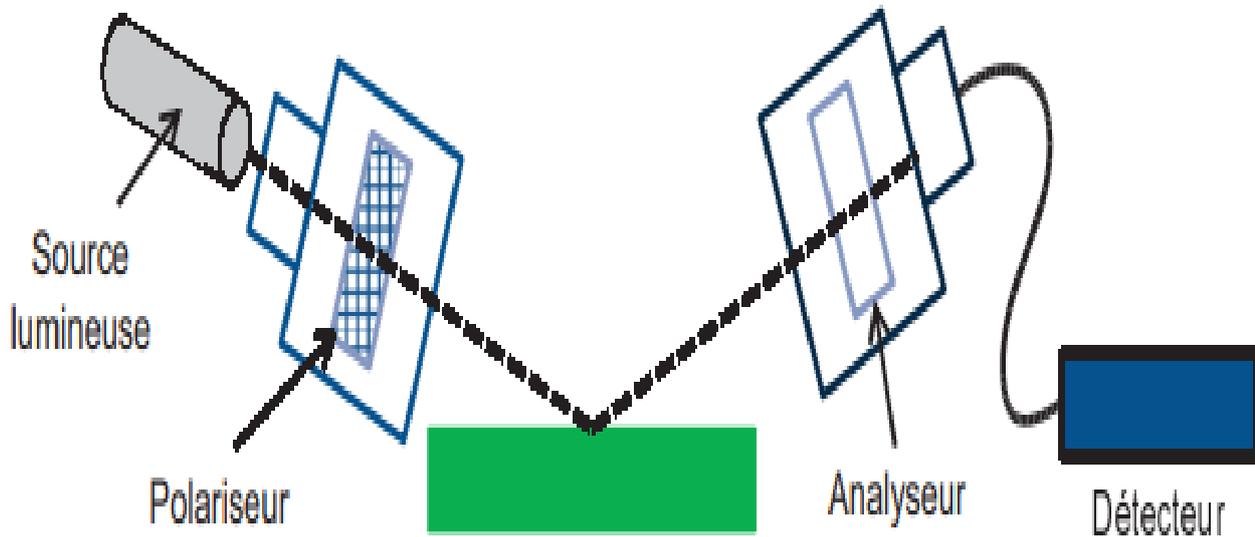


Figure 2.3 : schéma de principe d'un équipement d'ellipsométrie spectroscopique

4.1.2. Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie:

Le principe de l'ellipsométrie est basé sur le changement de l'état de polarisation d'une onde lumineuse, polarisée linéairement lors de sa réflexion sur une surface plane [27]. En effet, les composantes du champ électrique E_{pi} et E_{si} subissent une réduction d'amplitude et un déphasage quelconque après réflexion. La lumière réfléchie est alors polarisée elliptiquement. La figure (2.4), illustre ce changement de l'état de polarisation.

L'extrémité du vecteur champ électrique parcourt une ellipse que l'on peut caractériser par deux paramètres [28] :

- L'ellipticité : qui est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe.
- L'angle de rotation : entre le grand axe et l'axe de polarisation P , Δ est lié à cet angle de rotation

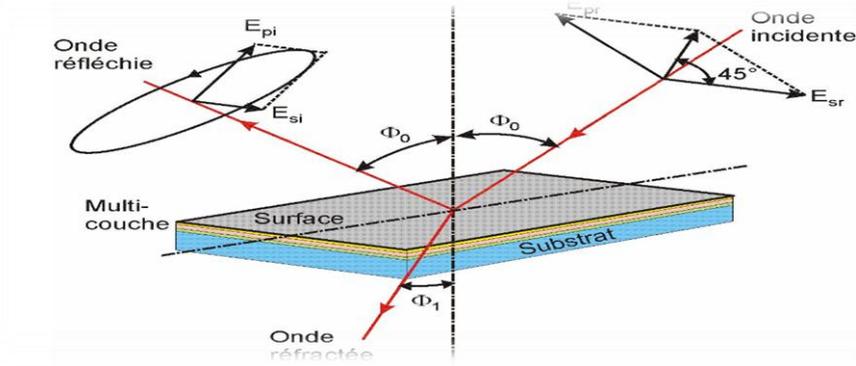


Figure 2.4 : Incidence sur une surface

4.1.3. Définition des quantités physique :

Les différentes quantités physiques que nous allons employer dans les équations de l'ellipsométrie sont définies ci-dessous :

- E_p et E_s : amplitudes complexes instantanées des composantes P et S du rayon.
- $|E_p|$ et $|E_s|$: amplitudes indépendantes du temps des composantes P et S du rayon incident.
- ξ_p et ξ_s : phases indépendantes du temps des composantes P et S du rayon incident.
- R_p : coefficient de réflexion pour les composantes P du rayon incident et réfléchi.
- R_s : coefficient de réflexion pour les composantes S du rayon incident et réfléchi.

4.1.4. Les coefficient de réflexion:

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

$$r_p = E_{pr} / E_{pi} = |r_p| \exp(j\xi_p) \quad (1)$$

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

$$r_s = E_{sr} / E_{si} = |r_s| \exp(j\xi_s) \quad (2)$$

Où $|r_p|$ et $|r_s|$ sont les modules δ_s et δ_p et les phases de r_p et r_s (et j l'imaginaire pur unité). On définit également la réflectivité pour la polarisation p,

R_p et la réflectivité pour la polarisation s, R_s

$$R_p = |r_p|^2 \text{ et } R_s = |r_s|^2 \quad (3)$$

Par définition, l'indice de réfraction complexe N d'un milieu est :

$$N = n + j k \quad (4)$$

Où n est l'indice de réfraction réel du milieu considéré, et k son coefficient d'extinction [29]

Si l'interface entre (0) et (1) est une interface de Fresnel, c'est-à-dire parfaitement plane et infiniment mince et si l'on note ϕ_0 l'angle (complexe) d'incidence, ϕ_1 l'angle (complexe) de réfraction, et N_0 et N_1 les indices de réfraction complexes des milieux (0) et (1), alors la loi de Descartes de la réfraction s'écrit: [19,30]

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad (5)$$

N_0 indice du milieu 0 (milieu extérieur).

ϕ_0 angle d'incidence.

