

REPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
U.S.T.H.B

FACULTÉ DE PHYSIQUE



THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR

EN : **PHYSIQUE**

SPÉCIALITÉ : **PHYSIQUE DES MATÉRIAUX**

PAR : **SEBA HADJ YAHIA**

THEME

**ÉLABORATION ET CARACTERISATIONS OPTIQUES,
ÉLECTRIQUES ET PHOTOELECTRIQUES DE
STRUCTURES A BASE DE SILICIUM NANOSTRUCTURÉ**

Soutenue publiquement le 20/12/2018, devant le jury composé de :

M. M. KECHOUANE	Professeur U.S.T.H.B	Président
M. T. HADJERSI	Directeur de recherche C.R.T.S.E	Directeur de thèse
M ^{me} N. ZEBBAR	Professeur U.S.T.H.B	Co-Directeur de thèse
M. D. BOUHAFS	Directeur de recherche C.R.T.S.E	Examineur
M. A. CHAFA	Professeur U.S.T.H.B	Examineur
M. D. OUADJAOUT	Directeur de recherche C.R.T.S.E	Examineur

A la mémoire de mon père,
A ma mère,
Ainsi qu'aux autres membres de ma famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux, équipe «couches minces et semi-conducteurs» (CMS, LPM) de la faculté de physique, USTHB en collaboration avec le Centre de Recherche de la Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Ce travail de thèse a été proposé par le professeur HAMADACHE Farida, elle nous a quittés en 2012, Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur HADJERSI Toufik, directeur de recherche au CRTSE, qui a accepté de partager cette aventure avec moi en acceptant de diriger cette thèse. Sa grande connaissance du silicium poreux et sa vaste culture scientifique, alliées à son savoir-faire expérimental ont grandement enrichi ce travail. L'opportunité qu'il m'a offerte pour la réalisation d'une grande partie de ce travail au centre de recherche pour la technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique « CRTSE », son soutien constant, ses qualités humaines, sa disponibilité permanente et la confiance qu'il m'a toujours témoignée, ont permis de rendre ce travail de thèse très agréable.

Je suis également très reconnaissant à mon co-directeur de thèse, Madame ZEBBAR Nacéra Professeur à l'USTHB, pour la confiance qu'elle m'a accordée le long de ces années de thèse. Sa passion pour le travail, son suivi, ses conseils et son soutien moral, ses qualités humaines et sa maîtrise de la langue de Molière m'ont été d'une aide très précieuse pour la réalisation de ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur KECHOUANE Mohamed, Professeur à l'USTHB, directeur de notre laboratoire, pour ses idées, sa bonne humeur et ses bons conseils, je le remercie aussi de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur A. CHAFA, Professeur à l'USTHB, monsieur D. OUADJAOUT, Directeur de recherche au CRTSE et Monsieur D. BOUHAFS, Directeur de recherche au CRTSE pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et en participant à ce jury en qualité d'examineurs.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont pris part à l'avancement de ce travail et pour les caractérisations réalisées au CRTSE notamment Mr H.MENARI, Mme M.BEROUAKEN et Mr A.MANSERI. Un grand merci à tous les membres du centre CRTSE et plus particulièrement à Mme O.FELLAHI et à Mme C.KEFFOUS pour leur aide. Une mention particulière doit être attribuée à tous les collègues du laboratoire, pour leur soutien, leur disponibilité et leur sympathie. Je tiens à remercier tout particulièrement Mme A. RAHAL, Mr R. CHERFI, Mr A. BRIGHET et toute l'équipe « CMS » pour leur aide dans les moments difficiles.

Mes chaleureux remerciements vont à ma mère, mes frères et mes sœurs pour leur aide et leurs encouragements pendant toutes mes années d'études, sans oublier ma chère femme qui m'a beaucoup encouragé.

Je tiens, enfin, à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Description du matériau & généralités

I.1 INTRODUCTION	4
I.2 SILICIUM CRISTALLIN	4
I.3 SILICIUM POREUX.....	5
I.3.1 INTRODUCTION	5
I.3.2 MECANISME DE FORMATION DU SILICIUM POREUX	5
I.3.3 PROPRIETES STRUCTURALES DE LA COUCHE POREUSE	8
I.3.4 PROPRIETES OPTIQUES.....	12
I.3.5 PROPRIETES ELECTRIQUES.....	13
I.3.6 METHODES DE FABRICATION DU SILICIUM POREUX	14
I.4 LE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE	15
I.4.1 ARRANGEMENT ATOMIQUE	15
I.4.2 LA DENSITE D'ETATS	17
I.4.3 ABSORPTION OPTIQUE	19
I.4.4 METHODE D'ELABORATION DES COUCHES MINCES DE A-Si:H.....	21
I.5 APPLICATIONS EN TECHNOLOGIE	24
I.6 STRUCTURE A MODULATION D'INDICE OPTIQUE	25
I.6.1 MULTICOUCHES DIELECTRIQUES	25
I.6.2 REFLECTEUR DE BRAGG.....	26
I.6.3 FILTRE DE FABRY-PEROT OU MICROCAVITE.....	28
I.6.4 EMPLOI DE REFLECTEURS DE BRAGG DANS LES CELLULES SOLAIRES	29

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1 INTRODUCTION	34
II.2 TECHNIQUES D'ELABORATION	34
II.2.1 PREPARATION DU SILICIUM POREUX PAR ANODISATION ELECTROCHIMIQUE	34
II.2.2 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE A-Si:H	38
II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	42
II.3.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER, FTIR	43
II.3.2 SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE	43
II.3.3 ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE.....	45
II.3.4 REPONSE SPECTRALE	48
II.3.5 MESURE COURANT-TENSION.....	49
II.3.6 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	52

Chapitre III : Réalisation des structures à modulation d'indice optique

III.1 INTRODUCTION	61
III.2 OPTIMISATION DES PARAMETRES DE FORMATION DE PSI.....	61
III.2.1 CHOIX DE LA CONCENTRATION D'HF	61
III.2.2 CHOIX DE DU TYPE DE SILICIUM.....	62
III.2.3 MESURE DE LA POROSITE ET DE L'ÉPAISSEUR PAR GRAVIMETRIE.....	62
III.2.4. MESURE DE LA REFLECTIVITE OPTIQUE ET ESTIMATION DE L'INDICE DE REFRACTION OPTIQUE	67
III.2.5 MESURE DE POROSITE ET D'ÉPAISSEUR PAR ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE	70
III.2.6 CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	77
III.3 STRUCTURE A MODULATION D'INDICE OPTIQUE A BASE DE SILICIUM POREUX.....	79
III.3.1 CARACTERISATIONS OPTIQUES	79
III.3.2 CARACTERISATION STRUCTURALE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	85
III.4 CONCLUSION	86

Chapitre IV : Hétérojonction a-Si:H/PSi/C-Si

IV.1 INTRODUCTION	88
IV.2 CARACTERISATION DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE	88
IV.2.1 ANALYSE DE A-Si :H PAR FTIR	88
IV.2.2 CARACTERISATION PAR TRANSMISSION OPTIQUE	91
IV.3 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET PHOTOELECTRIQUES DES HETEROJONCTIONS.....	92
IV.3.1 CARACTERISATION I-V DES STRUCTURES Al/A-Si :H/PSi/c-Si	92
IV.3.2 CARACTERISATION I-V DES STRUCTURES Ag/A-Si :H/PSi/c-Si.....	97
IV.3.3 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DES STRUCTURES Ag/A-Si :H/PSi(RB)/c-Si	100
IV.3.4 REPONSE SPECTRALE	106
IV.4 CONCLUSION.....	108

Conclusion générale

ANNEXE A TRAITEMENT DU SPECTRE FTIR	114
ANNEXE B TRAITEMENT DES SPECTRES DE REFLECTIVITE OPTIQUE POUR LA DETERMINATION DE N	117

Références bibliographiques

Liste des abréviations

IMEC	: Interuniversitair Micro-Electronica Centrum
LED	: Light emitting diode
TFT	: Thin Film Transistor
DC	: Courant continu
RF	: Radio fréquence
a-Si	: Silicium amorphe
a-Si:H	: Silicium amorphe hydrogéné
a-SiC: H	: Carbure de silicium amorphe hydrogéné
PSi	: Silicium poreux
UV	: Ultraviolet
FTIR:	: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
Si-Si	: Liaison silicium-silicium
Si-H	: Liaison silicium-hydrogène
Si-F	: Liaison silicium-fluor
Ar	: Argon
H ₂	: Hydrogène
SiH ₄	: Silane
Si ₂ H ₆	: Di-silane
Si ₃ H ₈	: Tri-silane
B ₂ H ₆	: Diborane
PH ₃	: Phosphine
SiO ₂	: Dioxyde de Silicium
PV	: Photovoltaïque
DH ₂	: Débit d'hydrogène
Td	: Température de dépôt
HF	: Acide Fluorhydrique
a-SiGe:H	: Silicium-germanium amorphe hydrogéné
SiC	: Carbure de silicium
DAr	: Débit d'argon
I-V	: Mesure courant-tension
ZCE	: Zone de charge d'espace

MEB	: Microscopie électronique à balayage
MET	: Microscopie électronique à transmission
EDS	: Spectroscopie à dispersion d'énergie X-Ray
PL	: Photoluminescence
QBV	: Queue de bande de valence
QBC	: Queue de bande de conduction
CVD	: Chemical vapor deposition
PECVD	: Plasma enhanced chemical vapor deposition
RF-PECVD	: Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition
SAP-CVD	: Sub-atmospheric pressure chemical vapor deposition
HWCVD	: Hot-wire chemical vapor deposition
GDCVD	: Glow-discharge chemical vapor deposition
LPCVD	: Low-pressure chemical vapor deposition
PLD	: Pulsed laser deposition
HNO ₃	: Acide nitrique
CH ₃ COOH	: Acide acétique
C ₂ H ₅ OH	: Ethanol
H ₂ O ₂	: Eau oxygénée
EMA	: Effective medium approximation
CPE	: Constant phase element
CAR	: Couche antireflet
EQE	: External quantum efficiency
RB	: Réflecteur de Bragg
RS	: Réponse spectrale

Liste des symboles

e	: Charge de l'électron
σ	: Conductivité électrique
E_0	: Energie d'Urbach
A	: Coefficient d'absorption
$h\nu$: Energie de photon
n_s	: Indice de réfraction statique
σ_{ph}	: Photoconductivité
$N_H\%$: Concentration d'H2
ω	: Nombre d'onde
R	: Facteur de microstructure
$R(\%)$: Réflectance
$T(\%)$: Transmittance
h	: Constante de Planck
λ	: Longueur d'onde
σ_d	: Conductivité sous obscurité
$p+$: fortement dopé p
J_{SC}	: Densité de courant de court-circuit

Introduction générale

Introduction générale

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si: H), en couches minces, a été utilisé pour fabriquer des cellules solaires en tant que choix pour réduire le coût de fabrication en réduisant l'utilisation du matériau silicium. L'étude de a-Si :H est encore un sujet de recherche d'actualité [1,2] car il est facile à déposer à basse température avec un faible coût sur de grandes surfaces. Il peut être utilisé pour réaliser des cellules solaires tandems (a-Si: H/a-SiGe: H) lesquelles peuvent également être utilisées pour produire de l'hydrogène par dissociation de l'eau [1,3].

De plus, les couches de silicium poreux (PSi) peuvent être facilement produites à faible coût par gravure électrochimique ou par attaque chimique (Stain-etching) [4]. La première méthode permet la réalisation de structures PSi en multicouches avec différents indices de réfraction, qui ont fait l'objet de recherches intensives ces dernières années [5]. Ces structures permettent la réalisation de dispositifs photoniques à base de filtres de Fabry-Perrot, de miroirs de Bragg (BM), ou de microcavités résonantes et de guides d'ondes qui peuvent être utilisés dans différents domaines tels que les capteurs [6-9]. En particulier, le diagramme de franges d'interférence produit par ces structures est utile dans les transducteurs à base de PSi pour la détection d'espèces biologiques et chimiques [10]. Dans le domaine des cellules solaires, le silicium poreux peut servir comme couche anti réfléchissante-avant [11], comme centres de piégeage pour réduire les niveaux d'impureté dans un substrat de silicium [12], et comme réflecteur arrière pour les cellules solaires en couche mince à base de silicium [13].

Il est bien connu que la photosensibilité des films minces de a-Si: H résulte de son fort coefficient d'absorption de la lumière visible notamment dans le bleu. Cependant, l'épaisseur des films déposés n'est pas suffisante pour absorber toute la lumière incidente. Le dépôt de films minces a-Si: H sur une structure multicouche en PSi pourrait être une solution pour le confinement des photons par réflexions de la lumière incidente à l'interface PSi multicouche / a-Si: H. Il en résulte une amélioration de l'absorption de la lumière, puis de la photosensibilité de ces films. Dans ce contexte, une modélisation, de la cellule fabriquée et caractérisée par le groupe IMEC [13], a montré l'importance des caractéristiques d'un réflecteur arrière à base de multicouches de PSi dans l'optimisation du photo-courant des cellules solaires en couches minces [14]. Cette étude a été exploitée par le même groupe pour améliorer les performances de leur cellule à base de fine couches de silicium, de quelques dizaines de micromètre, produites

par épitaxie et déposées sur le c-Si nano-structuré, à 1130°C [15]. En effet, une amélioration importante du rendement a été enregistrée pour la cellule avec un réflecteur arrière à base de PSi. Un rendement de 16.1% a été obtenu, avec une densité de courant $J_{SC}=33.2 \text{ mA/cm}^2$, avoisinant celui trouvé pour les cellules solaires à base de silicium massif [15]. Par ailleurs, il a été montré que la photosensibilité des films minces a-Si: H déposés sur une couche de PSi dépend de sa porosité et de son épaisseur [16].

L'objectif de cette étude est l'amélioration de la photosensibilité des couches minces de a-Si :H par piégeage de la lumière. Pour cela le a-Si :H a été déposé, par la technique de pulvérisation DC assistée par magnétron, à basse température (260°C), sur des réflecteurs de Bragg (RB) à base de PSi.

Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de formation de PSi permettant la réalisation de structures à modulation d'indice optique (réflecteur de Bragg, microcavité). Durant la deuxième étape de ce travail de thèse, nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électriques (I-V, spectroscopie d'impédance) et photoélectriques (I-V sous lumière et réponse spectrale) des structures a-Si:H/PSi(RB)/c-Si, en ayant comme objectif l'évaluation de l'effet de la nano-structuration du substrat de c-Si sur les caractéristiques de a-Si :H.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous décrirons l'ensemble des propriétés physiques des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude, qui sont le silicium amorphe hydrogéné et le silicium poreux. Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental d'élaboration et les techniques expérimentales de caractérisation utilisées. Dans le troisième chapitre, nous présentons la première étape du travail qui consistera à optimiser les paramètres d'élaboration du silicium poreux (PSi), nous présentons également, dans ce chapitre, les caractéristiques des structures à modulation d'indice optique. Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux se rapportant aux caractérisations électriques et photoélectriques des hétérojonctions a-Si :H/PSi(RB)/c-Si. Nous achevons notre travail par une conclusion détaillée résumant tous les résultats obtenus. Nous donnons, à la fin de cette thèse, quelques perspectives.

Chapitre I :

Description du matériau & généralités

I.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière générale les matériaux qui ont servi de base à cette étude. Après une brève présentation du silicium monocristallin, nous décrivons dans une première partie les mécanismes de dissolution électrochimique aboutissant à la formation du silicium poreux ainsi que ses propriétés structurales et optiques. Nous consacrons la seconde partie à la présentation du silicium amorphe hydrogéné ainsi que ses propriétés électriques et optiques. Nous citons succinctement les méthodes de préparation du silicium poreux et du silicium amorphe hydrogéné. A la fin de ce chapitre, nous présentons les résultats trouvés par le groupe IMEC, qui ont utilisé un réflecteur de Bragg à l'arrière de leur cellule de test.

I.2 Silicium cristallin

Le silicium, de symbole chimique Si, est un semi-conducteur de la colonne IV du tableau de la classification périodique des éléments de Mendeleïev. Dans le silicium monocristallin, les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. La disposition des atomes est périodique à longue distance. Cette périodicité correspond à la structure diamant et est représentée dans la **figure I.1**. Elle se caractérise par un gap indirect d'énergie 1.12 eV, ce qui signifie que le maximum de la bande de valence (BV) est décalé par rapport au minimum de la bande de conduction (BC) dans l'espace des vecteurs d'onde (**Fig. I.2**).

En industrie microélectronique, le silicium cristallin se présente sous forme de plaquettes circulaires de diamètre et d'épaisseur variables. C'est à partir de ces plaquettes que le silicium poreux est obtenu.

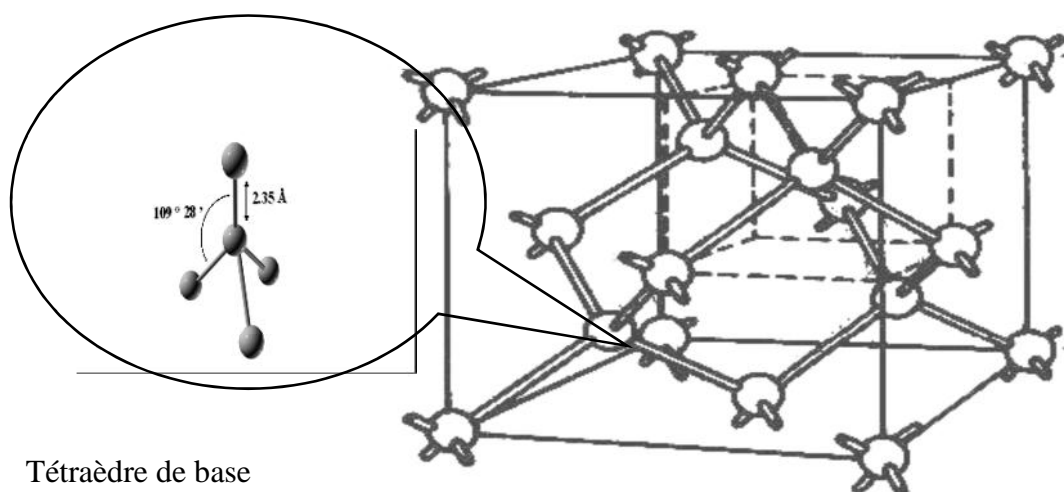


Figure I.1 : la structure cristalline du silicium

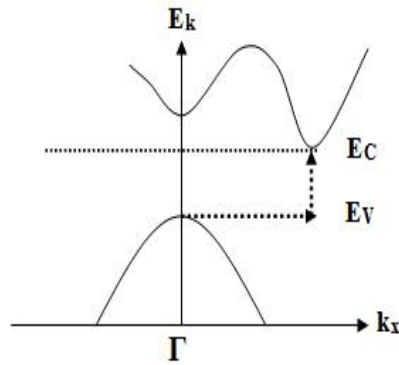


Figure I.2 : Schéma de structure de bande d'énergie du silicium.

I.3 Silicium poreux

I.3.1 Introduction

La réalisation d'une couche de silicium poreux a été faite pour la première fois en 1956 par Uhler [17] et Turner [18] pendant leurs études de l'électro-polissage du silicium en solution d'acide fluorhydrique (HF). Mais durant plusieurs années la nature de cette couche est restée inexpliquée. C'est à partir des années 80 que la première utilisation des caractéristiques du silicium poreux a été faite par des chercheurs japonais [19] qui ont réalisé une structure isolée électriquement grâce au silicium poreux. Cette utilisation comme isolant électrique prédomine jusqu'au début des années 90. Dès 1990, le silicium poreux a connu un regain d'intérêt grâce à Canham et al. [20] et Lehmann et Gösele [21] qui ont découvert une nouvelle propriété, celle de la photoluminescence. Il connaît encore ces dernières années un vaste champ d'applications, soit dans le domaine des capteurs comme couche sensible au sein de capteurs chimiques [10], soit dans le domaine photovoltaïque par la réalisation de couches antireflet et de réflecteurs de Bragg utilisés comme réflecteur arrière [11,14].

I.3.2 Mécanisme de formation du silicium poreux

Le silicium poreux est souvent obtenu par attaque électrochimique d'un substrat monocristallin de silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique. Le silicium constitue l'anode, tandis qu'une autre électrode immergée dans l'électrolyte joue le rôle de la cathode.

Les propriétés du silicium poreux, comme la porosité, l'épaisseur, la cristallinité et la morphologie dépendent énormément des conditions d'anodisation suivantes :

- Le dopage du silicium monocristallin et l'orientation cristallographique,
- La concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte et la nature du solvant,
- La densité de courant anodique et le temps d'anodisation,

- L'éclairement éventuel.

Le processus de formation d'une couche poreuse est reproductible si les conditions d'anodisation sont bien respectées. Les conditions de formation du silicium poreux pour un substrat et un électrolyte donnés varient donc en fonction de la polarisation du substrat, de la densité de courant anodique et de la nature du solvant. La **figure I.3** montre une courbe caractéristique, J (V), de la densité de courant en fonction de la tension appliquée, de la formation du silicium poreux dans une solution aqueuse.

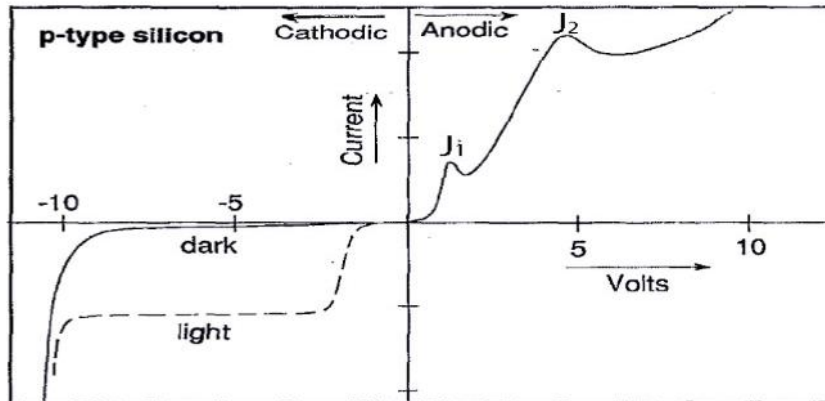


Figure I.3 : Caractéristique J (V) de silicium type p dans une solution aqueuse d'HF.

D'après Smith and Collins [22]

Cette courbe montre que la formation du silicium poreux est possible pour $0 < J < J_1$ avec J_1 correspond au courant de premier pic. Ce pic qui est également appelé le pic d'électro-polissage, le courant J_1 dépend souvent de la composition de la solution et de substrat. Pour $J > J_1$ la dissolution du silicium est homogène. Cette dissolution conduit à ce que l'on appelle électro-polissage. Dans les solutions organiques [23], l'électro-polissage n'est pas observé.

I.3.2.1 Dissolution électrochimique du silicium cristallin

La dissolution électrochimique du silicium a été décrite pour la première fois par Lehmann et Gösele [21] pour une solution aqueuse. Le substrat de silicium, nettoyé à l'HF, a une surface saturée en liaisons Si-H qui participent à la passivation du silicium. Quand le circuit électrique est fermé, un électron arrive à la cathode et un trou à l'anode. La présence d'un ion fluor favorise la rupture d'une liaison Si-H selon la réaction électrochimique (I.1) suivante :



Suite à la formation de la liaison polaire Si-F, un autre ion F^- peut se substituer à un atome d'hydrogène et ainsi former une deuxième liaison Si-F qui est obtenue à partir d'une autre liaison superficielle Si-H. Cette étape nécessite aussi la présence d'un trou à la surface du substrat. Elle s'achève par la production d'une molécule d'hydrogène et l'injection d'un

électron dans l'électrode. Pour mettre un atome de silicium en solution, il faut casser les deux liaisons Si-Si arrières restantes selon la réaction chimique (I.2) suivante :



Ceci est rendu possible par la formation des deux liaisons polaires Si-F qui fragilisent les liaisons Si-Si arrières. En somme, il faut deux trous pour mettre en solution un atome de silicium sous la forme d'une molécule de SiF₄, le processus se répète sur les atomes Si avoisinants. La surface du silicium est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor. Le mécanisme est présenté à la **figure I.4**.

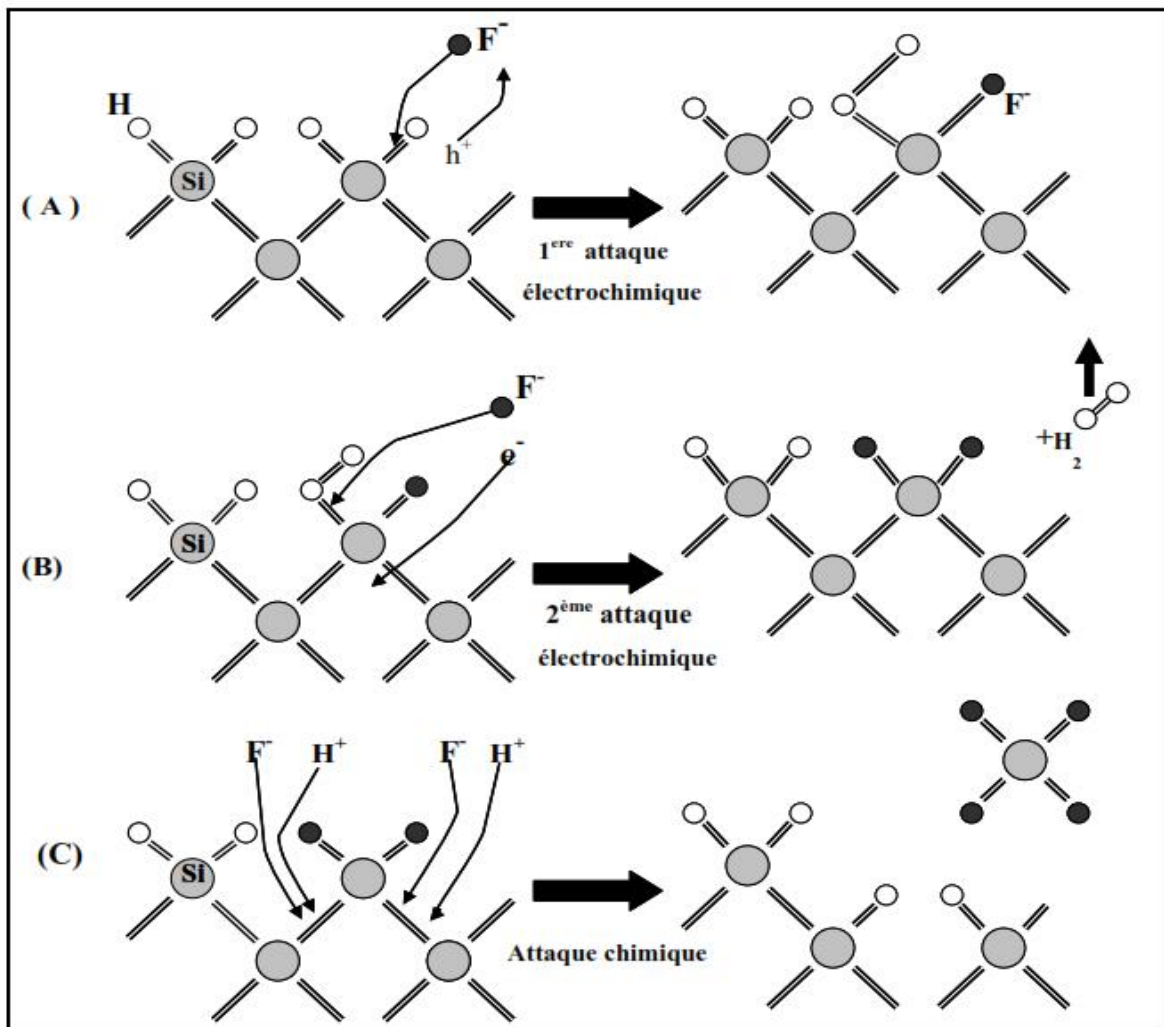


Figure I.4 : Mécanisme de dissolution du silicium proposé par Lehmann et Gösele [21]

I.3.2.2 Initiation des pores

L'attaque électrochimique commence à un endroit plutôt qu'à un autre, à cause des différences d'activité chimique en différentes régions de la surface du substrat, dues par exemple aux défauts superficiels qui provoquent la formation des cavités élémentaires à la surface. Ces

cavités sont des endroits privilégiés où l'attaque du matériau aura lieu [24]. Mais l'origine de ces défauts n'a pas encore été éclaircie. En effet, différents mécanismes physiques et chimiques ont été proposés pour expliquer l'initiation des pores dans le silicium, parmi eux, le modèle de l'analyse linéaire de la stabilité [25] a l'avantage de prendre en considération, aussi bien les paramètres chimiques (cinétique de dissolution, diffusions des ions dans l'électrolyte, tension superficielle) qui rentrent en jeu dans la formation des pores, que les paramètres physiques du semi-conducteur (les états de surface, le dopage, la densité de courant anodique...).

I.3.2.3 Propagation des pores

La propagation des pores peut s'expliquer à l'aide des notions de physique des interfaces semiconducteur / liquide. Les mécanismes physiques mis en jeu dépendent du type et du niveau de dopage, et donc ils diffèrent d'un type de pores à l'autre. La formation des micropores a été expliquée par l'augmentation du gap par le modèle de confinement quantique de Lehmann et Gösele [21]. Les modèles proposés pour expliquer la propagation des mésopores et des macropores dans le silicium sont basés sur l'hypothèse de la formation d'une zone de charge d'espace (ZCE) dans le silicium [26-27], dont la largeur diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du fond des pores.

I.3.3 Propriétés structurales de la couche poreuse

I.3.3.1 La porosité et la surface spécifique

La porosité est définie comme le pourcentage volumique d'air au sein de la couche de silicium poreux. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie. Elle est déterminée à partir de la relation (I.3) en connaissant la masse de l'échantillon avant et après la formation de la couche poreuse (m_1 et m_2), et après l'élimination de la couche poreuse (m_3).

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (\text{I.3})$$

Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues. Nous contrôlons la porosité du matériau à travers les paramètres de formation suivants :

- La concentration d'acide fluorhydrique.
- La densité de courant d'anodisation.
- Le type de dopage et la résistivité du silicium.

La porosité de la couche poreuse diminue lorsque la concentration en HF augmente, pour une densité de courant d'anodisation donnée. Cependant, elle augmente lorsque la densité de courant augmente, pour une concentration en HF donnée (**Fig. I.5**).

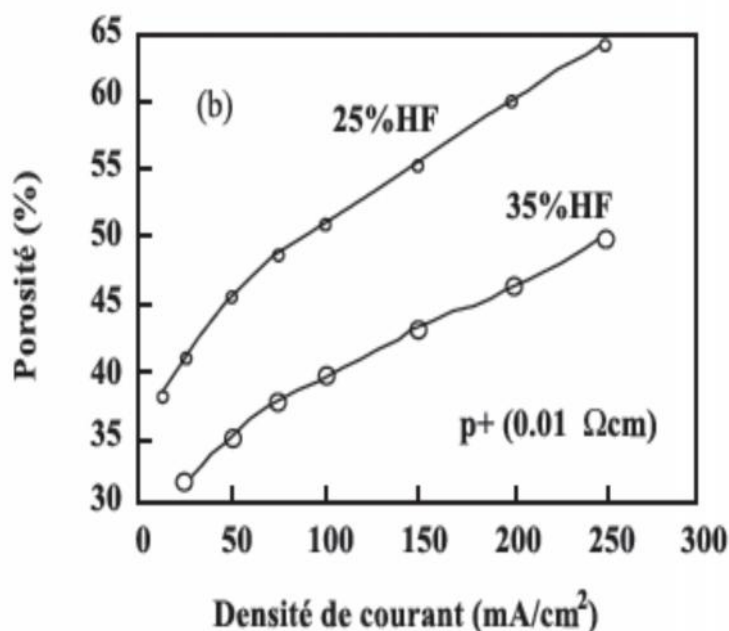


Figure I.5 : Evolution de la porosité en fonction de la densité de courant obtenue pour deux concentrations en HF sur un substrat de type P+. D'après [28]

Le silicium poreux présente une surface spécifique ou surface développée très grande. L'adsorption isotherme de gaz neutre reste la technique la plus utilisée pour la détermination de la surface spécifique du silicium poreux [29,30]. Ces mesures donnent des valeurs de l'ordre de $200 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$ pour des échantillons de type P+ et de l'ordre de $600 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$ pour ceux de type P.

I.3.3.2 L'épaisseur

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. Ce paramètre est déterminé souvent par observation en coupe par microscopie électronique à balayage. Sa variation est linéaire avec le temps d'anodisation pour une densité de courant et une concentration en HF données (**Fig. I.6**).

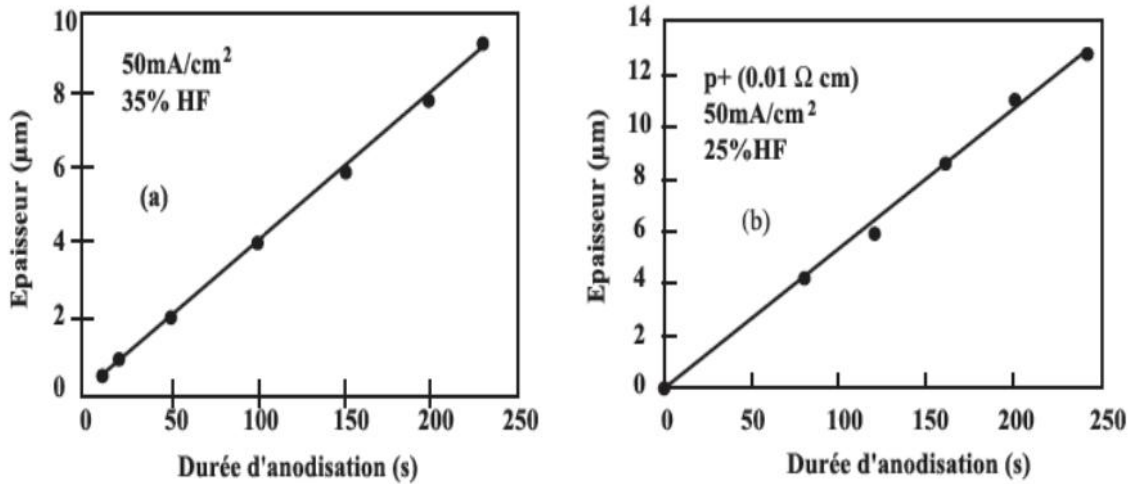


Figure I.6 : Evolution de l'épaisseur de la couche poreuse avec le temps d'anodisation pour une densité de courant et une concentration en HF données. D'après [28].

I.3.3.3 La morphologie

La taille et la forme des pores sont deux caractéristiques qui déterminent la morphologie de la structure poreuse. Cette structure se divise en trois familles (**Fig.I.7**) dépendant du diamètre (d) moyen des pores : les micropores ($d < 2$ nm), les mésopores ($2 < d < 50$ nm) et les macropores ($d > 50$ nm). Notons que cette classification [20] porte sur la taille maximale des pores, alors il est possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse. La structure microporeuse est spongieuse, la structure mésoporeuse est colonnaire, et la structure macroporeuse est colonnaire ou mixte. Les paramètres essentiels déterminant les différentes morphologies sont le type et le niveau de dopage du substrat utilisé lors de l'anodisation. Plusieurs techniques permettent de visualiser la morphologie de la surface poreuse, telle que la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la microscopie électronique à transmission (MET).

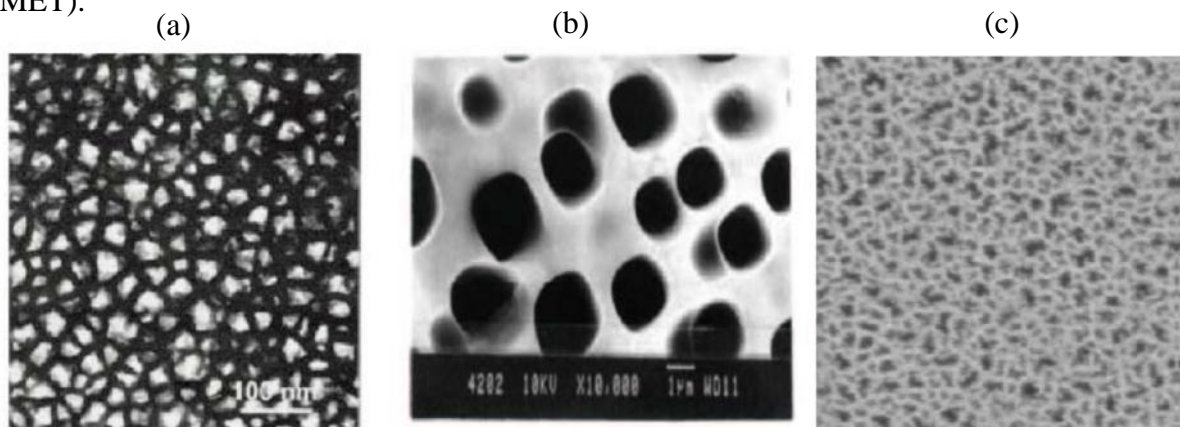


Figure I.7 : Images MEB de la surface de silicium : a) microporeux [31], b) macroporeux [32], c) mésoporeux [33].

I.3.3.4 La cristallinité

Le diffractogramme de rayons X obtenu sur un échantillon de type P⁺ réalisé par K. Barla et al [34], montre que le silicium poreux garde après sa formation son caractère monocristallin. Sur le spectre montré sur la **figure I.8**, nous avons deux pics bien visibles : le plus intense est dû au substrat de silicium cristallin et l'autre au silicium poreux. Les largeurs de ces pics sont comparables. L'écart entre les deux pics est dû à l'augmentation du paramètre de maille dans le silicium poreux, dans une direction normale à la surface de l'échantillon.

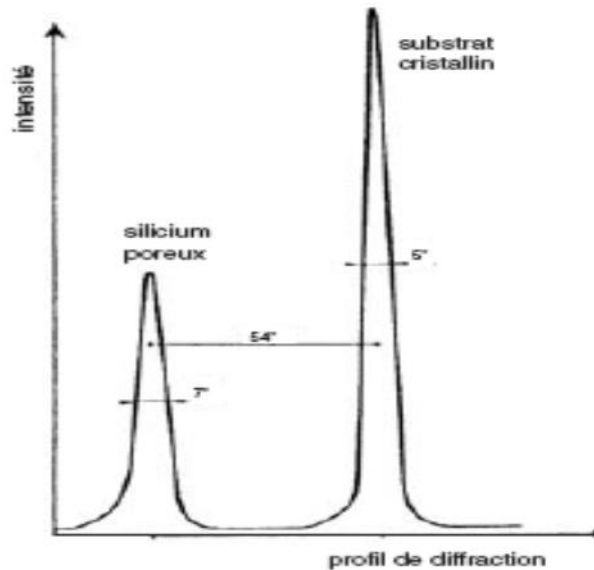


Figure I.8 : Diffractogramme typique de diffraction de rayons X obtenu sur un échantillon de silicium poreux de type P⁺. D'après [34].

I.3.3.5 La rugosité d'interface

La rugosité aux interfaces est un paramètre physique important pour les applications optiques. Dans le cas du silicium poreux, il existe deux types de rugosité :

- une à grande distance appelée "waviness". Elle est due aux stries de croissance du substrat. En effet, lors du tirage du lingot de silicium, il peut y avoir des fluctuations de dopage, en particulier pour les lingots fortement dopés. Ces variations spatiales de dopage donnent naissance aux stries de croissance. Les caractéristiques de ce type de rugosité ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre par G. Lerondel et al. [35]. Sa périodicité spatiale est de l'ordre de 250 μm avec une rugosité qui dépend bien évidemment du type et de la concentration de dopage des substrats.
- la seconde est à courte distance. Son origine est liée à la fabrication du silicium poreux. Elle est due à une inhomogénéité du front de dissolution durant l'électrolyse. Elle est sensible aux paramètres de formation du silicium poreux notamment, la densité de courant et la viscosité de l'électrolyte [35]. Des mesures de cette rugosité ont été réalisées sur l'interface couche poreuse/substrat et sont présentées sur la **figure I.9** qui donne la variation de la rugosité (σ) en

fonction de l'épaisseur de la couche poreuse. La rugosité augmente avec l'épaisseur de la couche poreuse puis sature. Un moyen pour réduire cette rugosité est de réaliser le silicium poreux à basse température en refroidissant l'électrolyte de façon à augmenter la viscosité [36].

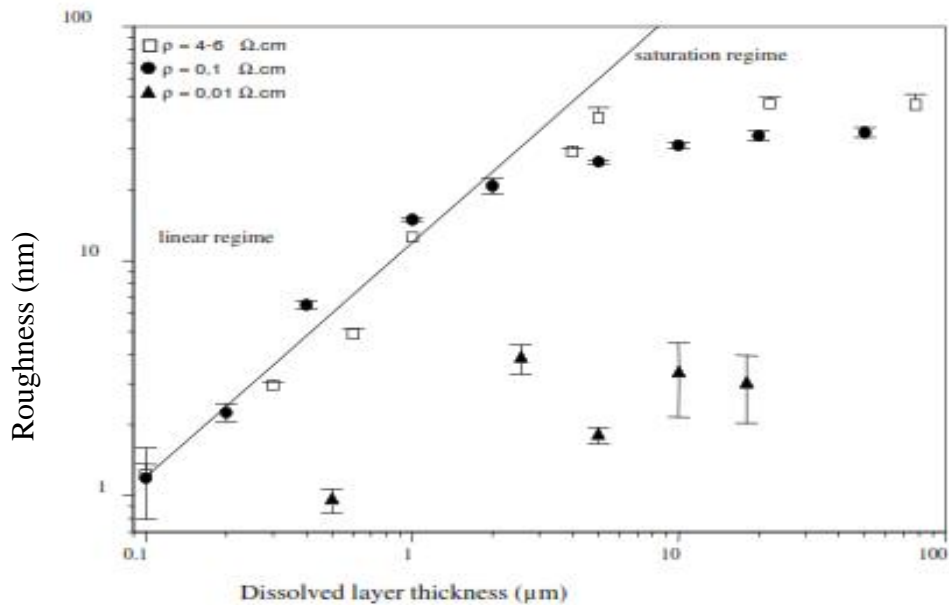


Figure 1.9 : Rugosité, à courte distance, en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium poreux pour trois concentrations de dopage [35].