ϕ_1 angle de réfraction

De plus, toujours dans l'hypothèse d'une interface de Fresnel, les coefficients de réflexion peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique E et magnétique H à l'interface

$$r_p = \frac{N_0 \sin \phi_0 - N_1 \sin \phi_1}{N_0 \sin \phi_0 + N_1 \sin \phi_1}$$

$$r_s = \frac{N_1 \sin \phi_0 - N_0 \sin \phi_1}{N_1 \sin \phi_0 + N_0 \sin \phi_1}$$

Après la réflexion de l'onde électromagnétique sur la surface, elle se transforme en une onde elliptique. L'ellipsomètre consiste à analyser cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ (la quantité mesurée) des coefficients de réflexion parallèle (p) et perpendiculaire (s)

$$\rho = r_p / r_s = \tan(\psi) \exp(j\Delta)$$

4.1.5. Interprétation des angles Ψ et Δ :

(ψ) Représente le rapport des modules des coefficients de réflexion.

$$\tan(\psi) = |r_p| / |r_s|$$

Δ représente la différence de phase introduite par la réflexion ou $\Delta = \epsilon_p - \epsilon_s$

ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques. Ce sont les valeurs mesurées par notre instrument. La mesure des deux paramètres ellipsométriques ψ et Δ ($\tan \psi$ et

$\cos\Delta$) permet d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant. L'ellipticité ε est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe. $\tan\psi$ est lié à ce rapport. L'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation P. Δ est lié à cet angle de rotation

Pour compléter l'étude faites par ellipso métriques, nous avons fait appel à d'autres caractérisations telles que: la photoluminescence et le FTIR

4.2.1. Photoluminescence:

La photoluminescence (PL) est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70. En sciences des matériaux, la photoluminescence est la technique de spectroscopie la plus utilisée pour caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Elle permet de mesurer les recombinaisons radiatives au sein d'un matériau, quand celui-ci est excité par des photons.

2.2.2. Principe du phénomène de photoluminescence :

Le principe de fonctionnement de la photoluminescence est très simple, on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière.

D'après le diagramme de Jablonski [31], le phénomène de photoluminescence peut se résumer en trois étapes (**Figure 2. 5**) :

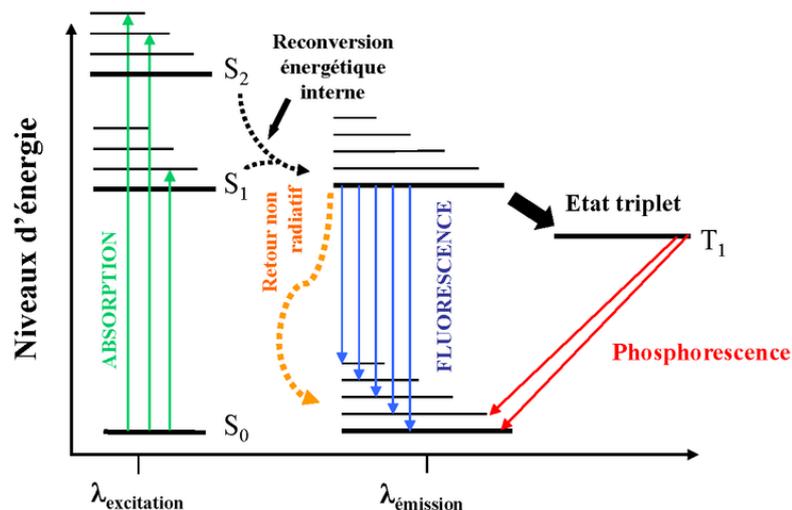


Figure 2.5. Diagramme de Jablonski

- un photon d'énergie E , fourni par une source lumineuse externe telle qu'un laser, est adsorbé par le système, permettant ainsi aux électrons de passer d'un niveau énergétique fondamental S_0 à un état excité S_2
- cet état excité dure généralement un temps très court, entre $10^{-8} - 10^{-10}$ s. Le système est soumis à de multiples interactions avec son environnement, l'énergie S_2 est partiellement dissipée et le système possède l'énergie S_1 qui est inférieur à E_2 ($S_1 < S_2$)
- Le retour à l'état fondamental S_0 se fait par émission d'un photon avec l'énergie E , cette émission est appelée « Photoluminescence ». Du fait de la dissipation d'énergie pendant l'état excité, l'énergie du photon réémis est plus faible que celle du photon absorbé. La longueur d'onde du photon émis est donc supérieure à celle du photon absorbé.

4.2.3. Montage expérimental:

Les quelques caractérisations de la spectroscopie de photoluminescence, effectuées dans cette thèse, ont été réalisées au laboratoire LMON (Laboratoire de Micro-Optoélectronique et Nanostructures) à Monastir (Tunisie). Le montage expérimental de photoluminescence est montré sur la (**Figure 2.6**). L'excitation optique de l'échantillon est assurée par un Laser à Argon ionisé, dont on sélectionne la raie à la longueur d'onde de 488 nm, La luminescence est recueillie à environ 45° de la normale à l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est collectée à l'aide d'un système à focal composé de deux lentilles, permettant d'optimiser le flux recueilli. La lumière collectée est ensuite analysée à l'aide d'un spectromètre (Jobin Yvon) qui disperse la lumière à l'aide des réseaux. L'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre est réglée en fonction de la résolution désirée et du flux disponible. Un moteur pas-à-pas contrôlé par ordinateur permet de déplacer les réseaux. Les détecteurs utilisés sont en InGaAs étendu en longueur d'onde de 300 à 1650 nm.

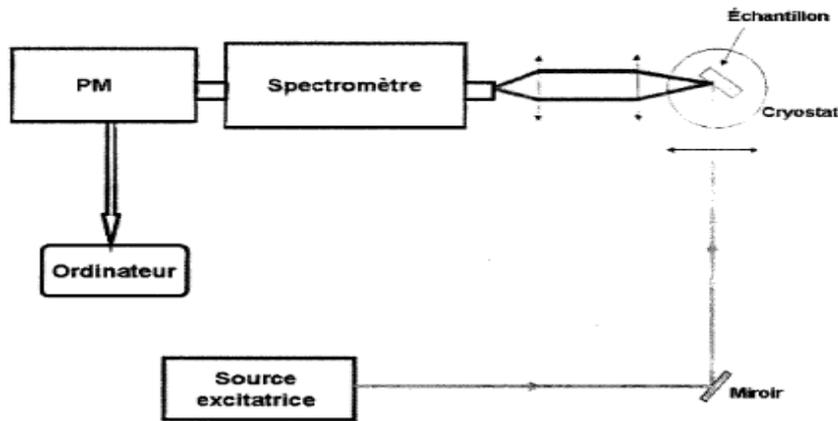


Figure 2.6: Schéma de principe d'un montage de photoluminescence

4.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

4.3.1. Principes théoriques

La Spectroscopie Infrarouge (IR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des complexes chimiques, de réaliser l'analyse chimique d'un matériau.

Le principe de la spectroscopie est le suivant: lorsque l'énergie du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise à cette longueur d'onde. Le domaine spectral entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5–25 μm) correspond au domaine de l'énergie de vibration des diverses molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une seule bande d'absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des Groupes. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

4.3.2. Dispositif expérimental :

L'étude des propriétés physico-chimiques des substrats déposés a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Nicolet (Avatar 360 N) (**Figure 2.7**) du laboratoire microsystemes et instrumentation (LMI) disponible au département d'électronique à l'université de Constantine 1. Ce spectrophotomètre balaie un domaine de nombre d'onde s'étendant de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution maximale de 1 cm^{-1} . Dans

nos mesures, la résolution a été choisie égale à 4 cm^{-1} et les spectres enregistrés sont la moyenne de 32 balayages. Rappelons qu'avant toute caractérisation d'un échantillon, un spectre de référence du substrat vierge (dans notre cas un substrat de Silicium dopé Bore) acquis dans les mêmes conditions que celles relatives aux échantillons déposés (même nombre de balayages et même durée de stockage dans la chambre d'analyse du spectromètre) est préalablement enregistré et stocké dans la mémoire du PC pilotant le banc de spectrométrie FTIR.

Le spectre final obtenu est le résultat de la soustraction du spectre de la référence de celui de l'échantillon avec son substrat



Figure 2.7 : Spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet (Avatar 360 N) utilisé pour la caractérisation FTIR.

4.3.3. Different modes de vibration:

4.3.3.1. Mode d'élongation (Stretching ν) :

Le mode d'élongation (ou vibration de valence) correspond à un déplacement des atomes suivant l'axe de la liaison. Les élongations sont au nombre de deux, symétrique et antisymétrique (**Figure 2.8**).

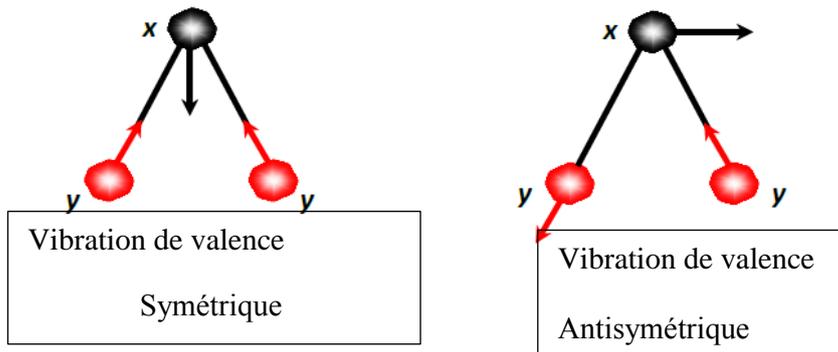


Figure 2.8. Modes d'élongation.

4.3.3.2. Modes de déformation:

Il existe quatre types de modes de déformation [33] (**Figure 2.9**) :

□ □ Deux modes de déformation dans le plan:

→ Cisaillement

→ Rotation

□ □ Deux modes de déformation hors du plan:

→ Torsion

→ Balancement

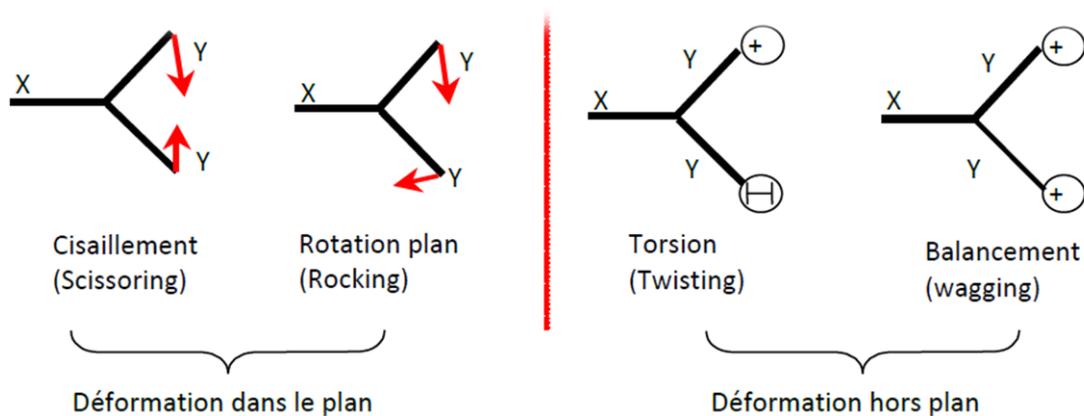


Figure 2.9: Modes de déformation.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les outils expérimentaux qui ont servi à la caractérisation des échantillons :

- ✓ La photoluminescence et l'ellipsométrie, afin de caractériser les propriétés optiques des couches fabriquées
- ✓ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui permet d'effectuer l'analyse physico-chimique des différents échantillons.

Chapitre 3

Résultats et discussion



1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons donner les différents résultats obtenus par les méthodes de caractérisations utilisées au cours de ce travail. Nous avons pu constater que le Si poreux possède certaines propriétés microélectroniques intéressantes ce qui lui permet des applications en optoélectronique. .

2. Choix du silicium poreux

Notre choix du silicium poreux s'est porté sur le silicium *méso poreux* du fait de la taille et de la forme des pores qu'il présente. L'hétéro-structure (couche mince) / (silicium poreux) constitue ainsi un « pseudosubstrat accordable en paramètre de maille » fabriqué à partir d'un substrat peu onéreux, qui est le silicium poreux.

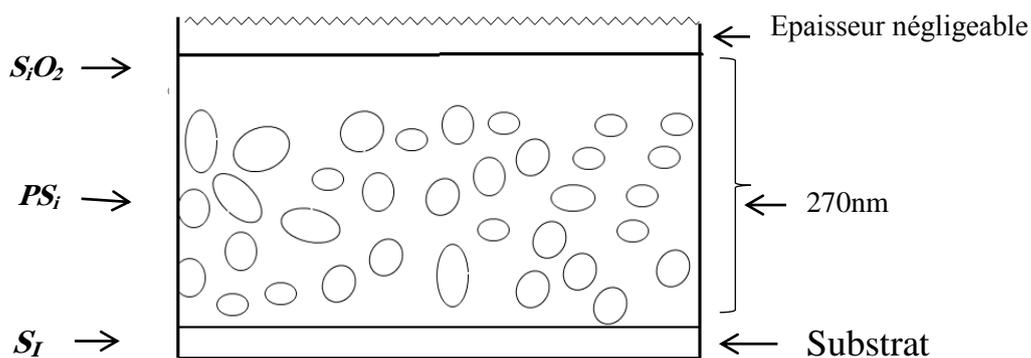


Figure 3.1: schématisation de la distribution des défauts

3. Le modèle de Bruggeman

L'approximation des milieux effectifs de Bruggeman est largement utilisée pour décrire le comportement optique des matériaux hétérogènes, elle consiste à représenter le milieu effectif comme un mélange physique aléatoire de plusieurs matériaux, sans considérer de milieu hôte [34]. Contrairement au modèle de Maxwell-Garnett, les phases qui forment le mélange ne sont plus limitées à 2 ($i=1,2,3\dots$) et elles sont traitées de façon équivalente [35]. Pour un mélange de N matériaux, la permittivité relative matériau considéré (ϵ_{eff}) est donc définie par

$$\sum_{i=1}^N f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^N f_i = 1$$

Où f_i et ϵ_i représentent respectivement la fraction volumique et la permittivité relative du $N^{\text{ième}}$ matériau.