I.3.4 Propriétés optiques

Le silicium poreux possède des propriétés optiques intéressantes, très fortement liées à sa nature poreuse. Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons quelques propriétés optiques telles que la photoluminescence et l'indice optique.

I.3.4.1 La photoluminescence

Le silicium cristallin est un semi-conducteur à gap indirect et donc, il a une faible efficacité optique à température ambiante (0.001%). Par contre, la découverte de la forte luminescence du silicium poreux à température ambiante a suscité beaucoup d'intérêt pour ce matériau. La photoluminescence (PL) a été essentiellement observée dans le domaine du visible sur des couches de silicium microporeux formées sur des substrats de type P. Par contre, la PL du silicium poreux élaboré sur des substrats de type P⁺ (mésoporeux) est faible. En effet, la luminescence du silicium poreux en différentes régions a été expliquée par la présence de plusieurs mécanismes [37,38]. La durée de vie de cette luminescence est de l'ordre de quelques dizaines de μs à température ambiante et peut atteindre la dizaine de millisecondes à basse température. La photoluminescence bleue a été observée la première fois sur des échantillons conservés à l'air (type P) [39]. Les auteurs attribuent cette PL à la présence d'oxyde à la surface

du silicium poreux [20]. Cette luminescence est très peu intense et a une durée de vie très courte de l'ordre de la nanoseconde.

I.3.4.2 Modulation de l'indice de réfraction

Le silicium poreux peut être décrit comme un milieu hétérogène (air-silicium) [40] dont l'indice varie sur une grande gamme entre celui du silicium et celui de l'air. L'indice de réfraction du silicium varie avec la porosité. Il diminue lorsque la porosité augmente, comme l'illustre la **figure I.10**. Toutefois, il est difficile de calculer avec précision l'indice d'une couche poreuse connaissant sa porosité. Pour cela, plusieurs modèles ont été élaborés (Bruggeman, Looyenga, . . .) pour décrire ce matériau [41]. Après oxydation, le silicium poreux subit une diminution de son indice de réfraction qui dépend des conditions d'oxydation et de la porosité initiale [42].

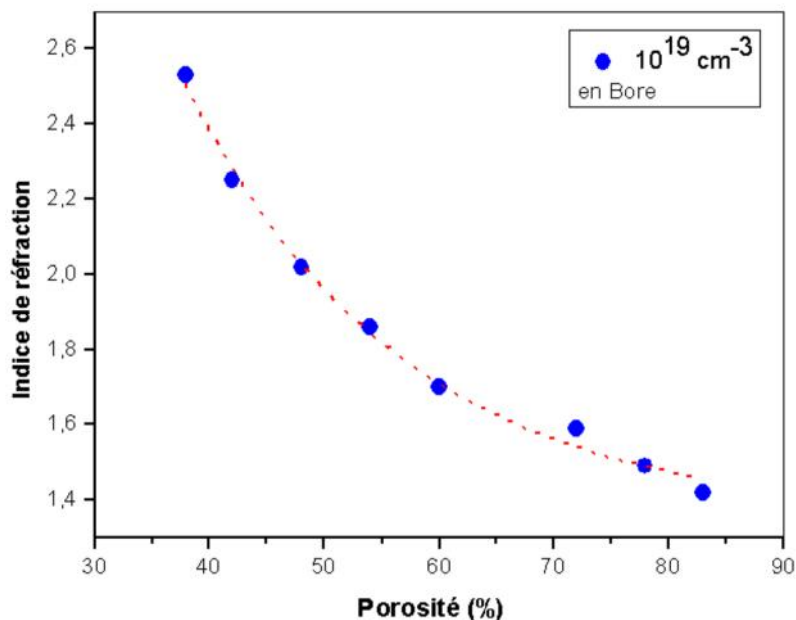


Figure I.10 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour un substrat de silicium dopé. D'après [43].

I.3.5 Propriétés électriques

L'intérêt porté aux propriétés électriques du silicium poreux a commencé avant la découverte de sa luminescence. Le matériau a été utilisé pour l'isolation électrique [19] et diverses applications. Depuis le rapport de Canham sur la luminescence du silicium poreux, l'intérêt a décalé plus vers les propriétés optiques. Moins d'effort a été consacré à l'étude des mécanismes de transport malgré l'importance de sa compréhension pour la conception des dispositifs optoélectroniques. La compréhension de ces mécanismes est basée sur la connaissance de la résistivité et de la concentration des porteurs de charge dans les cristallites. De nombreux

travaux sur le transport électrique dans le silicium poreux ont montré que la résistivité électrique du silicium mésoporeux est comparable à celle du silicium intrinsèque, tandis que celle du silicium microporeux, reste plus élevée de quelques ordres de grandeur [44]. La valeur élevée de la résistivité électrique du silicium poreux est attribuée à l'absence de porteurs libres dans les cristallites [45]. Dans le cas du silicium microporeux, l'absence de porteurs libres est expliquée comme étant une des conséquences de la taille réduite des cristallites [46]. En effet, dans les cristallites de dimensions aussi petites, le phénomène de confinement quantique des porteurs explique l'augmentation de l'énergie de la bande interdite du silicium poreux par rapport au silicium cristallin. Cette largeur de la bande d'énergie interdite confinée augmente avec la diminution des dimensions caractéristiques des cristallites.

Dans le silicium mésoporeux, la taille des cristallites est de quelques dizaines de nanomètres. Par conséquent, le confinement quantique est négligeable et la structure de bande du silicium cristallin est conservée [46]. Dans ce cas, la valeur élevée de la résistivité du silicium poreux est attribuée au piégeage des porteurs libres par les états de surface [47].

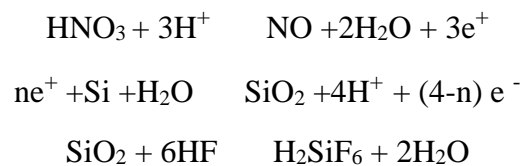
I.3.6 Méthodes de fabrication du silicium poreux

Les méthodes les plus utilisées pour la fabrication du silicium poreux sont :

I.3.6.1 La dissolution chimique

La dissolution chimique ou le "stain etching " consiste en l'obtention de couches de silicium poreux à partir d'une solution composée d'acide fluorhydrique HF, d'acide nitrique HNO₃ et d'eau H₂O, sans l'utilisation d'une source de polarisation. Une oxydation du silicium suivie d'une dissolution de cet oxyde conduit à la formation de silicium poreux de faible épaisseur.

Le silicium poreux est produit selon les réactions suivantes :



Cette gravure n'est pas uniforme et les réactions mises en cours s'arrêtent au bout de quelques centaines de secondes [48].

I.3.6.2 Méthode de « Spray –Etching »

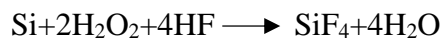
Cette technique a été mise au point en 1997 par M. Saadoun [49], elle consiste à pulvériser de l'HF sur un substrat chaud de silicium. La technique de "Spray-Etching" permet d'obtenir des couches poreuses minces et homogènes. Dans tous les cas, l'homogénéité et la qualité des

couches minces de silicium poreux dépendent fortement de l'état de surface initial du substrat de Si et des différents pré-traitements auxquels il a été soumis.

I.3.6.3 Méthode photochimique

Dans la méthode de l'attaque photochimique, l'échantillon de silicium de type n immergé dans une solution aqueuse de HF contenant un agent oxydant tel que H₂O₂ est irradié par un laser émettant dans le visible. Cette méthode est utilisée pour le silicium de type n puisque pour que la liaison SiF se produise il faut la présence d'un trou. Le trou nécessaire est créé par absorption d'un photon.

Le silicium poreux est produit en résumé selon la réaction suivante :



I.3.6.4 Méthode de l'attaque chimique assistée par métal

Dans cette méthode, une très mince couche métallique (20nm) est déposée sur la surface d'une plaquette de silicium avant son immersion dans une solution d'HF et de H₂O₂. Selon le type du métal déposé (Au, Pt, Au/Pd) aussi bien le type et le niveau de dopage du silicium utilisé, des couches de silicium poreux avec différentes propriétés morphologiques et optiques peuvent être élaborées.

Le silicium est produit selon la réaction suivante :



Plus de détails, sur la préparation de PSi par les méthodes chimiques, sont dans la référence [48]

I.3.6.5 Méthode d'anodisation électrochimique

Dans cette méthode le silicium est mis en contact avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué dans l'eau ou/et dans l'éthanol. La polarisation est appliquée entre l'électrode de silicium (anode) et une autre électrode en platine (cathode), inattaquable par l'HF. Le contact électrique au niveau du silicium est pris sur la face arrière de la plaquette.

La technique utilisée dans ce travail est l'anodisation électrochimique. Cette méthode sera présentée avec plus de détails dans le chapitre II.

I.4 Le silicium amorphe hydrogéné

I.4.1 Arrangement atomique

Dans la structure amorphe l'ordre à grande distance disparaît. Néanmoins, l'arrangement de base est conservé. Les expériences de diffraction de rayons X et des électrons [50,51], montrent

la préservation de cet arrangement qui peut s'étaler jusqu'aux seconds proches voisins [52], ce qui caractérise "un ordre à courte distance" **OCD**.

La rupture de la périodicité apparaît aux troisièmes proches voisins. Cette rupture de la périodicité à longues distances est due au fait que le tétraèdre de base dans la structure amorphe présente des fluctuations sur les longueurs de liaison allant jusqu'à 0.12 °Å et des distorsions des angles de liaisons allant jusqu'à 30° [53]. La succession de ces distorsions induit l'apparition d'un certain nombre de liaisons non satisfaites appelées "liaisons pendantes" (**figI.11**). Des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont montré que la densité des liaisons non satisfaites peut atteindre 10^{19} - 10^{20} par cm^3 dans le silicium amorphe [54]. Ainsi, le silicium amorphe pur possède de très mauvaises propriétés électroniques à cause de ces liaisons non satisfaites.

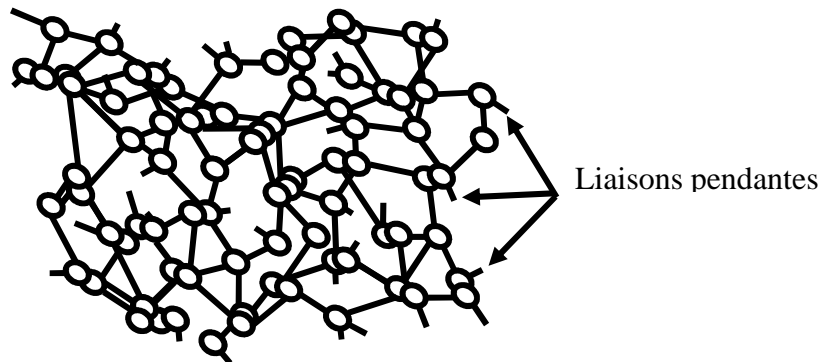


Figure I.11 : Structure du silicium amorphe.

L'intérêt du silicium amorphe n'est apparu que lorsque l'hydrogène lui a été ajouté. En effet l'incorporation de l'hydrogène dans la structure du a-Si a comme conséquence essentielle de passer les liaisons pendantes, donc de réduire notablement le nombre de liaisons pendantes en se liant de façon covalente aux atomes de silicium pour former la liaison Si-H. La diminution des liaisons pendantes rend son dopage possible et par conséquent ce matériau trouve des applications potentielles en électronique et en photovoltaïque. L'étude de l'influence de l'hydrogène sur le silicium amorphe dopé au bore a montré que l'hydrogène joue deux rôles antagonistes, l'hydrogène rend le dopage possible en réduisant les liaisons pendantes, mais l'incorporation de l'hydrogène sous certaines configurations passive le dopant. Par conséquent, le dopant est inséré dans un site tri-coordonné (le dopant n'est pas actif) [2, 55].

Par ailleurs, il a été montré que la concentration d'hydrogène incorporé dépasse largement la quantité nécessaire pour satisfaire les liaisons pendantes. Cependant, les liaisons pendantes ne sont jamais entièrement satisfaites. En revanche, on pense que l'hydrogène préfère occuper d'autres sites en cassant la liaison Si-Si et former des groupes polyhydrides comme SiH_2 et SiH_3 (**figI.12**). Il permet ainsi la relaxation du matériau par le relâchement des contraintes de la liaison tétraédrique [56]. Un autre effet de l'incorporation d'hydrogène est l'élargissement de sa bande interdite du silicium à la manière des alliages [57].

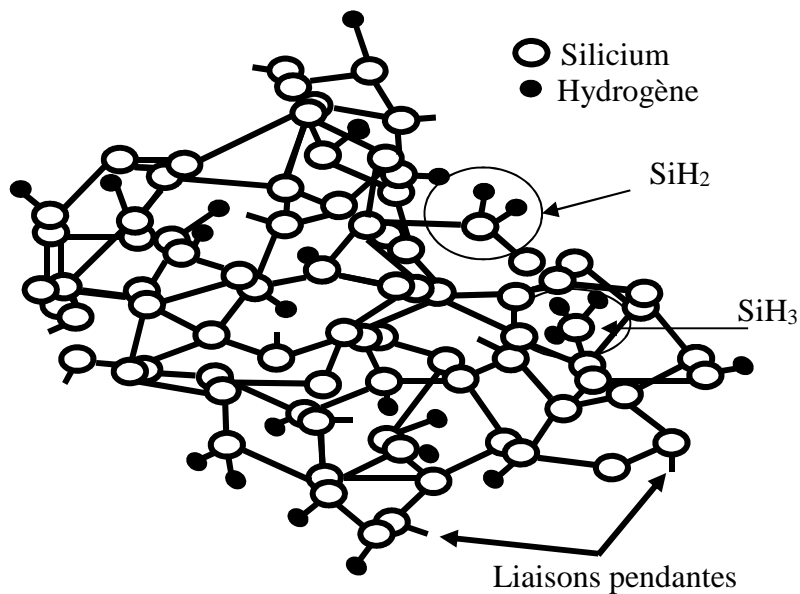


Figure I.12 : Structure du silicium amorphe hydrogéné.

I.4.2 La densité d'états

Le diagramme de bandes des semi-conducteurs cristallins parfaits, comprend deux bandes d'états étendus de valence, et de conduction, séparées par une bande interdite. Les déviations structurales par rapport à la cellule tétraédrique de base dans le a-Si :H, ainsi que la présence de défauts de structure (tel que les impuretés, liaisons pendantes et lacunes,...) se manifestent par la présence d'un grand nombre d'états localisés dans la bande interdite dite « gap de mobilité ». Ces états localisés sont composés de queues de bandes et de niveaux correspondants aux liaisons pendantes (**figI.13B**). Les notions de gap de mobilité, de queue de bande, et des niveaux correspondants aux liaisons pendantes $D^{+/0}$, $D^{-/0}$ sont définies ci-après :

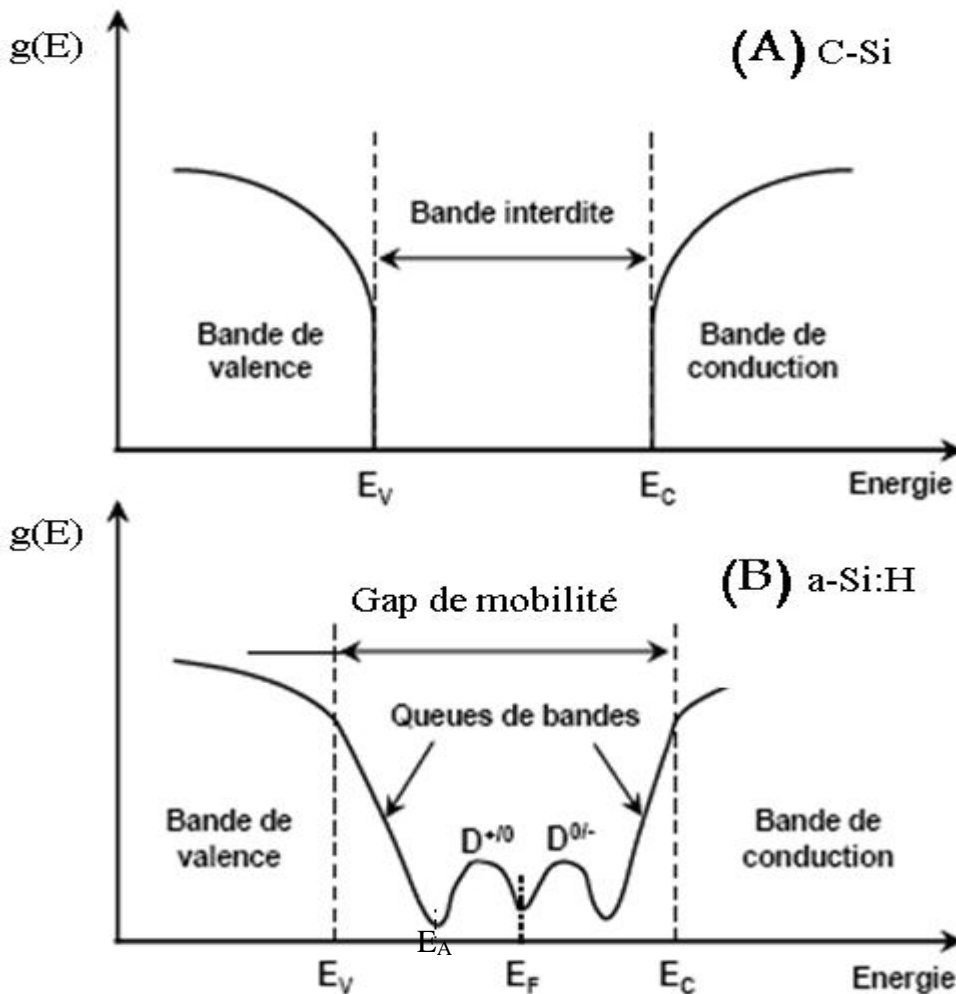


Figure 1.13 : Densité d'états en fonction de l'énergie (a) pour le silicium cristallin et (b) pour le a-Si :H proposé par Mott et Davis[58].

I.4.2.1 Gap de mobilité

La mobilité des électrons dans les états étendus de la bande de valence et de conduction est 100 à 1000 fois plus élevée que dans les états localisés [59]. E_C et E_V sont les énergies qui marquent cette transition elles sont appelées respectivement seuil de la bande de conduction et seuil de la bande de valence. Dans les matériaux amorphes, on parle donc plus souvent d'un gap de mobilité ($E_C - E_V$) que d'une bande interdite. Dans le silicium amorphe, la largeur du gap de mobilité est de l'ordre de 1.7 eV.

I.4.2.2 Les queues de bandes

Les fluctuations des distances et des angles de liaisons sont responsables des états localisés en bord de bande. On les nomme les queues de bande de valence « QBV » et les queues de bande de conduction « QBC ». Ces queues de bandes sont des prolongements des états étendus vers

l'intérieur du gap. Elles traduisent le désordre structural du matériau. D'après le modèle de Mott et Davis, les queues de bandes sont décrites par des densités d'états, définies par les expressions suivantes :

$$g(E) = N_v \exp\left[\frac{E_v - E}{KT_v}\right] \quad (I.4)$$

Pour la QBV, et :

$$g(E) = N_c \exp\left[\frac{E - E_c}{kT_c}\right] \quad (I.5)$$

Pour la QBC.

Où :

- N_v et N_c sont les densités d'états en E_v et en E_c , respectivement.

- kT_v et kT_c représentent les inverses de pentes de la QBV et le QBC respectivement dans la représentation $\log(g(E))$ en fonction de l'énergie E .

I.4.2.3 Liaisons pendantes

Les liaisons pendantes sont des défauts ponctuels. Elles apparaissent quand un atome de silicium possède des liaisons insatisfaites (**fig I.11**), et elles introduisent des états localisés profonds proches du milieu du gap, ces états sont distribués sous forme de deux Gaussiennes près du niveau de Fermi avec trois états de charge possibles :

- aucun électron, donc une charge positive (D^+) ;
- un électron, donc neutre (D^0) ;
- deux électrons, donc une charge négative (D^-).

Le centre D^+ joue le rôle d'accepteur et le centre D^- est celui de donneur.

I.4.3 Absorption optique

L'interaction d'un faisceau lumineux d'énergie $h\nu$ et d'intensité I_0 avec une couche semi-conductrice d'épaisseur d , est caractérisée par un coefficient d'absorption Γ et un coefficient de réflexion R . Elle est décrite par la loi de *Lambert-Bouguert* qui permet d'exprimer l'intensité I du faisceau transmis à travers cette couche :

$$I = I_0(1 - R)\exp(-\Gamma d) \quad (I.6)$$

L'absorption optique est la conséquence de l'excitation électronique entre les différents états énergétiques (voir I. 4. 2.).

Dans le cas du silicium amorphe, l'absorption optique fait intervenir en plus des états des bandes de valence et de conduction, les états des queues de bandes ainsi que les états profonds dans le

gap. L'absorption des photons incidents est attribuée à trois types de transitions principales dont la prépondérance dépend de la gamme d'énergie des photons incidents. Cela se traduit par différents comportements du coefficient d'absorption optique Γ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$, dont le spectre est montré dans la **figure I.14**.

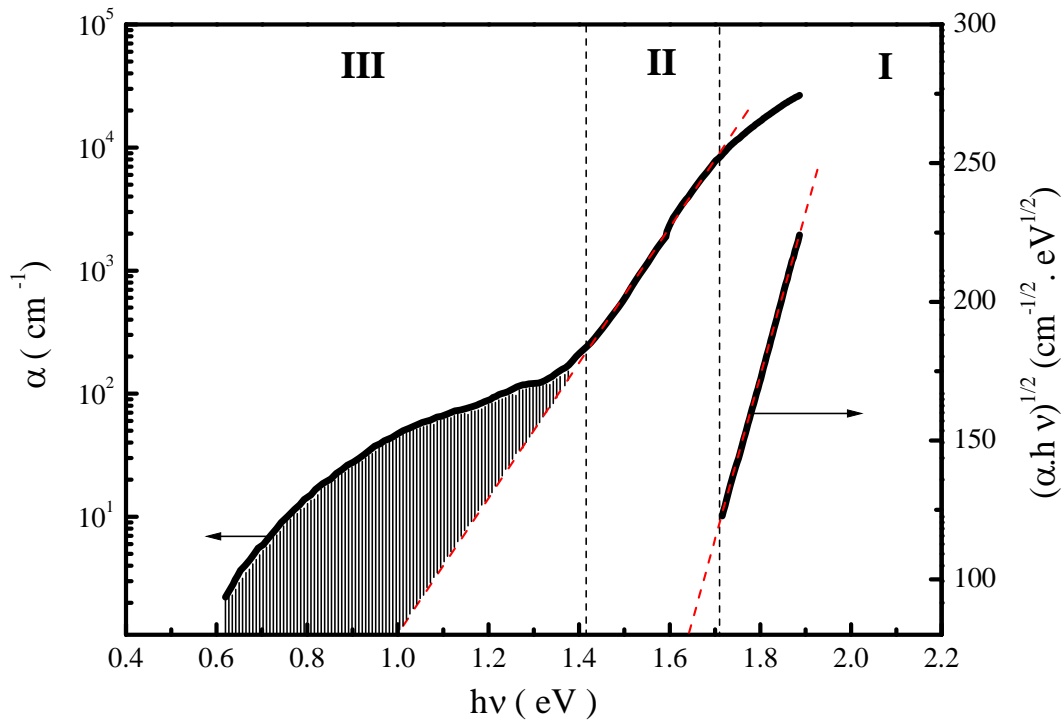


Figure I.14 : Coefficient d'absorption optique du silicium amorphe hydrogéné en fonction de l'énergie des photons.

Sur la **figure I.14** nous distinguons trois régions :

-une zone de forte absorption (Zone I) où les transitions interviennent entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction.

Dans cette zone le coefficient d'absorption Γ est décrit par l'équation de Tauc [52] :

$$(\Gamma h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (I.7)$$

où

E_g est le gap optique introduit par Tauc, et B une constante caractéristique du matériau.

L'extrapolation de la droite de corrélation de la représentation de Tauc, $(\Gamma h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, permet d'extraire la valeur de E_g .

- **une zone de moyenne absorption (Zone II)** où l'absorption correspond à des transitions entre les états de la bande de valence et les états de la **QBC**, d'une part, et entre les états de la **QBV** et les états de la bande de conduction, d'autre part. L'expression du coefficient d'absorption dans cette zone s'écrit comme [60]:

$$r(h\nu) = r_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \quad (I.8)$$

où E_0 est l'énergie d'Urbach, elle est liée au degré de désordre dans le matériau.

- **une zone de faible absorption (Zone III)** où les transitions ont lieu entre les états profonds dans le gap et les états étendus de la bande de valence ou de conduction. L'étude de l'aire sous la courbe (aire hachurée sur la **figure I.14**) renseigne sur la densité de défauts N_d .

I.4.4 Méthode d'élaboration des couches minces de a-Si:H

L'élaboration de couches minces peut être réalisée soit par des méthodes physiques, soit par des méthodes chimiques, ce qui va induire selon leur nature des qualités différentes de couches minces aussi bien d'un point de vue structural que du point de vue des propriétés électriques et optiques des films.

Dans le cadre de cette thèse nous présentons quelques techniques de dépôt, tout en réservant un développement plus approfondi à la technique de pulvérisation DC magnétron, utilisée dans le cadre de ce travail.

I.4.4.1 Décomposition chimique en phase gazeuse (CVD)

Elle consiste à décomposer un gaz précurseur sur une surface d'un substrat porté à une certaine température. Les gaz utilisés pour le dépôt du silicium sont généralement, le silane SiH_4 , le disilane Si_2H_6 ou le trisilane Si_3H_8 , et le plus utilisé est le silane du fait qu'il permet d'obtenir un matériau de meilleure qualité [61].

Cette méthode présente de nombreuses variantes dont l'appellation est relative au processus de décomposition utilisé. Parmi elles nous citerons les plus intéressantes

a. Décomposition thermique

Le processus de cette décomposition s'effectue à l'aide d'un apport d'énergie thermique suffisant pour décomposer les molécules de gaz et créer des espèces qui se déposent sur le substrat.

Dans la littérature on rencontre plusieurs variantes de ces techniques qui se basent sur le même processus de décomposition. Nous citons :

✓ *La CVD à basse pression (LPCVD):*

Les espèces sont formées par des réactions de dissociation du gaz par voie thermique. Cette technique est très répandue dans l'industrie microélectronique. Elle s'effectue dans un four (tubulaire horizontal) porté à une température supérieure à 550°C (tout dépend du gaz utilisé) et à basse pression (2 mbar). Cette technique est caractérisée par :

- une faible vitesse de dépôt ne dépassant pas 3 Å/sec ;
- une énergie thermique fournie très élevée ;
- l'obtention d'un matériau de faible teneur en hydrogène et de conductivité électrique importante ;
- la possibilité de déposer un matériau microcristallin voir monocristallin à haute température.

✓ *La CVD à pression élevée (SAPCVD) :*

La décomposition des gaz se fait thermiquement à des pressions élevées allant jusqu'à 600 mbar [62]. Contrairement à la LPCVD, cette technique possède une vitesse particulièrement élevée dépassant les 40 Å/sec sous certaines conditions de préparation.

✓ *La CVD par filament chaud (HWCVD) [63]:*

Cette technique consiste à décomposer des gaz à l'aide d'un filament (de tungstène généralement) porté à une température très élevée, les gaz se décomposent avant d'arriver sur les substrats. C'est une technique qui a été mise au point pour contrôler les radicaux issus de la décomposition. Les inconvénients de cette technique sont l'inhomogénéité du dépôt et le phénomène de pulvérulence qui rend le processus lent (la vitesse ne dépasse pas 3Å/sec) [64]. L'avantage particulier de cette méthode est la possibilité d'effectuer une post-hydrogénation dans le réacteur de dépôt. Grâce à cette hydrogénation Guillet et al. [65] ont pu augmenter la mobilité de leur matériau.

b. Décomposition plasma

Dans cette technique, un plasma est utilisé pour décomposer le gaz. Le plasma est généré par l'application d'un champ électrique. Il peut être en continu [66] ou en alternatif (inductif [67] ou à couplage capacitif [68]). Les espèces ainsi créées se déposent sur les substrats qui peuvent être maintenus à basses températures. Ceci favorise l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau.

On trouve dans la littérature deux appellations de cette technique :

Glow discharge C.V.D (GD-CVD)

Plasma Enhanced C.V.D (PECVD)

✓ *Plasma Enhanced C.V.D*

L'injection de l'hydrogène moléculaire lors du dépôt permet d'améliorer les conditions de dépôt et les qualités du matériau [69]. Dans certains travaux, on injecte aussi de l'hélium ou de l'argon pour augmenter la vitesse de dépôt [70]. Celle-ci peut avoisiner 10 Å/sec sous certaines conditions de dépôt [71].

Les méthodes de décomposition de gaz, décrites précédemment (CVD), sont caractérisées par le non contrôle des espèces (radicaux) créées après décomposition des gaz. Ceci ne permet donc pas d'éviter des radicaux supposés néfastes à la formation d'un matériau de bonne qualité. Quant aux vitesses de dépôt, elles sont généralement faibles (< 4 Å/sec). Malgré cela ces méthodes restent les plus utilisées pour l'élaboration des dispositifs au silicium en couches minces, car le matériau ainsi obtenu est caractérisé par une faible densité de défauts.

I.4.4.2 Evaporation thermique

C'est une méthode très simple, dont les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant le matériau par différents moyens : effet joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique.

Afin d'avoir des films minces de très haute pureté et d'augmenter ainsi la vitesse de dépôt, l'opération de chauffage se fait sous vide secondaire ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar).

L'évaporation thermique fournit des couches de silicium amorphe caractérisées par une densité d'états profonds très importante, ce qui nécessite une incorporation de l'hydrogène atomique pendant ou après le dépôt.

I.4.4.3 Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat qui peut être chauffé ou à la température ambiante.

Cette technique permet pour certains matériaux, de déposer des couches minces de cristallinités et de propriétés structurales et optiques très intéressantes. Toutefois, elle a des limitations dues à la fiabilité des lasers et aussi à son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique assistée d'un magnétron utilisée dans le cadre de ce travail.

I.4.4.4 Pulvérisation DC magnétron

Sous l'effet du champ électrique qui règne entre la cathode (la cible) et l'anode (le porte-substrats ou les parois de la chambre de dépôt), les électrons primaires sont accélérés vers l'anode et rentrent en collision avec les atomes du plasma. Lors de ces collisions, les électrons

transfèrent de l'énergie aux atomes du gaz, ce qui conduit à l'ionisation partielle ou totale des atomes du gaz donnant ainsi un plasma.

Une fois générés et sous l'effet du champ électrique les ions (ions positifs du gaz) vont être accélérés vers la cible en la bombardant avec une énergie cinétique suffisante pour en arracher des atomes ou bien des amas d'atomes.

L'autre résultat du bombardement de la cible est la libération d'électrons appelés : « électrons secondaires » qui vont augmenter davantage l'ionisation du gaz et ainsi la décharge s'auto-entretien. La **figure I.15**, montre les mécanismes qui entrent en jeux lors du bombardement de la cible par les ions.

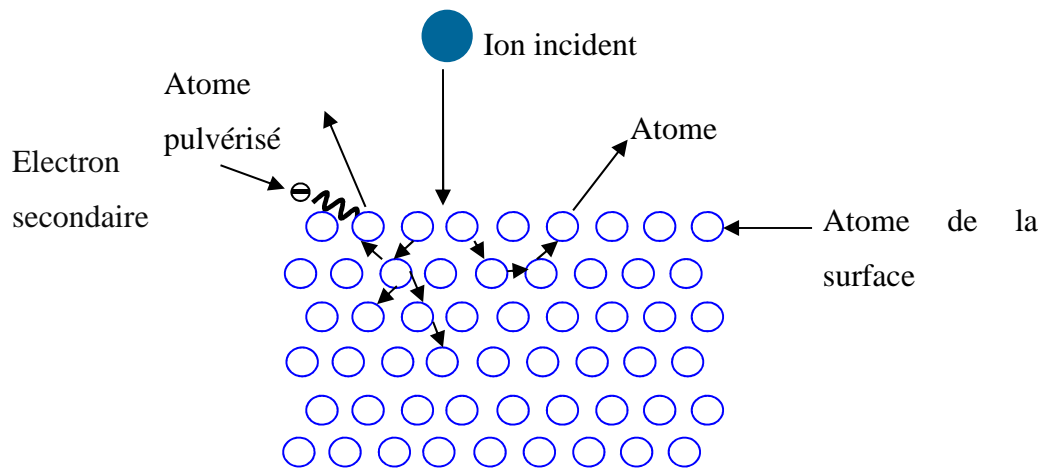


Figure I.15 : Schéma descriptif du principe physique du processus de pulvérisation.

L'ajout d'aimants permanents au-dessous de la cible (magnétron) permet de garder les électrons secondaires aux voisinages de la cible, dont les trajectoires vont s'enrouler autour des lignes de champ magnétique selon une trajectoire cycloïdale. L'effet magnétron augmente la probabilité de collision entre les électrons et les atomes du gaz et aussi permet l'évacuation des charges de la cible (semi-conductrice) du silicium.

Cette technique est celle que nous avons utilisée pour préparer le a-Si :H, les détails sur le groupe de dépôt ainsi que la procédure de dépôt sont donnés dans le chapitre II.

I.5 Applications en technologie

Le silicium poreux est un matériau intéressant pour différentes applications, et dans divers domaines. Grâce à sa surface spécifique importante, son électroluminescence, son indice de réfraction modulable, ses propriétés optiques et ses propriétés de détection, le silicium poreux a été beaucoup utilisé dans la fabrication des composants électriques. Ces composants sont les micro-condensateurs, les diodes électroluminescentes LED [72], les guides d'onde [9], les mémoires optiques et les détecteurs [73]. Le Si poreux est un matériau biocompatible, car ses

caractéristiques morphologiques sont à l'échelle nanométrique, donc il convient au développement de micro biocapteurs [10].

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) en couches minces est un semi-conducteur peu coûteux, largement utilisé dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Nous citons par exemple : les écrans plats (technologie TFT), les détecteurs de gaz [74], la conversion photovoltaïque [75,76], etc. Des travaux ont montré que l'hétérojonction a-Si : H/PSi peut être utilisée dans la fabrication de la cellule photovoltaïque [77], dans la détection des rayonnements [78] et la détection des gaz à température ambiante [79].

I.6 Structure à modulation d'indice optique

I.6.1 Multicouches diélectriques

Le principe de fonctionnement des multicouches diélectriques est basé sur les interférences multiples qu'une onde subit quand elle est réfléchi par différentes interfaces. La **Figure I.16** permet de comparer le comportement d'une couche simple et celui d'une multicouche. Le faisceau incident est réfléchi à chaque interface entre deux matériaux d'indices optiques différents. Pour une couche simple qui se trouve entre deux milieux différents (l'air d'un côté et un substrat de l'autre) la lumière réfléchi est la résultante de l'interférence entre les deux faisceaux réfléchis à l'interface air - couche et couche - substrat.

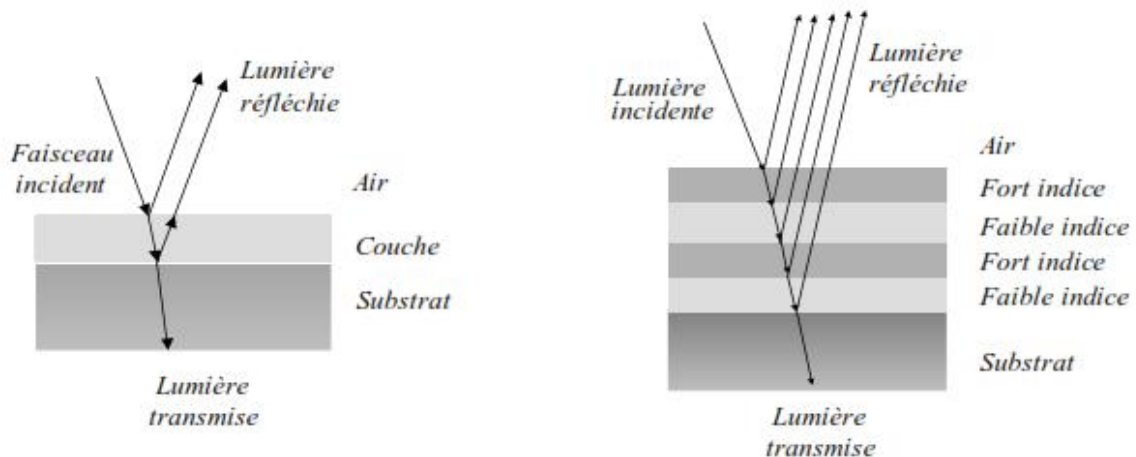


Figure I.16 : Schéma de réflexion dans le cas d'une couche simple (à gauche) et d'une multicouche (à droite).

Dans le cas d'une structure en multicouche, la lumière réfléchi est le résultat de l'interférence entre toutes les ondes réfléchies à chaque interface de la structure. Si les épaisseurs et les indices optiques des différentes couches qui constituent la structure sont choisis de manière appropriée,

il sera possible de modifier les spectres de réflectivité selon ses besoins, et de réaliser des interférences constructives ou destructives pour des longueurs d'ondes données.

L'analogie avec un cristal permet de voir d'une autre manière le comportement d'une structure à modulation périodique d'indice optique (**Figure I.17**). Un cristal est un arrangement périodique (réseau) d'atomes ou de molécules dans l'espace. La disposition géométrique de ces atomes détermine le potentiel périodique présent à l'intérieur du cristal où se propagent les électrons, ce qui détermine les propriétés de conduction. La présence d'une périodicité introduit une bande d'énergie interdite (gap) à l'intérieur de la structure d'énergie du cristal, de telle sorte que les électrons ayant une énergie correspondante aux énergies de la bande interdite ne peuvent pas se propager dans certaines directions. Dans le cas où toutes les directions sont interdites pour certaines énergies, on parle de bande d'énergie interdite complète. L'analogie avec le cristal est obtenue, dans le cas de la lumière, avec une succession périodique de couches ayant des constantes diélectriques différentes. Dans ce cas, la périodicité va induire un gap (une bande de réflectivité) pour la lumière transmise, en analogie parfaite avec le cas des électrons, à cause des interférences constructives ou destructives des réflexions aux interfaces pour les différentes longueurs d'ondes (analogues aux énergies des électrons). Un cristal photonique est alors un moyen de contrôler et de manipuler de la lumière [80].

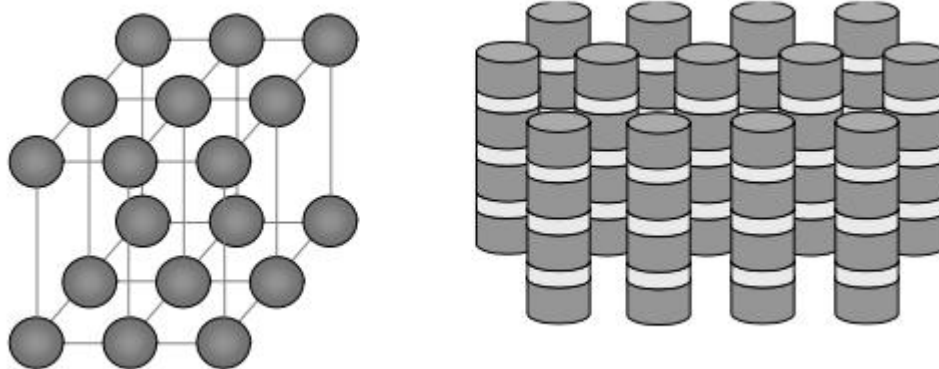


Figure I.17 : Analogie de comportement des électrons dans un cristal d'atomes (à gauche) et des photons dans une structure diélectrique périodique de dimension macroscopique (à droite).

Les réflecteurs de Bragg sont des exemples de matériau à gap photonique unidimensionnel. Nous allons maintenant rappeler les différentes propriétés de ces structures.

I.6.2 Réflecteur de Bragg

Un réflecteur de Bragg est un empilement périodique de couches d'indices optiques (n_1 et n_2) et d'épaisseurs (d_1 et d_2) différentes (voir **Figure I.18a**) et c'est le gap photonique unidimensionnel le plus simple. Si la somme des épaisseurs optiques ($n.d$) des couches qui

constituent une période est égale à la moitié d'une longueur d'onde donnée , la structure empêchera les ondes électromagnétiques de longueur d'onde de se propager à l'intérieur du milieu [80].

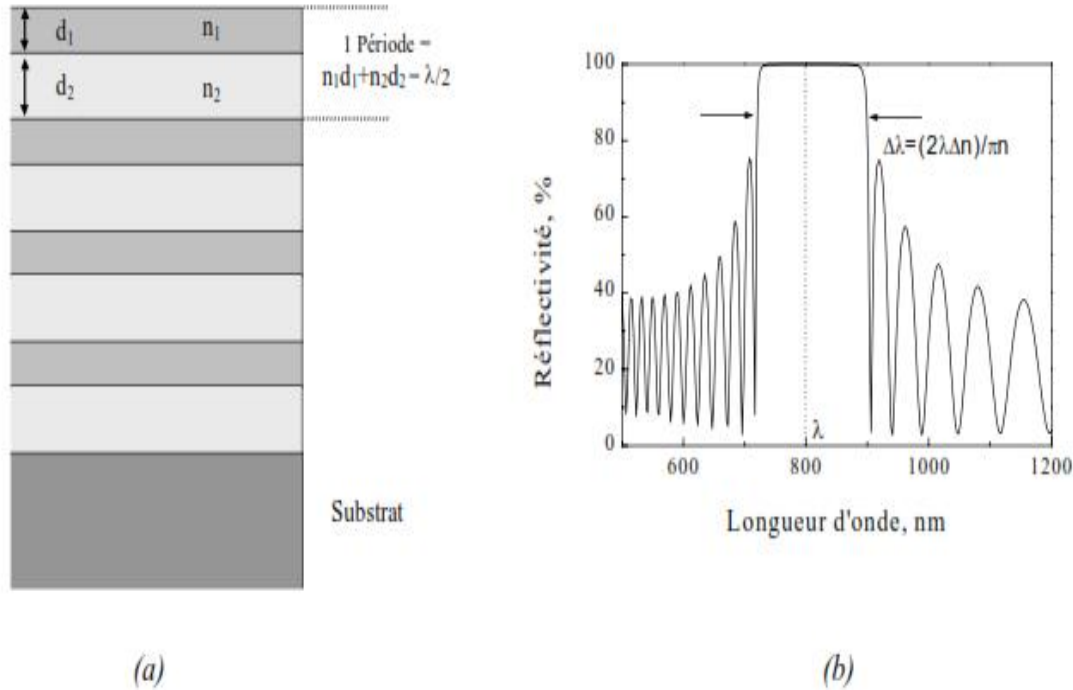


Figure I.18 : (a) Schéma d'un réflecteur de Bragg ; (b) réponse optique typique obtenue pour une structure de 20 périodes et $n_1 = 1.3$, $n_2 = 1.8$, centrée à $\lambda = 800$ nm [81].