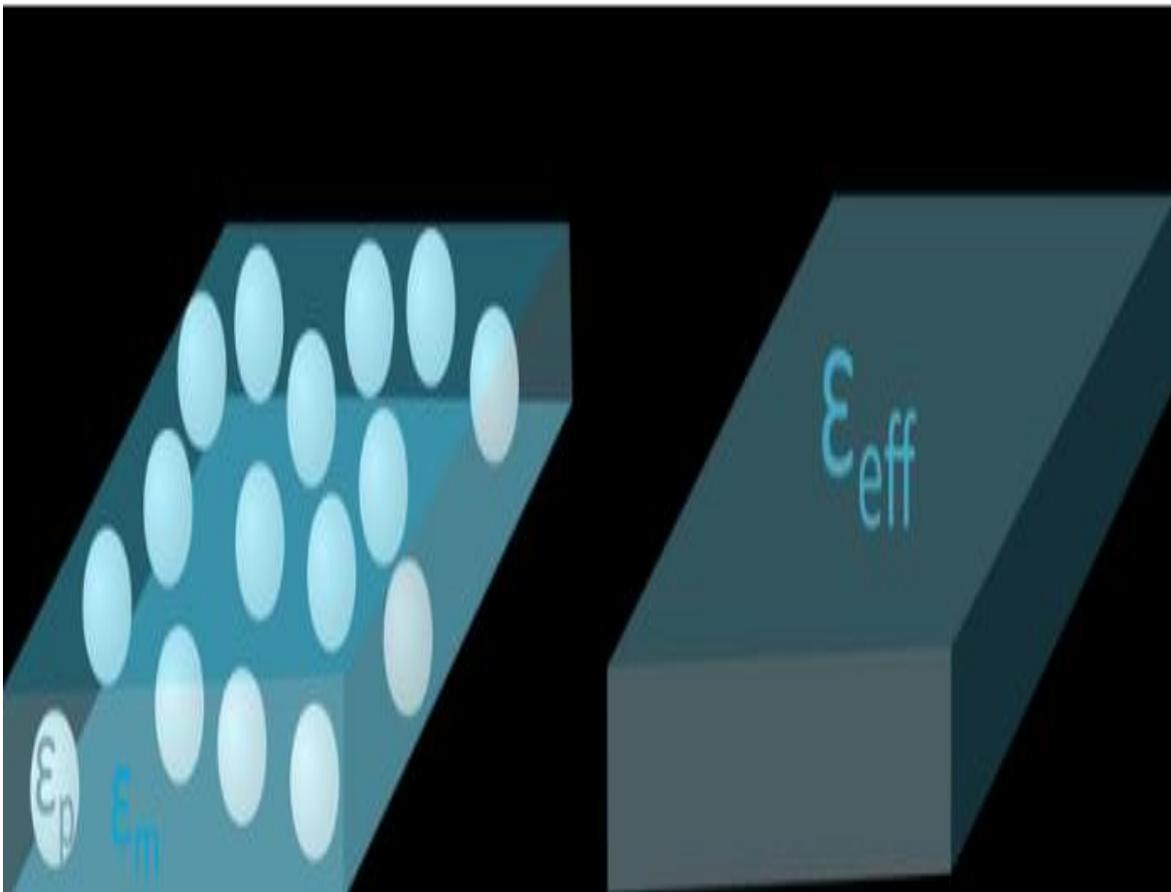


Figure 3.2: le principe du modèle de Bruggeman

4. Organigramme

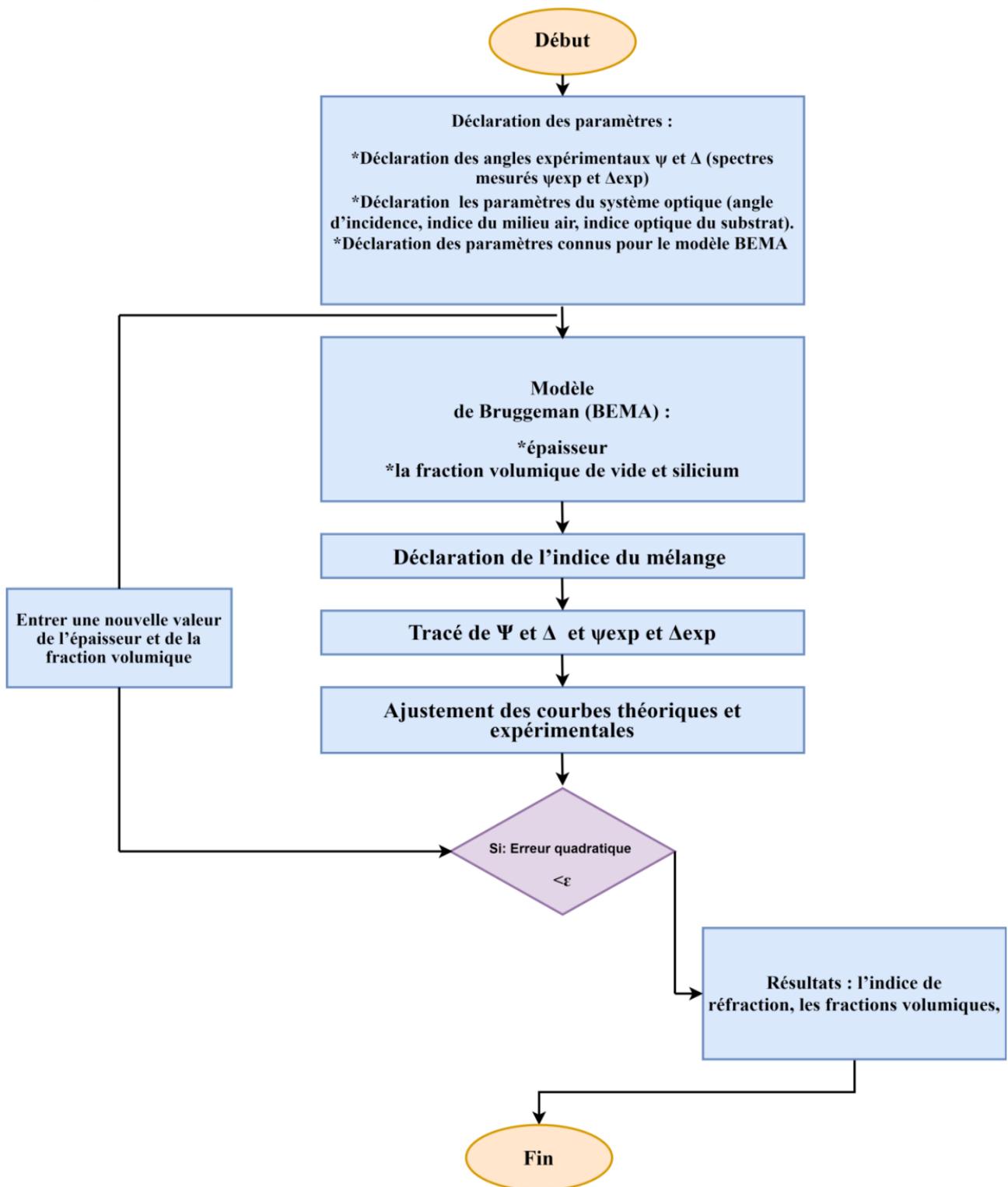


Figure 3.2: Organigramme qui illustre les étapes

5. Les Résultats obtenus

5.1. Angle Delta

Variation de Delta avec la longueur d'onde

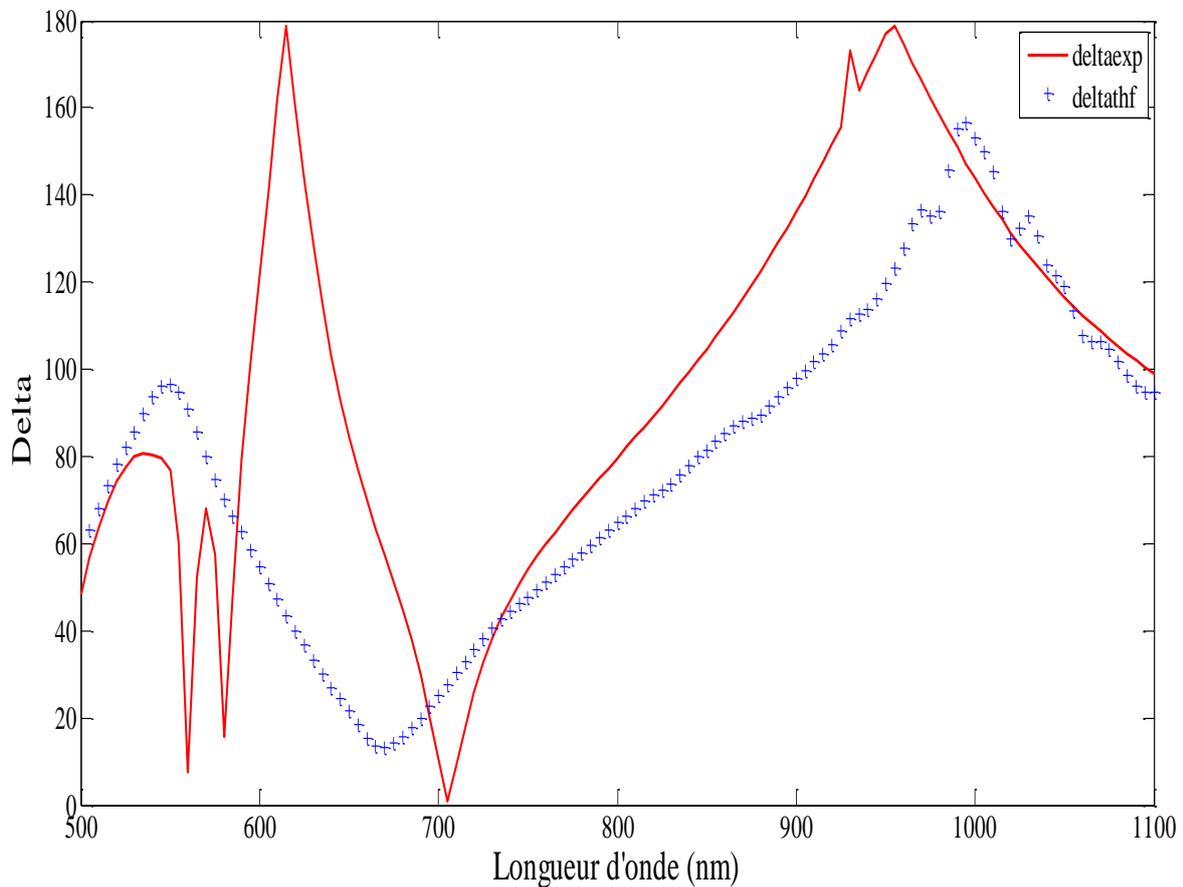


Figure 3.3 : Evolution Delta en fonction de longueur d'onde (nm)

La caractérisation cristalline pour ces deux courbe est présentée par la figure 3.3, la superposition des courbes de delta expérimentales et théoriques, obtenue par la modèle BEMA, Nous avons remarqué une amélioration sur la qualité de l'ajustement lorsque la régression se fait sur le angle Δ

5.2. Angle Psi:

Variation de l'angle Psi avec la longueur d'onde

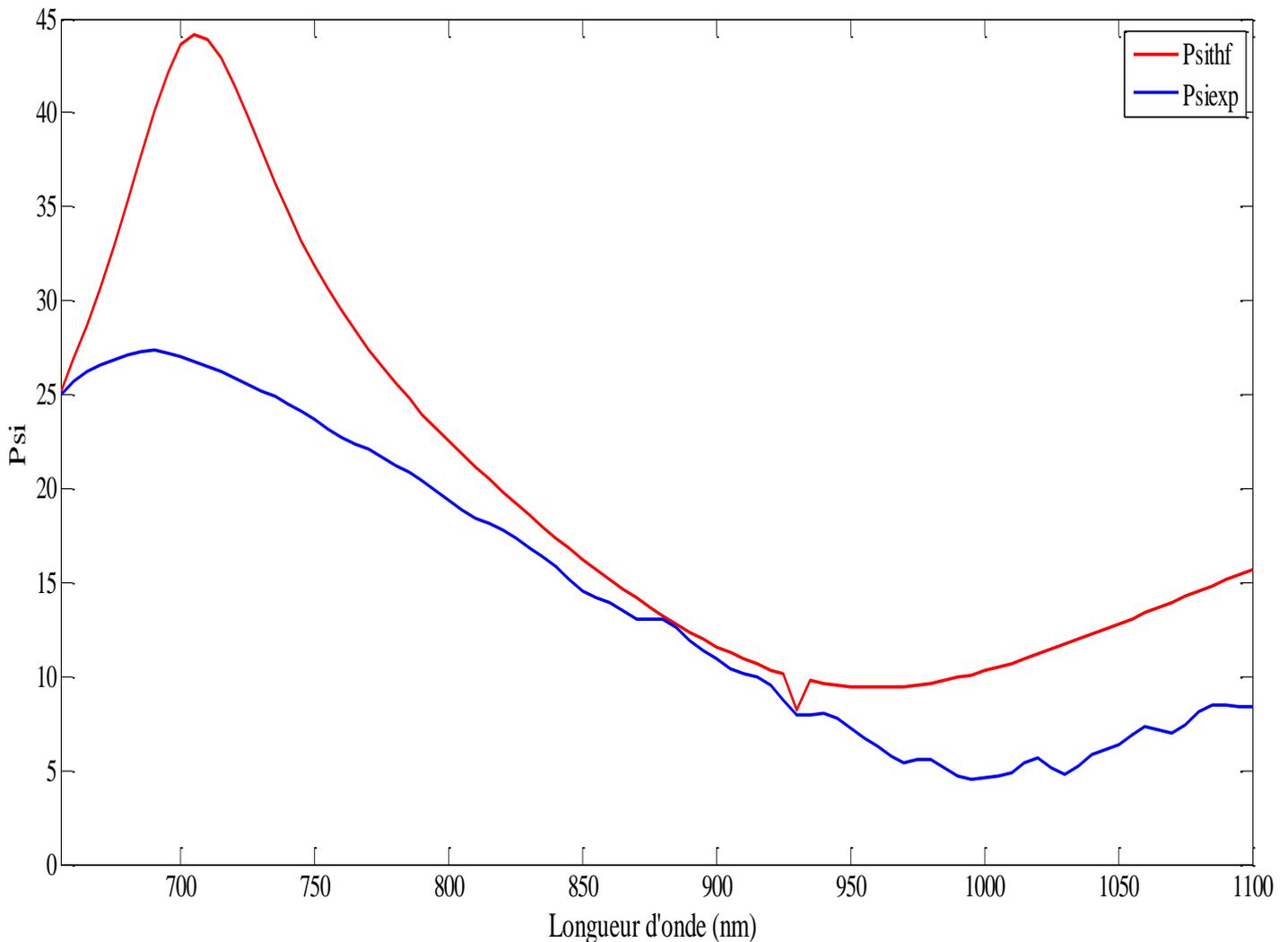


Figure 3.4: Evolution Psi en fonction de longueur d'onde (nm)