Si les ondes réfléchies sont en phase, elles interfèrent de manière constructive et se renforcent au cours de la propagation, donnant lieu à une réflexion totale de l'onde incidente pour la longueur d'onde λ_B qui vérifie la relation :

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{\lambda_B}{2} \quad (I.9)$$

Une simulation de la réponse optique d'un miroir de Bragg est montrée à la **Figure I.18b**.

Si nous supposons que la structure est immergée dans un milieu infini d'indice optique égal à 1 (l'air) et que les pertes sont nulles, alors le maximum de réflectivité d'un miroir de Bragg est donné par la relation suivante [81] :

$$R = \frac{\frac{n_1}{n_2}^{2N} - 1}{\frac{n_1}{n_2}^{2N} + 1} \quad (I.10)$$

Où n_1 est plus grand que n_2 et N est le nombre de répétitions de la période de base. Pour N grand, le coefficient de réflectivité du miroir tend vers 100%. A partir de l'équation I.10 on peut remarquer que pour un rapport n_1/n_2 fixé, le coefficient de réflectivité augmente avec N et pour un nombre fixé de périodes, la réflectivité de la structure augmente en amplifiant l'écart entre les deux indices.

Une fois N et n_1/n_2 fixés, ce sont les pertes optiques de la structure, telles que la rugosité des interfaces et l'absorption, qui sont les facteurs limitant la réflectivité et donc la qualité optique de la structure.

Dans l'approximation d'un grand nombre de périodes, la largeur de la bande de réflectivité $\Delta\lambda$, centrée sur la longueur d'onde λ_B , est donnée par la relation suivante [81] :

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_B \Delta n}{\pi n} \quad (\text{I.11})$$

Où n est l'indice moyen ($n = (n_1+n_2)/2$) et $\Delta n = n_1 - n_2$.

I.6.3 filtre de Fabry-Pérot ou microcavité

Si nous disposons deux miroirs de Bragg en vis à vis, séparés par une couche d'épaisseur d_c et d'indice n_c , nous réalisons un filtre interférentiel de Fabry-Pérot ou microcavité. Nous pouvons voir sur la **Figure I.19**, le schéma d'un filtre de Fabry-Pérot (à gauche) et sa réponse optique (à droite).

Si nous continuons l'analogie entre la structure de bande d'un électron dans un semi-conducteur et celle d'un matériau à gap photonique que nous avons utilisé pour la description des miroirs de Bragg, nous pouvons expliquer le comportement optique d'une structure microcavité. Nous savons que les impuretés ou les défauts dans une matrice cristalline introduisent des niveaux supplémentaires dans le gap du semi-conducteur. De la même manière, une couche diélectrique ayant un indice et/ou une épaisseur différente de celles des couches qui constituent un miroir de Bragg, perturbe la périodicité. Cette couche introduit à l'intérieur du gap pour les photons un niveau d'énergie permis qui se traduit, dans ce cas, par une chute du coefficient de réflexion. Si l'épaisseur optique de la cavité est choisie correctement, ce niveau d'impureté peut être placé au milieu de la bande d'arrêt résultant de la structure périodique.

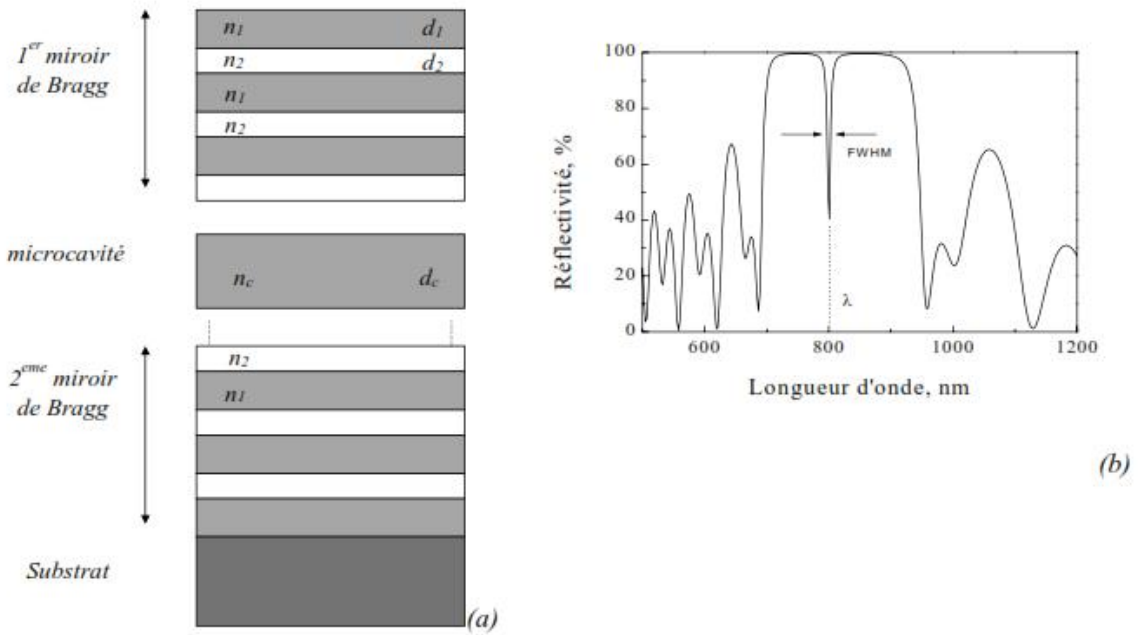


Figure 1.19 : Schéma d'une microcavité (à gauche) et simulation de la réflectivité d'une structure Fabry-Pérot (à droite). Les paramètres de la simulation sont : $n_1 = 1.3$, $d_1 = 154$ nm, $n_2 = 1.8$, $d_2 = 111$ nm, $n_c = n_1$, $d_c = 2*d_1$; le nombre de périodes des deux miroirs est égal à 6 [81].

Qualitativement, une microcavité diélectrique peut être considérée comme une simple structure Fabry-Pérot avec des miroirs plans et elle peut être décrite avec les mêmes formules. Mais, il a été démontré [82,83] que l'épaisseur réelle de la couche microcavité d_c doit être remplacée par une longueur effective d_{eff} plus grande, à cause de la pénétration du champ électrique à l'intérieur des couches des miroirs de Bragg. Elle est donnée par la relation suivante [81] :

$$d_{eff} = d_c + d_{miroir} \quad (I.12)$$

I.6.4 Emploi de réflecteurs de Bragg dans les cellules solaires

Une modélisation de la cellule employée par le groupe IMEC a été réalisée par Ghannam et al. [14]. La structure de la cellule est représentée dans la **figure I.20**, cette cellule est constituée principalement d'une couche mince de silicium cristallin, d'une épaisseur de 18.7 μm , élaboré par épitaxie à 1130°C, au-dessus d'un réflecteur de Bragg composé de cinq périodes, la période est une alternance de deux couches poreuses de porosité élevée et basse, préparées à la surface d'un substrat de silicium cristallin de type p+ d'une résistivité moyenne égale à 0.01 $\Omega\cdot\text{cm}$. Les couches poreuses constituant le réflecteur arrière sont constituées d'une couche de porosité élevée (55%) d'une épaisseur de 256 nm et d'une couche de faible porosité (22.5%) d'épaisseur de 157 nm [13].

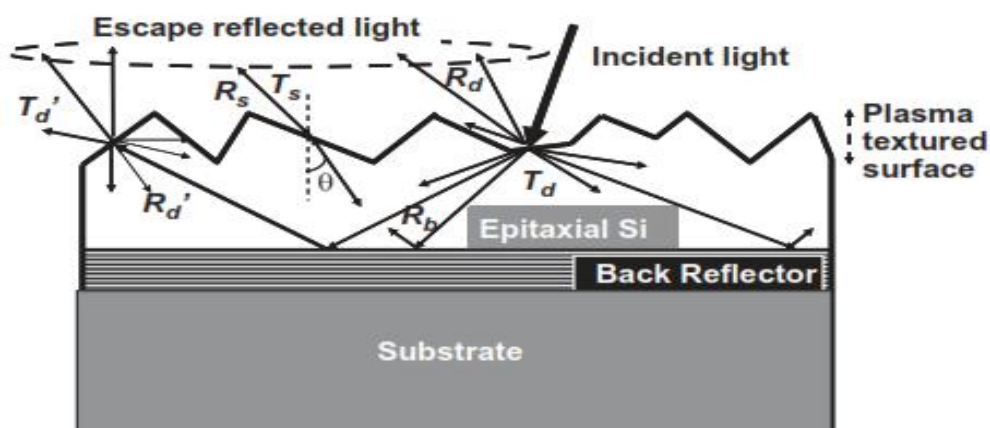


Figure I.20 : Cellule solaire à base de fine couche de silicium cristallin produite sur un réflecteur de Bragg à base de silicium poreux et d'une surface avant texturée ayant une réflexion, transmission spéculaire (R_s, T_s), une réflexion, transmission par diffusion externe (R_d, T_d) et une réflexion, transmission par diffusion interne ($R_{d'}, T_{d'}$) [14].

Le modèle ainsi établi a permis de prévoir le rendement quantique externe et le courant total photo-généré en utilisant une procédure analytique rigoureuse.

La **figure I.21** représente le rendement quantique externe (EQE) en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. La valeur expérimentale et la valeur calculée du rendement quantique externe de la cellule de démonstration (**Fig I.20**), confirme la présence d'un piégeage de la lumière pour les photons de longueurs d'onde supérieures à 800 nm, lorsqu'un réflecteur de Bragg est introduit à l'arrière de la cellule [14].

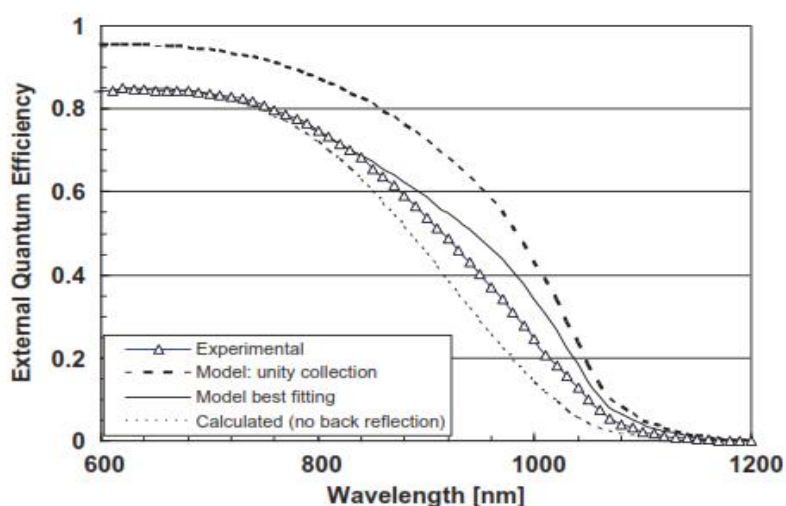


Figure I.21 : Rendement quantique externe de la cellule en fonction de la longueur d'onde : (1) expérimental (cellule de démonstration), (2) calculé pour une collection idéale (pas de recombinaison) (3) calculée avec un meilleur ajustement et (4) calculé avec les mêmes paramètres que (2) mais sans le réflecteur arrière. D'après [14].

Le courant photo-généré en fonction du nombre de couches poreuses constituant le réflecteur arrière est représenté dans la **figure I.22**.

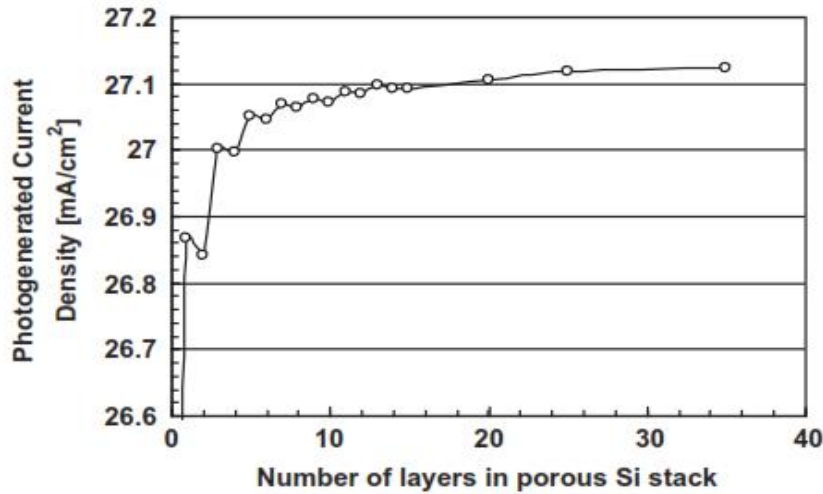


Figure I.22 : Le courant photo-généré en fonction du nombre de couches poreuses présentes dans le réflecteur arrière [14].

Les calculs ont montré une nette augmentation du photo-courant lorsque le nombre de couches poreuses augmente. La valeur du photo-courant atteint 99 % de sa valeur finale lorsque le nombre de couches poreuses atteint cinq. Cela est vrai sans tenir compte des recombinaisons des porteurs de charge photo-générés

L'étude théorique réalisée par Ghannam et al. en faisant une comparaison avec l'étude expérimentale réalisée par le groupe IMEC a abouti aux résultats suivants

- l'augmentation du photo-courant dû au piégeage de la lumière est limitée à seulement 8% en raison de la réflexion relativement élevée et des mauvaises propriétés de diffusion de la surface-avant texturée ainsi que des propriétés de réflexion arrière.
- la cellule de démonstration possède une recombinaison, en surface-avant, excessivement élevée et également une importante recombinaison à l'interface arrière qui conduit à des performances limitées.
- L'augmentation de courant maximum réalisable avec un tel type de réflecteur est estimée à environ 10% par rapport à 20% avec un réflecteur parfait.
- le gain de 10% offert par le réflecteur arrière est appréciable. Cependant, les auteurs suggèrent plusieurs améliorations de la cellule expérimentale et cela par optimisation de la texturation de la surface-avant et par réalisation d'un revêtement antireflet (ARC) dans le but d'arriver à : (1) des vitesses de recombinaison de surface n'excédant pas 5000 cm/s, (2) une réflectance en

surface-avant, pour les photons de longueur d'onde moyenne et longue, inférieure à 2% et (3) une meilleure diffusion de la lumière.

Des améliorations ont été apporté par IMEC pour atteindre une efficacité de 16.1 % et un photocourant de 33.2 mA/cm² pour la même cellule mais fabriquée en utilisant la technologie de salle blanche dans laquelle beaucoup des recommandations suggérées ci-dessus ont été suivies [15].

Chapitre 2 :

Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées pour l'élaboration des échantillons, ainsi qu'aux techniques de caractérisation utilisées.

Les dispositifs étudiés sont des hétérostructures à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) déposées en couches minces, par la technique de pulvérisation DC magnétron, sur des multicouches à base de silicium poreux.

Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons d'abord la procédure de fabrication du silicium poreux (PSi) ainsi que le dispositif électrochimique utilisé. Nous décrivons par la suite la procédure de dépôt de a-Si :H et des plots métalliques. Ensuite, nous consacrons une grande partie de ce chapitre à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées et nous décrivons brièvement leur principe.

II.2 Techniques d'élaboration

La réalisation des hétérostructures de type a-Si:H/PSi/c-Si, a nécessité l'utilisation de trois techniques, à savoir, l'anodisation électrochimique, la pulvérisation DC magnétron et l'évaporation thermique sous vide. Ces techniques ont été utilisées respectivement pour la fabrication du silicium poreux, le dépôt du silicium amorphe hydrogéné et le dépôt des contacts métalliques.

II.2.1 Préparation du silicium poreux par anodisation électrochimique

II.2.1.1 Dispositif expérimental

La cellule d'anodisation (**figure II.1**), en téflon, est constituée d'une électrode (anode) en argent sur laquelle un substrat de silicium de 1.4 cm^2 est placé. La cathode est une grille en platine placée à l'intérieur de la cellule de façon à produire une répartition uniforme des lignes de champ dans l'électrolyte, constituée d'une solution contenant en plus de l'acide fluorhydrique HF un agent surfactant tel que l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ou l'acide acétique CH_3COOH .

Les substrats utilisés au cours de cette thèse sont à base de silicium monocristallin, d'orientation $\langle 100 \rangle$. Nous avons utilisé deux types de substrats, les deux sont de type p et leur résistivité est différente. Leur résistivité est égale à $20\text{-}50 \ \Omega \cdot \text{cm}$ (substrat faiblement dopé) permettant la réalisation du PSi de type nanoporeux et $15 \cdot 10^{-3}\text{-}20 \cdot 10^{-3} \ \Omega \cdot \text{cm}$ (substrat fortement dopé), pour réaliser du PSi de type mésoporeux.

Aucune couche métallique n'est déposée sur la face arrière du substrat de silicium de type p fortement dopé, vu le bon niveau du dopage du substrat. En effet, une faible pression exercée

sur le joint torique d'étanchéité lors du serrage des vis est suffisante pour avoir un bon contact ohmique. Cependant, pour le substrat de type p faiblement dopé nous avons déposé une couche d'aluminium sur la face arrière.

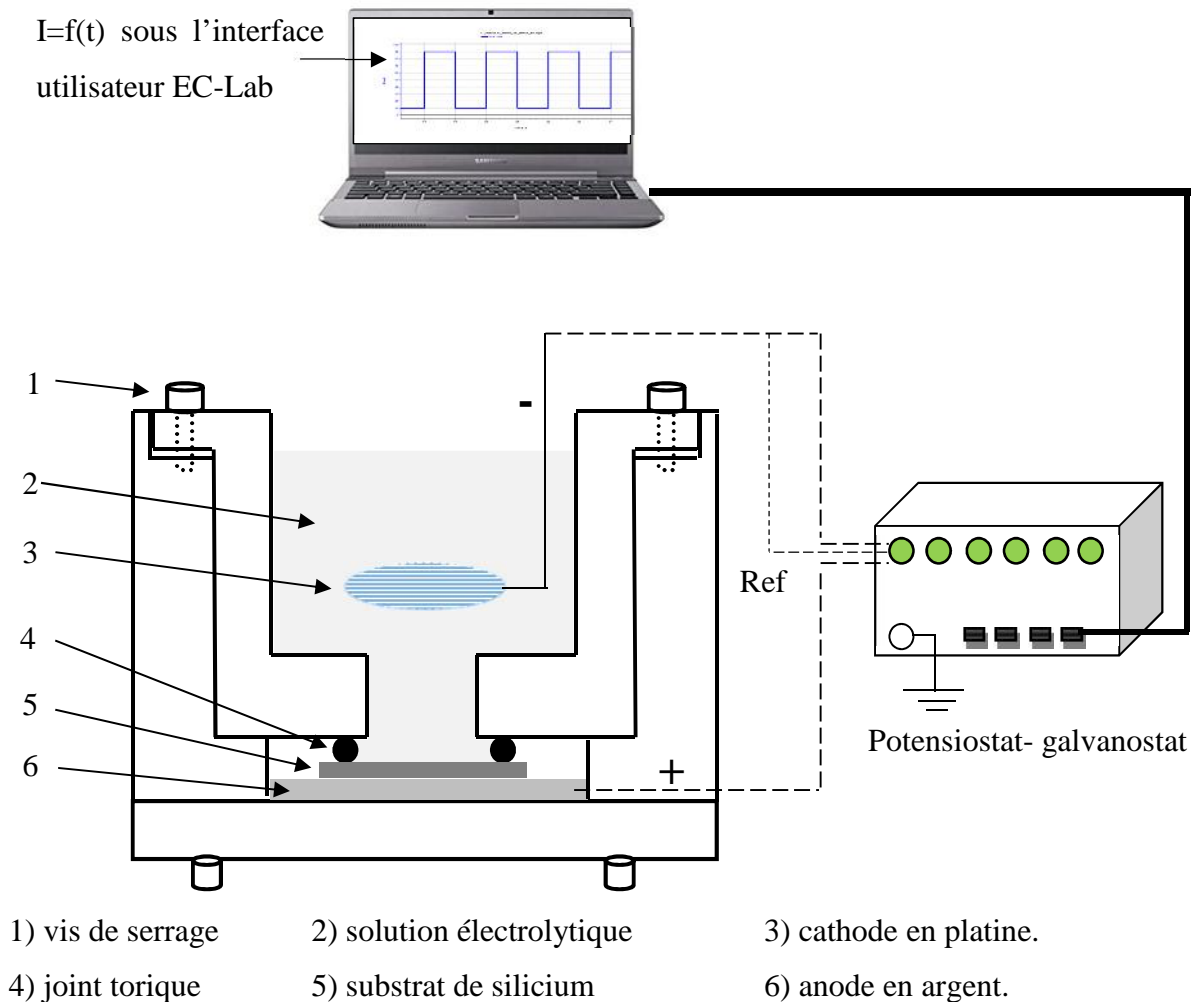


Figure II.1 : Représentation schématique de la cellule en téflon utilisée pour la préparation du PSi.

L'anodisation électrochimique a été réalisée, dans des conditions galvanostatiques, en utilisant un potentiostat- galvanostat programmable (Model : VMP3 multicanal potentiostat/Bio-Logic). Cet appareil est connecté à la cellule à travers un câble BNC contenant trois électrodes : l'électrode de travail connectée à l'anode de la cellule, la contre électrode connectée à la cathode et l'électrode de référence connectée avec la contre électrode puisque notre cellule comporte un système de connexion à deux électrodes. Le potentiostat-galvanostat possède six sorties, ce qui nous permet de connecter simultanément six systèmes différents.

La manipulation est totalement automatisée, elle est contrôlée par micro-ordinateur via l'interface utilisateur EC-lab.

II.2.1.2 Conditions de préparation de PSi

Avant l'introduction des substrats de silicium dans la cellule électrochimique, les substrats sont plongés, séparément dans du trichloréthylène, de l'acétone et du méthanol pendant 5 minutes. Ensuite, nous rinçons les substrats avec de l'eau désionisée et les séchons avec de l'azote gazeux.

Dans notre étude, l'électrolyte utilisé pour la préparation du PSi est constitué d'une solution comportant un volume d'acide fluorhydrique de concentration (48 %) dilué dans un volume d'éthanol pur ou d'acide acétique pur. Ce qui donne un électrolyte (HF-C₂H₅OH) ou (HF-CH₃COOH) avec un rapport par volume de (1 :1).

La densité de courant appliquée est le rapport du courant appliqué sur la surface délimitée par le joint torique. La surface exposée à la solution est de 0.5 cm².

$$j = \frac{I}{S} \quad (\text{II.1})$$

Ou :

S : est la surface exposée à la solution.

I : est le courant appliqué.

j : est la densité de courant.

II.2.1.3 Elaboration des structures à modulation d'indice optique

Les multicouches diélectriques en silicium poreux peuvent être obtenues de deux façons : la première façon est de faire varier périodiquement les paramètres de formation comme la densité de courant ou la densité de lumière pendant le mécanisme de formation ; la deuxième façon consiste à utiliser des substrats dopés périodiquement et de maintenir constantes les conditions de formation, courant et concentration d'acide fluorhydrique [84, 85].

Cette dernière méthode est techniquement et financièrement plus complexe. Nous avons donc opté pour la première méthode.

Pour mieux comprendre comment on peut réaliser des structures en silicium poreux, nous allons brièvement donner quelques rappels sur certaines propriétés :

- 1) la formation est faite surtout au niveau de l'interface silicium poreux / silicium cristallin ;
- 2) l'arrêt de l'application entraîne l'arrêt immédiat de la dissolution du silicium ;
- 3) si nous gardons les mêmes paramètres de formation, le courant d'anodisation détermine directement la porosité ;

4) l'indice de réfraction optique du silicium poreux dépend, en première approximation, de la porosité du matériau ;

5) l'épaisseur de la couche formée est, en première approximation, linéaire en fonction du temps de formation. Cette propriété sera vérifiée, pour notre cas et les résultats seront présentés dans le chapitre III.

Il est possible de modifier la porosité, donc l'indice de réfraction, le long de la direction d'élaboration en changeant uniquement la densité de courant appliquée. Dans ce cas, on obtient la même allure de la courbe de la densité de courant en fonction du temps de formation et celle de l'indice de réfraction en fonction de la profondeur. (Voir le schéma de la **Figure II.2**).

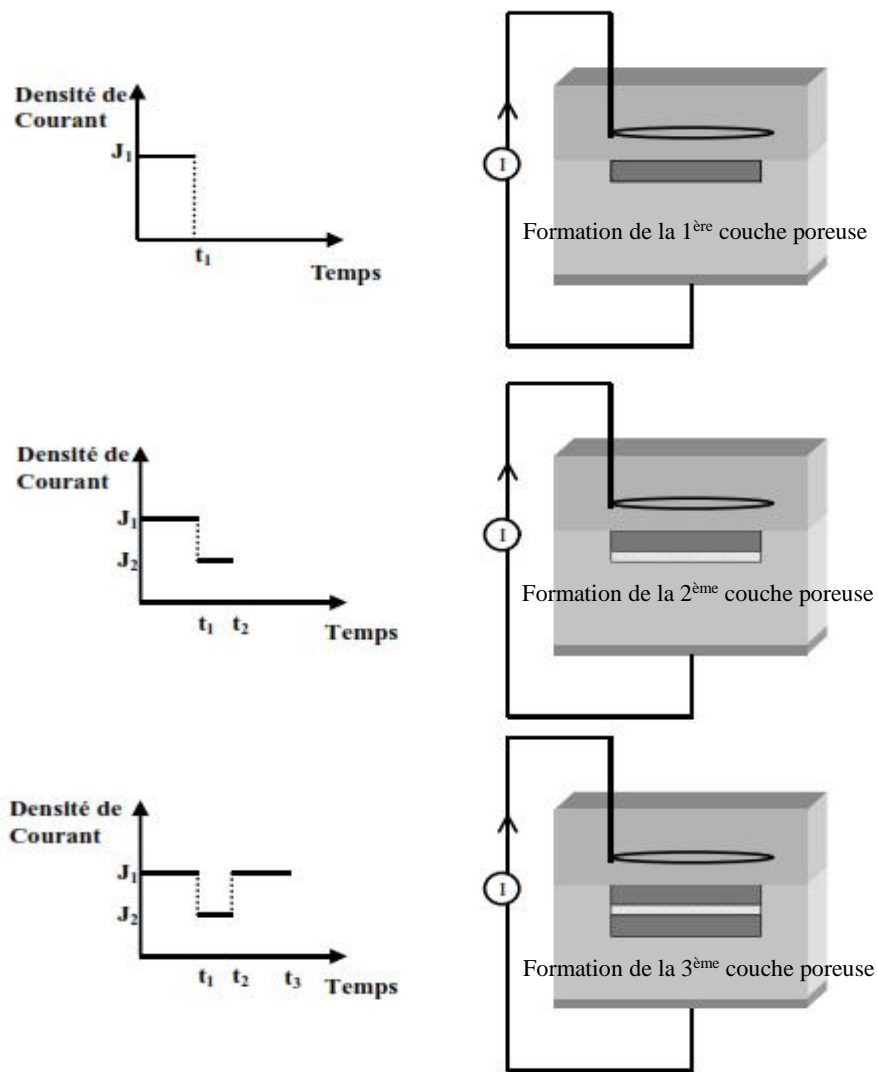


Figure II.2 : Formation d'une structure en silicium poreux. A chaque changement de courant correspond la formation d'une nouvelle couche.

II.2.2 Elaboration des couches minces de a-Si:H

II.2.2.1 Description du groupe de dépôt

Chaque technique de dépôt de couches minces a son propre principe qui diffère de celui des autres soit dans le contenu général ou bien dans un détail bien défini. En effet, chaque méthode nécessite un dispositif bien approprié à elle qui lui permettra de se distinguer des autres.

Dans le cadre de notre travail, les couches de a-Si:H sont déposées à l'aide d'un groupe de pulvérisation DC assisté d'un magnétron. Globalement, le groupe est composé des éléments suivants :

- Une chambre de dépôt.
- Un groupe de pompage ;
- Un système d'injection des gaz (Ar, H) ;
- Une source de polarisation (pour la création et le maintien du plasma) ;
- Un système de chauffage et de mesure de température du porte substrat.

Chambre de dépôt

La chambre de dépôt est l'enceinte où se fait le dépôt des couches minces. Elle est de symétrie cylindrique et constituée principalement, d'un porte-cible, d'un porte-substrats et le couvercle (sous forme de cloche).

Le porte-cible :

Constitué d'une cible circulaire en silicium d'une pureté de 99.9999 %, d'un diamètre de 7.5 cm et d'une épaisseur de 6 mm collée à la surface d'une plaque en cuivre pour assurer un bon contact électrique et thermique. Le porte cible est connecté à la borne négative du générateur DC, c'est ainsi que la cathode est assurée.

Un ensemble de deux aimants et une plaque métallique sont mis sous la plaque de cuivre pour créer un champ magnétique assurant l'effet magnétron.

La cathode est emboîtée dans un bloc en téflon pour une bonne isolation électrique, elle est refroidie par une circulation d'eau à l'aide d'une pompe à eau branchée à un transformateur, pour régler le débit d'eau et pouvoir ainsi contrôler la température de la cathode.

Le porte-substrats

C'est une plaque en cuivre de 5 cm de diamètre, fixée sur un support d'acier inoxydable à l'aide d'une petite pièce en céramique pour garder le porte-substrats au potentiel nul. La distance entre la cible et le porte-substrats, pour laquelle le dépôt est assez uniforme pour une grande surface est de 3.3 mm.

Un élément chauffant placé à l'intérieur de la plaque permet d'assurer le chauffage du porte-substrats jusqu'à une température de 660°C, mesurée à l'aide d'un thermocouple placée sur la face arrière du porte-substrats et branché à un lecteur de température.

La cloche :

C'est le couvercle de la chambre de dépôt, contenant un hublot pour superviser l'opération de dépôt.

Générateur de tension

Pour le dépôt de couches minces à base de silicium, un générateur de courant continu, asservi en puissance, est utilisé.

La puissance du plasma est le produit de la tension de la cible par le courant qui règne dans le plasma, permettant le dépôt de couches minces à la puissance W voulue. Le générateur utilisé permet le réglage de la puissance en modifiant automatiquement les valeurs de courant et de tension correspondantes.

Les gaz

Le bombardement de la cible nécessite un gaz inerte et relativement lourd tel que : Ne, Ar, Xe et Kr.

Le rendement de la pulvérisation est proportionnel à la masse des atomes du gaz, mais aux énergies utilisées ($E = 1\text{keV}$), la différence des rendements est insignifiante, ce qui nous a incités à utiliser l'argon de pureté N55 au vu de son prix relativement moins cher et de sa disponibilité.

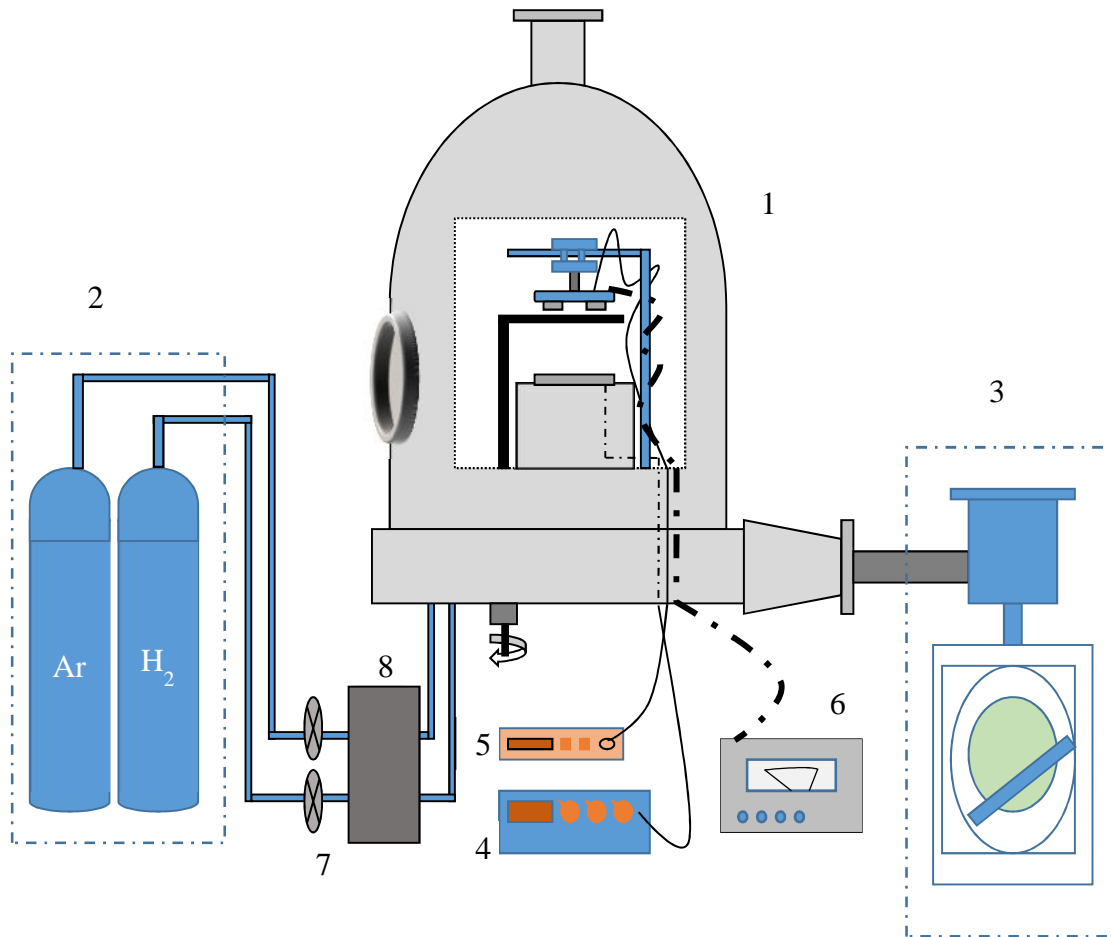
Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est préparé avec l'utilisation de l'hydrogène de pureté N55.

Les bouteilles de gaz sont munies d'un détendeur pour le réglage de la pression des gaz de manière à ce que la pression dans les tuyaux soit plus grande que la pression atmosphérique. Les tuyaux en téflon, canalisent les gaz vers des débitmètres massiques asservis en tension, telle que chaque consigne (en tension) correspond exactement à un débit d'un gaz (en Sccm) bien précis.

Groupe de pompage

Une fois le vide primaire atteint ($10^{-2} \sim 10^{-3}\text{mbar}$) à l'aide d'une pompe à palettes, nous déclenchons le pompage secondaire par l'intermédiaire d'une pompe turbo-moléculaire avec laquelle la pression peut atteindre $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{mbar}$.

La **figure II.3** montre le schéma du groupe de dépôt utilisé pour le dépôt des couches minces de silicium amorphe hydrogéné.



- 1) Chambre à vide 2) Bouteilles de gaz 3) Groupe de pompage.
4) Générateur de plasma 5) Lecteur de température 6) Source de courant.
7) Micro-vannes 8) Débitmètres massiques.

Figure II.3 : Schéma du groupe de dépôt du a-Si:H par la méthode de pulvérisation DC magnétron

II.2.2.2 Préparation des échantillons

Le dépôt de couches minces ne peut être effectué que sur un support dont le choix est imposé par le type de caractérisation et de traitement que subira l'échantillon.

Les types de substrats que nous utilisons sont :

1. Verre de type corning glass 9075 pour les mesures électriques en coplanaire, et les mesures de transmission optique ;
2. Silicium monocristallin intrinsèque polis des deux faces (de résistivité entre 5 et 10 ohms.cm) utilisé pour les mesures d'absorption infrarouge ;
3. Multicouche en silicium poreux type miroirs de Bragg préparé à partir du silicium monocristallin dopé p+ caractérisé par les mesures optiques, électriques et photoélectriques.

Un nettoyage adéquat est réalisé sur chaque substrat avant de l'introduire dans l'enceinte de dépôt. La procédure de nettoyage consiste en :

1. Un lavage à l'alcool pur pour un dégraissage, suivi d'un séchage par un gaz d'azote pour le verre et les substrats de silicium ;
2. Une immersion dans une solution d'acide fluorhydrique très dilué (à 2%) pour enlever l'oxyde natif formé sur la surface des substrats de silicium ;
3. Un dernier nettoyage à l'alcool pur ;
4. Un rinçage avec l'eau d'ionisé ;
5. Un séchage avec un gaz d'azote.
6. Les substrats ainsi nettoyés sont introduits tout de suite dans l'enceinte de dépôt.

II.2.2.3 Procédure de dépôt

Le pompage primaire est lancé juste après l'introduction des substrats dans l'enceinte. Dans cette phase, la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar. Après avoir atteint cette pression, le pompage secondaire est lancé.

Quand la pression résiduelle atteint 10^{-4} mbar, nous lançons le chauffage afin de dégazer le porte-substrats et les substrats. Pour faire ceci d'une manière efficace, la température atteinte dans cette phase est supérieure à la température de dépôt. Ceci, pour éviter l'évaporation de molécules adsorbées sur le porte-substrats pendant le dépôt.

Lorsque la pression résiduelle atteint une valeur comprise entre $4 \cdot 10^{-5}$ mbar et $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, nous injectons les gaz (argon et hydrogène) dans l'enceinte. Cette opération nous permet, d'une part, d'effectuer un nettoyage des parois internes du couvercle ainsi que toutes les composantes de la chambre. Ce nettoyage consiste à enlever et à drainer des particules qui restent adsorbées.

D'autre part, l'introduction des gaz, quinze minutes, avant le lancement du plasma permet de stabiliser la température. En effet l'introduction des gaz favorise les échanges thermiques entre toutes les composantes de la chambre, ce qui peut perturber la température du substrat.

Dans cette phase de l'opération, nous procédons aux réglages définitifs des paramètres de dépôt, à savoir, lecture et stabilisation du débit d'argon et des pressions partielles des différents gaz ainsi que de la pression totale.

Après le réglage des pressions partielles des gaz, nous abaissons la température du porte-substrats jusqu'à la température de dépôt.

Après stabilisation de cette dernière, le plasma est lancé pour une phase de "pré-pulvérisation" en gardant les substrats cachés (**figure II.3**). Ceci permet de nettoyer la surface de la cible.

Après cinq minutes de pré-pulvérisation, nous retirons le cache pour découvrir les substrats et entamer le dépôt proprement dit.

La durée du dépôt est fixée au départ conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur désirée. En effet, les différentes expériences réalisées antérieurement ont permis d'évaluer la vitesse de dépôt en fonction des paramètres de dépôt.

A la fin de la durée fixée pour le dépôt, la procédure commune pour l'arrêt de l'expérience se déroule comme suit :

1. Arrêt du plasma et du chauffage du porte-substrats ;
2. Coupure des gaz séparément et vérification des pressions partielles et de la pression totale après le dépôt ;
3. Réintroduction du gaz d'hydrogène pour laisser refroidir les échantillons sous flux d'hydrogène ;
4. Coupure du gaz d'hydrogène après abaissement de la température au voisinage de 200 °C. L'enceinte est gardée sous pompage secondaire ;
5. Arrêt du pompage secondaire quand la température du porte-substrats revient à l'ambiante. L'enceinte est gardée sous pompage primaire.

Les échantillons ne sont enlevés de l'enceinte que le lendemain, les échantillons sont laissés sous atmosphère d'hydrogène pour éviter la contamination de ces derniers en oxygène. Nous plaçons alors une nouvelle série de substrats. Cela nous ne permet d'ouvrir la chambre que pendant un temps limité afin de minimiser sa contamination pendant son ouverture.

II.3 Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation du silicium poreux (PSi), des couches minces à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et des hétérostructures (a-Si:H/PSi) sont très variées. Cette partie du document consiste à la présentation des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude. Pour la caractérisation de nos échantillons nous avons opté pour les techniques de caractérisation structurelles, optiques et électriques. Les techniques de caractérisations structurelles utilisées sont : la gravimétrie qui permet de mesurer la porosité et l'épaisseur de PSi, la microscopie électronique à balayage (micrographie MEB) pour mettre en évidence la formation de PSi et les multicouches à base de PSi, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR, utilisée pour déterminer les paramètres physicochimique du a-Si:H. Les techniques de caractérisation optiques utilisées sont : la spectrophotométrie UV-visible pour les mesures de réflectivité et de transmission optique, l'ellipsométrie

spectroscopique et la réponse spectrale. Les techniques de caractérisation électriques utilisées sont : La mesure courant-tension (I-V), sous obscurité et sous éclairage et la spectroscopie d'impédance.

II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FT-IR, "Fourier Transform InfraRed Spectroscopy") est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l'identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformations, élongations) spécifiques de liaisons chimiques. Lorsqu'une fréquence de l'onde incidente est voisine de la fréquence de vibration de la molécule f_0 , cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le signal enregistré est obtenu à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Un traitement par transformée de Fourier permet de mesurer les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

La spectroscopie infrarouge est une technique d'étude très intéressante pour identifier le type de liaisons moléculaires présentes dans la couche a-Si :H (Si-H, Si-H₂, Si-H₃).