La caractérisation cristalline pour ces deux courbes est présentée sur la figure 3.4, la superposition des courbes de psi expérimentales et théoriques, obtenue par le modèle BEMA, une amélioration est constatée sur la qualité de l'ajustement lorsque la régression se fait sur le angle ψ :

Pour donner plus de crédibilité à notre travail, surtout que les résultats obtenus sont insuffisants pour évaluer le matériau du PSi, nous avons insérer les résultats de PL et FTIR obtenus par notre encadreur et publiés dans sa thèse intitulée : « **Nanostructures SiGe : Applications en microélectronique** ».

5.3. Photoluminescence du silicium poreux[19]

La photoluminescence n'est obtenue que lorsque les couches contiennent des nanoparticules cristallines donc, l'émission est attribuée aux nano-cristaux. L'origine de la photoluminescence des structures à base de silicium poreux nanostructures de Si n'est toujours pas claire.

Depuis les années 1990, il existe un intense débat autour de l'émission observée : vient-elle

- des nano-cristaux eux-mêmes,
- de leur surface,
- des défauts de volume de la matrice qui les contient

Toutefois, chaque théorie proposée doit être capable d'expliquer certaines des caractéristiques que l'on retrouve dans ce système de matériaux. Indépendamment de la méthode de fabrication, notamment :

- la forme du spectre de photoluminescence,
- le décalage du pic d'émission avec la taille des nano-cristaux,
- l'évolution particulière du spectre de la photoluminescence avec la température.

En plus, le problème qui se pose toujours est la question de la recombinaison radiative à l'intérieur, à la surface ou en dehors du nano-cristal.

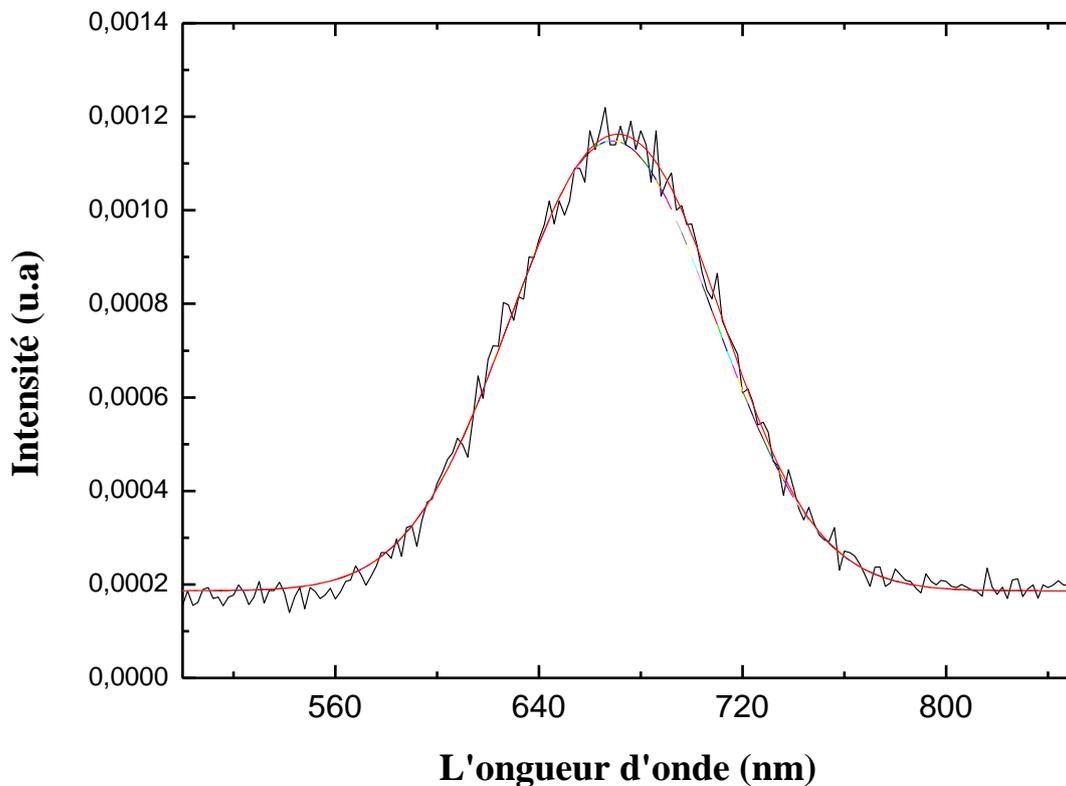


Figure 3.5: Deconvolution du spectre de PL du silicium poreux[19]

Le spectre de PL du silicium poreux (Figure 3.5) est constitué d'un pic large ayant une forme à peu près gaussienne. Une telle allure est induite par l'émission résultante d'un très grand nombre de nano-cristaux de tailles variées. Toutefois, nous pouvons remarquer que la forme du spectre est légèrement tirée coté hautes longueurs d'ondes, alors que nous observons une queue de distribution de taille plutôt coté des faibles longueurs d'ondes (grands diamètres). Cette dissemblance peut être attribuée au fait que les nano-cristaux de petits diamètres ont un rendement plus élevé.

Les mécanismes de photoluminescence sont encore aujourd'hui soumis à débat mais, ce qui est sûr, c'est que la taille des particules est fondamentale, soit pour provoquer des effets de confinement quantique dans les nanoparticules, soit à cause des immenses surfaces spécifiques mises en jeu.

Pour estimer l'évolution de l'énergie de luminescence avec la taille des nanostructures, nous avons fait appel à la deconvolution du spectre de PL de chaque échantillon. Toutefois, comme les spectres de PL sont initialement fournis par l'appareil en fonction des longueurs d'ondes (λ), il fallait convertir l'axe des λ en énergie, et ce en utilisant la relation suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Où l'énergie E est exprimée en (J) et λ en (m)

h : constante de Planck ; $h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s et c : vitesse de la lumière ; $c=3 \times 10^8$ m/s

La deconvolution du spectre du PSi a permis d'identifier clairement 3 bandes de luminescence, leurs valeurs sont centrées autour des valeurs (1.81, 1.92 et 2.01 eV)

5.4. Caractérisation FTIR du silicium poreux

La Spectroscopie Infrarouge (IR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des complexes chimiques, d'effectuer l'analyse chimique d'un matériau (Voir chapitre 2).

Le spectre obtenu par FTIR est constitué d'une combinaison complexe de sinusoïde de fréquences différentes et dont l'intensité est fonction du signal reçu pour chaque longueur d'onde. Un traitement par transformée de Fourier conduit au spectre final en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}).

Dans ce travail, la spectroscopie FTIR est principalement utilisée comme outil d'analyse qualitatif de la chimie de surface.

Nous commençons par relever en premier lieu le spectre du substrat seul (silicium résistif) qui servira de référence, puis nous enregistrons le spectre relatif au film avec le substrat. Le spectre final obtenu est le résultat de la soustraction du spectre de la référence de celui du film avec son substrat.

La **figure3.6** présente le spectre FTIR en mode transmission d'une couche de silicium poreux. Elle présente la variation de l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde. Il est remarquablement simple, avec des pics caractéristiques des vibrations

D'élongation (ν) et de déformation (δ) des liaisons Si-H_x , $\nu(\text{Si-H}_x)$ autour de 673.1 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} et 2195 cm^{-1} , pour $x=2$, nous avons pu remarquer la présence de $\delta(\text{SiH}_2)$ à 919 cm^{-1} , 833 cm^{-1} et 2108 cm^{-1} .

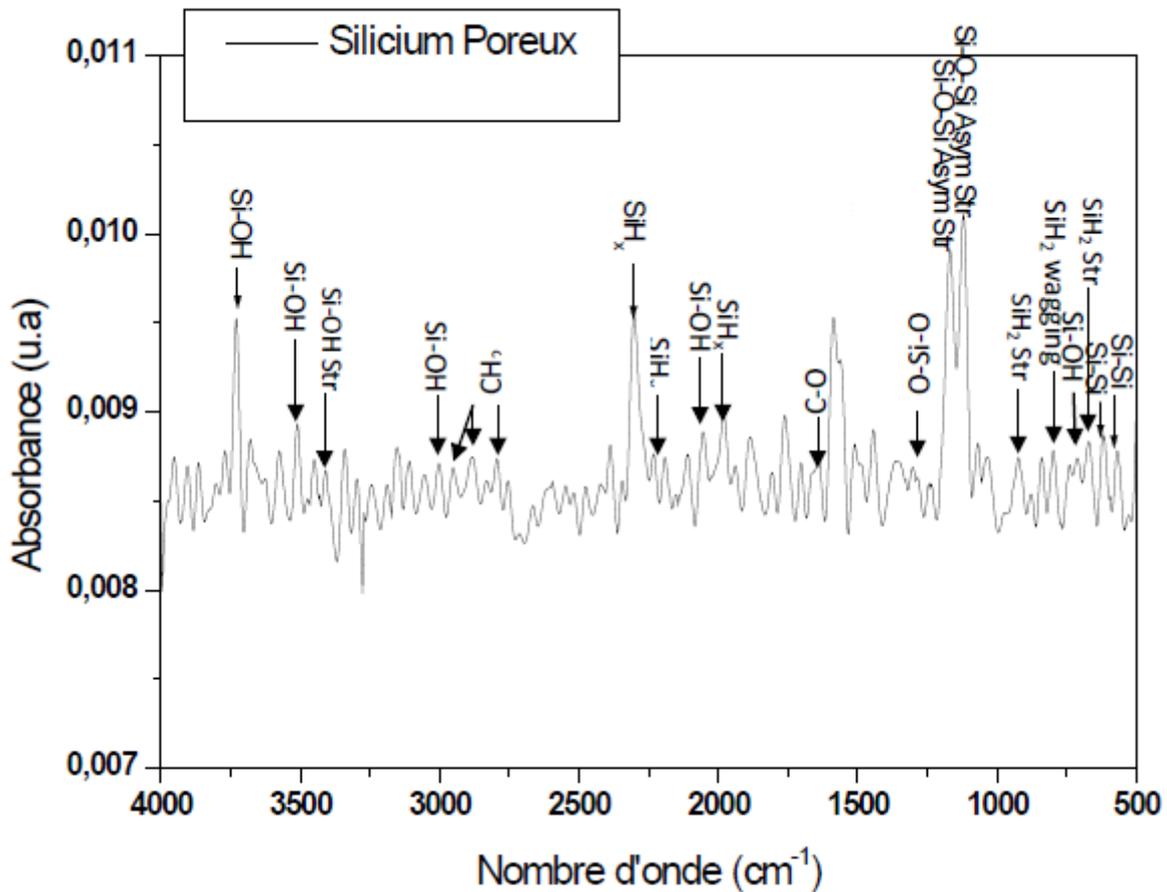


Figure 3.6: Spectre FTIR en transmission du silicium poreux[19]

Une présence très réduite de matière organique dans le Silicium poreux est indiquée sur le spectre par un pic de faible intensité $\nu(\text{C=O})$ situé autour de 1643 cm^{-1} . Une bande peu large mais de forte intensité située entre 875.6 et 1173 cm^{-1} correspond au mode d'élongation des liaisons Si-O-Si. La présence des ponts siloxanes

Des pics définis et un peu intenses caractérisent des groupements silanols Si-OH et se trouvent autour de 796.6 cm^{-1} ; 21565 cm^{-1} ; 3001 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} , des bandes de type Si-Si sont aussi observées sur le spectre du silicium poreux et ce autour de 617 cm^{-1} . La formation

d'une couche d'oxyde de silicium est confirmée par la présence des liaisons de type O-Si-O aux alentours de 1300 cm^{-1}

5.5. Corrélation entre la photoluminescence et FTIR

En couplant les résultats FTIR avec ceux de PL, nous constatons que de manière quantitative, l'abondance des chaînes SiH_x semble être responsable de la PL du silicium poreux. Ceci nous mène à dire que notre silicium poreux est passivé par l'hydrogène, sans pour autant négliger l'effet de l'oxyde natif créé et manifesté par la présence des liaisons silanols (Si-O-Si), ce qui concorde bien avec les résultats cités ci-dessus.

En plus, la présence de SiH_x sur la surface des cristallites montre que la maille du silicium poreux est totalement contrainte). L'origine de la contrainte est attribuée à la grande surface spécifique du silicium poreux, la plus plausible explication est donnée par Buttard et al [36].

6. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons analysé les spectres de PL et d'ellipsométrie du silicium poreux

Une étude d'absorption infrarouge par FTIR, nous a permis d'obtenir plusieurs informations sur les liaisons contenues dans les couches épitaxiales, où la présence dense des liaisons SiH_x a causé la contrainte du substrat de silicium poreux.

Finalement, il faut noter qu'on n'obtient de la photoluminescence que lorsque les couches contiennent des nanoparticules cristallines.



Conclusion générale

Conclusion générale

Le silicium est à l'origine d'une énorme transformation dans la microélectronique. Cependant, l'optoélectronique reste un domaine hors de la portée de ce matériau, ainsi, réussir à avoir un rayonnement à partir du silicium conçoit un investissement économique très important, d'où vient l'intérêt grandissant envers le silicium poreux pour sa luminescence relativement intense. Depuis les recherches se sont focalisées sur le silicium poreux dans le but de comprendre ses différentes caractéristiques et la possibilité d'utiliser son électroluminescence dans des composants électroniques.