Cette étude nous permet l'identification des configurations possibles de ces liaisons en fonction des paramètres de dépôt. Ceci dans le but de trouver une éventuelle corrélation entre ces modes de liaison et les propriétés électriques du matériau.

Par ailleurs, il est possible, moyennant certaines hypothèses relatives à la structure du matériau, d'évaluer la quantité d'hydrogène lié au silicium dans les couches. Toutefois cette méthode est très délicate elle dépend beaucoup de la qualité des spectres de transmission obtenus.

Pour plus de détails sur l'instrument utilisé pour la caractérisation FTIR voir la référence [86]. les traitements faits sur le spectre, pour l'estimation du contenu en hydrogène, dans les couches de a-Si :H déposées, sont donnés dans l'annexe A.

II.3.2 Spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Son principe est basé sur l'absorption du rayonnement par les molécules de l'échantillon dans l'UV (190 à 400 nm) et le visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple.

II.3.2.1 Mesure de la réflectivité optique

Dans ce travail de thèse, la mesure de la réflectivité optique (réflexion totale) en fonction de la longueur d'onde est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 de type Varian, qui opère dans le domaine de l'UV, du visible et du proche-IR. Ce spectrophotomètre est muni d'une sphère intégratrice qui fonctionne dans la gamme 250 à 2500 nm. Elle permet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou diffuse. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchi jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs qui se situent dans le fond de la sphère. Un spectrophotomètre est constitué de quatre parties essentielles (**figure II.4**) :

- Sources lumineuses

Ce spectrophotomètre est équipé de trois sources lumineuses :

- une lampe à décharge au deutérium utilisée pour les UV;
- une lampe à filament de tungstène pour (Visible-PIR);
- une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible.

- Monochromateur

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré, son rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- Compartiment échantillons

Il contient l'échantillon, la référence et les accessoires

- Deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 pour la détection des UV et du visible et l'autre est une jonction au sulfure de plomb (Pbs) pour la détection du proche-IR.

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel cary win UV [48].

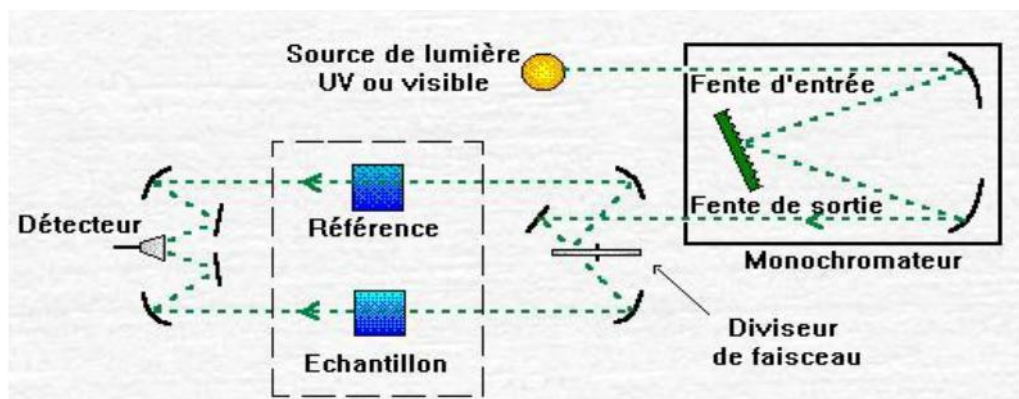


Figure II.4 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Cette technique nous permet de mesurer l'épaisseur optique du silicium poreux, qui est le produit de l'indice de réfraction optique et de l'épaisseur (n.d). Le traitement des spectres de réflectivité pour déterminer l'épaisseur optique est donné dans l'annexe B.

II.3.2.2 Mesure de la transmission optique

Cette méthode est utilisée pour caractériser le silicium amorphe hydrogéné. Elle permet de déterminer l'épaisseur, d , l'indice de réfraction, n , et le coefficient d'absorption optique, (λ) , en fonction de la longueur d'onde dans le domaine spectral étudié. La connaissance de ces valeurs nous permet d'accéder à :

- la vitesse de dépôt définie par le rapport de l'épaisseur d sur le temps de dépôt ;
- la détermination du gap optique E_g .

Nous mesurons la transmission optique des échantillons de silicium amorphe hydrogéné déposé sur du verre corning. Ce substrat est transparent dans le domaine des longueurs d'onde allant de 350 nm à 2500 nm. La mesure de la transmission optique est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 500 à doubles faisceaux, que nous avons décrit dans le paragraphe précédent, elle est relevée à température ambiante et à l'air libre en fonction de la longueur d'onde dans l'intervalle 300-2500 nm.

La transmission est définie comme le rapport entre l'intensité du faisceau transmis par la couche mince absorbante et l'intensité du faisceau incident. Le détail de l'estimation du gap optique et de l'indice de réfraction statique de la couche de a-Si :H est donnée dans la référence [86]

II.3.3 Ellipsométrie spectroscopique

II.3.3.1 Principe de l'ellipsométrie

La méthode consiste à mesurer et analyser les variations de l'état de polarisation d'une onde électromagnétique se réfléchissant sur une surface plane (**figure II.5**).

La réflexion d'une lumière monochromatique polarisée rectilignement sur une surface plane donne naissance à un faisceau polarisé elliptiquement. La décomposition et l'analyse de ce faisceau permet de déterminer quelques paramètres caractéristiques du matériau (ou sa structure) sur lequel il a été réfléchi. Généralement le faisceau réfléchi se caractérise par deux paramètres : Ψ et Δ , ils représentent respectivement le déphasage latéral ainsi que le déphasage tangentiel et ils sont fonction des caractéristiques du matériau, essentiellement l'indice de réfraction, l'épaisseur, la largeur de la bande interdite et le désordre dans le matériau analysé. L'étude de la variation de Ψ et Δ en fonction de la longueur d'onde ou l'angle d'incidence permet de remonter aux paramètres caractéristiques désirés.

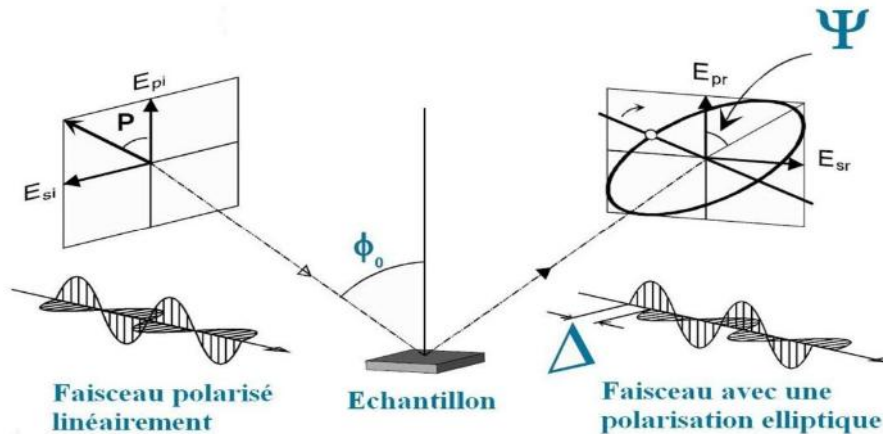


Figure II.5 : Schéma de principe de l'ellipsométrie

II.3.3.2 Procédure expérimentale

L'appareil de mesure utilisé au laboratoire est de type SEMILAB GES-5E Spectroscopic Ellipsometer (**figure II.6**) il fonctionne dans la gamme 200-900 nm. Dans notre configuration, le polariseur est tournant et l'analyseur fixe. Lorsque le polariseur tourne, le faisceau incident est polarisé linéairement avec une direction qui tourne dans le temps. Ainsi, après réflexion sur l'échantillon, le faisceau a une polarisation elliptique dont l'axe tourne dans le temps. De même, après le passage dans l'analyseur, le faisceau est polarisé linéairement mais son amplitude varie dans le temps selon la polarisation incidente et la longueur d'onde utilisée. L'avantage de cette technique est que la mesure n'est pas affectée par la sensibilité du détecteur à la polarisation qui est fixe en sortie d'analyseur.

Cet appareil donne la variation de $\tan(\)$ et $\cos(\)$ en fonction de la longueur d'onde incidente. Les données expérimentales ont été analysées par le logiciel «Spectroscopic Ellipsometry Analyzer (SEA v.1.2.44) ».

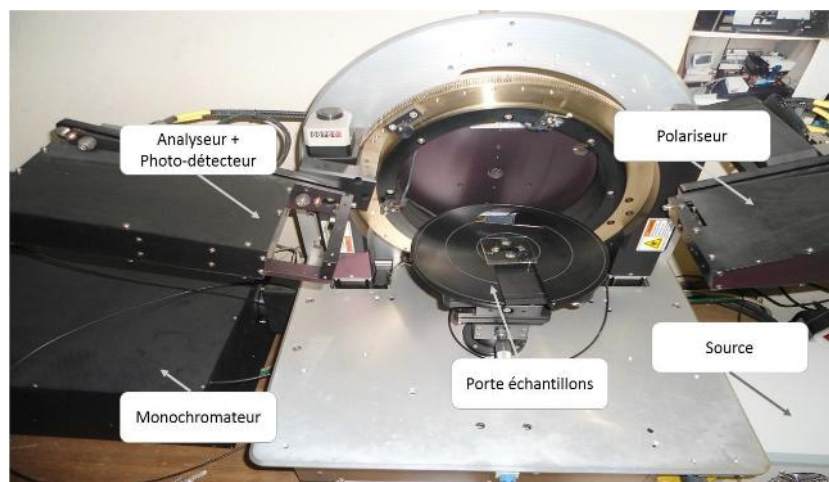


Figure II.6 : ellipsomètre spectroscopique utilisé

II.3.3.3 Méthodes de modélisation des spectres d'ellipsométrie

Les spectres de ϵ_e et de ϵ_m ne permettent pas d'obtenir directement les grandeurs optiques d'un échantillon. Pour extraire les informations, à partir des spectres de réflexion, on utilise une des méthodes suivantes [87] :

- par calcul direct à partir de la connaissance de la fonction diélectrique du substrat,
- par l'application de l'approximation des milieux effectifs, qui permet d'évaluer la composition de la couche formée à partir d'une base de données de spectres de référence,
- par l'utilisation de modèles de lois de dispersion de la lumière permettant de reproduire les spectres qui donnent les paramètres optiques de l'échantillon.

Le calcul direct n'est utilisable que dans le cas où nous étudions une couche unique dans un système où la fonction diélectrique complexe du substrat est parfaitement déterminée. Ce n'est pas notre cas. Nous ne décrivons donc que les deux dernières méthodes.

A. Approximation du milieu effectif

L'approximation du milieu effectif, (ou Effective Medium Approximation : EMA) initiée par Bruggemann [88] et basée sur la relation de Clausius-Mossotti rapportée par Ritter et Heitmann [89, 90], suppose que la fonction diélectrique moyenne du matériau hétérogène sera la même que celle d'un matériau homogène dit milieu effectif. Il est possible de déduire l'indice du milieu composite constitué du matériau hôte et des inclusions à partir de l'équation fondamentale suivante :

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{\epsilon_e + 2\epsilon_m} = \sum_i V_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (\text{II.4})$$

où ϵ_e est la fonction diélectrique du milieu effectif,

ϵ_m est la fonction diélectrique du milieu hôte sans les inclusions,

ϵ_i est la fonction diélectrique du constituant i ,

V_i est la fraction volumique occupée par le constituant i ,

Selon le type d'échantillon considéré, plusieurs variantes de ce modèle, se distinguant par le choix de ϵ_m ont été proposées :

- le modèle de Bruggemann [88, 91, 92] : Dans ce modèle, les différents constituants jouent le même rôle, ce qui suppose que c'est le mélange de tous les constituants i qui forment le milieu effectif ($\epsilon_e = \epsilon_m$). Ce modèle décrit bien un mélange de matériaux isotropes et homogènes.
- le modèle de Lorentz-Lorentz [92, 93] : Ce modèle considère que le vide est le milieu hôte ($\epsilon_m = 1$). Il est souvent appliqué aux milieux poreux.
- le modèle de Maxwell-Garnett [94] : Dans ce cas, on considère que le constituant j entoure complètement tous les autres ($\epsilon_m = \epsilon_j$).

Parmi les composants du film, on fait souvent intervenir le vide qui est alors représenté par un couple de valeurs $(\epsilon_0, 0)$ respectivement dans les parties réelle et imaginaire de sa fonction diélectrique. Par ailleurs, l'utilisation de l'approximation des milieux effectifs suppose certaines conditions, dont la dimension des constituants qui doit être plus grande que la distance inter-atomique, mais plus petite que la longueur d'onde d'analyse (donc inférieure à 100 nm). L'utilisation d'un modèle de dispersion permet de s'affranchir de cette contrainte.

B. Modèles de dispersion

Cette approche, généralement utilisée pour la modélisation des échantillons, consiste à adopter des expressions analytiques décrivant l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du matériau déposé en évaluant directement sa loi de dispersion de la fonction diélectrique complexe, sans tenir compte de la composition du film. Un calcul itératif permet d'ajuster les paramètres des différents modèles et l'épaisseur de la couche ou les couches constituant du film afin de reproduire les spectres expérimentaux. Parmi les nombreuses expressions existantes (Cauchy, classique, Sellmeier, Forouhi-Bloomer...), nous avons privilégié celle décrite par Jellison et Modine [95] et qui porte le nom de modèle de Tauc-Lorentz. Ce modèle a été développé pour paramétrer les fonctions optiques des semi-conducteurs et des isolants amorphes. Dans le domaine du proche infrarouge au proche ultraviolet, la fonction diélectrique d'un semiconducteur amorphe peut être décrite par une loi de dispersion basée sur l'oscillateur classique de Lorentz [96] et la densité d'états jointe de Tauc [97].

II.3.4 Réponse spectrale

C'est la mesure de la valeur du courant de court-circuit d'une cellule (diode) par unité de flux monochromatique incident.

$$R_s(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_G(\lambda)} \quad (\text{II.5})$$

Où $R_s(\lambda)$ est la réponse spectrale, exprimée en (A/W) ; $P_G(\lambda)$ l'éclairement monochromatique globale incident, exprimé en (W/cm²) et $J_{sc}(\lambda)$ désigne la densité de courant de court-circuit, exprimé en (A/cm²).

Dans le cadre de cette thèse, il s'agit de mesurer la réponse spectrale en courant des structures Al/a-Si:H/PSi/Si comparées à celle de Al/a-Si:H/Si. A partir de cette méthode de mesure, nous pouvons observer l'influence des multicouches poreuses sur l'intensité du courant total qui parcourt la structure ainsi que la contribution du substrat de silicium au photocourant.

Le principe de la mesure, présenté dans la **figure II. 7**, consiste à éclairer la surface de la structure étudiée avec une onde monochromatique de longueur d'onde λ et de mesurer le photocourant généré.

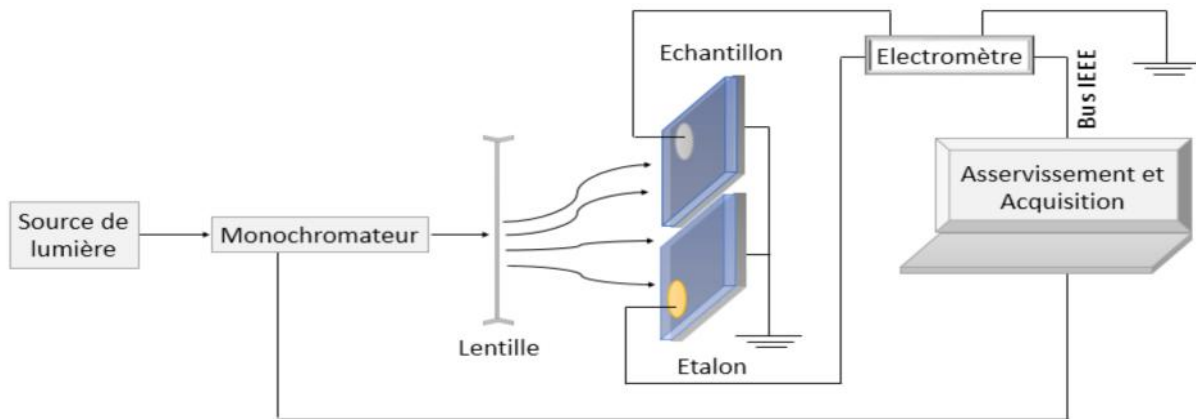


Figure II.7 : Banc de mesure de réponse spectrale (CRTSE, Alger).

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé le banc de mesure disponible au niveau du « (CRTSE, Alger) ». Il comprend essentiellement :

- **Une partie optique** permettant de tracer la réponse spectrale expérimentale en fonction de la longueur d'onde, en mesurant à la fois les courants électriques obtenus et le flux incident à l'aide de :

Cellule de calibration au silicium (Melles Griot, 13DSI011/c),

Lampe à ruban Tungstène 170W avec son alimentation.

Monochromateur à réseau (Jobin Yvon H25) gamme spectrale 350-1100 nm, avec un moteur pas à pas et son alimentation.

Electromètre (Keithley M619).

Porte échantillon.

- **Une partie informatique** comprenant un micro-ordinateur auquel est connecté un électromètre Keithley à travers une interface GPIB. Le moteur pas à pas du monochromateur est aussi piloté par PC via le port parallèle LPT2.

II.3.5 Mesure courant-tension

II.3.5.1 Dépôt des contacts électriques

Pour assurer le contact électrique de la face avant un plot d'aluminium ou d'argent ont été déposés par évaporation thermique (*effet Joule*) sous vide secondaire. L'évaporation du métal se fait dans un autre bâti sous vide où le métal à déposer se trouve dans un creuset en tungstène en face des échantillons fixés sur le porte-substrats. Le chauffage du creuset par effet joule permet ainsi l'évaporation du métal qui se dépose alors sur les couches à travers un masque de dimensions convenables pour la taille des contacts et leur espacement. Les contacts d'Al ou d'Ag déposés sont en forme de baguettes rectangulaires pour les mesures en configuration

coplanaire et des plots circulaires pour les mesures en configuration sandwich (**figure II.8**). Le contact arrière dans les mesures en configuration sandwich se fait en collant l'échantillon au porte-substrats en cuivre à l'aide de la laque d'argent.

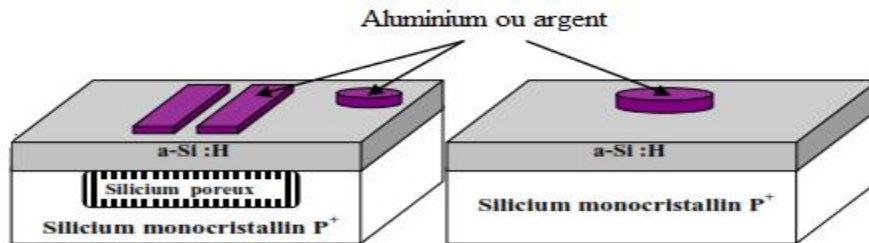


Figure II.8 : Structures étudiées

Nous n'avons pas déposé de couches métalliques pour réaliser le contact sur la face arrière de l'échantillon, du fait que le substrat est fortement dopé. La détermination des paramètres électriques (I-V sous obscurité et sous lumière) qui caractérisent la couche est effectuée selon la configuration sandwich montrée sur la **figure II.9**.

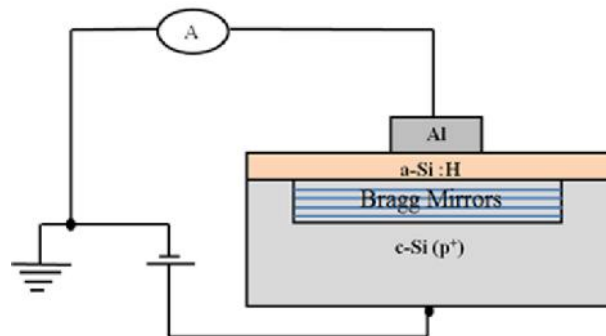


Figure II.9 : Description de la configuration de mesure.

Ces mesures sont effectuées sous vide secondaire à l'aide d'un banc de mesure que nous allons décrire avec la procédure de mesure.

II.3.5.2 Dispositif expérimental

La **figure II.10** représente le montage expérimental utilisé lors des mesures électriques. Les différentes composantes de ce dispositif sont les suivantes :

- Une chambre de mesure (cryostat) où l'on peut mettre six échantillons à la fois ;
- Un groupe de pompage (primaire et secondaire) ;
- Une alimentation de puissance pour le chauffage des échantillons ;
- Un thermomètre digital pour la lecture de la température ;
- Un scanner Keithley 706, pour gérer la mesure sur plusieurs échantillons ;

- Un électromètre de très haute précision (10^{-15} A), Keithley 617, pour la mesure du courant et la tension de polarisation des échantillons ;
- Une lampe halogène.

Ces mesures sont entièrement automatisées à l'aide d'un programme de contrôle et d'acquisition conçu au sein de notre laboratoire.

Notons que tous les fils électriques : les fils de polarisation des échantillons, les fils de mesure du courant et de la température et les fils d'alimentation de la résistance chauffante, passent à travers des passages électriques étanches de haute impédance (**figure II.10**).

La mesure du courant en fonction de la tension est effectuée dans le cryostat sous vide secondaire autour de 10^{-5} mbar à la température ambiante. Les échantillons sont fixés sur un bloc cylindrique en cuivre à l'aide d'une pâte d'argent, qui assure un bon transfert de chaleur entre l'échantillon et le support. La laque d'argent est également utilisée pour coller les fils sur les électrodes en face avant et le substrat en face arrière.

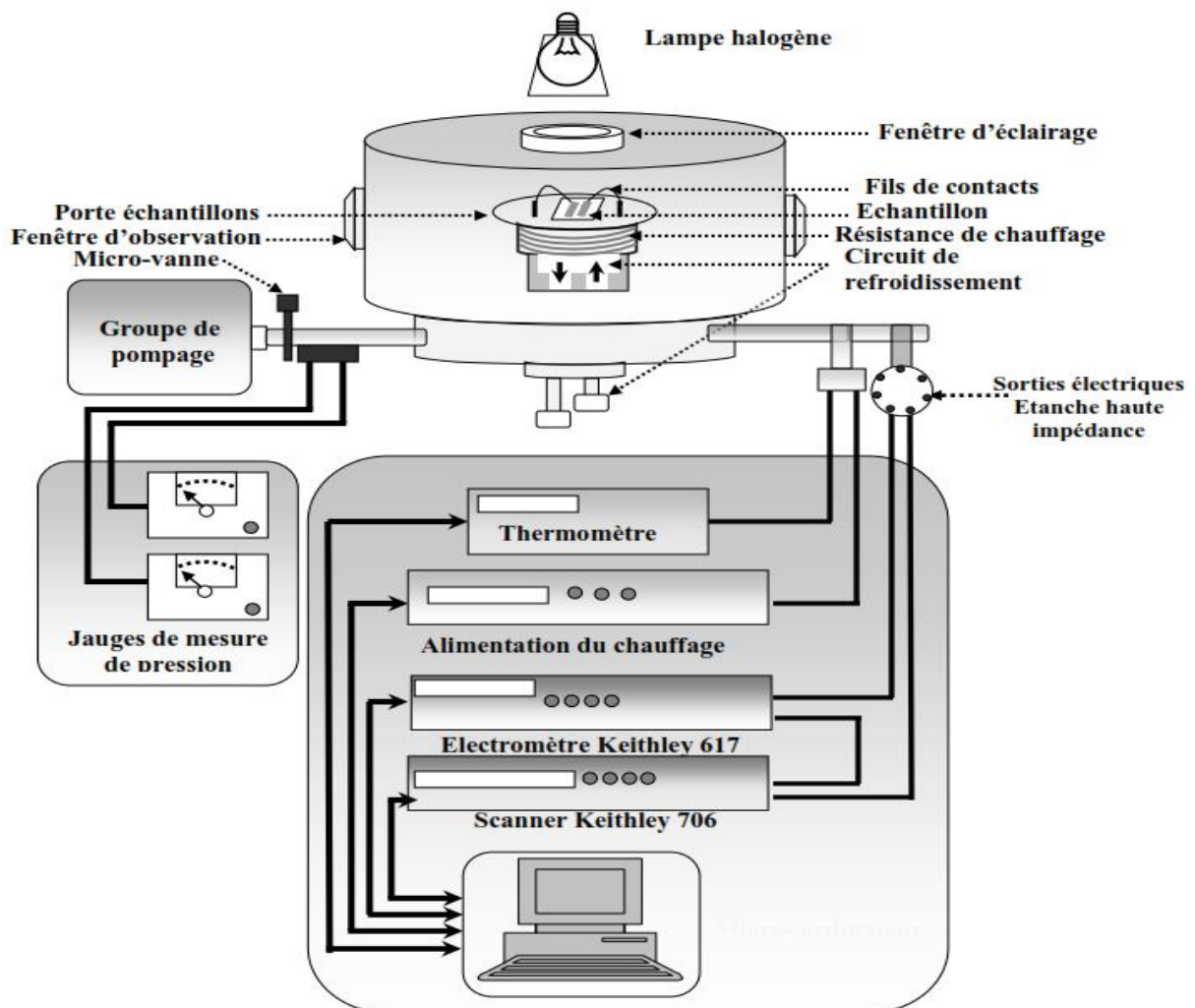


Figure II.10 : Dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures électriques, I-V

Le chauffage des échantillons se fait à travers un filament thermo-coaxial enroulé sur le porte-échantillons. La température est mesurée grâce à une thermosonde en platine (Pt100) placée tout près des échantillons.

Lors des mesures sous illumination nous utilisons une lampe halogène qui délivre une puissance de 100 W et éclaire la face avant des échantillons à travers une fenêtre en quartz.

II.3.5.3 Procédure expérimentale

Les caractéristiques I-V à température ambiante et à différentes températures sont prélevées automatiquement par le programme d'acquisition en introduisant les paramètres initiaux suivants :

- la gamme de tension (Tension initiale V_i , Tension finale V_f) ;
- le pas en tension ;
- intervalle de temps entre deux mesures successives ;
- la gamme de température (Température initiale T_i , Température finale T_f).

Une fois les échantillons placées dans le cryostat, nous lançons la pompe primaire jusqu'à atteindre un vide de l'ordre 10^{-2} mbar. Après avoir atteint cette pression, le pompage secondaire est lancé. Quand le vide secondaire atteint 10^{-5} mbar, nous chauffons les échantillons jusqu'à la température de recuit T avec une vitesse de chauffage de $6^\circ\text{C}/\text{minute}$.

La température et la durée de recuit sont $T= 120^\circ\text{C}$ et $t = 30$ mn respectivement dans toutes les expériences. L'effet de recuit thermique sur les caractéristiques I-V est déjà observé par notre équipe qui a trouvé que le recuit est indispensable avant toute mesure [98]. Le recuit thermique est réalisé dans le but d'effacer tout effet de mémoire (effet Staebler-Wronski [99]) de l'échantillon qui a été exposé à la lumière auparavant. Il sert aussi à durcir la pâte d'argent et à dégazer convenablement les échantillons et leur support. Ainsi, l'état de l'échantillon après le recuit est considéré comme un état de référence. Les échantillons sont refroidis par une circulation d'air ou d'azote liquide à l'intérieur du porte échantillon jusqu'à la température de mesure où les mesures I-V peuvent débuter, soit à température ambiante soit à une autre température désirée.

II.3.5.4 Détermination des paramètres électriques du dispositif

Nous rappelons que la caractéristique courant-tension (I-V) sous obscurité d'une jonction Schottky obéit à l'équation suivante :

$$I = I_S \exp \frac{qV_a}{nkT} - 1 \quad (\text{II.6})$$

Où

- V_a est la tension de polarisation appliquée.

- I_s est le courant de saturation : on l'appelle aussi le courant de fuite, c'est le courant résultant, traversant l'hétérojonction en polarisation inverse. Pour de bonnes hétérostructures, la valeur de I_s reste négligeable (\sim nano-Ampère) par rapport à la valeur du courant en polarisation directe. Nous le déterminons à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la caractéristique I-V en inverse (**Figure II.11 (a)**) ou en directe (**Figure II.11 (b)**)

A partir de la caractéristique (I-V) (**Figure II.11**), différents facteurs caractérisant la jonction d'une part et le matériau d'autre part, peuvent être déterminés :

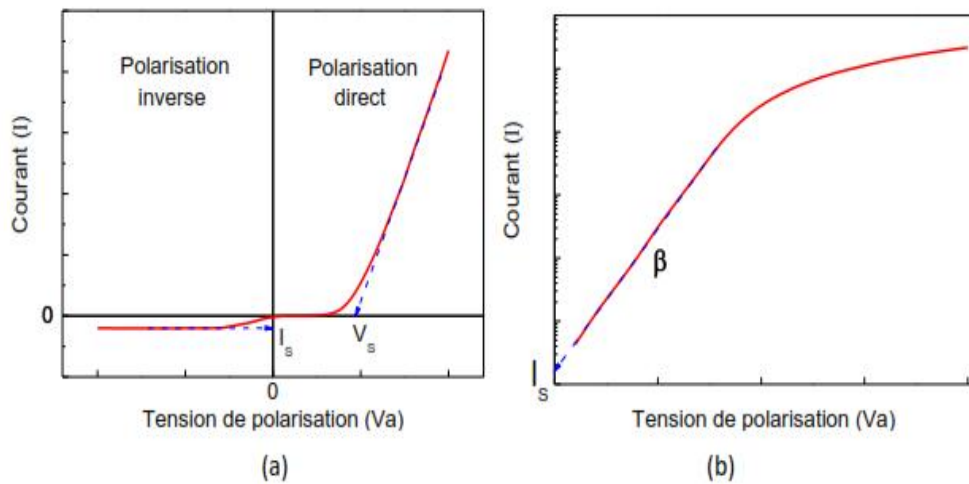


Figure II.11 Caractéristique courant tension (I-V), (a) en échelle linéaire et (b) en échelle semi-logarithmique.

a. La tension seuil V_s

Elle définit la tension nécessaire à appliquer aux porteurs de charges pour qu'ils puissent contribuer au courant direct de l'hétérojonction. Nous la déterminons par extrapolation de la partie linéaire de la caractéristique I-V (**Figure II.11 (a)**).

b. Le facteur d'idéalité

La pente de la courbe de $\text{Log}(I)=f(V)$ (**figure II.11 (b)**) permet d'aboutir au paramètre à travers l'inverse de la pente aux faibles polarisations directes.

$$n = \frac{q}{s k T} \tag{II.7}$$

Il mesure l'écart entre le comportement réel et le comportement idéal de la jonction.

c. La résistance série R_s et la conductivité \dagger

Quand la tension appliquée V_a est supérieure à la tension de diffusion V_d (forte polarisation directe) la caractéristique courant-tension (I-V) change son comportement, elle devient linéaire (régime ohmique). Dans ce cas, la conduction est limitée par le volume du semi-

conducteur. La partie linéaire de la caractéristique I-V donne accès à la résistance série R_s du matériau.

$$R_s = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (\text{II.8})$$

La conductivité du matériau semi-conducteur est déduite de la valeur de R_s par :

$$\sigma = \frac{d}{R_s \cdot S} \quad (\text{II.9})$$

Où d est l'épaisseur de couche semi-conductrice, S est la surface de la jonction c'est-à-dire la surface du plot métallique redresseur (plot d'argent).

d. Le facteur de redressement γ

Il représente le rapport entre le courant direct et inverse à une tension ($\pm V$) appliquée.

$$\gamma = \frac{I_{directe}}{I_{inverse}} \quad (\text{II.10})$$

II.3.6 Spectroscopie d'impédance

II.3.6.1 Principe

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Le rapport des amplitudes (tension / courant) définit le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z . Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique.

Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une structure en multicouche par un circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les différentes zones de charge d'espace qui apparaissent lors de la mise en contact d'un semi-conducteur avec un métal ou deux semi-conducteurs de nature différente.

Si nous traçons le signal sinusoïdal appliqué sur l'axe des abscisses d'un graphique et le signal de réponse $I(t)$ sur l'axe des ordonnées, nous obtenons un tracé connu sous le nom de «figure Lissajous» (**figure II.12**). L'analyse des courbes de Lissajous se fait en traçant la courbe de $I=f(v)$ en utilisant le potentiostat-galvanostat. Le potentiel sinusoïdal appliqué pour la caractérisation de spectroscopie d'impédance est le potentiel du milieu de la zone linéaire E_0 .

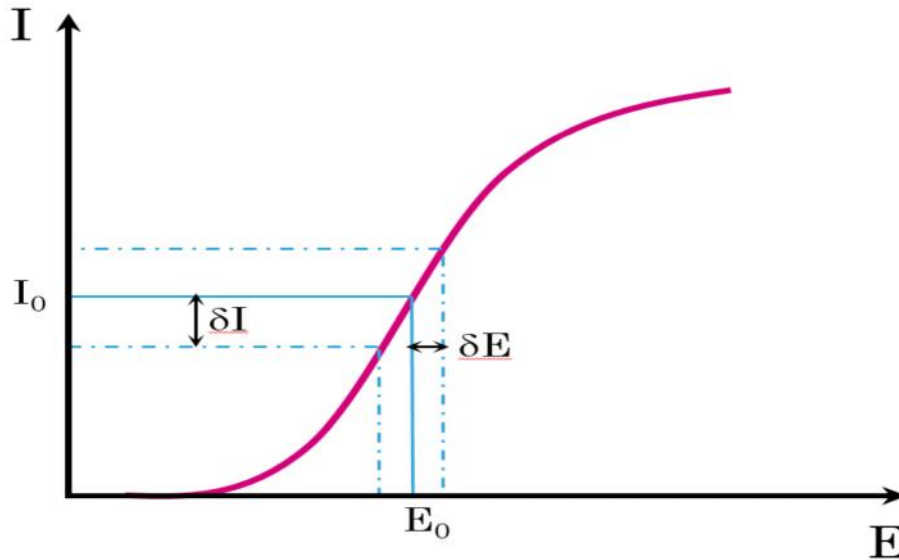


Figure II.12 : Signal caractéristique d'une perturbation électrique aux bornes d'un semi-conducteur

Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension d'équilibre du système E_0 .

Le signal d'excitation, exprimé en fonction du temps, a la forme :

$$\text{Signal d'entrée : } E_{we} = E_0 + v_a \sin(\omega t) \quad (\text{II.11})$$

E_0 la tension d'équilibre du système, V_a est l'amplitude du signal, et ω est la pulsation.

Avec $\omega = 2\pi f$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présents dans le système (**figure II.13**).

$$\text{Signal de sortie: } I_{we} = I_0 + I_a \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.12})$$

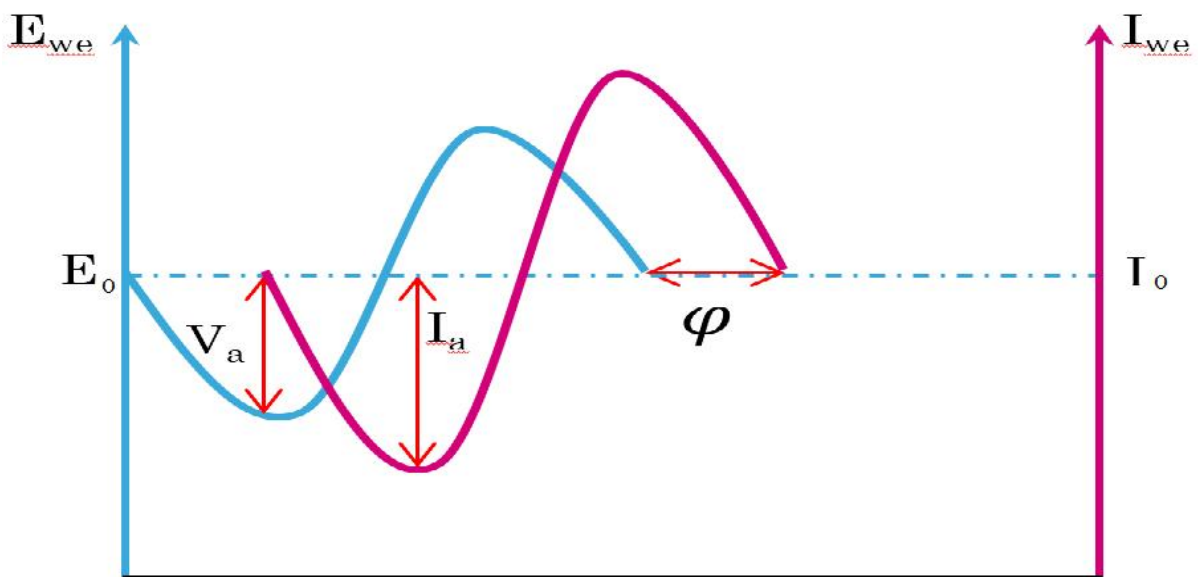


Figure II.13 : Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.

Une expression analogue à la loi d'Ohm, comme dans le cas d'une résistance (équation II.13), nous permet de calculer l'impédance du système :

$$Z = \frac{E_{we}}{I_{we}} = \frac{E_0 + v_a \sin(\omega t)}{I_0 + I_a \sin(\omega t + \varphi)} = \frac{Z_0 \sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (\text{II.13})$$

L'impédance est donc exprimée en termes de grandeur Z_0 et de déphasage φ . Il est généralement de coutume de l'exprimer sous forme complexe :

$$Z \omega = \frac{E_{we}}{I_{we}} = Z_0 \cdot e^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{II.14})$$

En reportant sur un graphique la partie imaginaire en fonction de la partie réelle il est possible de représenter le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist.

$$Z' = Z * \cos(\varphi) \quad (\text{II.15})$$

$$Z'' = Z * \sin(\varphi) \quad (\text{II.16})$$

Cette mesure, valable pour une seule fréquence, va alors être répétée sur toute une gamme fréquentielle afin de pouvoir avoir une image complète du système électrique étudié. L'ensemble des points obtenus constitue ainsi le spectre/diagramme d'impédance électrique.

II.3.6.2 Schéma équivalent

Les données expérimentales générées par la méthode de la Spectroscopie d'Impédance sont généralement analysées en utilisant un modèle de circuit électrique équivalent. La plupart des éléments du circuit dans le modèle sont les éléments électriques connus tels que résistance, condensateur, inductance, ...

Très peu de comportements physico-chimiques peuvent être modélisés en utilisant un élément de circuit équivalent simple. Les modèles se composent habituellement d'un certain nombre d'éléments dans un réseau de combinaisons séries et/ou parallèles.

a. Impédance équivalente d'éléments en série

L'impédance équivalente d'impédances placées en série est la somme des différentes impédances (**figure II.14**):

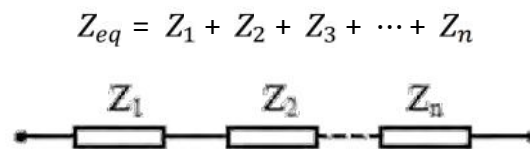


Figure II.14 Impédances en série

e. Impédance équivalente d'éléments en parallèle

L'impédance équivalente d'impédances placées en parallèle est la somme des différentes admittances (**figure II.15**) :

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n}$$

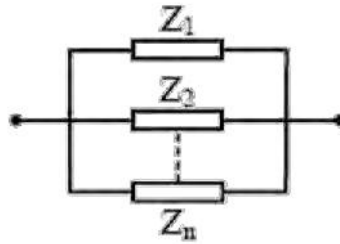


Figure II.15 : Impédances en parallèle

f. Circuit RC série

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en série est :

$$Z \omega = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{II.17})$$

Son admittance s'écrivant :

$$Y \omega = \frac{1}{R + \frac{1}{j\omega C}} \quad (\text{II.18})$$

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui, à hautes fréquences, tend vers le point correspondant à la partie réelle de $Z=R$ (**figure II.16**). Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point $Y = 1/R$ aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à $\omega = 1/RC$ (**figure II.16**).

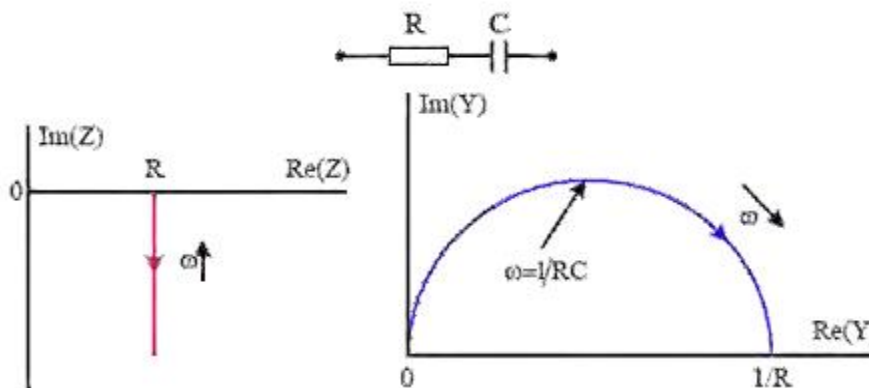


Figure II.16 : Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série.

g. Circuit RC parallèle

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance R et d'un condensateur C placés en parallèle est :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+jRC\omega} \tag{II.19}$$

Sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon R/2. Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend vers la valeur Z = R. Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à $\omega = 1/RC$ (figure II.17). Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite verticale, l'intersection avec l'axe des réels correspond au point Y = 1/R pour une fréquence tendant vers zéro (figure II.17).