Dans ce contexte, le travail de ce mémoire a été consacré à la caractérisation photo-luminescente et physicochimique du silicium poreux.

Nous avons commencé notre travail par donner une simple étude peu détaillée sur le PSi, en commençant par un bref historique de sa découverte, nous avons détaillée son parcours jusqu'au il a parvenu à prendre une grande place dans les différents domaines de la micro-électronique.

Ensuite, nous avons étalé les différents outils expérimentaux servants à la caractérisation des échantillons utilisés et qui se résument en :

- ✓ La photoluminescence et l'ellipsométrie, pour l'étude des propriétés optiques des couches minces,
- ✓ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour effectuer l'analyse physico-chimique de ces couches,

Les différents résultats obtenus par ces méthodes montrent que le PSi possède certaines propriétés optiques qui se manifestent par le pic de photoluminescence de longueur d'onde (680 nm) dans le domaine d'infrarouge. L'étude d'absorption infrarouge par FTIR a divulgué d'importantes informations sur les liaisons chimiques contenues dans les couches du PSi où la présence des liaisons SiH_x a causé la contrainte du substrat du PSi.

Le PSi comme nouveau matériau présente beaucoup d'intérêt pour les scientifiques, et peut être caractérisé par d'autre méthode structurale et/ou cristalline, c'est deux objectif représente les perspectives pour un nouveau travail.

Références bibliographiques

Références:

- [1] G. S. Korotchenkov, Porous silicon from formation to application, Optoelectronics, microelectronics, and energy technology applications, 1 éd., vol. 3, USA: CRC Press, 2016.
- [2] S. D. C. R. L. Smith, «Porous silicon formation mechanisms,» Journal of Applied Physics, vol. 71, n° 11, pp. 58-81, 1992.
- [3] Z. G.X, «Porous Silicon: Morphology and Formation Mechanisms,» Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 39, n° 11, pp. 65-133, 2006.
- [4] C. S. Fuller, J. A. Ditzenberger, “Diffusion of donor and acceptor element in silicon”, Jour. Applied. Phys, 27 (1957) 544-553.
- [5] D. R. Turner, “Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions”, Journal of Electrochemical Society, 105 (1958) 402-408
- [6]] Y. Watanabe, T. Sakai, “Application of a thick anode film to semiconductor devices”, Rev. Electrical. Commun. Labs, 19 (1971) 899-903.
- [7]] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi, “Formation and properties of porous silicon and its application”, Journal of Electrochemical Society, 122 (1975) 1351–1355.
- [8] E. X. Pérez, design, fabrication and characterization of porous silicon multilayer optical devices, spain: universitat rovera i virgili, 2008.
- [9] C. non, Caractérisation non destructive du Si poreux par Ultrason, canada: Université François rabelais de tours, 2013.
- [10] Y. HE, Lateral Porous Silicon Membranes for Planar Microfluidic Applications, France: Université de Toulouse, 2016.
- [11] C. E. W. Randall M. Feenstra, Porous Silicon Carbide and Gallium Nitride, England: John Wiley & sons, 2008, p. 2.

-
- [12] A. fèvre, le silicium poreux pour les, Canada: Université François rabelais de tours, 2017.
- [13] L. Canham, “Chemical composition of aged porous silicon, Properties of porous silicon”, INSPEC, the IEE, London, (1997) 154 -159.
- [14] K. Imai, “A new dielectric isolation method using porous silicon”, Solid State Electron, 24 (1981) 159-164.
- [15] T. Yonehara, K. Sakaguchi, N. Sato, “Epitaxial layer transfer by bond and etch back”. Applied Physics Letters, 64 (1994) 2108–2110
- [16] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electromechanical and chemical dissolution of wafers”, Applied Physics Letters, 57 (1990) 1046-1048.
- [17] V. Lehmann, U. Gösele, “Porous silicon formation: a quantum wire effect”. Applied Physics Letters, 58 (1991) 856-858.
- [18] From Watanabe Y. et al., J. Electrochem. Soc . 122, 1351 1975. Copyright 1975: The Electrochemical Society. With permission.)
- [19] Thésés inj Gouder Soraya
- [20] J Y. Lo, “New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness”, Applied Physics Letters, 59 (1991) 2311.
- [21] F. Ejeckam, Y. H. Lo, S. Subramanian, H. Q. Hou, B. E. Hammons, “Lattice engineered compliant substrate for defect-free heteroepitaxial growth”. Applied Physics Letters, 70 (1997) 1685–1687
- [22] S. Romanov, V. I. Mashanov, L.V. Sokolov, A. Gutakovskii, O. P. Pchelyakov, “GeSi films with reduced dislocation density grown by molecular-beam epitaxy on compliant substrates based on porous silicon”, Applied Physics Letters 75 (1999) 4118.
- [23] Y. Hayashi, Y. Agata, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, N. Sato, T. Yonehara, “Thermal Stress Relaxation in GaAs Layer on New Thin Si Layer over Porous Si Substrate Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, JPN. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1354.
- Chemical Beam Epitaxy”, Journal of Crystal Growth, 237-239 (2002) 1450-1454.
-

-
- [24] J. H. Yin, R. Huang, K. Hobart, Z. Suo, T. Kuan, C. Inoki, S. Shieh, T. Duffy, F. Kub, J. Sturm, "Strain relaxation of SiGe islands on compliant oxide", *Journal Applied Physics*, 91 (2002) 9716
- [25] C. Yu, C. Lee, C. Lee, J. Lee, M. Liao, C. Liu. "Buckling characteristics of SiGe layers on viscous oxide", *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 063510.
- [26] http://www.zingomineral.com/Page%20E/mineraux_E.html
- [27] D.V. Morgan, K. Board, "An introduction to semiconductor technology", 2nd edition, John Wiley & sons, (1990).
- [28] R Baghdad. Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Oran, Algérie, (2008)
- [29] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, in "Ellipsometry and polarized light", North Holland, 1986.
- [30] P. Drude. *Annalen der Physik* 32.584 (1887):36.532 (1889):39.481 (1890)
- [31] "Mesures corrélées de spectre et de temps de vie de fluorescence" [En ligne], Disponiblesur:http://confocal.medecine.uhp Nancy.fr/TEKCO2005/9Juin2005_1_CSpri et.pdf
- [32] G. Dana, "Constantes des spectres infrarouges", *Technique de l'ingénieur*, France, Vol K1010, Page 1-19.
- [34] S. Fujita, N. S. Zhou, and A. Sasaki, "Composition and Chemical Bonds in Silicon Nitride by SiH₄-N₂ Gas Mixture Plasma CVD "Japanese Journal of Applied Physics, vol. 22, pp. L100-L102, 1983.
- [35] K. N. Hanamo, Y. Yamazaki, K., *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 23, 1984.
- [36] H. Sugiyama, O. Nittono, "Microstructure and lattice distortion of anodized porous silicon layers", *Jour. Cryst. Of Growth (Netherlands)*, 103 (1990) 156-163.