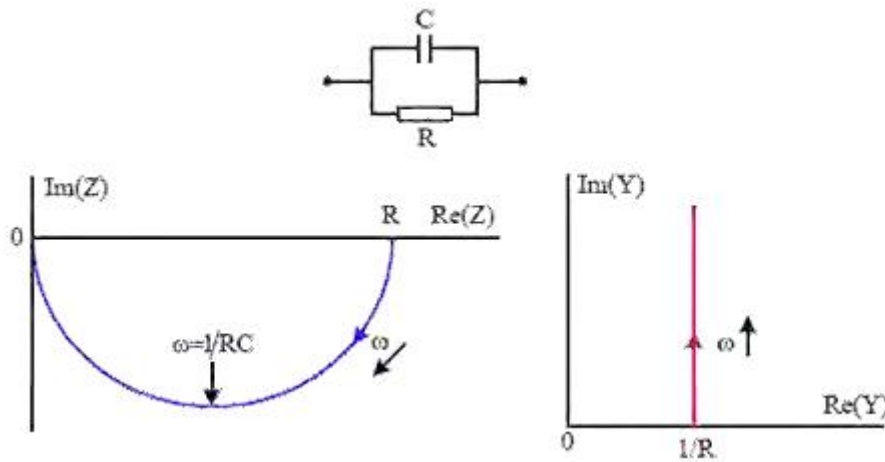


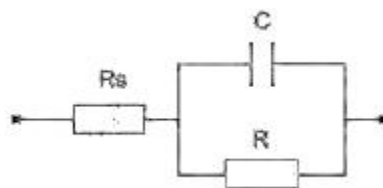
Figure II.17 : Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle

h. Circuit Rs en série avec RC parallèle (modèle de Randles)

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance Rs en série avec des éléments RC parallèle est :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R}{1+R^2C^2\omega^2} - j \frac{R^2C\omega}{1+R^2C^2\omega^2} \tag{II.20}$$

Le tracé de cette impédance dans le plan de Nyquist correspond à un demi-cercle de centre $(R_s + R/2, 0)$ et de rayon R/2 (figure II.18). A basse fréquence, l'impédance tend vers $R_s + R$, à haute fréquence, elle tend vers R_s , la résistance de la membrane et des connexions. Le maximum de l'effet capacitif correspond au point $(R_s + R/2, -R/2)$ et est obtenu pour : $R.C.\omega = 1$



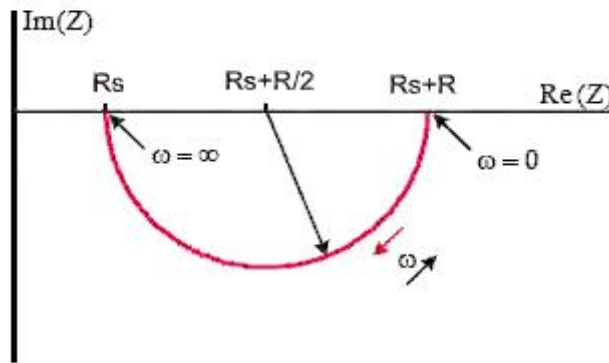


Figure II.18 : Impédance d'un circuit R_s en série avec RC parallèle.

i. Élément de constante de phase (CPE)

Pour représenter certains phénomènes expérimentaux, nous utilisons une impédance nommée élément à phase constante (en anglais : CPE : Constant Phase Element) [100]. L'expression de son impédance est donnée sous la forme suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \tag{II.21}$$

Si la signification physique de Q et de n n'est pas toujours claire, l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance à une capacité (**figure II.19**). Dans le cas particulier où n est égal à 0,5, on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [101].

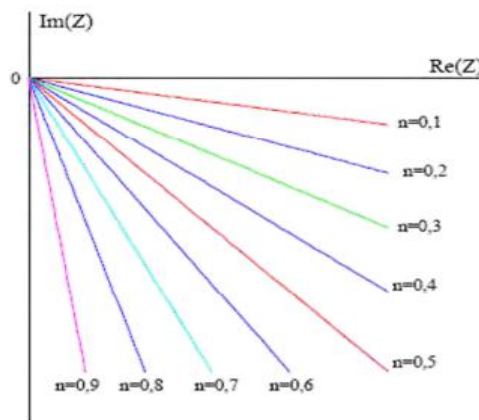


Figure II.19 : Influence du paramètre n sur l'élément CPE

Nous avons utilisé l'impédance CPE pour ajuster les valeurs expérimentales. Cet ajustement nous permet de trouver le schéma équivalent de la structure réalisée et d'étudier le comportement de chaque partie de sa structure et cela en affectant à chaque élément du circuit électrique équivalent, l'élément physique ou structurel correspondant.

Chapitre III :

Réalisation de structures à
modulation d'indice optique

III.1 Introduction

La technologie du silicium poreux appliquée à une utilisation photonique n'étant pas maîtrisée au niveau de notre laboratoire, son optimisation a fait l'objet d'une partie importante de ce travail de thèse. La première partie de ce chapitre est consacrée aux études préliminaires sur la nanostructuration verticale du silicium. Pour cela nous avons étudié l'évolution des caractéristiques du silicium poreux (PSi) en fonction de ses paramètres d'élaboration qui sont : la concentration d'acide fluorhydrique (HF), le type de substrat en silicium, l'agent surfactant, la densité de courant et le temps d'anodisation. Cette étude a permis de choisir les paramètres de formation du silicium poreux de qualité requise pour la réalisation de structure à modulation d'indice optique. Nous mettons l'accent sur la caractérisation optique par ellipsométrie spectroscopique qui nous a permis de faire des mesures assez satisfaisante en termes de précision. Ensuite, nous présentons les caractéristiques principales des miroirs de Bragg que nous utiliserons comme des réflecteurs arrière dans les hétérojonctions. A la fin de ce chapitre nous présentons également les caractéristiques d'une microcavité que nous avons réalisée.

III.2 Optimisation des paramètres de formation de Psi

III.2.1 Choix de la concentration d'HF

Le choix de la concentration d'acide fluorhydrique est fixé sur la base d'études antérieures [102] rapportées dans la littérature. Ce choix est basé sur la nécessité d'avoir une très grande plage de variation de la porosité, et donc de l'indice optique, en fonction de la densité de courant. Pour une densité de courant déterminée, des études ont montré que si la concentration en acide fluorhydrique de la solution électrolytique augmente, la porosité de la couche est diminuée ; en outre, plus les concentrations sont élevées, plus la plage de variation de la porosité est grande [102]. Cependant, une diminution de la quantité de surfactant provoque une dégradation de la mouillabilité de la surface de l'échantillon [102].

Pour cela il était nécessaire de trouver un compromis entre la variation de ces paramètres à savoir : la plage de variation de la porosité et la mouillabilité de la surface de l'échantillon. Ce qui nous a conduit à utiliser une solution avec deux volumes égaux d'acide fluorhydrique et d'éthanol ou d'acide acétique (1:1).

Pour la concentration en [HF]=25% des structures reproductibles en été réalisées [102]. De plus des auteurs ont montré que pour cette même concentration (HF=25%) la plage de variation de l'indice de réfraction optique est acceptable $\Delta n = 0.74$ [103], $\Delta n = 1.45$ [104].

III.2.2 Choix de du type de silicium

Comme pour le choix de la concentration en HF, le choix du type de substrat de silicium est basé sur les études antérieures. Bien que l'on ait présenté dans le premier chapitre quatre types de substrats de silicium (n , $n+$, p et $p+$) qui se différencient par le niveau et le type de dopage, la fabrication de structures verticales ne peut pour l'instant être réalisée que sur les types p , $p+$ et $n+$. Dans le cas du silicium dopé n , il est impossible de faire des couches de silicium nanoporeux plus épaisses qu'un micron et en dessous lesquelles il y a toujours la formation des macropores. Par conséquent, il ne peut pas être utilisé pour la réalisation de structures verticales. Nous allons à présent, donner les raisons qui ont guidé notre choix pour le silicium de type $p+$ pour la réalisation de nos structures. Le choix entre le substrat de silicium de type p et celui de type $p+$ se base sur deux critères : la rugosité de l'interface silicium poreux / silicium cristallin et la luminescence. Le silicium poreux obtenu à partir du cristallin de type $p+$ présente une rugosité d'interface plus faible que celle du silicium obtenu à partir de type p [105] ; Cet avantage est non négligeable dans le cas des structures où la présence de plusieurs dizaines d'interfaces de rugosité importante peut causer des pertes optiques pouvant nuire à la qualité des miroirs de Bragg ou des microcavités désirés. Cependant, des études ont montré que le dopage de type p réduit la luminescence du silicium « La luminescence du silicium de type $p+$ est faible par rapport à celle du silicium de type p ». Nous avons choisi un substrat dopé $p+$, puisque le critère de luminescence ne suffit pas pour avoir un bon réflecteur de Bragg. Mais, c'est surtout la réduction de la rugosité d'interface qui le permet et cela en réduisant les pertes optiques.

III.2.3 Mesure de la porosité et de l'épaisseur par gravimétrie

III.2.3.1 Silicium poreux préparé par un électrolyte d'acide fluorhydrique et d'acide acétique

Nous montrons dans cette partie, les résultats expérimentaux trouvés lorsque nous ajoutons de l'acide acétique (CH_3COOH) comme agent surfactant à l'acide fluorhydrique à égal volume (1 :1), ce qui donne une solution avec une concentration en HF égale à 25%.

L'évolution de la porosité et de l'épaisseur en fonction de la densité de courant d'anodisation sont représentées sur **la figure III.1**, la durée de l'attaque électrochimique est de 60 secondes. Le calcul de la porosité et de l'épaisseur par gravimétrie est décrit en détail dans le chapitre II.

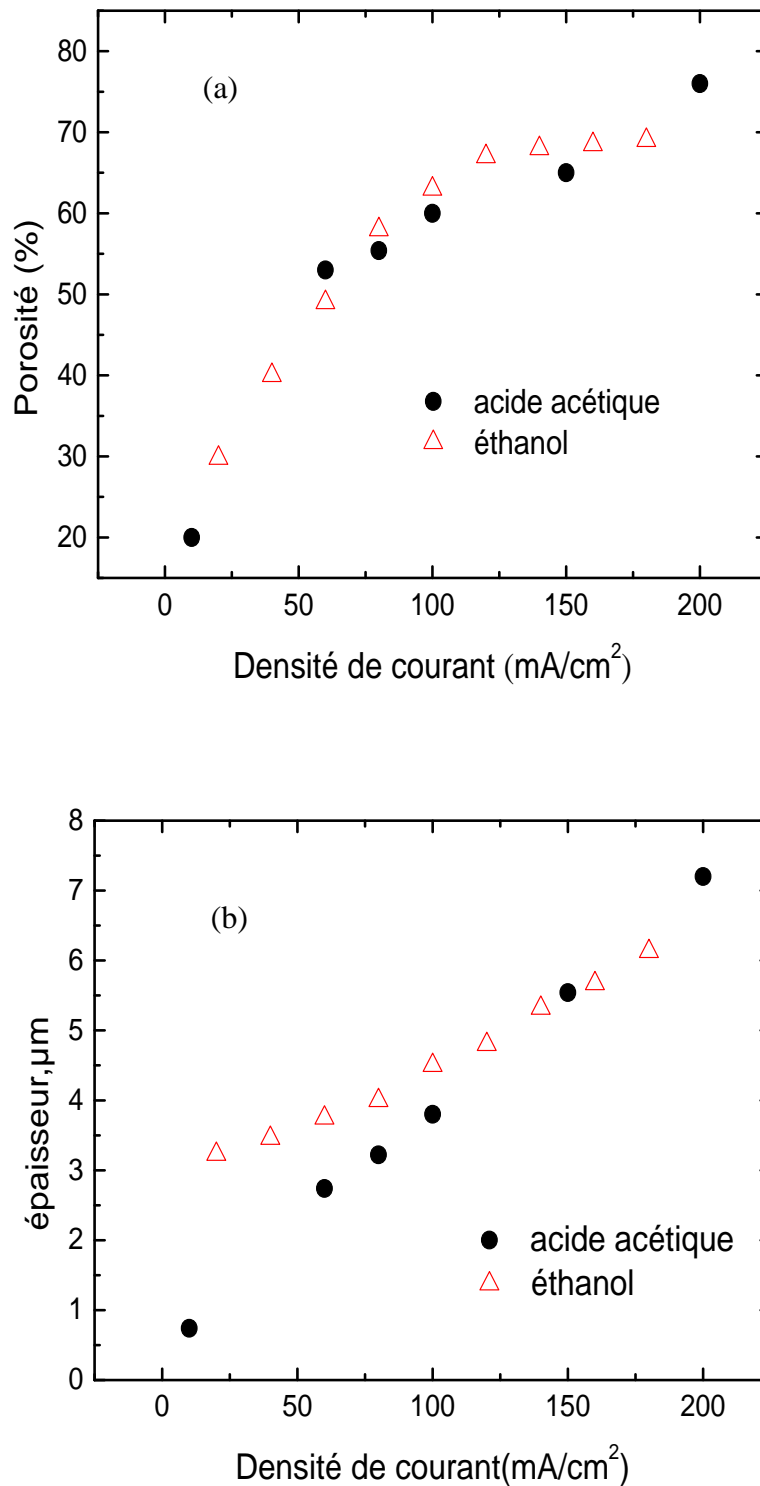


Figure III.1 : Comparaison entre la variation de la porosité (a) et de l'épaisseur (b) en fonction de la densité de courant d'anodisation, mesurées par gravimétrie, pour des échantillons attaqués par $\text{HF} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $\text{HF} + \text{CH}_3\text{COOH}$ pendant 60 secondes.

Nous constatons une augmentation de la porosité jiet de l'épaisseur lorsque la densité de courant d'anodisation augmente.

Des résultats proches ont été trouvés par Fodor et al en termes d'épaisseur, pour le silicium poreux préparé à partir d'un substrat de c-Si dopé p+ de résistivité $\rho=0.01-0.015 \Omega.cm$ et avec un électrolyte contenant de l' $HF+ CH_3COOH$ concentré à 25%. En effet, l'épaisseur trouvée du P*Si* préparé avec une densité de courant= 80 mA/cm^2 pendant 600 secondes est égale à $52 \mu\text{m}$ [106].

III.2.3.2 Silicium poreux préparé par un électrolyte d'acide fluorhydrique et d'éthanol

Dans cette partie l'agent surfactant utilisé est l'éthanol (C_2H_5OH), il est ajouté à l' HF à volume égal (1 :1) : la concentration de la solution en HF est de 25%. L'évolution de la porosité et de l'épaisseur en fonction de la densité de courant d'anodisation sont représentées dans la **figure III.1**.

III.2.3.3 Comparaison entre le P*Si* préparé avec les deux électrolytes différents

Nous comparons, dans la **figure III.1**, la porosité (a) et l'épaisseur (b) de silicium poreux obtenu par attaque électrochimique à l'aide des deux électrolytes ($HF+ C_2H_5OH$ et $HF+CH_3COOH$). Notons que l'intervalle de formation de P*Si* avec l'électrolyte $HF+ C_2H_5OH$ est entre 20 et 180 mA/cm^2 , tandis que l'intervalle de formation de P*Si* avec l'électrolyte $HF+ CH_3COOH$ est entre 10 et 200 mA/cm^2 . Nous constatons que l'évolution de la porosité en fonction de la densité de courant est presque similaire. Pour l'évolution de l'épaisseur, en fonction de la densité de courant, nous enregistrons une évolution linéaire pour le P*Si* préparé avec les deux électrolytes. Nous obtenons une épaisseur plus grande pour le P*Si* préparé avec l'éthanol et cela lorsque nous appliquons une densité de courant inférieure à 150 mA/cm^2 , au-delà de cette valeur la plus grande épaisseur est celle de P*Si* préparé avec l'électrolyte contenant de l'acide acétique.

III.2.3.4 Evolution de l'épaisseur avec la durée de l'attaque électrochimique

La **figure III.2** montre l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de l'attaque électrochimique, pour l'échantillon préparé avec une densité de courant $J=80 \text{ mA/cm}^2$ avec un électrolyte contenant de l' HF -éthanol de concentration d' HF égale à 25%. Nous remarquons que la courbe est une droite qui passe par l'origine, la pente calculée est égale à $A=65 \text{ nm/s}$, l'équation de la droite est :

$$d \text{ (nm)} = 65t \quad \text{(III.1)}$$

Comme la variation de l'épaisseur avec la durée de l'attaque est linéaire, nous pouvons utiliser la **figure III.2** pour trouver l'épaisseur formée, correspondant à une durée donnée et cela pour une densité de courant égale à 80 mA/cm^2 .

Nous avons présenté, au chapitre I, d'après la littérature, que l'évolution de l'épaisseur est linéaire en fonction de la durée de l'attaque électrochimique avec deux électrolytes différents contenant de l'HF-éthanol concentré à 25 et 35%. Nous venons de confirmer ce résultat dans cette étude pour un électrolyte HF-éthanol à 25%. Pour cela nous considérons que l'évolution de l'épaisseur de la couche poreuse formée est linéaire avec la durée de l'attaque électrochimique, pour tous les échantillons préparés avec différents densités de courant. Une autre étude a montré que la vitesse de formation de P*Si* reste constante, pour des épaisseurs inférieures à $10 \mu\text{m}$, et cela quelque soit la densité de courant [102]. En outre, nous verrons par la suite que cette supposition est bien confirmée par des mesures de microscope électronique à balayage (MEB) sur des multicouches en P*Si*, pour lesquelles la valeur de l'épaisseur des différentes couches qui constituent la structure est simplement contrôlée par le temps d'attaque électrochimique.

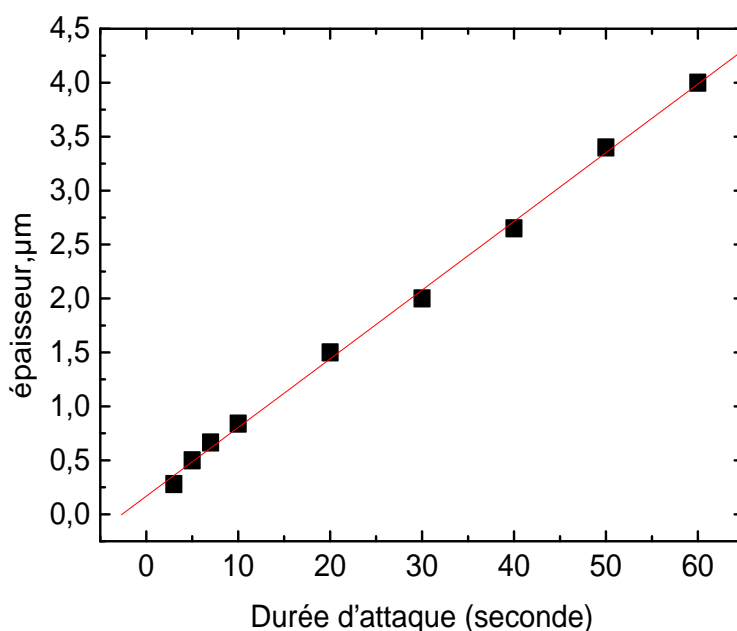


Figure III.2 : Variation de l'épaisseur en fonction de la durée d'attaque électrochimique pour l'échantillon préparé à $J= 80 \text{ mA/cm}^2$.

Les mêmes échantillons ayant servi aux mesures de porosité et d'épaisseur par gravimétrie ont permis de déterminer la vitesse de formation du silicium poreux en fonction de la densité de courant.

III.2.3.5 La vitesse de formation

La **figure III.3** montre l'augmentation de la vitesse de formation du silicium poreux (PSi) en fonction de la densité de courant.

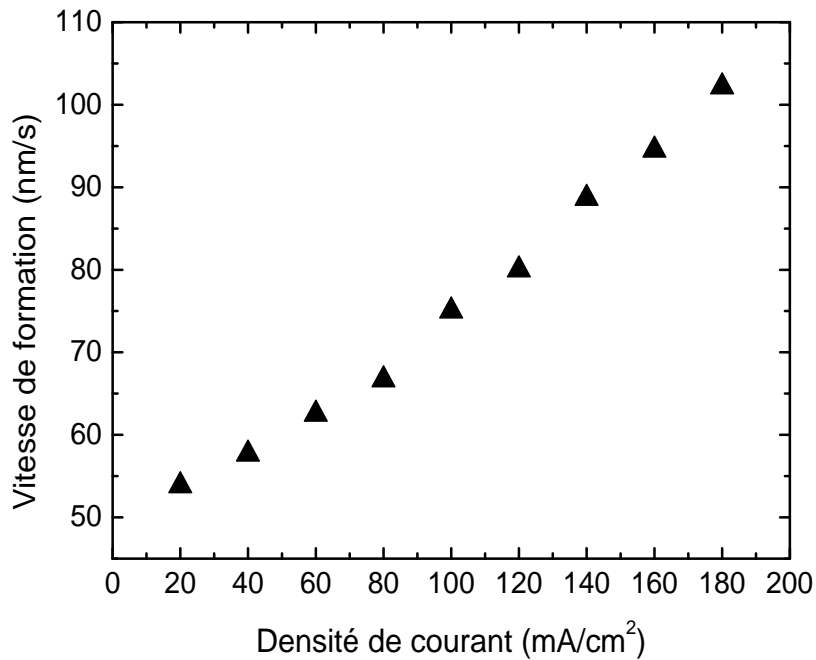


Figure III.3 : évolution de la vitesse de formation du PSi en fonction de la densité de courant.

La vitesse de formation (v) est liée à la densité de courant d'anodisation (j) par la relation suivante [107]:

$$v = \frac{j}{P j n_v j e N_{Si}} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$P(j)$: la porosité,

$n_v(j)$: le nombre de porteurs de charge échangés par atome de silicium dissous (valence de dissolution),

e : la charge élémentaire,

N_{Si} : la densité atomique du silicium.

III.2.4. Mesure de la réflectivité optique et estimation de l'indice de réfraction optique

III.2.4.1 Silicium poreux préparé par un électrolyte d'acide fluorhydrique et d'acide acétique

Nous présentons sur la **figure III.4** les spectres de réflectivité des échantillons préparés avec des densités de courant allant de 10 jusqu'à 200 mA/cm², avec un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique et l'acide acétique. La durée de l'anodisation électrochimique est de 60 secondes.

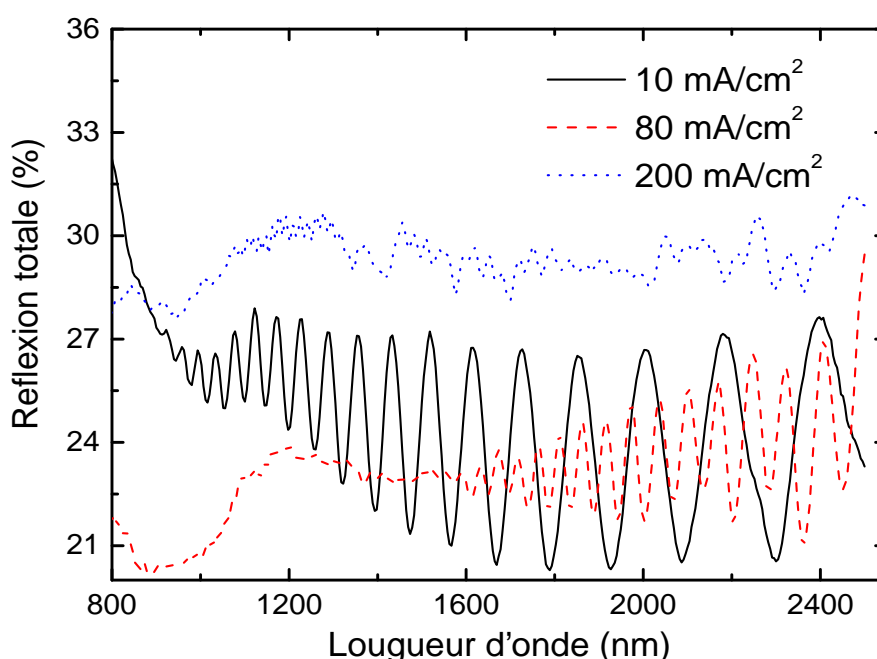


Figure III.4 : Spectres de réflectivité des échantillons de PSi préparés avec différentes densité de courant, avec un électrolyte contenant de l'HF et du CH₃COOH.

Nous remarquons une diminution de l'écart entre les maxima et les minima des franges d'interférence lorsque la densité de courant augmente. En effet, cet écart est visible sur le spectre de l'échantillon préparé à 10 mA/cm² puis il diminue sur le spectre de l'échantillon préparé à 80 mA/cm² et enfin il disparaît sur le spectre de l'échantillon préparé à 200 mA/cm². La diminution de cet écart est peut-être due à l'augmentation de la rugosité de l'interfaces silicium poreux/substrat [81] et peut être causé par la perte de l'uniformité de l'épaisseur de la couche de silicium poreux. L'augmentation de la rugosité de l'interface silicium poreux/substrat augmente la diffusion de la lumière, laquelle entraîne une diminution de la réflectivité.

Nous remarquons aussi que le nombre de franges d'interférences augmente lorsque la densité de courant augmente et cela traduit une variation de l'épaisseur et d'indice de réfraction optique. Aussi, nous constatons que la valeur de la réflectivité diminue légèrement ensuite elle augmente lorsque la densité de courant passe de 10 à 80 ensuite à 200 mA/cm².

Nous reportons, dans le **tableau III.1**, les valeurs de la porosité, calculées par gravimétrie, et les valeurs d'indice de réfraction optique pour les différents échantillons préparés avec différentes densité de courant, estimés à partir des spectres de réflectivité. Les détails du traitement des spectres de réflectivité optique, pour le calcul de la valeur de l'indice de réfraction n , sont donnés dans l'annexe B.

Tableau III.1 : Valeurs des porosités et des indices de réfraction optique des échantillons préparés avec des densités de courant différentes

Densité de courant (mA/cm ²)	10	60	80	100	200
Porosité (%)	20	53	55	60	76
Indice de réfraction optique	3.3	2.2	2	1.9	/

Nous constatons une diminution de l'indice de réfraction optique avec l'augmentation de la densité de courant. Pour l'échantillon préparé avec une densité de courant égale à 200 mA/cm² l'estimation de l'indice de réfraction optique était impossible à cause de l'absence de maxima et de minima bien nets, dans la courbe de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde. L'intervalle de variation de l'indice de réfraction est égal à $n = 1.4$ et cela sans prendre en compte la dernière valeur.

III.2.4.2 Silicium poreux préparé par un électrolyte d'acide fluorhydrique et d'éthanol

La **figure III.5** montre les spectres de réflectivité optique des échantillons préparés avec des densités de courant allant de 20 jusqu'à 180 mA/cm², avec un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique et l'éthanol. La durée de l'anodisation électrochimique est de 60 secondes. Notons que l'intervalle d'élaboration de P_{Si} avec l'électrolyte HF+ C₂H₅OH est entre 20 et 180 mA/cm², tandis que l'intervalle d'élaboration de P_{Si} avec l'électrolyte HF+ CH₃COOH est entre 10 et 200 mA/cm².

Nous constatons que l'écart entre les maxima et les minima, des franges d'interférences, lorsque la densité de courant augmente, reste pratiquement constant. Ce qui traduit la qualité de l'interface silicium poreux/substrat des échantillons préparés.

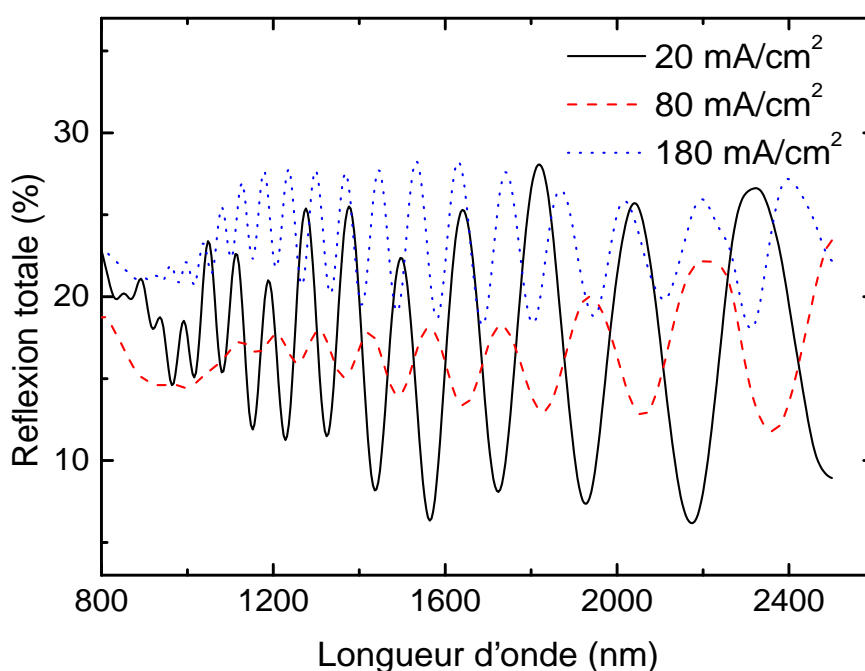


Figure III.5 : Spectre de réflectivité des échantillons de PSi préparés avec différentes densités de courant, avec un électrolyte contenant de l'HF et du C₂H₅OH.

Nous remarquons que la réflectivité de l'échantillon préparé à 80 mA/cm² avec l'électrolyte HF+ C₂H₅OH est plus faible que la réflectivité de l'échantillon préparé à 80 mA/cm² avec l'électrolyte HF+ CH₃COOH.

Si nous comparons les spectres de réflectivité des couches préparées avec les deux électrolytes HF+ CH₃COOH et HF+ C₂H₅OH, nous constatons qu'avec HF+ C₂H₅OH le silicium poreux a une meilleure uniformité de l'épaisseur et les couches poreuses sont plus homogènes par rapport au PSi préparé avec HF+ CH₃COOH, i.e. les couches de PSi préparées avec l'électrolyte HF+ CH₃COOH sont plus rugueuses. Même si le PSi préparé avec HF+acide acétique présente une valeur de réflectivité plus grande. Il est préférable d'utiliser un électrolyte contenant de l'HF+éthanol pour la préparation de multicouches en PSi, vue la nécessité d'avoir des interfaces de bonne qualité pour les structures en multicouches.

La **figure III.6** représente l'évolution de l'indice de réfraction optique en fonction de la densité de courant. Nous remarquons une diminution de l'indice de réfraction avec l'augmentation de la densité de courant.

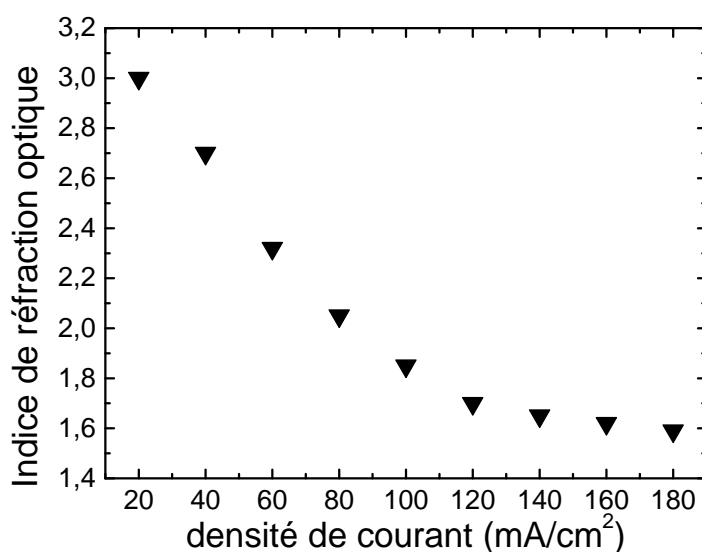


Figure III.6 : Evolution de l'indice de réfraction optique des échantillons de PSi préparés avec différents densité de courant, avec un électrolyte HF+C₂H₅OH.

Ceci montre bien que le silicium poreux formé à l'aide d'un électrolyte de type (1:1 HF-éthanol) peut être utilisé pour obtenir un intervalle d'indice de réfraction assez large, $n = 1.4$. Des auteurs ont trouvés des contrastes d'indice de réfraction $n = 0.74$ en utilisant un électrolyte de type (1:1 HF-éthanol) [103] et $n = 1.45$ en utilisant un électrolyte de type (3:7:1 HF-éthanol-glycérine) [104]. Nous remarquons que même le silicium poreux formé à l'aide de l'électrolyte (1:1 HF-acide acétique) donne un intervalle large $n = 1.4$, mais l'inconvénient majeur pour l'utilisation de cet électrolyte est la formation du silicium poreux avec une interface plus rugueuse.

Dans la suite de notre travail, nous optons pour l'utilisation de l'électrolyte HF-éthanol, puisque il permet d'obtenir du Psi de bonne qualité par rapport à celui obtenu avec l'électrolyte HF-acide acétique.

III.2.5 Mesure de porosité et d'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique

Parallèlement aux études des propriétés structurales de nos échantillons par gravimétrie, nous avons effectué des mesures systématiques par ellipsométrie spectroscopique. L'outil d'analyse employé présente des avantages très importants qui sont liés à son caractère non destructif, non perturbateur et non contaminant. Les spectres obtenus ont été numériquement reproduits dans une tentative de modélisation que nous décrivons dans la suite. La simulation des spectres ellipsométriques a permis une estimation de la composition de nos échantillons, constituée de silicium et de vide ce qui caractérise la porosité et la fonction diélectrique des inclusions de

silicium. La méthode de modélisation est basée sur l'utilisation de l'approximation du milieu effectif (EMA) de Bruggeman.

Nous commencerons par la description de la méthode de modélisation utilisée. Les paramètres d'ajustement sont déduits du meilleur accord entre les spectres simulés et les spectres expérimentaux. Ensuite, nous comparons les valeurs de la porosité et de l'épaisseur obtenues par ellipsométrie aux valeurs correspondantes obtenues par gravimétrie.

Les échantillons choisis pour cette étude avaient été attaqués pendant 10 secondes, afin d'avoir une épaisseur qui ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres. Les échantillons sont : E29, E25, E26, E27, E28 préparés avec les densités de courant respectivement égales à : 40, 80, 120, 160 et 180 mA/cm².

Nous allons examiner, dans les paragraphes qui suivent, le modèle utilisé pour nos échantillons. Parce que la modélisation à une seule couche n'était pas suffisante, il faut modéliser les couches poreuses élaborées avec une structure qui comporte plusieurs couches.

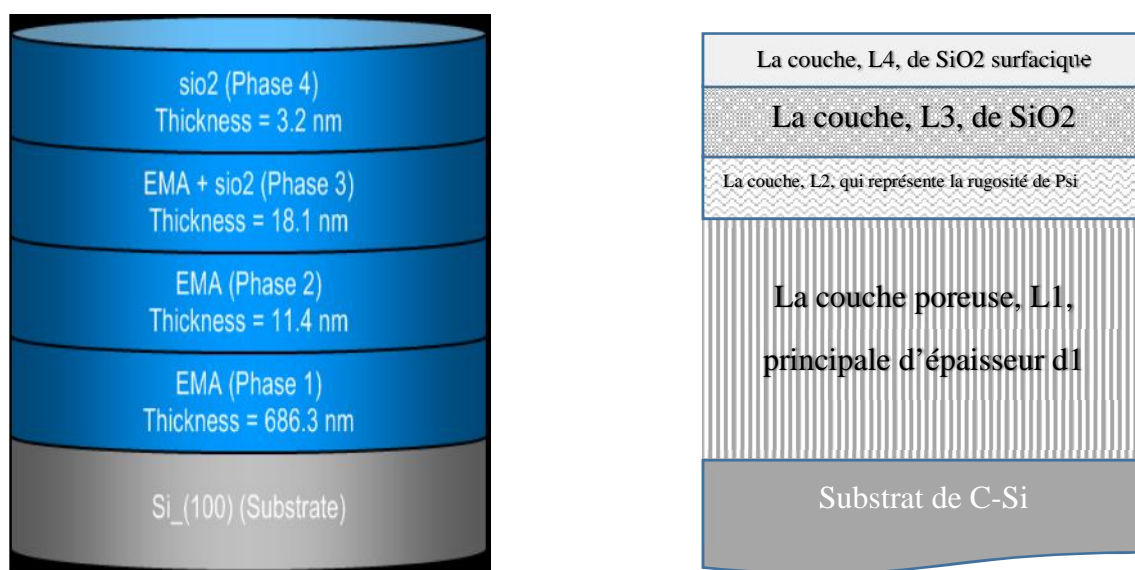


Figure III.7 : Représentation schématique du modèle optique de la structure de l'échantillon E25, préparé à 80 mA/cm² pendant 10 secondes, utilisé pour ajuster les données ellipsométriques expérimentales.

Dans le modèle à quatre couches schématisé dans la **figure III.7**, nous modélisons nos échantillons, en plus du substrat à base de silicium cristallin, par quatre phases : La couche homogène L₁, d'épaisseur d₁, qui est la couche poreuse principale ; l'oxyde incorporé dans les aspérités de la surface représente la phase L₃, d'épaisseur d₃ ; suivie d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon L₄, d'épaisseur d₄.

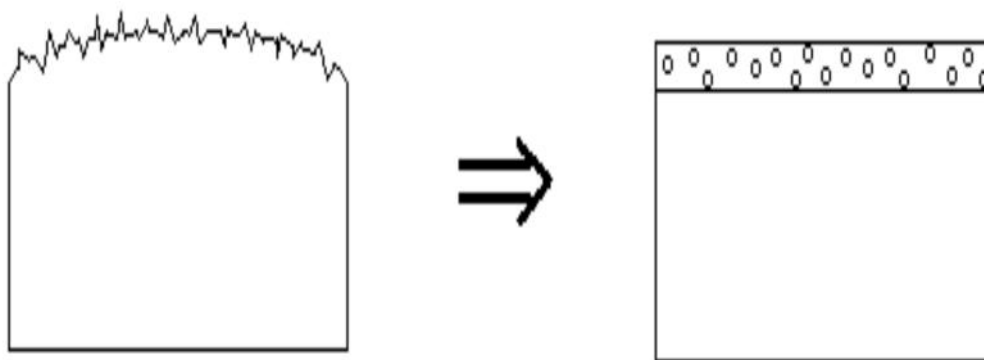


Figure III.8 : Schématisation de la surcouche formée caractérisant la rugosité de la surface de pSi.

Enfin, pour tenir compte de la rugosité, toujours existante, de la surface de la couche poreuse formée et d'une certaine inhomogénéité de son épaisseur, nous considérons la présence d'une surcouche L_2 , d'épaisseur d_2 , par-dessus la couche principale, d'épaisseur relativement faible ($\ll 100$ nm) et comportant une certaine fraction de vide. Pour la modélisation de cette surcouche, nous utilisons bien évidemment l'approximation du milieu effectif. Sur la **figure III.8**, nous schématisons les deux configurations : réelle (gauche) et modélisée (droite) de la couche formée. Un modèle similaire a été utilisé par S.CHARVET pour trouver les caractéristiques des nanograins de silicium dans une matrice de silice amorphe, en utilisant l'approximation du milieu effectif (EMA) [108]. Ce type de modélisation s'est avéré approprié à tous nos échantillons.

La **figure III.9** montre les mesures expérimentales ellipsométriques et la modélisation respectivement, en points et lignes continues. Elle montre que, les courbes $(\tan \Psi)$ et $(\cos \Delta)$ en fonction des énergies des photons pour l'échantillon E25 préparé avec une densité de courant égale à 80 mA/cm^2 pendant 10 secondes, s'ajustent bien aux courbes expérimentales. En effet, nous obtenons une valeur de $R^2=0.97$.

Nous avons essayé de caractériser des échantillons attaqués avec des durées supérieures à 10 secondes mais l'ajustement des spectres expérimentaux de $(\tan \Psi)$ et $(\cos \Delta)$ a été impossible à cause du nombre important de franges d'interférences, maximums et minimums, observés entre 1.5 et 3 eV.

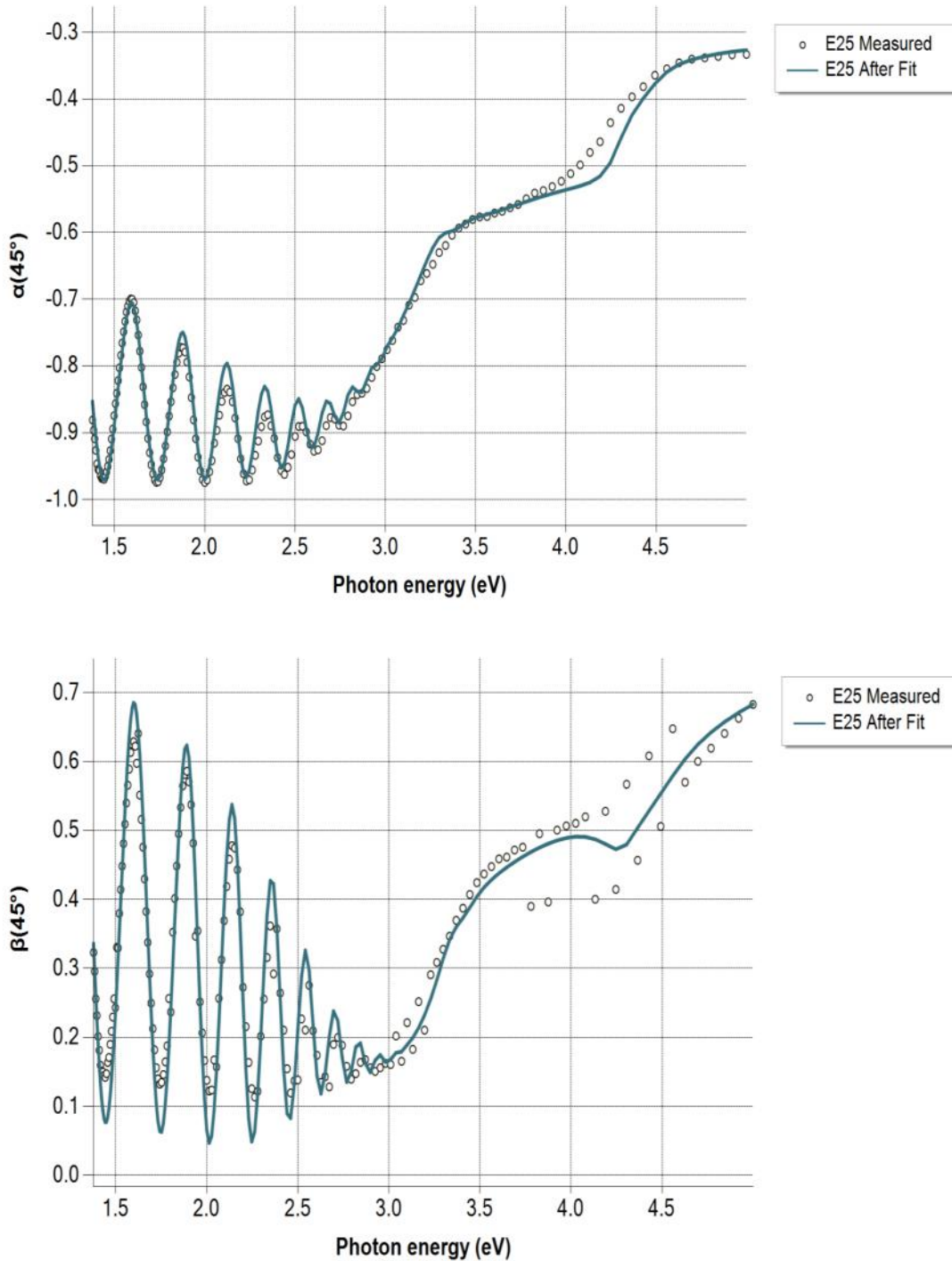


Figure III.9 : Variation de $(\tan \delta)$ et $(\cos \delta)$ en fonction de l'énergie des photons pour l'échantillon E25, les points sont les résultats expérimentaux et les lignes continues sont les ajustements obtenus par modélisation.

Nous résumons dans le **tableau III.2**, les caractéristiques optiques de chacune des phases de la structure du modèle utilisé pour l'ajustement des spectres ellipsométriques des couches élaborées. Nous remarquons sur ce tableau que l'épaisseur de la couche d'oxyde incorporé est comparable à celle de la couche d'oxyde de silicium formée à la surface. Afin de mesurer le

degré de validité des valeurs des porosités, des épaisseurs et des indices de réfraction optique obtenues grâce à la modélisation des spectres, nous avons jugé nécessaire de comparer ces valeurs à leurs correspondantes déterminées directement par d'autres techniques.

Ainsi, nous avons procédé à des mesures de porosités et d'épaisseurs par gravimétrie, et cherché aussi à mesurer les indices de réfraction optique par la technique de réflectivité optique pour les comparer à celles obtenues par les modélisations ellipsométriques.

Tableau III.2 : Caractéristiques des phases de la structure utilisée pour modéliser nos échantillons

Echs	1ere phase (Silicium poreux)			2 ^{ème} phase Rugosité surf. PSi			3 ^{ème} phase SiO ₂ incorporé			4 ^{ème} phase SiO ₂ surfacique	
	P (%)	d (nm)	n	P (%)	d (nm)	n	P (%)	d (nm)	n	d (nm)	n
E29	42	545	3.03	1	2.6	3.88	90	15.9	3.33	13.9	1.46
E25	54	686.3	2.70	20	11.4	3.43	27	3.2	2.05	3.2	1.46
E26	68	863	2.34	3	3.4	3.63	78	13.4	2.67	23.2	1.46
E27	68.5	1043	2.33	1	2.4	3.88	76	11.5	2.67	22.8	1.46
E28	70	1313.4	2.28	9	0.1	3.15	47	3.7	2.33	3.1	1.46

Nous rapportons sur la **figure III.10**, la valeur de la porosité et de l'épaisseur de la couche poreuse principale formée, après attaque électrochimique, en fonction de la densité de courant d'anodisation. Les mesures de la porosité et de l'épaisseur ont été effectuées par gravimétrie et par ellipsométrie spectroscopique, dans le but de faire une comparaison entre les deux techniques de caractérisation et de voir le degré de validité des valeurs obtenues par ellipsométrie.

Nous constatons sur la **figure III.10** que nous avons obtenu pratiquement presque les mêmes valeurs de porosités et des épaisseurs, avec les deux techniques de caractérisation. Toutefois, pour la porosité un faible écart est observée pour les faibles courants d'anodisation, par contre pour l'épaisseur nous observons un faible écart pour les courants d'anodisation les plus élevés. Pour l'échantillon préparé à 80 mA/cm² nous observons qu'il y a un meilleur accord entre les épaisseurs obtenues par les deux techniques.

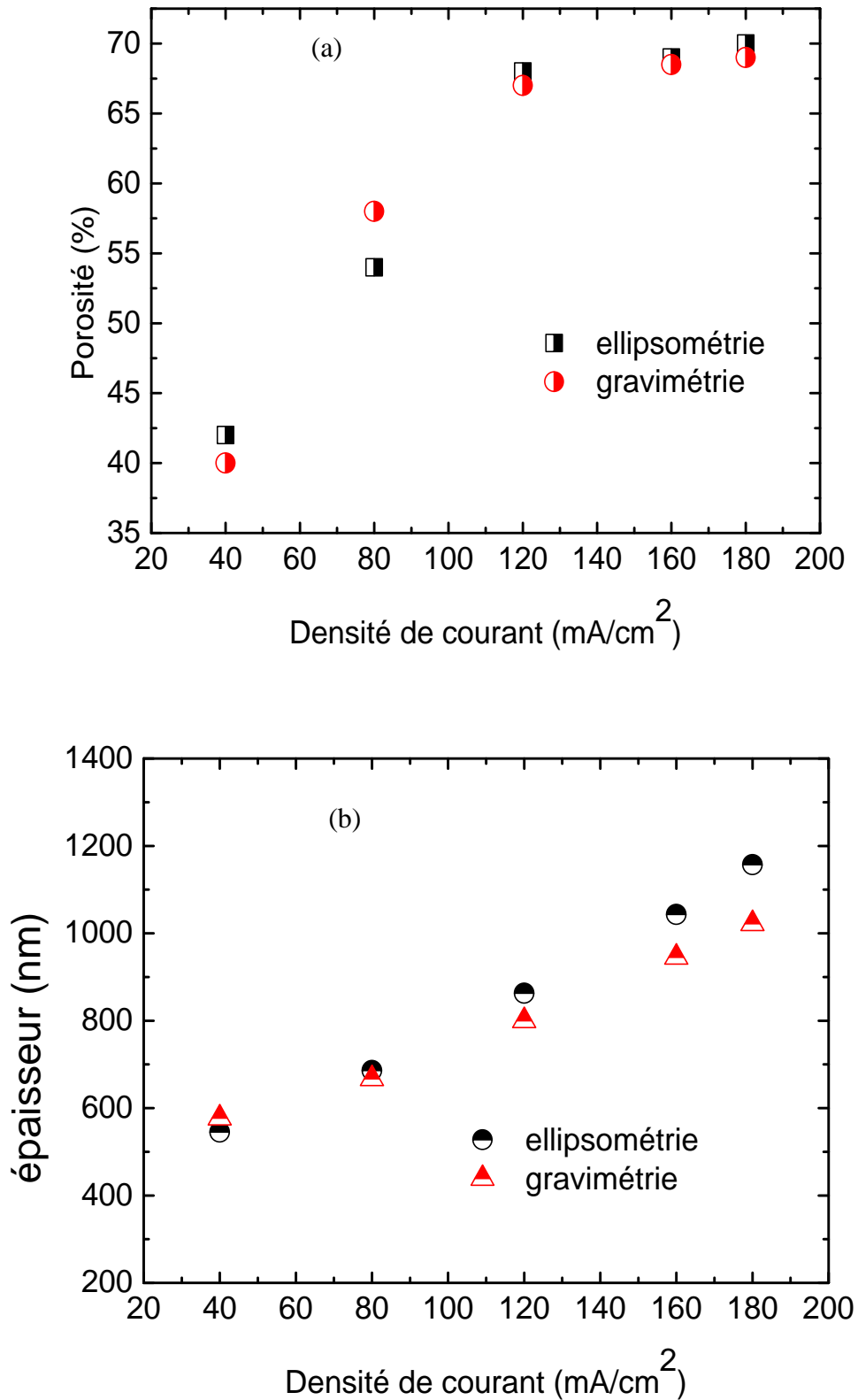


Figure III.10 : Comparaison entre la variation de la porosité (a) et de l'épaisseur (b) en fonction de la densité de courant d'anodisation obtenues par ellipsométrie et par gravimétrie.

Une différence entre les valeurs d'épaisseurs obtenues par les deux techniques de caractérisation est relevée pour les autres échantillons, et cette différence devient de plus en plus grande lorsque la densité de courant d'anodisation augmente. Cette différence est peut être due à l'inhomogénéité de la surface de la couche poreuse qui augmente lorsque la densité de courant d'anodisation augmente. En effet, lorsque la valeur de l'épaisseur dépasse 700 nm un écart est enregistré. De ce fait, nous pouvons conclure que l'ellipsométrie spectroscopique, permet de mesurer les épaisseurs avec précisions, seulement pour des couches poreuses minces, inférieures à 700 nm.

Nous comparons sur la **figure III.11** la variation de l'indice de réfraction optique, obtenu par ellipsométrie et par réflectivité optique en fonction de la porosité. Nous traçons également la variation de l'indice de réfraction optique obtenu par le calcul, tirée à partir de la littérature.

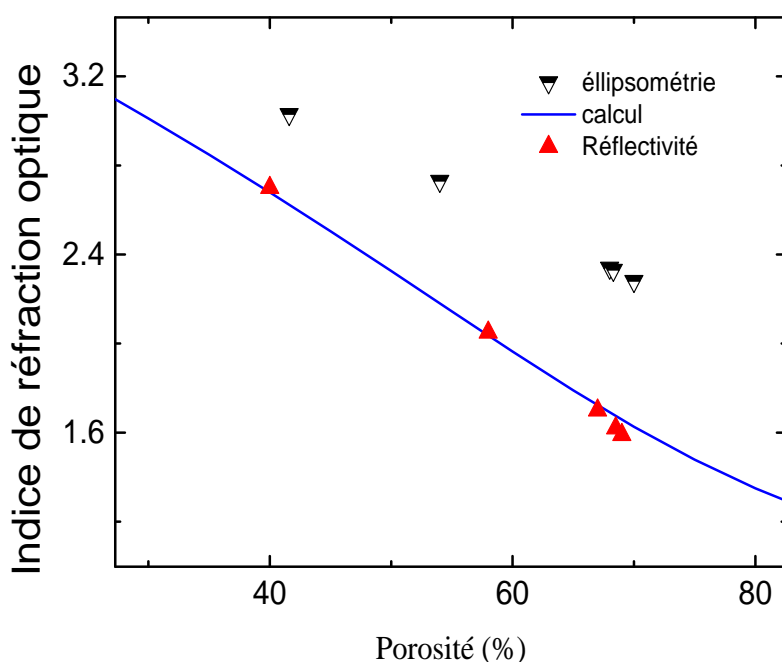


Figure III.11 : Comparaison entre la variation de l'indice de réfraction optique, obtenu par ellipsométrie et par gravimétrie, en fonction de la porosité.

Nous constatons sur la **figure III.11** que nous avons obtenu la même évolution de l'indice de réfraction, en fonction de la porosité du Psi, pour les deux techniques de caractérisation. Nous remarquons que les valeurs de l'indice de réfraction obtenues par réflectivité optique épousent bien la courbe de variation obtenue par le calcul. Nous remarquons, aussi, une surévaluation de l'indice de réfraction des structures poreuses obtenu par la technique d'ellipsométrie spectroscopique.

La surévaluation de l'indice de réfraction obtenu par ellipsométrie spectroscopique provient du fait que la couche poreuse n'est pas uniforme en profondeur. En effet, dans le modèle que nous utilisons pour l'ajustement des courbes expérimentales (le fit), la structure du PSi est supposée uniforme. Une étude a montré que le PSi produit avec de forts courants d'anodisation proche de la limite d'électropolissage présente une structure non uniforme en profondeur [109].

Pour trouver les porosités et les épaisseurs des structures en silicium poreux préparées avec de forts courants d'anodisation, Fodor et al. ont utilisé trois modèles différents pour l'ajustement des données expérimentales ellipsométriques. Les modèles utilisées sont des variantes de l'approximation du milieu effectif (effective medium approximation EMA) ; graded EMA, anisotropic EMA et graded anisotropic EMA [109].

Pour notre cas nous avons réussi à faire le fit en utilisant un modèle plus simple basé sur l'approximation du milieu effectif. Nous rappelons que dans cette approximation, le milieu effectif, qui est la matrice hôte, est supposé homogène. Ce modèle nous a permis l'estimation de la porosité et de l'épaisseur avec précision. La surévaluation de l'indice de réfraction optique est peut-être liée à la variation de l'uniformité de la structure du PSi pendant l'attaque électrochimique.

Enfin, nous pouvons dire que la technique de l'ellipsométrie spectroscopique donne accès à l'épaisseur pour les faibles densités de courant et la porosité, nous pouvons aussi avoir une idée sur la rugosité de la surface du Psi. Donc, nous pouvons utiliser les deux techniques optiques non destructives qui sont : l'ellipsométrie spectroscopique pour l'estimation de la porosité et de l'épaisseur et la réflectivité optique pour l'estimation de l'indice de réfraction optique.

III.2.6 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous présentons sur la **figure III.12** les images en section, obtenues par microscope électronique à balayage, des échantillons E25 et E28 de porosité égale respectivement à 58 et 69 %. L'épaisseur de la couche poreuse peut être estimée à partir des images MEB en coupe transversale. Nous mesurons une épaisseur de 762 nm pour l'échantillon E25 et 1317 nm pour l'échantillon E28. Les valeurs des épaisseurs obtenues par ellipsométrie sont 686.3 nm pour l'échantillon E25 et 1313 nm pour l'échantillon E28. Nous pouvons constater que les épaisseurs obtenues par les deux techniques sont très proche.

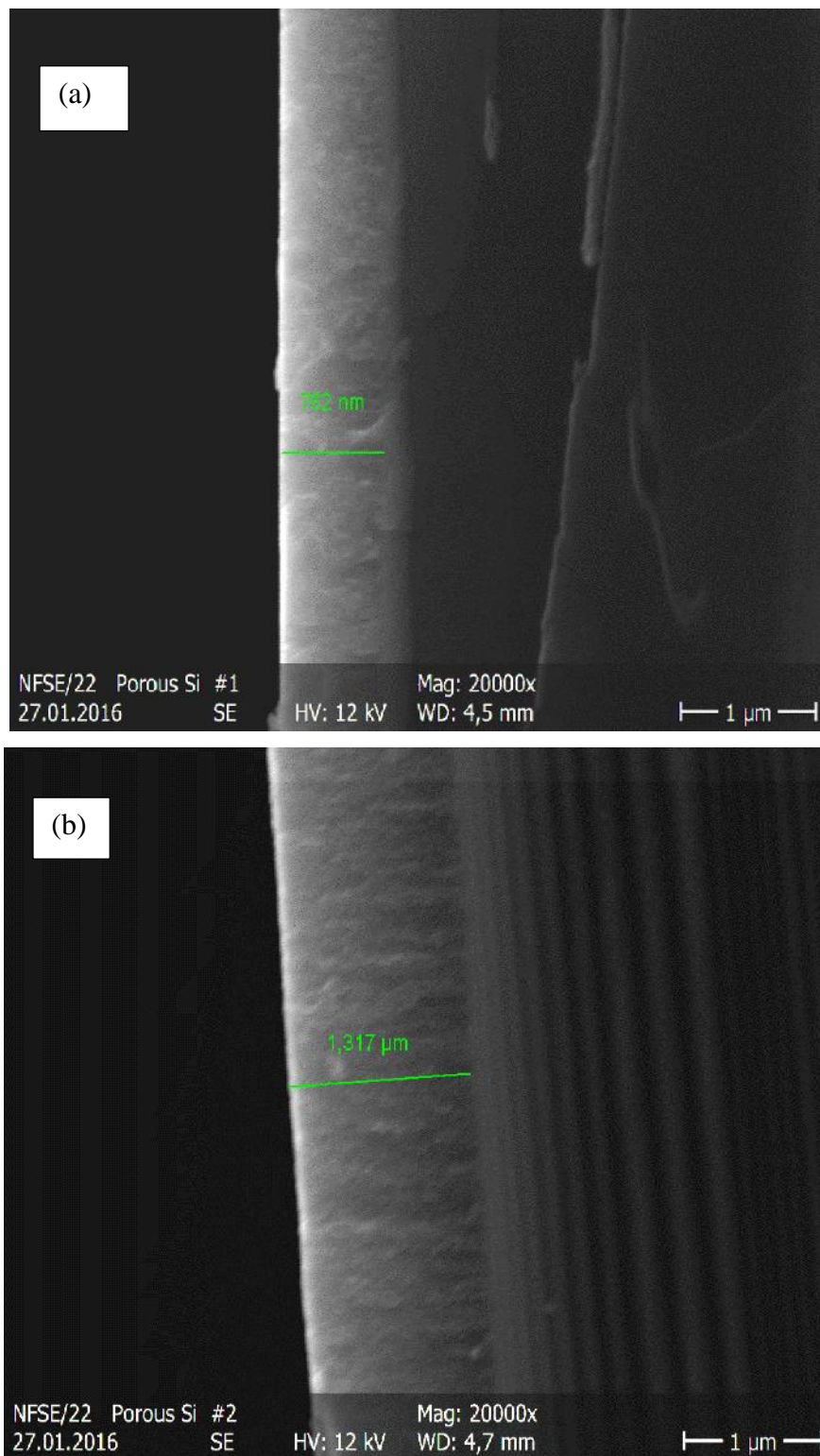


Figure III.12 : Images MEB en coupe transversale du PSi après clivage des échantillons (a) E25 de porosité égale à 58%, (b) E28 de porosité égale à 69%.

III.3 Structure à modulation d'indice optique à base de silicium poreux

III.3.1 caractérisations optiques

III.3.1.1 Mesure de réflectivité

a. Miroirs de Bragg

Pour réaliser des miroirs de Bragg, nous essayons en général d'avoir le plus grand rapport possible entre les indices optiques des couches qui constituent la structure, pour pouvoir avoir, comme le montre la **figure I.16** du chapitre I, une très large bande d'arrêt pour les photons mais surtout un très grand coefficient de réflexion. Dans le cas où les pertes par diffusion de la lumière aux interfaces sont grandes, il est préférable, pour obtenir un grand coefficient de réflectivité, d'augmenter le contraste d'indice plutôt que d'augmenter le nombre de couches. De cette façon nous pouvons obtenir un large plateau de Bragg. Toutefois si les pertes optiques sont réduites, comme cela semble être le cas, il est aussi possible de réaliser des filtres avec une bande d'arrêt réduite de très bonne qualité.

Pour réduire les pertes optiques il faut avoir des couches poreuses uniformes avec une surface peu rugueuse. Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'électrolyte permettant d'avoir une bonne qualité de surface de P_{Si} et donc une bonne qualité des interfaces des multicouches, est l'électrolyte HF+éthanol [110].

Les multicouches ont été conçues comme des réflecteurs de Bragg, avec une structure du type :
Air/ (HL)^p /Si,

Où H et L représentent respectivement des couches d'indice de réfraction élevé et faible, et p est le nombre de périodes ou bien le nombre de bicouches formant la structure. Cette disposition conduit à la formation de filtres interférentiels avec un pic de réflectance (bande présentant le maximum de réflectance) centré à une longueur d'onde dite longueur de Bragg (λ_B). De cette façon, différentes structures ont été formées, avec la possibilité de régler le pic de réflectance sur toute la gamme des longueurs d'onde du visible et de l'infrarouge. À cette fin, les courbes d'étalonnage, montrées dans la partie III.2, ont été utilisées pour préparer le réflecteur de Bragg qui réfléchit à une bande centrée à la longueur d'onde λ_B qui est donnée par la relation suivante [81]:

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{\lambda_B}{2} \quad (\text{III.3})$$

En utilisant cette équation, nous pouvons obtenir des réflecteurs de Bragg (RB) avec une valeur de λ_B calculée à l'avance. Après le calcul, nous avons préparé trois échantillons par l'application d'une densité de courant périodique entre 80 et 180 mA/cm², ce cycle a été répété 20 fois avec une période de 2 s pour l'échantillon nommé E01, 2.8 s pour l'échantillon nommé E02 et 4 s pour l'échantillon nommé E03.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le maximum de réflectivité dépend du contraste d'indice mais aussi du nombre de périodes. La porosité de la première couche est de 58% et la porosité de la deuxième couche est de 69%, l'indice de réfraction correspondant est égal respectivement à 2.05 et 1.58. Ce qui donne un contraste d'indice de réfraction $\Delta n = 0.47$, et nous avons choisi un nombre de période égale à 20, donnant un coefficient de réflectivité théorique $R=0.99$ (99%).

La **figure III.13** montre les spectres de réflectance des miroirs de Bragg (MB) à base de PSi obtenus en excitant nos échantillons avec une source de lumière blanche. Comme le montre la figure, un pic de réflexion maximal (longueur d'onde de Bragg) est apparu à 555 nm pour l'échantillon E01, et nous observons de nombreux pics correspondant aux franges. Ces franges sont dues aux interférences provenant de la lumière réfléchi par les interfaces supérieures et inférieures de chaque couche constituant le MB. En d'autres termes, puisque l'échantillon est composé d'une succession de couches de PSi avec une variation périodique de porosité, elle peut être considérée comme une structure multicouche.

Ainsi, les interférences constructives et destructives des faisceaux de lumière réfléchis par les nombreuses interfaces (air/couche de faible porosité, couche de faible porosité/couche de haute porosité, couche de haute porosité/couche de faible porosité et interface de substrat de c-Si/couche de haute porosité) sont caractérisées par un maximum de réflectance, à une longueur d'onde appelé longueur de Bragg, et les nombreux pics correspondent aux franges d'interférences.

Nous pouvons voir sur la **figure III.13**, que lorsque l'épaisseur des bicouches augmente, la longueur d'onde de Bragg se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Un avantage est observé pour l'échantillon E01, qui présente une largeur totale de la bande de Bragg très étroite à la mi-hauteur du maximum de réflectance (FWHM).

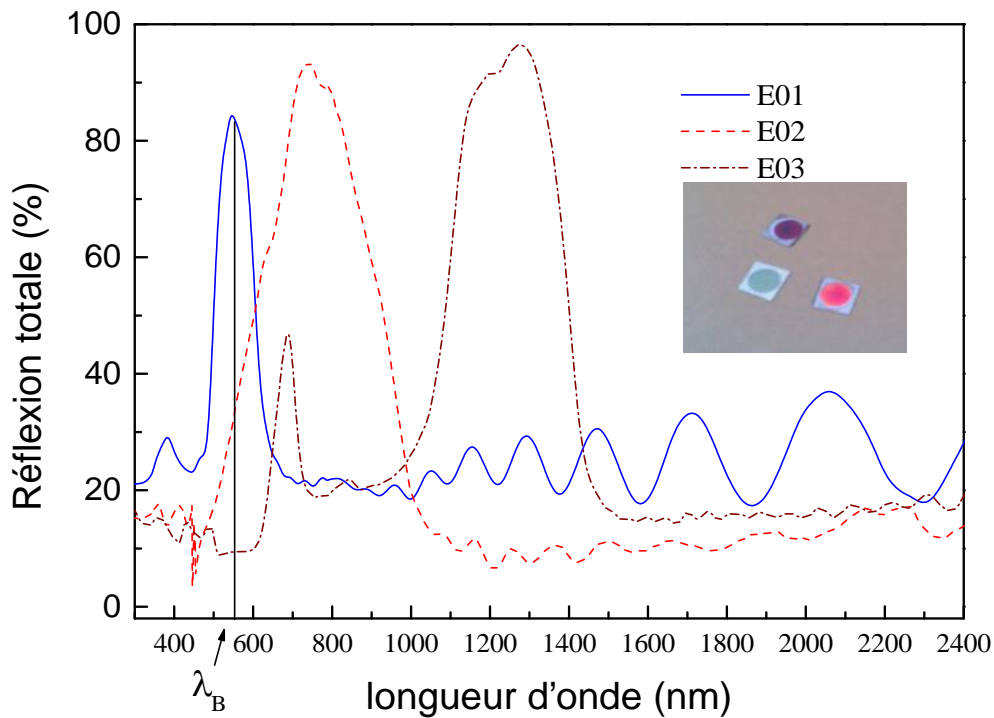


Figure III.13 : Spectres de réflectivité optique des réflecteurs de Bragg à base de Psi mésoporeux préparés par attaque électrochimique en appliquant périodiquement deux densité de courant de 80 et de 180 mA/cm² pendant 2 s pour E01, 2.8s pour E02 et 4s pour E03 [110].

Les épaisseurs des couches, la longueur d'onde de Bragg calculée, la longueur d'onde de Bragg expérimentale, la largeur de la bande photonique interdite ($\Delta\lambda$) calculée et la largeur de la bande photonique interdite expérimentale sont données dans le **tableau III.3**. Les valeurs calculées sont les valeurs que prévoit la théorie et les valeurs expérimentales sont tirées de la courbe de réflectance (**figure III.13**). Nous constatons que les valeurs de λ_B et de $\Delta\lambda$, calculées à partir des courbes expérimentales, sont très proches des valeurs que prévoit la théorie.

Tableau III.3 : Caractéristiques des miroirs de Bragg [110]

	épaisseur1 (nm)	épaisseur2 (nm)	λ_B (calculé)	λ_B (expérimentale)	$\Delta\lambda$ (calculé)	$\Delta\lambda$ (expérimentale)
E01	102	65	583	555	98	100
E02	143	91	816	779	135	170
E03	204	130	1165	1254	208	254

b. Microcavité

Si nous disposons deux miroirs de Bragg en vis à vis, séparés par une couche d'épaisseur d_c et d'indice n_c , on réalise un filtre interférentiel de Fabry-Pérot ou une microcavité.

Si nous faisons l'analogie entre le gap de la structure de bande d'un électron dans un semiconducteur et du gap photonique que nous avons utilisé pour la description des miroirs de Bragg, on peut expliquer le comportement optique d'une structure microcavité. On sait que les impuretés ou les défauts dans une matrice cristalline introduisent des niveaux supplémentaires dans le gap du semi-conducteur. De la même manière, une couche diélectrique ayant un indice et/ou une épaisseur différente de celles des couches qui constituent un miroir de Bragg, perturbe la périodicité. Cette couche introduit à l'intérieur du gap, pour les photons, un niveau d'énergie permis qui se traduit, dans ce cas, par une chute du coefficient de réflexion. Si l'épaisseur optique de la cavité est choisie correctement, ce niveau d'impureté peut être placé au milieu de la bande d'arrêt résultant de la structure périodique. Nous donnons sur la **figure III.14** la réponse optique d'une microcavité réalisée en introduisant une couche supplémentaire d'épaisseur d_c au milieu d'une structure de type miroir de Bragg avec les mêmes caractéristiques que l'échantillon E02. Une microcavité optique est constituée de deux réflecteurs de Bragg (RBs) séparés par une couche d'épaisseur optique $n_c d_c$ multiple de $\lambda_B/2$. La couche intercalée entre les RBs est préparée en appliquant une densité de courant = 180 mA/cm^2 avec une durée égale à deux secondes.

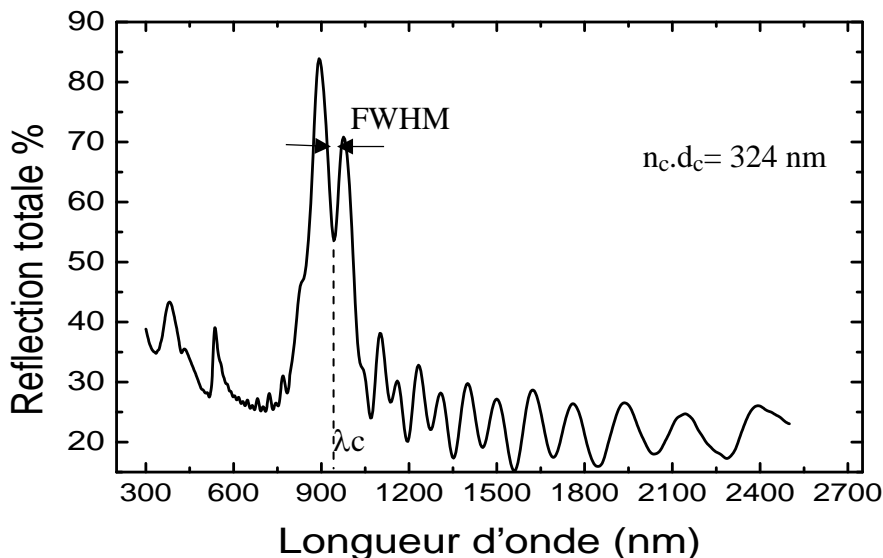


Figure III.14 : Réponse optique d'une microcavité à base de couches de Psi préparées par attaque électrochimique en appliquant périodiquement deux densité de courant de 80 et de 180 mA/cm^2 pendant 2.8s. Une couche est intercalée au milieu de la structure d'épaisseur d_c .

Nous rappelons que l'échantillon E02 est réalisé par anodisation électrochimique en appliquant périodiquement deux densités de courant égales à 80 et 180 mA/cm² pendant 2.8s avec une période de 20 cycles. La microcavité est réalisée par l'empilement de deux RBs de 10 périodes, séparés par une couche d'épaisseur optique $n_c d_c$, avec $n_c=1.59$ et $d_c=204$ nm, la valeur calculée de l'épaisseur optique est égale à 324 nm. Les valeurs de n_c et d_c sont choisis de façon à avoir une chute de réflectivité au milieu du plateau de Bragg. Nous avons la longueur d'onde de la cavité $\lambda_c = 2n_c d_c$ ce qui donne $\lambda_c=648$ nm. Dans la **figure III.14**, nous constatons que λ_c est égale à 940 nm. La valeur de d_c tirée à partir de la courbe expérimentale ne représente pas la valeur réelle de la couche intercalée mais plutôt une valeur supérieure appelée d_{eff} , donnée par la relation suivante [81]:

$$d_{eff} = d_c + d_{miroir} \quad (III.4)$$

La valeur de d_{eff} est égale à 295 nm.

Nous constatons que le filtre de Fabry-Perrot réalisé possède une fine FWHM (largeur à mi-hauteur) de l'ordre de 50 nm ce qui traduit une finesse importante du filtre.

III.3.1.2 Résultats d'ellipsométrie spectroscopique

Dans la **figure III.15**, nous représentons le modèle utilisé pour ajuster les données ellipsométriques expérimentales de l'échantillon E11, présentant une structure en multicouches par l'alternation périodique de 60 bicouches d'épaisseur égale à 60 et 120 nm.

L'échantillon E11 a été préparé en appliquant périodiquement deux densité de courant de 80 et de 180 mA/cm² pendant 2 s. Le choix de cet échantillon vient du fait qu'il comporte le plus grand nombre de bicouches.

Les épaisseurs des bicouches et le nombre de périodes peuvent être déduits par mesure d'ellipsométrie en utilisant le modèle suivant :

Nous utilisons un modèle constitué de quatre phases pour identifier la structure de nos échantillons, constitués d'un empilement périodique de plusieurs bicouches. Le nombre de période réalisé sont : 20, 40 et 60 périodes. Dans ce modèle, nous considérons en plus du substrat à base de silicium cristallin, une phase qui représente une alternation périodique de plusieurs bicouches L_1 , d'épaisseur d_1 , l'oxyde incorporé dans les aspérités de la surface représente la phase L_3 , d'épaisseur d_3 , suivie d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon L_4 , d'épaisseur d_4 .

Pour tenir compte de la rugosité de la surface de la couche poreuse supérieure formée et d'une certaine inhomogénéité de son épaisseur, nous considérons la présence d'une surcouche L_2 ,

d'épaisseur d_2 , par-dessus la couche poreuse supérieure, d'épaisseur relativement faible ($\ll 100$ nm) et comportant une certaine porosité.

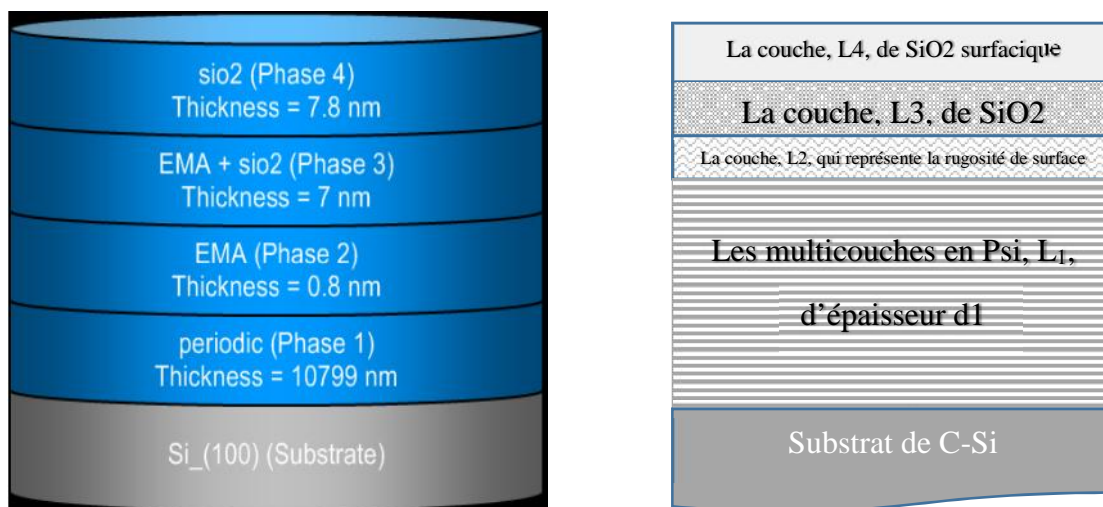


Figure III.15 : Représentation schématique du modèle de la structure de l'échantillon E11, présentant une structure en multicouches par l'alternance périodique de 60 bicouches d'épaisseur égale à 60 et 120 nm, utilisé pour ajuster les données ellipsométriques

Ce modèle marche très bien pour tous les échantillons comportant 20, 40 et 60 périodes. L'épaisseur de la 1^{ère} couche poreuse est de 60 nm, de porosité égale à 56 % et d'indice de réfraction optique égale à 1.94, l'épaisseur de la 2^{ème} couche poreuse est de 120 nm de porosité égale à 70% et son indice de réfraction est de 1.59. Toutes ces caractéristiques ont été trouvées avec la modélisation des données expérimentales ellipsométriques. Dans le **tableau III.4**, nous donnons les valeurs des indices de réfraction n , des épaisseurs d et des porosités p , trouvées par ellipsométrie en comparaison avec celles trouvées par réflectivité optique et par gravimétrie. Nous constatons, même pour les multicouches, que les valeurs des épaisseurs et des porosités trouvés par ellipsométrie sont comparables à celles qui ont été trouvées par gravimétrie pour les monocouches poreuses et les valeurs des indices de réfraction sont comparables à celles trouvées par réflectivité optique.

Tableau III.4 : comparaison entre les valeurs trouvées par ellipsométrie et celles trouvées par réflectivité optique et par gravimétrie.

	Valeurs ellipsométriques		Valeurs (gravimétrie, réflectivité)	
	1 ^{ère} monocouche	2 ^{ème} monocouche	1 ^{ère} monocouche	2 ^{ème} monocouche
n	1.94	1.59	2.05	1.59
d (nm)	60	120	65	102
P (%)	56	70	59	69

Notons que le modèle utilisé pour les multicouches poreuses, est similaire au modèle utilisé pour des monocouches poreuses, la seule différence est dans la 1^{ère} phase. Le software utilisé contient l'option (periodic), avec cette option nous pouvons définir une succession de couches qui se répète périodiquement. Les paramètres des couches constituant une période sont tirés à partir du traitement des données ellipsométriques des échantillons comportant une monocouche poreuse (paragraphe III.2.5).

III.3.2 Caractérisation structurale par microscope électronique à balayage

La **figure III.16** montre une image, en section transversale, de l'échantillon E07 comportant une alternation périodique de bicouches.

L'échantillon E07 est réalisé par attaque électrochimique en appliquant périodiquement deux densité de courant de 80 et de 180 mA/cm² pendant 4s, le cycle est répété 40 fois. Puisque les monocouches qui constituent l'échantillon E07 sont les plus épaisses par rapport aux monocouches qui constituent les autres échantillons préparés pendant 2 et 2,8 s, sa structure en section est plus visible par microscopie électronique à balayage.

Cet échantillon est caractérisé par ellipsometrie, après ajustement des données expérimentales nous avons trouvé les caractéristiques suivantes : L'épaisseur de la 1^{ère} couche poreuse est de 140 nm, de porosité égale à 56 % et d'indice de réfraction optique égal à 1.89, l'épaisseur de la 2^{ème} couche poreuse est de 270 nm, de porosité égale à 70% et son indice de réfraction est de 1.42

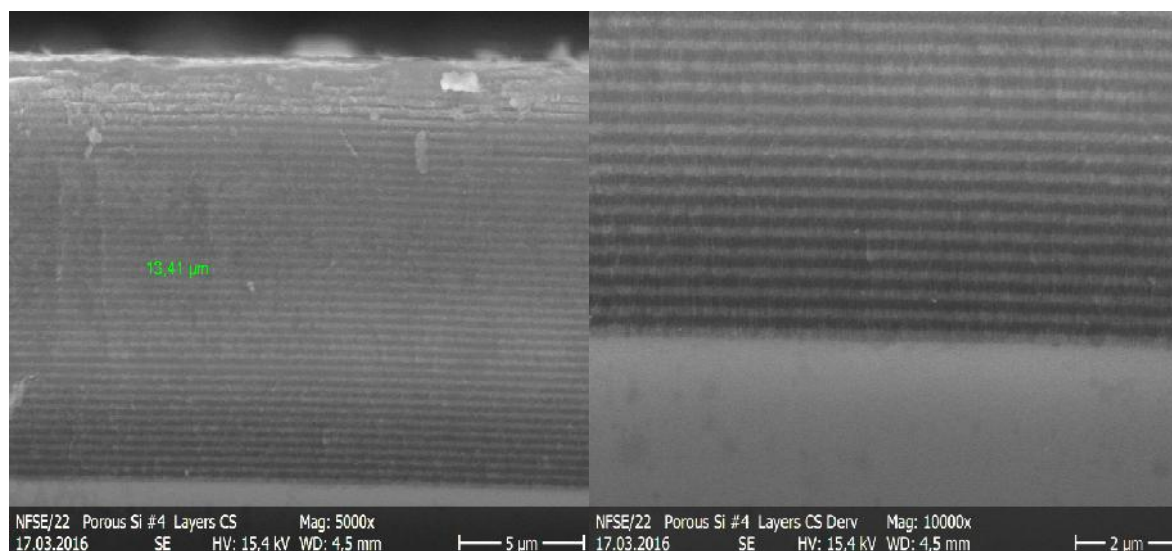


Figure III.16 : Image MEB en section d'une structure de type miroir de Bragg de l'échantillon élaborée par attaque électrochimique en appliquant périodiquement deux densités de courant de 80 et de 180 mA/cm² pendant 4s, le cycle est répété 40 fois.

Nous avons mesuré l'épaisseur totale des multicouches poreuses à partir de la **figure III.16**, ce qui donne une épaisseur totale égale à 13410 nm. La valeur déterminée par ellipsométrie est de 15600 nm et la valeur déterminée par gravimétrie est de $(204+130)*40= 13360$ nm. De là nous pouvons conclure que la caractérisation par ellipsométrie est faite avec précision seulement pour les monocouches poreuses. Pour les multicouches, nous constatons que la caractérisation par ellipsométrie donne des valeurs des porosités des deux couches avec précision, mais elle surestime les valeurs des épaisseurs.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la partie qui consiste à l'optimisation et le contrôle du processus de formation du silicium poreux en monocouches et multicouches. Ce qui nous a permis de réaliser des cristaux photoniques en silicium poreux à savoir les miroirs de Bragg et la microcavité.

Pour les monocouches poreuses, nous constatons que l'accord entre les valeurs de porosités et d'épaisseurs obtenues par gravimétrie et celles estimées par l'ellipsométrie est assez satisfaisant. Donc les caractéristiques du Psi peuvent être estimées avec l'utilisation des deux techniques optiques non destructives qui sont : l'ellipsométrie spectroscopique et la réflectivité optique. Pour les multicouches, nous pouvons seulement utiliser l'ellipsométrie spectroscopique pour l'estimation de la porosité des deux couches qui constituent la structure.

Chapitre IV

Hétérojonction a-Si:H/PSi/c-Si

IV.1 Introduction

Le chapitre précédent a été consacré entièrement à l'étude de la réalisation et de l'optimisation de structures photoniques à base de silicium poreux (PSi) (Réflecteur de Bragg, RB, ou microcavité). Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats expérimentaux concernant les caractérisations électriques et photoélectriques des hétérojonctions a-Si :H/PSi(RB)/c-Si. Nous avons déposé le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) sur des RB dans le but d'améliorer l'absorption optique du a-Si :H.

Nous avons commencé, au début de ce chapitre, par la présentation des résultats de la caractérisation physico-chimique et optique du a-Si :H, que nous avons déposé par la technique de pulvérisation DC magnétron, sur trois types de substrats : le verre, le silicium monocristallin de type P⁺ et les miroirs de Bragg en silicium poreux.

Nous présentons, par la suite, les résultats de la caractérisation des dispositifs à hétérojonction réalisés à savoir les caractéristiques courant-tension (I-V) sous obscurité et sous lumière, les diagrammes de Nyquist et les réponses spectrales.

IV.2 Caractérisation de silicium amorphe hydrogéné

IV.2.1 Analyse de a-Si :H par FTIR

La principale méthode d'investigation physico-chimique, que nous avons utilisée pour caractériser les couches de a-Si :H déposées, est la mesure de l'absorption infrarouge. Le spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon préparé avec les conditions citées ci-dessous (**tableau IV.1**) est présenté sur la **figure IV.1**. Notons qu'aucune optimisation des caractéristiques de la couche a-Si :H n'est effectuée dans le cadre de cette thèse. Nous avons tout simplement utilisé des conditions donnant du a-Si :H avec les meilleures caractéristiques, et cela en se basant sur les études précédentes [111, 112]. Des pics d'absorption correspondant aux vibrations caractéristiques du a-Si :H sont observés sur le spectre FTIR.

Tableau IV.1 : Conditions de dépôt du a-Si :H

Température de dépôt	Temps de dépôt	Débit d'argon	Débit d'hydrogène	La pression totale
260 °C	10 min	8 SCCM	5 SCCM	1.510 ⁻³ mbar

Les modes de vibration pouvant être identifiés sur ce spectre sont les suivants :

- L'absorption à 640 cm^{-1} attribuée au mode de balancement des liaisons Si-H sous ses différentes configurations SiH, SiH₂ ou SiH₃.
- Les pics à 845 cm^{-1} et 890 cm^{-1} attribués au mode de cisaillement des chaînes (SiH₂)_n.
- La bande $875\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode de flexion (bending) de groupes de liaison Si-H dans des sites SiH₂.
- L'absorption autour de 2000 cm^{-1} attribuée aux mouvements d'étirement des liaisons Si-H dans les sites SiH (2000 cm^{-1}) et SiH₂ (2090 cm^{-1}) ou (SiH₂)_n (2100 cm^{-1}).

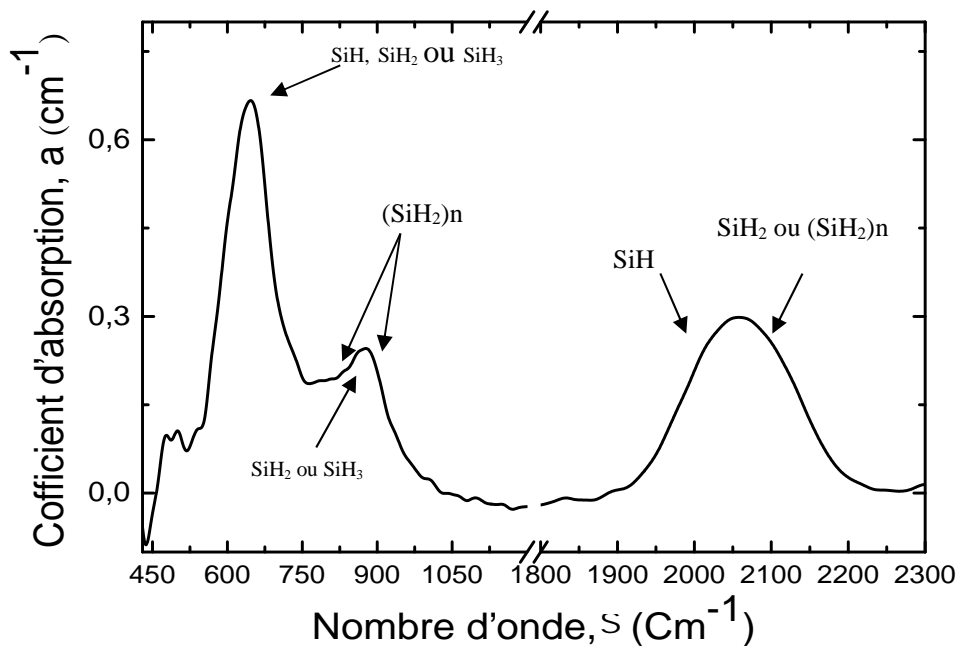


Figure IV.1 : Analyse FTIR montrant les pics d'absorption du a-Si :H déposé.

Ces résultats sont typique d'une couche amorphe et en parfait accord avec ceux de la littérature. En effet, nous pouvons décomposer un spectre d'absorption infrarouge de a-Si:H en trois bandes vibrationnelles de la liaison Si-H [113, 114] :

a) Modes de balancement (wagging ou rocking ou twisting): ces modes apparaissent généralement autour de $630\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ et ils concernent tous les types de liaisons silicium-hydrogène qui peuvent se trouver dans la couche de a-Si:H.

b) Modes de flexion (bending) entre $800\text{ et }990\text{ cm}^{-1}$: l'apparition de ces modes résulte d'un mouvement dans le plan de deux liaisons Si-H sur un même site Si dont la vibration s'effectue perpendiculairement à la direction de la liaison. Dans le cas d'une configuration SiH₂, une vibration de flexion des deux atomes H, qui s'effectue dans le plan des liaisons et qui entraîne

un changement de l'angle des deux liaisons, est dite de cisaillement. Les bandes d'absorption correspondant à ces modes n'apparaissent que pour les groupes polyhydrides suivants :

- une bande centrée autour de 875-880 cm^{-1} attribuée au groupe SiH_2 .
- un doublet dont les composantes sont centrées respectivement autour de 845 et 890 cm^{-1} .

La présence de ces groupes est confirmée par l'apparition des bandes d'élongation.

c) Modes d'élongation (stretching) entre 1900 et 2240 cm^{-1} : selon ces modes, l'atome d'hydrogène vibre suivant la direction de la liaison Si-H. Pour les groupes de liaisons monohydrides Si-H isolées, la bande correspondante est souvent centrée autour de 2000 cm^{-1} . La présence de groupes dihydrides isolés (SiH_2) est signalée par l'apparition d'une bande centrée à 2090 cm^{-1} . Les chaînes dihydrides (SiH_2)_n et les groupements trihydrides (SiH_3) sont signalés par le déplacement de cette bande vers 2100 cm^{-1} et 2140 cm^{-1} respectivement.

La position de ces bandes vibrationnelles est relativement universelle dans l'ensemble des laboratoires travaillant sur le silicium amorphe hydrogéné. Des déplacements de ces bandes peuvent être observés. Ils sont dus aux techniques et conditions de dépôt, d'une part, et à la composition chimique du matériau (type et niveau de dopage) d'autre part [115]. Ces déplacements peuvent aller jusqu'à 100 cm^{-1} , tout dépend des liaisons environnantes [116].

La teneur du matériau en hydrogène a été estimée à partir de l'aire sous la bande d'absorption (2000-2090) cm^{-1} à l'aide de la relation suivante :

$$N_H \% = \frac{100N_H}{N_H+N_{Si}} \quad (\text{IV.1})$$

Le traitement du spectre IR ainsi que l'estimation de N_H en (cm^{-3}) est décrite en détails dans l'annexe A.

Avec le nombre $N_{Si} + N_H$ pouvant être pris égal à la densité atomique du silicium cristallin qui vaut 5 10^{22}cm^{-3} [117]. Le contenu en hydrogène de la couche de a-Si :H est estimé à 17%. Cette valeur de la teneur en hydrogène correspond à une valeur de paramètre de microstructure R égal à 0.62. En effet, Les analyses FTIR peuvent également nous renseigner sur le degré de désordre du matériau. Le paramètre de microstructure R donne une indication sur le désordre dans les couches déposées, il est défini par le rapport R:

$$R = \frac{2090}{2000 + [2090]} \quad (\text{IV.2})$$

Où [2000] et [2090] représentent les aires sous les pics concernés.

Donc le facteur de microstructure mesure la proportion des poly-hydrides par rapport à l'ensemble des liaisons avec l'hydrogène. Une forte insertion de poly-hydrides dans les couches déposées augmente le désordre. Nous trouvons R égale à 0.62 ce qui signifie qu'avec la teneur en hydrogène de 17 % la liaison de l'hydrogène avec le silicium est plus importante à travers

des sites SiH₂. La structure des couches déposées est meilleure pour un facteur de microstructure inférieur à 0.5, c'est-à-dire il vaut mieux avoir des liaisons Si-H dans des sites Si-H et non pas dans des sites SiH₂. Et si nous réduisons la quantité d'hydrogène pendant le dépôt nous trouverons moins de liaisons SiH₂. Mais, nous allons voir dans le paragraphe qui suit que l'insertion de l'hydrogène est bénéfique pour les caractéristiques optiques. Donc c'est un compromis à trouver entre les bonnes caractéristiques structurales et optiques. Nous jugeons que la teneur trouvée qui est de 17 % est optimale pour satisfaire ce compromis. Puisque, la teneur en hydrogène peut atteindre des valeurs supérieures à 30%, pour des couches préparées à forte pression d'hydrogène [86].

IV.2.2 Caractérisation par transmission optique

La transmission optique est souvent utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches minces ainsi que les paramètres optiques du matériau tels que le coefficient d'absorption (α), le gap optique (E_g) et l'indice de réfraction statique (n_s). Le principe de cette technique est basé sur l'exploitation du spectre de transmission en fonction de l'énergie des photons. A partir de ce spectre, l'épaisseur de la couche de a-Si :H et son indice de réfraction statique peuvent être déterminés dans la région de transparence où apparaissent les franges d'interférences. Le traitement du spectre de transmission dans la région de forte absorption nous permet de déterminer le spectre du coefficient d'absorption ainsi que le gap du matériau qui peut être obtenu à partir de la relation de TAUC :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = s (h\nu - E_g) \quad (IV.3)$$

Sur la **figure IV.2**, nous représentons le coefficient d'absorption de la couche déposée, en fonction de l'énergie des photons dans la représentation de TAUC $(\alpha h\nu)^{1/2}$.

Les valeurs du gap (E_g), de l'indice de réfraction statique (n_s) et de l'épaisseur de la couche de a-Si :H estimées sont respectivement 1.78 eV, 2.9 et 140 nm.

Le gap optique trouvé est le gap typique du a-Si :H, lequel nous renseigne sur la teneur en hydrogène, de notre couche. Il peut atteindre des valeurs supérieures à deux, pour des couches qui comportent une forte teneur en hydrogène, donnant ainsi des valeurs de E_g comparables à celles trouvées pour le carbure de silicium SiC [118]. Pour la valeur de n_s , elle peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 3.4 pour les couches de a-Si :H contenant peu d'hydrogène. Comme la diminution de la valeur de n_s est souvent attribuée à la diminution de la compacité du matériau, nous nous arrangeons toujours pour avoir une couche moins compacte. Pour cela il faut mettre suffisamment d'hydrogène dans la couche déposée. Pour satisfaire les liaisons pendantes, une toute petite teneur en H₂ suffit, malgré cela, nous déposons des couche de a-

Si :H avec une forte teneur en H₂ pour avoir une couche la moins compacte possible. En effet, une faible compacité permet à la lumière de pénétrer facilement dans la couche déposée en diminuant le coefficient de réflexion.

L'épaisseur de la couche de a-Si :H est choisie de telle sorte qu'elle soit la plus faible possible, car notre objectif est d'avoir une photoconductivité assez importante et cela en utilisant une faible quantité de silicium.

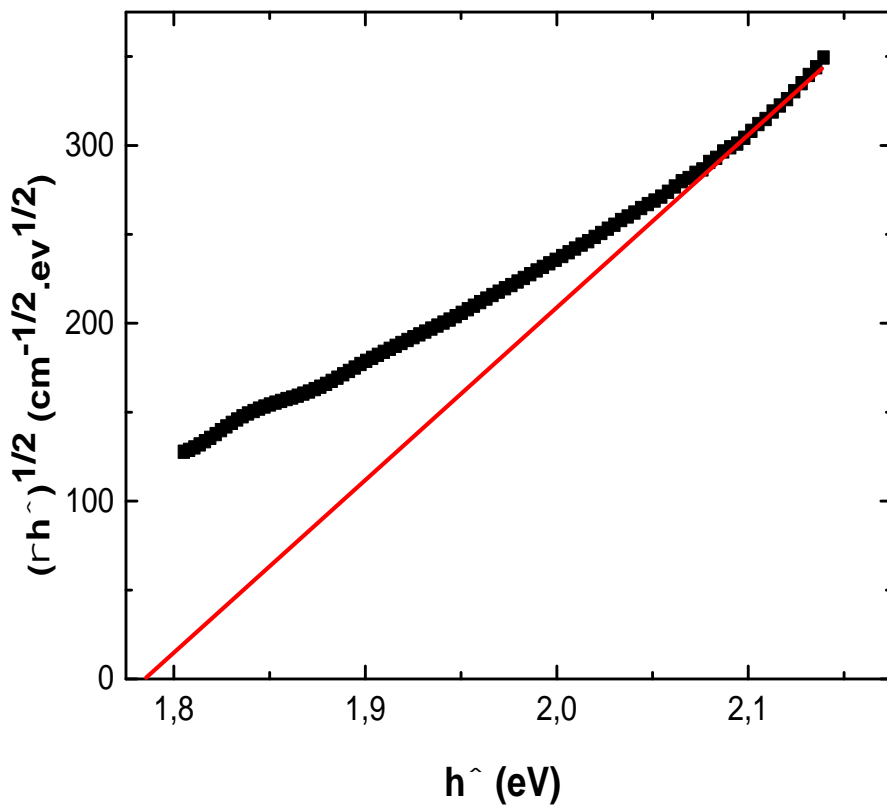


Figure IV.2 : Evolution du coefficient d'absorption en représentation de TAUC $(\alpha \hat{h})^{1/2}$ en fonction de \hat{h}

IV.3 Caractérisations électriques et photoélectriques des hétérojonctions

IV.3.1 Caractérisation I-V des structures Al/a-Si :H/PSi/c-Si

Les figures IV.3a et IV.3b représentent respectivement les caractéristiques I-V sous obscurité et sous lumière à température ambiante des trois échantillons E01, E02 et E03 ; ces trois échantillons sont formés de a-Si :H déposé sur des substrats de type réflecteur de Bragg (RB), préparés à partir du c-Si type p+, caractérisé par une bande de réflexion centrée respectivement à $\lambda_B = 555, 779, 1254$ nm.

Nous comparons les caractéristiques I-V de ces trois échantillons avec celle d'un échantillon de référence où une couche de a-Si :H a été déposée sur un substrat de silicium. Toutes ces caractéristiques ont été obtenues après un recuit à 120°C pendant 30 minutes. Nous avons observé une amélioration des caractéristiques I-V après recuit et cela est dû à l'amélioration des contacts électriques [98]. Nous notons que le contact électrique est assuré par la laque d'argent. Cette résine en argent est utilisée pour coller les fils de contact avec les plots métalliques en aluminium.

La **figure IV.3a** montre que les caractéristiques, directes et inverses, enregistrées sous-obscurité sont quasi-symétriques indiquant que les structures présentent un comportement ohmique. Excepté la structure E01 qui présente un léger caractère de redressement car le courant inverse est légèrement plus faible que le courant direct. Ce cas peut être attribué aux conditions de fabrication du RB, qui ont permis la création d'une barrière de potentiel soit à l'interface a-Si: H/ RB ou entre le substrat de silicium cristallin et le RB. Il est important de noter le fait que dans la couche a-Si: H déposée sur le RB et sur sa périphérie, le courant d'obscurité mesuré est la somme des courants traversant le RB et l'interface a-Si: H/c-Si qui l'entoure. Nous constatons que le courant est plus faible pour les structures avec RB comparé avec la référence. Cela est dû à la résistivité du RB qui peut être supérieure à celle du silicium en réduisant le passage du courant au milieu du dispositif et/ou à la présence d'états d'interfaces agissant comme des niveaux pièges des porteurs libres aux différentes interfaces.

La **figure IV.3b** montre les courbes I-V de la structure Al/a-Si: H/RB/c-Si (E01, E02, E03) et Al/a-Si:H/c-Si (Ref) enregistrées sous éclairage avec une lumière blanche avec une intensité d'éclairage de 40 mW/cm². Nous pouvons noter qu'il y a une augmentation du courant pour les structures avec RB par rapport à la référence. De plus, nous pouvons voir qu'aucun changement significatif de potentiel n'est observé dans la caractéristique I-V des structures après illumination. Ces caractéristiques indiquent qu'il n'y a pas une barrière de potentiel, ce qui confirme que les structures ont un caractère ohmique comme mentionné ci-dessus. Ainsi, on peut supposer que la sensibilité du courant à l'illumination est due aux propriétés de photoconduction de a-Si: H. Depuis, il est bien connu que le a-Si :H possède une faible conductivité électrique sous obscurité, un coefficient d'absorption élevé et une photosensibilité importante [119].

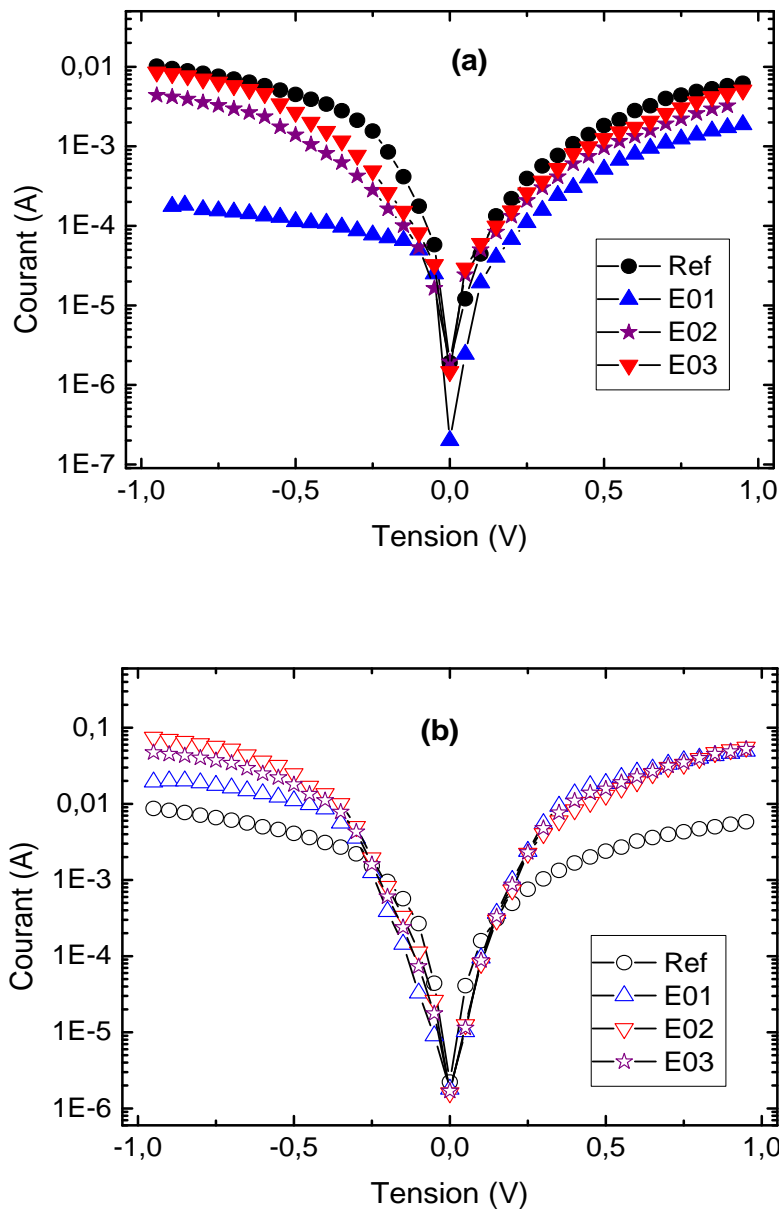


Figure IV.3 : Comparaison entre les caractéristiques I-V des échantillons E01, E02 et E03 avec réflecteur de Bragg avec celle d'un échantillon de référence sans réflecteur sous obscurité (a) et sous lumière (b) à $T=27^{\circ}\text{C}$ [110].

Les résultats des figures IV.3a et IV.3b peuvent être expliqués comme suit : Le faible courant d'obscurité d'une structure avec RB comparé à celui sans RB est attribué à une résistivité élevée de RB par rapport à celle du silicium cristallin. Cela peut être dû à l'énorme surface spécifique de silicium poreux qui contient une densité élevée d'états de surface de type donneur agissant comme un piège à trou réduisant ainsi la conductivité [46]. Cependant, lorsque la structure est éclairée, une amélioration du photocourant pour les structures avec RB par rapport à la référence est observée. Cette amélioration est attribuée à la lumière réfléchie par le RB qui n'a

pas été absorbée dans le premier passage à travers le film a-Si : H. Cet effet est observé pour les trois structures avec RB qui ont une réponse de réflexion différente.

L'effet d'un éclairage avec une lumière blanche de 40 mW/cm² sur les caractéristiques I-V des structures Al/a-Si:H/c-Si (Réf) et Al/a-Si : H/ RB/c-Si (E01, E02, E03) est représenté sur la **figure IV.4**.

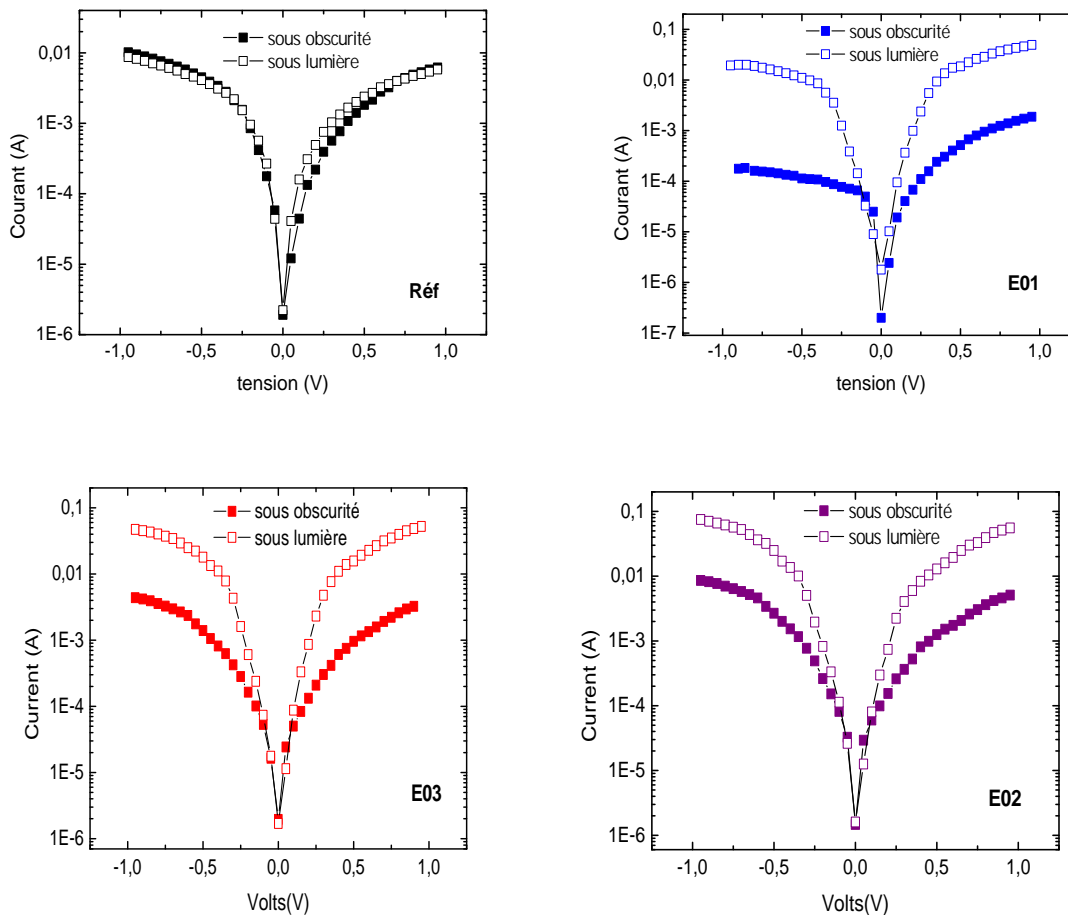


Figure IV.4 : Comparaison entre les réponses I-V enregistrées sous obscurité et sous éclairage pour l'échantillon de Réf (a-Si:H déposé sur c-Si) et les échantillons : E01, E02, E03 (a-Si :H déposé sur des réflecteurs de Bragg) dont les réflexions maximales sont respectivement à $\lambda_B=555, 779$ et 1254 nm [110].

Dans l'échantillon Ref, il n'y a pas d'effet significatif suite à l'exposition à la lumière. Cependant, les échantillons E01, E02 et E03 montrent une grande sensibilité à la lumière. De plus, nous pouvons observer sur la **figure IV.4** que l'échantillon E01 est plus photosensible que E02 et E03. Ceci peut être attribué au fait que le RB de l'échantillon E01 réfléchit des longueurs d'ondes très proches de celles de la bande d'absorption de la couche a-Si :H.

Dans le **tableau IV.2**, nous résumons les paramètres caractérisant nos échantillons, tirés à partir des courbes courant-tension enregistrées sous obscurité et sous lumière. Ces paramètres sont la

résistance série R_s , la conductivité électrique sous obscurité (σ_{obs} de la configuration sandwich) et la sensibilité électrique à la lumière, qui caractérisent les échantillons Ref, E01, E02 et E03. Nous donnons aussi les valeurs des erreurs relatives ($\frac{\Delta R}{R}$) liée à l'estimation des valeurs de R_s . L'estimation de ces valeurs est faite par un fit linéaire sur les caractéristiques courant-tension, dans la région linéaire qui correspond à la tension $0.7 < V_a < 1V$.

Table IV.2 : Résistance série R_s , conductivité électrique et sensibilité électrique à la lumière.

	Réf		E01		E02		E03	
	Obs	Lum	Obs	Lum	Obs	Lum	Obs	Lum
$R_s (\Omega)$	105	78	317	14	147	12	100	10
$\frac{\Delta R}{R}$	4%	1%	0.5%	3%	1%	4%	2%	5%
$\sigma_{obs} (\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$\frac{\tau_{Lum} - \tau_{Obs}}{\tau_{Obs}}$	0.6		18		11		9	

Nous remarquons que les valeurs de la résistance série déduite des caractéristiques (directes) enregistrées sous obscurité sont supérieures aux valeurs de la résistance série de celles enregistrées sous éclairage pour tous les échantillons. Cela est dû probablement aux porteurs de charge photo-générés qui participent à la conduction réduisant ainsi la valeur de la résistance série.

Nous rappelons que les échantillons E01, E02, et E03 sont constitués de a-Si :H déposé sur des réflecteurs de Bragg. Les réflecteurs de Bragg sont une succession de 20 alternations de deux monocouches d'épaisseurs différentes qui sont 102 et 65 nm, 143 et 91 nm et 204 et 130 nm respectivement pour les échantillons E01, E02 et E03. Nous constatons que la valeur de la résistance, sous obscurité et sous éclairage, diminue lorsque la valeur de l'épaisseur du réflecteur de Bragg augmente. La valeur importante de la résistance, de l'échantillon E01 présentant la plus petite épaisseur de la couche poreuse, est peut être due au passage du courant à travers la région poreuse (**figure IV.5b**). La diminution de la résistance, lorsque la couche poreuse est plus épaisse, est peut être liée au passage du courant à travers la zone non poreuse en contournant celle-ci (**figure IV.5c**). Nous constatons aussi que la valeur de la résistance sous éclairage des échantillons E01, E02 et E03 sont inférieures à la résistance série de

l'échantillon Ref, cela est peut-être dû au porteurs de charge photo-générés qui réduisent la valeur de la résistance.

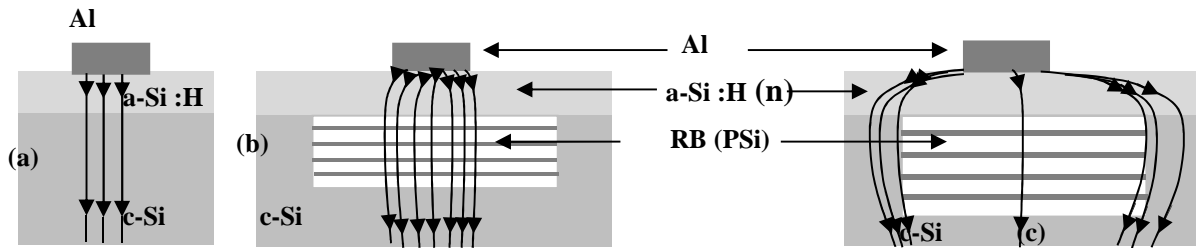


Figure IV.5 : Schéma qualitatif du passage des porteurs de charge à travers le silicium cristallin (a), à travers le réflecteur de Bragg en PSi avec une couche poreuse mince (b), à travers le RB en PSi avec une couche poreuse épaisse (c). Plusieurs parcours sont possible

La résistance de l'échantillon E03 est presque la même que celle de l'échantillon Ref, si nous prenons en compte les valeurs des incertitudes. Cela est peut-être dû au fait que la totalité du courant passe par la région non poreuse. Puisque, la couche poreuse de E03 est la plus épaisse. Nous remarquons que la valeur de la conductivité sous obscurité de l'échantillon E01 est la plus faible, elle est de $6.03 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, tandis que les valeurs de la conductivité sous obscurité, pour les autres échantillons, est autour de $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Comme le courant total est la somme de deux courants celui qui traverse les couches poreuses et l'autre qui traverse les pourtours, lorsque la couche poreuse est mince elle est moins résistive. Dans ce cas une bonne partie du courant la traverse. Mais, lorsque l'épaisseur de la couche poreuse est plus grande, comme dans le cas des structures (E02 et E03), la résistivité augmente. Donc le courant les contourne et traverse à travers les porteurs.

Finalement, la plus grande valeur de la sensibilité à la lumière est celle de l'échantillon E01, puisque pour cet échantillon le a-Si :H est déposé sur le RB qui réfléchit une bande centrée à la longueur d'onde $\lambda_B=555 \text{ nm}$ (proche du bleu). Il est connu que le coefficient d'absorption de l'a-Si :H est élevé dans la bande de la lumière bleue. Cette différence de photosensibilité entre les échantillons E01, E02 et E03 est peut-être due à la nature de la lumière réfléchiée par le RB.

IV.3.2 Caractérisation I-V des structures Ag/a-Si :H/PSi/c-Si

Dans la figure IV.6, nous représentons les caractéristiques courant-tension, des échantillons E01, E02, E03 et Ref, obtenues à température ambiante sous obscurité. Le plot métallique utilisé, dans cette partie pour assurer le contact, est un plot en argent, les hétérojonctions sont de type Ag/a-Si :H/c-Si pour l'échantillon Ref, Ag/a-Si :H/RB/c-Si pour les échantillons E01, E02 et E03.

Les caractéristiques courant-tension de ces hétérostructures indiquent que quel que soit l'épaisseur du réflecteur de Bragg, les hétérojonctions présentent un comportement redresseur. Leur courant direct suit une variation exponentielle et peut être décrit par la relation standard

$$\text{du courant d'une diode : } I = I_s(e^{\frac{eV_a}{nkT}} - 1) \quad (\text{IV.4})$$

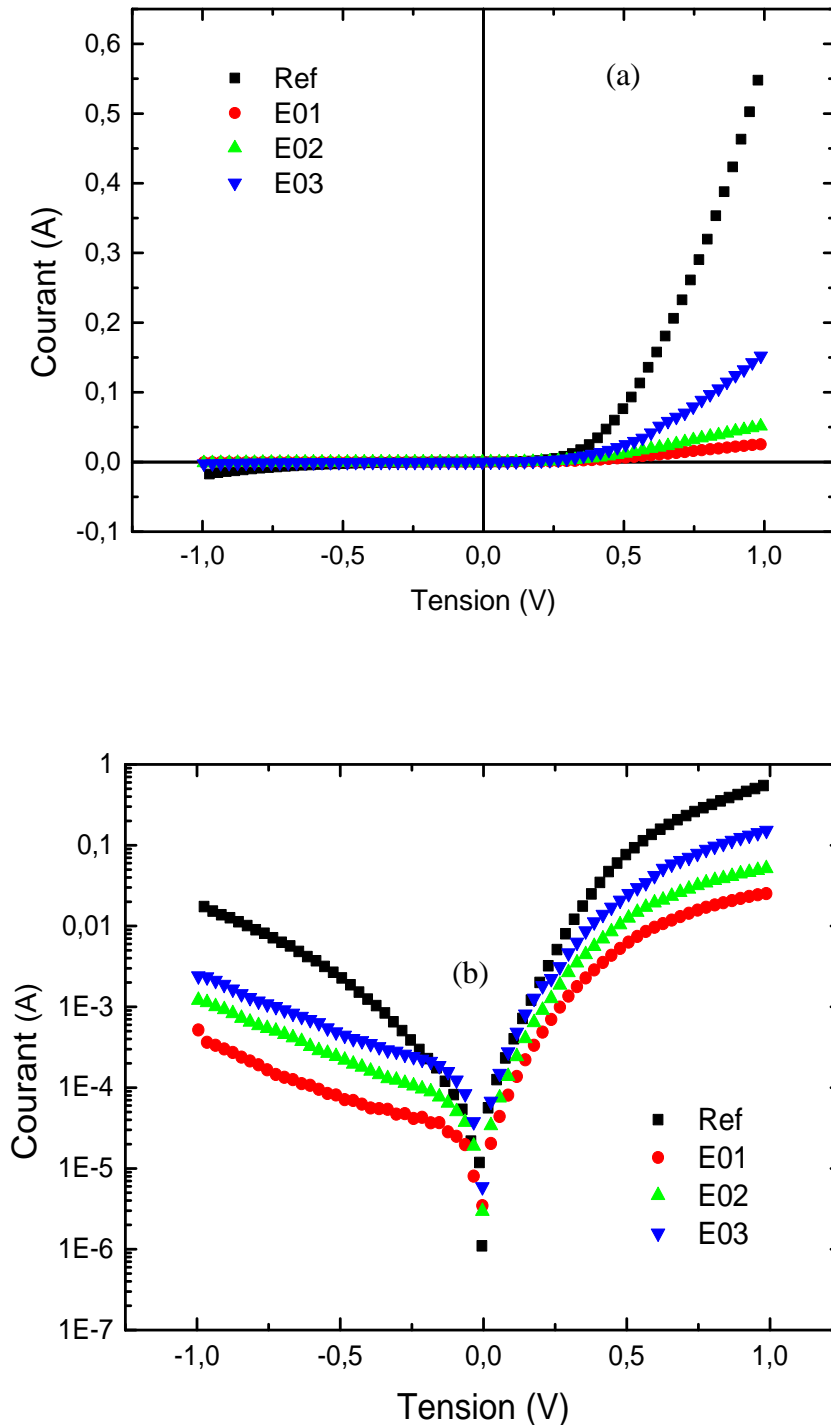


Figure IV.6 : Comparaison entre les caractéristiques I-V de E01, E02 et E03 avec réflecteur de Bragg et celle de Ref sans réflecteur de Bragg. (a) Représentation en échelle linéaire et (b) représentation en échelle semi-logarithmique, $T_{\text{Mesure}}=27^{\circ}\text{C}$

Les paramètres caractéristiques de ces hétérojonctions sont reportés sur le **tableau IV.3**. Ces paramètres sont le facteur d'idéalité n , la résistance série R_s , le facteur de redressement η , la tension seuil V_s et la conductivité électrique σ (de la configuration sandwich).

Table IV.3 : facteur d'idéalité n , résistance série R_s , facteur de redressement η , tension seuil V_s et conductivité électrique σ .

	Réf	E01	E02	E03
n	1.06 [9%]	1.8 [3%]	1.2 [0.1%]	1.76 [2.5%]
R_s (Ω)	0.74 [1%]	7042[3%]	11.5 [2%]	3 [2%]
η	33	500	38	75
V_s (Volts)	0.47	0.25	0.27	0.34
σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$4 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Nous constatons que le facteur d'idéalité est compris entre un et deux pour les hétérojonctions avec RB. Ces valeurs indiquent qu'il y a une contribution importante du mécanisme de conduction par recombinaison par rapport à la conduction par émission thermoïonique. Pour l'échantillon Ref qui est une hétérojonction sans RB, nous avons obtenu un facteur d'idéalité presque égal à un. Cette valeur du facteur d'idéalité correspond au mécanisme de conduction par émission thermoïonique.

Pour des hétérojonctions Ag/a-SiC :H/c-Si, la caractéristique I-V montre que cette structure se comporte comme une jonction Schottky. Le facteur d'idéalité correspondant est égal à 1.5-1.7 comme reporté dans la référence [120]. Magafas et al. ont attribué l'écart du facteur d'idéalité par rapport à l'unité, aux états d'interface existants entre le a-SiC :H et le métal [121].

De même, l'écart du facteur d'idéalité par rapport à un, pour les structures avec RB, observé dans notre cas, peut être lié à la couche poreuse qui peut modifier l'état d'interface a-Si :H/Ag, d'autant plus que, la couche de a-Si :H est très mince $d=140\text{nm}$.

Pour la résistance série, nous avons obtenu des valeurs faibles pour tous les échantillons, exceptés pour l'échantillon E01. Les valeurs de la résistance série trouvées pour les structures Ag/a-Si :H/c-Si et Ag/a-Si :H/RB/c-Si peuvent être expliquées par le passage des porteurs de charges schématisé dans la **figure IV.5**.

Nous remarquons que le facteur de redressement des échantillons E02 et E03 est proche de celui de Ref. Tandis que, le facteur de redressement de l'échantillon E01 est très important. Le redressement constaté de l'échantillon E01 peut être lié au passage des porteurs de charge à

travers la zone poreuse induisant la formation d'une barrière de potentiel à l'interface a-Si: H/RB et/ou entre le substrat de silicium cristallin et le RB .

Pour les échantillons E01, E02 et E03, nous constatons que les valeurs de V_s sont plus petites par rapport à l'échantillon Ref. La plus petite valeur enregistrée de V_s et celle de l'échantillon E01. Finalement, en ce qui concerne la conductivité électrique sous obscurité, nous enregistrons la plus petite valeur de la conductivité pour l'échantillon E01.

L'évolution des valeurs, de V_s , sont en accord avec l'évolution des valeurs des résistances série, pour tous les échantillons, et la même explication qui a été faite dans la **figure IV.5**, montrant le passage des porteurs de charge, peut être appliqué pour expliquer l'évolution des valeurs de V_s .

Nous pensons que la valeur de la conductivité électrique, la valeur de V_s , la valeur du redressement et la valeur de R_s trouvées pour E01 sont peut-être dues au passage des porteurs de charge à travers la région poreuse.

IV.3.3 Spectroscopie d'impédance des structures Ag/a-Si :H/PSi(RB)/c-Si

Les mesures par spectroscopie d'impédance (SI) ont été effectuées afin de déterminer, la contribution des différents éléments de la structure dans la conduction électrique, tel que le substrat et les interfaces. La contribution des différents éléments, peuvent être tirés à partir de la réponse électrique globale de la structure réalisée.

Pour connaître la contribution de chaque élément dans les structure étudiées qui sont, Ag/a-Si :H/PSi(RB)/c-Si et Ag/a-Si :H/c-Si. Nous avons caractérisé sept échantillons qui sont, E25, S2, S3, S4, Ref, E01 et E03. Les E25 et S2 ont été préparés en appliquant une densité de courant égale respectivement à 80 et 120 mA/cm² pendant 10 s.

Nous avons commencé par l'étude de deux échantillons, avec des structures, de type PSi mésoporeux/c-Si (E25), PSi nanoporeux/c-Si (nommé S2). Ensuite, nous avons caractérisé des structures de type Ag/PSi(RB)/c-Si, les échantillons qui représentent cette structure sont nommés S3, S4. Finalement, les échantillons E01 et E03, qui sont les structures Ag/a-Si :H/PSi(RB)/c-Si, et l'échantillon Ref de type Ag/a-Si :H/c-Si, ont été caractérisé par SI. Notons que les RB des échantillons E01, E03 sont préparés avec les mêmes conditions que de ceux qui constituent les échantillons S3 et S4. Les échantillons S3, S4 sont une succession de 20 alternations de deux monocouches de deux épaisseurs différentes qui sont 102 et 65 nm, 204 et 130 nm respectivement.

La caractérisation par SI consiste à l'application d'un signal alternatif à travers la structure et la réponse est tracée sous la forme d'un diagramme de Nyquist, pour différentes tension

continues appliquées. La **figure IV.7** représente, pour l'échantillon Ref, les réponses SI sous forme de diagramme de Nyquist, avec des symboles et des lignes continues qui sont respectivement les points expérimentaux et les ajustements réalisés par le fit.

Notons que les tracés sont en forme de demi-cercle quelle que soit la valeur de la tension continue appliquée. Cependant, leur diamètre diminue lorsque la tension appliquée DC augmente. Il est important de préciser que la forme des diagrammes de Nyquist pour les autres échantillons est similaire à celle de l'échantillon Ref.

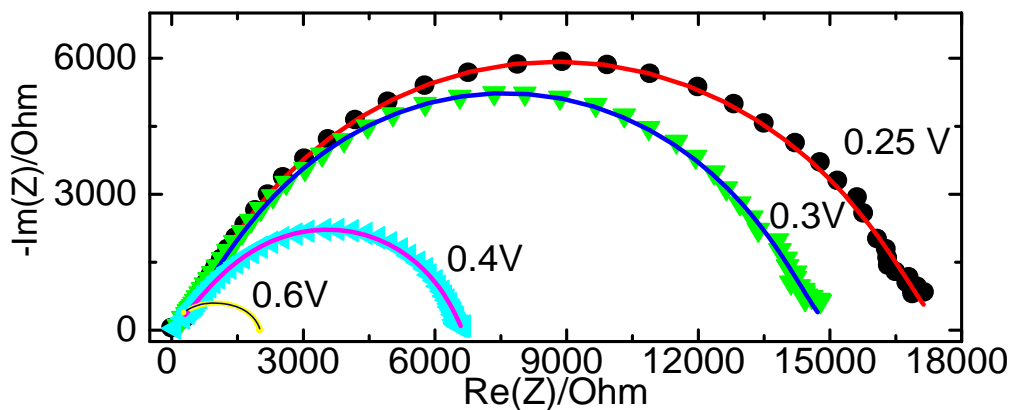


Figure IV.7 : Diagrammes de Nyquist de l'échantillon Ref (Ag/a-Si :H/c-Si) pour différente tension continues appliquées : les symboles sont les valeurs expérimentales et les lignes sont les ajustements (fits).

La variation de la fréquence de 1 Hz à 1 MHz permet de déterminer les composantes électriques du circuit équivalent de la structure réalisée. Il est bien connu qu'aux très basses fréquences, la réponse est principalement régie par la structure. Cependant, lorsque la fréquence augmente, la réponse devient de plus en plus due aux interfaces et aux états de surface [122]. Nous avons introduit l'élément de constante de phase (CPE) dans le circuit équivalent qui représente les différentes inhomogénéités liées aux états d'interfaces, aux porosités, ..etc. L'impédance électrique du CPE est exprimée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE(i\omega)^n} \quad (IV.5)$$

Le CPE est en fait un condensateur classique dans le cas où $n = 1$. L'unité du CPE est $F.cm^{-2} s^{-n}$. Les éléments CPE sont symbolisés par Q dans le circuit électrique équivalent (**figure IV.8**). Les résultats expérimentaux en termes de réponses électriques des structures réalisées ont été interprétés en se basant sur des circuits équivalents obtenus en utilisant des procédures d'ajustement appropriées. L'ajustement des courbes de Nyquist a permis d'obtenir les circuits équivalents des structures PSi/c-Si, a-Si: H/c-Si et a-Si: H /PSi/c-si comme le montre la **figure IV.8**. Perny et al. ont montré que pour le circuit équivalent de l'hétérostructure Al/a-SiC/c-

Si(p)/Al, le CPE se comporte comme un condensateur classique pour une tension appliquée faible, inférieure à 0,8 V [123]. Dans notre cas, nous avons appliqué une tension continue de 0,25 V (inférieure à 0,8 V) pour toutes les structures, malgré cela, nous avons constaté que les CPE ne se comportent pas comme un condensateur classique. Ceci est peut-être dû au fait que nos structures présentent de nombreuses interfaces et que la structure de silicium amorphe déposée, par notre technique, contient plus de contraintes par rapport au silicium amorphe déposé par des techniques CVD. La capacité C1 et la résistance R1 sont liées à la couche poreuse, tandis que C2 et R2 correspondent à la zone de déplétion créée dans le substrat de silicium juste en dessous de la couche de silicium poreuse.

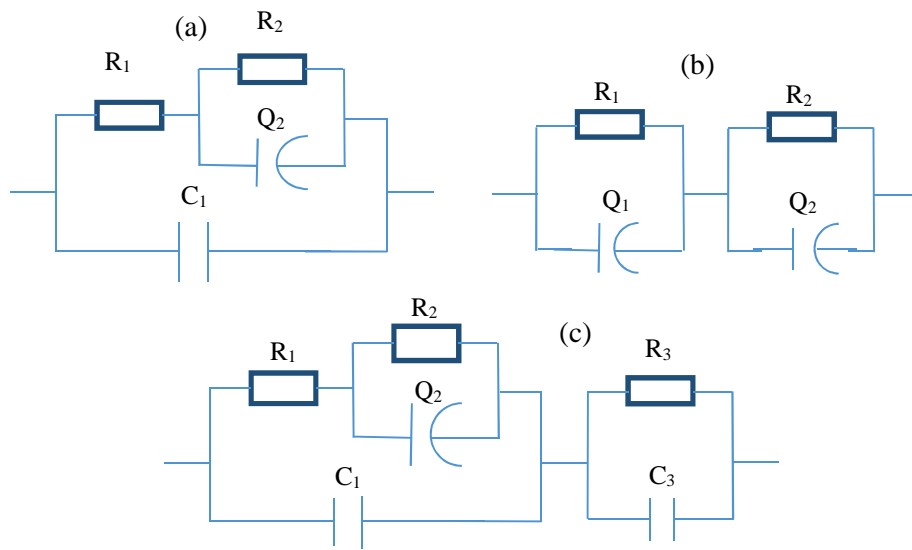


Figure IV.8 : Les circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les courbes expérimentales des mesures d'impédance spectroscopique pour les structures : (a) PSi (mono ou multicouche)/c-si (échantillons : E25, S2, S3 et S4), (b) a-Si:H/c-si (échantillon Ref), (c) et a-Si:H/PSi(multicouche)/c-si (échantillons: E01, E03). La tension DC appliquée est 0.25 V.

La valeur de la pseudo-capacité C pour le circuit (R//C) donnant la même fréquence caractéristique que celle du (R//Q) est obtenue à partir de [124]:

$$\omega = \frac{1}{(RQ)^{\frac{1}{n}}} = \frac{1}{RC} \Rightarrow C = Q^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}} R^{-1} \quad (IV.6)$$

Notons que le logiciel « Zfit », intégré dans l'interface EC-LAB, donne la valeur de C correspondante pour chaque valeur de Q automatiquement. Les meilleurs paramètres d'ajustement des valeurs d'impédance mesurées, des structures réalisées, sont indiqués dans le **tableau.IV.4**. Nous avons seulement mentionné les erreurs plus ou moins significatives, les

erreurs trop petites ont été négligées. L'épaisseur de la couche poreuse, L_{PS} , est liée à la capacité géométrique C_1 par l'expression suivante :

$$C_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_{PS} \frac{A}{L_{PS}} \quad (IV.7)$$

Avec ε_0 est la permittivité du vide, ε_{PS} est la permittivité relative de la couche poreuse et A est la surface de contact ($\sim 0.5 \text{ mm}^2$). Il est bien connu que la permittivité relative de la couche poreuse dépend de la valeur de densité de courant appliquée lors du processus de l'attaque électrochimique et que sa valeur habituelle est comprise entre 2,25 et 6,25 [125]. Le L_{PS} de l'échantillon E25 est égal à 686 nm (épaisseur calculée par ellipsométrie, chapitre III), de sorte que la valeur de C_1 formée dans la structure poreuse soit comprise entre 14,5 et 40 pF. D'après les éléments (R,C) qui sont résumés dans le **tableau IV.4** nous constatons que la valeur de C_1 est dans cet intervalle pour l'échantillon E25. Pour l'échantillon S2, nous avons trouvé que la valeur de C_1 est du même ordre de grandeur que celle de E25. Ceci est lié aux rapports $\varepsilon_{L_{PS}}$ qui peuvent être très proches les uns des autres pour les deux échantillons. Ceci confirme que la valeur de C_1 est peut-être attribuée à la couche poreuse. L'élément C_2 est attribué à la capacité établie à travers la région de déplétion formée dans le substrat de silicium juste au-dessous de la couche de silicium poreuse. Ceci est dû à la création de charges dans la couche de silicium poreux à proximité du substrat de silicium. Un modèle similaire a été utilisé pour les structures Au/PSi/c-Si(p)/Al; où le PSi est considéré comme un semi-conducteur de type n [126].

Tableau IV.4 : Valeurs des résistances et des capacités des éléments du circuit électrique équivalent. Les erreurs de calculs sont également données sauf pour de très petites valeurs qui ont été négligées. Le paramètre d'ajustement (τ^2) est inférieur à 10^{-3} .

échantillon	Résistance	Capacité	Résistance	Capacité	Résistance	Capacité
	$R_1(\Omega)$	$C_1(\text{nF})$	$R_2(\Omega)$	$C_2(\text{nF})$	$R_3(\Omega)$	$C_3(\text{nF})$
E25	21493±7	29 10^{-03}	4718±13	1.9±0.8	/	/
S2	1329.0±0.1	25 10^{-3}	76072.0±0.2	0.9	/	/
S3	46366±1	28 10^{-3}	82904±1	28 10^{-3}	/	/
S4	57491±35	103 10^{-3}	42311±39	1.17	/	/
Ref	15078±20	3.5±0.1	2622±19	32.0±0.3	/	/
E01	20135±1	115 10^{-3}	64150±1	1.4	688±1	-0.8
E03	13250±4	170 10^{-3}	47610±7	2.3	2230	-0.7±0.2

La capacité C2 correspondant à la zone d'appauvrissement peut être écrite sous la forme :

$$C_2 = A \frac{qN_A\epsilon}{2(V_{bi}-V_a)} \quad (IV.8)$$

En utilisant des valeurs de permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, de constante diélectrique $\epsilon_r = 11.9$ pour le silicium, la surface de PSi $A = 0.5 \text{ mm}^2$, les valeurs de $N_A = 8 \cdot 10^{17}$ et $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ correspondant respectivement à des valeurs de $\rho = 15 \cdot 10^{-3}$ et $20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [127], $V_{bi} = 0,7\text{V}$ et $V_a = 0,25\text{V}$, nous avons trouvé les valeurs de capacité égales à 1.93 et 0.1 nF pour les échantillons E25 et S2, respectivement. Les capacités mesurées sont de l'ordre de 1.9 ± 0.8 et 0.9 nF pour l'échantillon E25 et S2, respectivement. Ainsi, les valeurs de C2 trouvées sont comparables à celles mesurées ; par conséquent, nous pouvons attribuer la capacité C2 à la région d'appauvrissement formée dans le substrat cristallin.

La **figure IV.8a** représente le circuit équivalent des échantillons E25, S2, S3 et S4. Ces derniers sont soit une monocouche poreuse, soit des multicouches formées sur le substrat de c-Si. En effet, R1 peut être affecté à la résistance de la couche poreuse ou à la résistance des multicouches. De plus, C1 peut être attribué à la capacité de la monocouche poreuse. Pour les multicouches poreuses, C1 peut être attribué à la capacité équivalente de toutes les capacités formées entre les monocouches associées en série. C2 est lié à la capacité formée aux interfaces PSi/c-Si et R2 est la résistance liée au transfert de charge à l'interface substrat /couche poreuse (**Fig. IV.9**). Lors de l'opération d'ajustement (fit), la valeur de capacité de C2 a été définie comme un élément de phase constante (CPE) qui tient compte des écarts par rapport au comportement diélectrique idéal qui est lié à l'inhomogénéité de l'interface Psi/c-Si [128]. Un circuit équivalent similaire a été utilisé pour ajuster les données expérimentales pour un revêtement poreux déposé sur c-Si [128].

Notons que les valeurs de C1 des échantillons E25, S2, S3 et S4 sont du même ordre de grandeur. De plus, nous notons que les valeurs de C2 sont comprises entre 0,9 et 2,2 nF sauf pour l'échantillon S3 la valeur de C2 est très petite. Pour E25 et S2, les valeurs de C1 et C2 sont proches les unes des autres, mais celles de R1 et R2 sont très différentes. Cette différence peut être liée à la différence de leur structure. Pour S3 et S4 on note que $R1(S4) > R1(S3)$ s'explique par le fait que l'épaisseur de la couche de silicium poreuse de S4 est supérieure à celle de S3 [129].

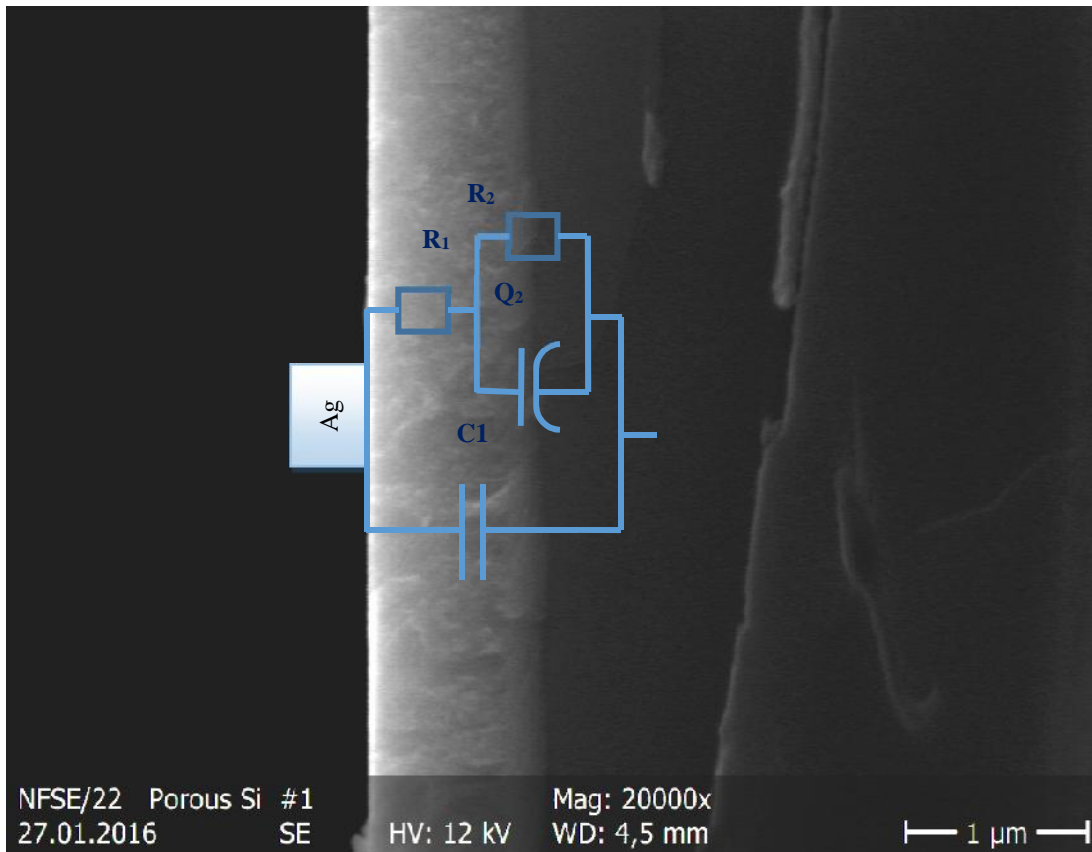


Figure IV.9 : Circuit électrique équivalent et la structure correspondante de l'échantillon E25 l'épaisseur de la couche poreuse est égale à 686 nm.

La **figure IV.8b** est le circuit électrique équivalent de l'échantillon Ref (structure a-Si: H/c-Si(p)). Comme représenté sur cette la figure, le circuit équivalent est constitué de deux circuits série, constitués chacun d'un CPE et d'une résistance en parallèle. Le Q1 (CPE1) est attribué à la zone de déplétion formée dans la couche amorphe par l'action du dépôt d'argent. Puisque nous avons vu à partir des caractérisations I-V qu'il donne un comportement redresseur. Cependant, le Q2 (CPE2) a été introduit pour prendre en compte la contribution des états entre la couche amorphe et le c-Si. Un circuit équivalent similaire a été suggéré par Perny et al. pour la structure Al/a-Si: H (C)/c-Si (p) /Al [123].

Enfin, la **figure IV.8c** représente le circuit équivalent de a-Si: H/PSi (BR)/c-Si, ce circuit équivalent est le résultat du meilleur ajustement de la courbe expérimentale de $-Z'' = f(Z')$ pour les deux échantillons E01 et E03. Le circuit équivalent de a-Si: H/PSi (BR)/c-Si est une combinaison de deux circuits équivalents de PSi/c-Si et a-Si: H/c-Si. L'élément R3 peut être attribué à la résistance de transfert de charge à l'interface a-Si: H/multicouche en PSi et le C3 à la capacité formée à l'interface a-Si: H/ multicouche en PSi. Les valeurs de R1, R2 et R3 ainsi

que celles de C1, C2, C3 sont très proches les unes des autres, respectivement. De plus, nous avons trouvé une valeur négative de la capacité C3 qui peut être attribuée à la région de déplétion ou des défauts existants à l'interface entre les multicouches poreuses et le a-Si: H. La capacité négative (CN) indique que le matériau présente un comportement inductif. Mokeddem et al. ont attribué le comportement CN à l'injection d'électrons dans l'interface de a-SiNx: H/c-Si par émission thermionique [130]. Il a été observé que la contribution de la «capacité négative» diminue avec l'augmentation de la température et elle disparaît complètement à $T > 75$ °C pour la structure n+pp+ [131]. Généralement, la capacité négative est attribuée à l'existence de défauts aux interfaces entre le semi-conducteur cristallin et la couche amorphe [123].

IV.3.4 Réponse spectrale

Durant la mesure de la réponse spectrale, l'échantillon est irradié avec un flux de lumière monochromatique dont la longueur d'onde varie entre 350 nm et 1100 nm. La réponse de l'échantillon est mesurée en fonction de λ à l'aide de l'électromètre Keithley 619. La puissance de la lampe est maintenue constante et la mesure de la RS a été effectuée en mode photovoltaïque (sans polariser le dispositif). Le prélèvement de la réponse spectrale se fait à température ambiante.

Nous comparons, dans la **figure IV.10** la réponse spectrale des échantillons E01, E02, qui sont des hétérojonctions a-Si :H/PSi(RB)/c-Si, avec ref qui est une hétérojonction a-Si :H/c-Si. Aussi, nous comparons dans la **figure IV.11** les spectres de réponse spectrale (RS) des échantillons E01, E02 et E03. Nous rappelons que les réponses optiques des RB qui constitue les trois échantillons est différentes (Voir chapitre III).

La réponse spectrale des structures réalisées dans le cadre de cette thèse est semblable à celle trouvée pour des structures TiC/silicium poreux/Si [132]. De même les spectres de réponse spectrale trouvés sont aussi semblables à ceux trouvés pour des photodiodes PSi/Si [133,134]. En effet, les spectres RS des structures réalisées présentent, essentiellement, deux pics pour tous les échantillons, l'un à $\lambda = 425$ nm environ et l'autre à $\lambda = 840$ nm environ (figures IV.10 et IV.11), un pic apparaît aussi à environ 1060 nm pour les échantillons E01 et E05. Le pic à 840 nm (NIR) est dû au substrat de silicium, puisque cette réponse est rencontrée dans les photodiodes à base de silicium, alors que le pic à 1060 nm (IR) correspond au front d'absorption du silicium (~1100 nm).

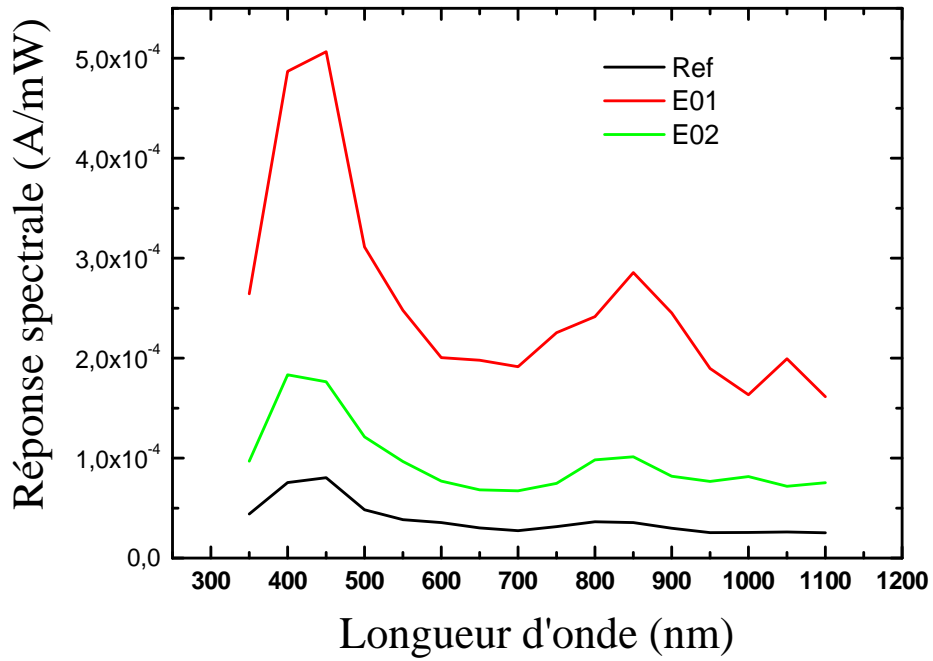


Figure IV.10 : Réponse spectrale des structures a-Si :H/PSi(RB)/c-Si (E01, E02), en comparaison avec celle de la structure a-Si :H/c-Si (Ref).

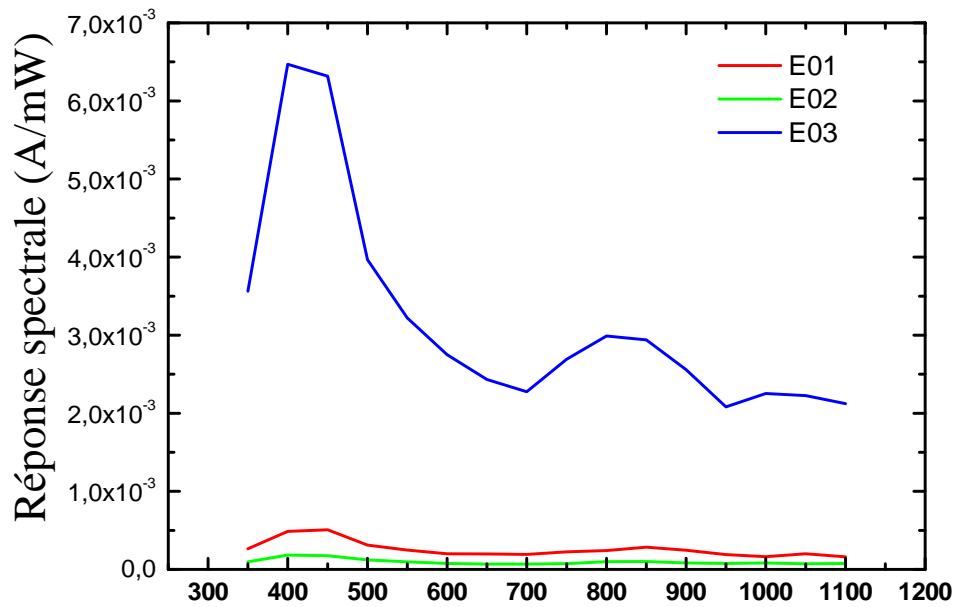


Figure IV.11 : Réponse spectrale des structures a-Si :H/PSi(RB)/c-Si (E01, E02 et E03).

Nous constatons que le pic qui caractérise la couche a-Si :H n'apparaît pas dans les spectres de RS, le pic caractéristique du a-Si :H est centré à 620 nm [111]. Cela est peut être attribué à la couche de a-Si :H qui est très fine, son épaisseur est égale à 140 nm. Aussi, le pic qui caractérise l'a-Si :H peut être masqué par le pic large centré à $\lambda=425$ nm.

Nous proposons, sur la **figure IV.12**, un schéma pour décrire le diagramme de bandes de nos structures.

D'après les courbes de RS, il peut être constaté que la réponse du pic de 840 nm est faible. En plus, il se situe presque à la même longueur d'onde que celui d'une photodiode de silicium. Ceci peut être expliqué si on suppose qu'une partie très faible de la lumière, dans la région spectrale 700-900 nm, atteint le substrat du silicium en traversant la couche de a-Si :H et la couche de PSi et génère des paires électron-trou dans la zone de déplétion PSi/c-Si (Fig. IV.12). Le premier pic observé à 425 nm, qui est le plus important, est peut être dû à la lumière absorbée dans la zone de déplétion créée entre le a-Si :H et le silicium poreux (Fig. IV.12), caractérisée par la capacité C3. Puisque la plus petite réponse est enregistrée pour l'échantillon Ref. Rappelons que l'échantillon Ref ne contient pas de couche de PSi. Nous remarquons aussi que la plus grande valeur de RS est enregistrée pour l'échantillon E03, et cela est peut-être dû à la nature du PSi qui constitue l'interface a-Si/PSi de cet échantillon.

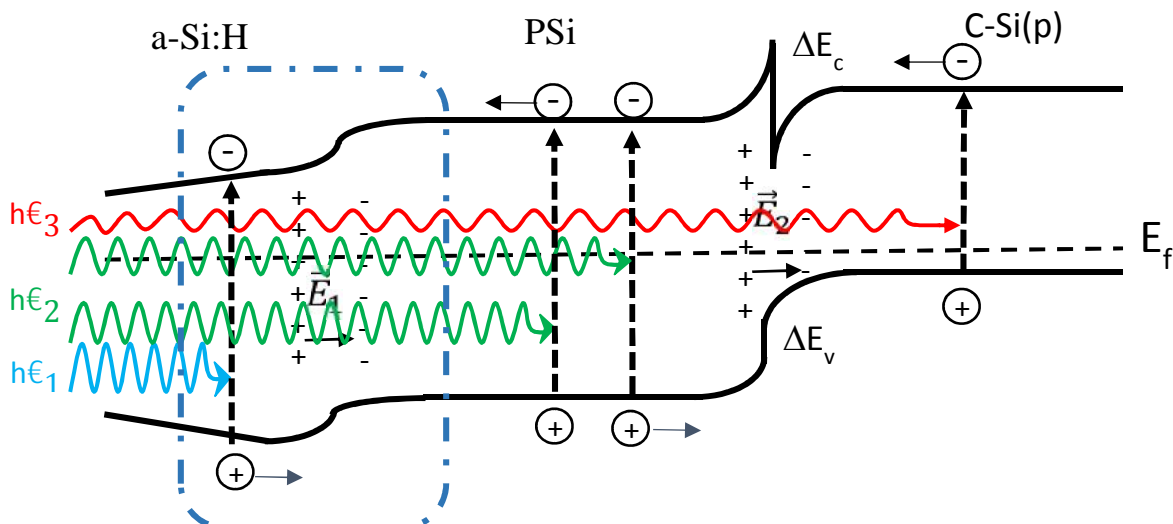


Figure IV.12 Structure de bandes des structures a-Si :H/PSi (Réflecteur de Bragg)/C-Si.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'hétérojonction a-Si :H/PSi/c-Si. Notre objectif de départ était l'amélioration de l'absorption de la couche a-Si :H en intercalant des multicouche en PSi

sous forme de réflecteur de Bragg entre la couche a-Si :H est le substrat en silicium cristallin. Nous avons montré que l'absorption de la lumière des hétérojonctions avec RB est nettement supérieure par rapport à l'hétérojonction sans le RB. L'échantillon E01 est plus photosensible que E02 et E03 car la réflectivité de son RB est centrée dans la bande de longueur d'onde bleue et il est bien connu que l'a-Si: H absorbe plus dans le bleu. Nous avons trouvé que les caractéristiques I-V des hétérojonctions Al/a-Si :H/PSi/c-Si présente un comportement ohmique. Tandis que, les caractéristiques I-V des hétérojonction Ag/a-Si :H/PSi/c-Si présente un comportement redresseur. La technique de spectroscopie d'impédance a permis d'avoir les circuits électriques équivalents des structures de PSi/c-Si, a-Si: H /c-Si et a-Si: H /PSi/ c-Si. Dans ces circuits, l'élément CPE a été introduit afin de rendre compte des états de défauts d'interface entre PSi/c-Si et a-Si: H/c-Si. La capacité négative trouvée a été affectée aux défauts existant à l'interface a-Si/PSi. Finalement, nous avons trouvé que la réponse spectrale de nos structures provient, principalement, de l'interface a-Si :H/PSi.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques du silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) déposé sur un substrat de silicium cristallin (c-Si) nanostructuré. L'élaboration de ce matériau a été réalisée au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (équipe Couches Minces et Semi-conducteurs, USTHB) par la technique de "pulvérisation en continu assistée d'un magnétron". Quant à l'élaboration du silicium nanostructuré (poreux), elle a été effectuée au Centre de Recherche de la Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). La question centrale de départ reposait sur la possibilité d'améliorer la photosensibilité d'une couche mince de a-Si :H à l'aide d'un réflecteur arrière en silicium poreux.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé différentes techniques d'analyse. Ces techniques comprennent des techniques d'analyse structurales, optiques, électriques et photoélectriques. Les méthodes structurales utilisées sont la microscopie électronique à balayage pour mettre en évidence la formation du silicium poreux (PSi), la gravimétrie pour l'estimation de la porosité et de l'épaisseur du PSi et l'absorption infrarouge à transformées de Fourier (FTIR), qui permet l'identification des liaisons entre le silicium et l'hydrogène ainsi que l'estimation de la teneur en hydrogène. Les méthodes optiques sont la réflectivité optique pour caractériser le silicium poreux en déterminant son épaisseur optique, l'ellipsométrie spectroscopique pour déterminer la porosité, l'épaisseur et l'indice de réfraction optique. Les méthodes électriques sont les mesures courant-tension sous obscurité et la spectroscopie d'impédance. Finalement, les méthodes photoélectriques que nous avons employées sont les mesures courant-tension sous éclairage et la réponse spectrale.

Nous avons commencé par l'optimisation et le contrôle du processus de formation du silicium poreux en monocouches et en multicouches. Ce qui nous a permis de réaliser des cristaux photoniques en silicium poreux sous forme de miroirs de Bragg et de microcavité.

Pour les monocouches poreuses, nous avons obtenu un accord satisfaisant, entre les valeurs de porosité et d'épaisseurs obtenues à la fois, par gravimétrie et par l'ellipsométrie. De ce fait, les caractéristiques du PSi (porosité, épaisseur et indice de réfraction) peuvent être estimées par le biais de deux techniques optiques non destructives qui sont : l'ellipsométrie spectroscopique et la réflectivité optique. Pour les multicouches, nous pouvons utiliser seulement l'ellipsométrie

spectroscopique pour la détermination avec précision, de la porosité des deux couches qui constituent la structure. Quant à la réflectance des réflecteurs de Bragg (RBs), nous avons réussi à élaborer des réflecteurs de Bragg caractérisés par des réflectances supérieures à 85% dans le visible et le proche infrarouge.

Par la suite, nous avons montré que l'absorption de la lumière des hétérojonctions a-Si:H/c-Si avec RB est nettement supérieure par rapport à l'hétérojonction sans le RB. L'hétérojonction avec le RB reflétant une bande centrée dans le bleu est plus photosensible que les hétérojonctions qui réfléchissent des bandes centrées dans le rouge et l'infrarouge car l'a-Si:H absorbe mieux la lumière visible de longueur d'onde bleue. Nous avons trouvé que les caractéristiques I-V des hétérojonctions Al/a-Si:H/PSi/c-Si présentent un comportement électrique de type ohmique tandis que, les caractéristiques I-V des hétérojonctions Ag/a-Si:H/PSi/c-Si présentent un comportement redresseur. La technique de spectroscopie d'impédance a permis d'obtenir successivement, les circuits électriques équivalents des structures de PSi/c-Si, a-Si:H/c-Si et a-Si:H/PSi/c-Si. Dans ces circuits, l'élément CPE a été introduit afin de rendre compte des états de défauts d'interface entre PSi/c-Si et a-Si:H/c-Si. La capacité négative obtenue a été affectée aux défauts existants à l'interface a-Si:H/PSi. Finalement, nous avons montré que la réponse spectrale des structures élaborées dans le cadre de ce travail, provient principalement de l'interface a-Si:H/PSi.

Ces résultats expérimentaux ouvrent la voie à l'utilisation des réflecteurs de Bragg pour améliorer le rendement des cellules solaires à base de silicium amorphe hydrogéné. Les structures réalisées peuvent également être utilisées comme photo-détecteur dans le domaine de l'ultra-violet (UV).

A la fin de ce travail, nous pouvons donner quelques perspectives qui peuvent être des sujets de recherche à développer. Nous avons montré que pour une très fine couche de a-Si:H, nous avons déjà un effet de piégeage de la lumière. Nous pouvons augmenter l'épaisseur de a-Si:H et voir quelle est l'épaisseur optimale qui donne le meilleur photo-courant. La réflectivité en face-avant pourrait être réduite et cela en déposant un oxyde transparent, du ZnO par exemple matériau très bien maîtrisé en sein de notre laboratoire [135].

Annexes

Annexe A Traitement du spectre FTIR

Les différentes étapes suivies pour le traitement du spectre IR sont montrées sur la **figure A.1**

Le traitement du spectre enregistré se fait selon la procédure suivante :

- lissage du spectre.
- normalisation du spectre de transmission de l'échantillon par division sur celui du substrat.
- élimination des franges d'interférence dues aux réflexions multiples aux interfaces (couche-air et couche-substrat), par la division du spectre de transmission normalisé sur une fonction périodique de la forme :

$$BL = Ax + B + C \cos[S(x - x_0)] \quad (\text{A.1})$$

Avec : A, B, C, S et x_0 sont des paramètres caractéristiques de la ligne de base tirés du spectre normalisé.

- calcul de l'absorption du film à partir de la formule de Beer-Lambert tel que :

$$r = \frac{1}{d} \cdot \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{A.2})$$

Où :

r : est le coefficient d'absorption infrarouge.

d : l'épaisseur de la couche.

T : la transmission normalisée et corrigée des franges d'interférences (transmission de la couche).

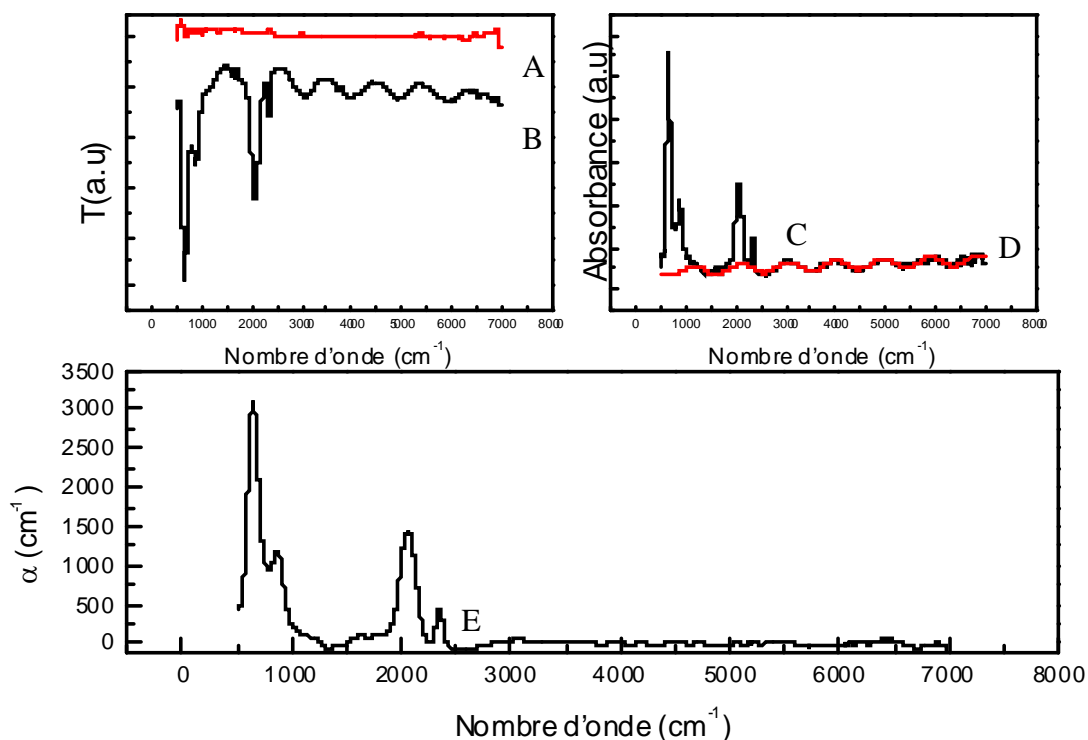


Figure A.1 : Traitement d'un spectre d'absorption infrarouge.

(A) : spectre de transmission de la référence « substrat vierge ».

(B) : spectre de transmission de l'échantillon « substrat+couche ».

(C) : spectre d'absorbance de la couche.

(D) : ligne de base.

(E) : spectre du coefficient d'absorption de la couche.

Le résultat dépend beaucoup de la qualité du spectre (possibilité de déconvolution) mais aussi de l'utilisateur. Pour cette raison nous nous limitons souvent à des interprétations qualitatives. Toutefois pour évaluer la concentration de l'hydrogène dans les couches déposées, nous exploitons plus particulièrement le mode stretching à $(2000-2090) \text{ cm}^{-1}$ qui apparaît sous forme d'un pic large et isolé.

A- Etude qualitative

L'étude qualitative des spectres d'absorption infrarouge consiste à identifier les bandes d'absorption, et à attribuer à chaque bande un mode de vibration.

L'absorption infrarouge est un moyen pour de connaître la structure physicochimique du matériau par l'identification des différents types de liaisons.

B- Etude quantitative

En plus de la caractérisation des espèces par leur mode de vibration, la spectroscopie infrarouge permet aussi d'accéder au nombre de liaisons vibrantes. La densité de liaisons vibrantes N est proportionnelle à l'absorption intégrée sous la bande d'absorption qui correspond au mode de vibration des liaisons en question [117].

$$N \text{ (cm}^{-3}\text{)} = K(\tilde{\nu}_0)I \quad (\text{III-4})$$

Avec :

$$K(\tilde{\nu}_0) = \frac{2\tilde{\nu}_0 n c \tilde{\nu}_0}{f(e^*)^2} \quad \text{Et} \quad I = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \frac{r(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$$

I : l'absorption intégrée.

$K(\tilde{\nu}_0)$: constante qui dépend de la bande d'absorption (constante de calibration).

N : le nombre de liaisons par unité de volume exprimé en cm^{-3} ;

$\tilde{\nu}$: la masse réduite du dipôle dans le solide ;

n : l'indice de réfraction ;

ϵ_0 : la permittivité du vide ;

c : la vitesse de la lumière ;

$\tilde{\nu}_0$: la fréquence d'excitation ;

e^* : la charge effective du dipôle dans le solide ;

f : le coefficient d'absorption ;

$\tilde{\nu}_1$: limite inférieure de la bande d'absorption ;

$\tilde{\nu}_2$: limite supérieure de la bande d'absorption.

Les constantes de calibration ($K(\tilde{\nu}_0)$) peuvent être déterminées par des techniques d'analyse nucléaire, exemple par Détection des Atomes de Recul (ERDA).

Constantes de calibration proposées par Langford et al. [117] :

$$K(640) = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}, \quad K(2000) = (9.0 \pm 1.0) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}, \quad K(2100) = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$$

La procédure de décomposition utilisée consiste en une déconvolution du spectre d'absorption expérimental par une somme de gaussiennes. Un exemple d'une déconvolution de la bande autour de 2000 cm^{-1} du spectre d'absorption est représenté sur la **figure A.2**.

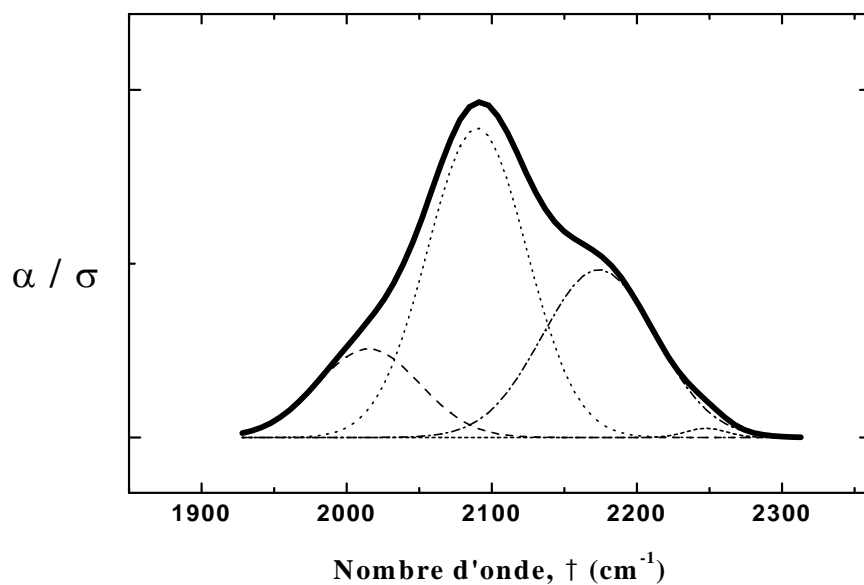


Figure A.2 Exemple d'une déconvolution de la bande (2000-2200) cm^{-1} d'un spectre d'absorption infrarouge.

Annexe B traitement des spectres de réflectivité optique pour la détermination de n

Nous représentons sur la **figure B.1**, le spectre de réflexion optique de la couche de PSi élaborée, où nous pouvons constater deux régions :

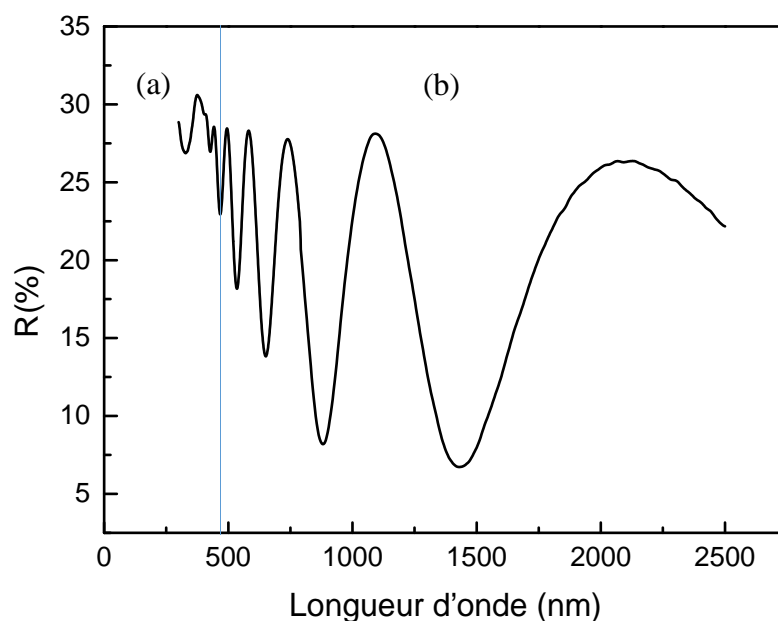


Figure B.1 : Spectre de réflexion optique de la couche de silicium poreux produit

a) Une zone de faible absorption : elle est caractérisée par la présence de pics de réflexion optique (maxima et minima), correspondants aux franges d'interférences dues aux réflexions multiples aux interfaces : air – silicium poreux et silicium poreux – silicium cristallin. A partir de ces pics nous pouvons déterminer l'épaisseur optique, en utilisant la relation de Bragg :

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{m}{4nd\cos\theta}$$

m : entier qui représente l'ordre du pic considéré.

θ : angle d'incidence (dans notre cas $\theta=0$)

λ_m : longueur d'onde du pic m (maxima et minima) du spectre de réflectivité.

b) Une zone de forte absorption : c'est la zone où les franges d'interférences disparaissent.

La représentation de l'inverse des longueurs d'onde λ_m en fonction de l'ordre correspondant (**figure B.2**), permet d'estimer l'épaisseur optique nd . La courbe de $\lambda_m = f m$ est linéaire, avec une pente $p = \frac{1}{4nd}$. Connaissant l'épaisseur d déterminée à partir des mesures de gravimétrie nous pouvons calculer la valeur de n .

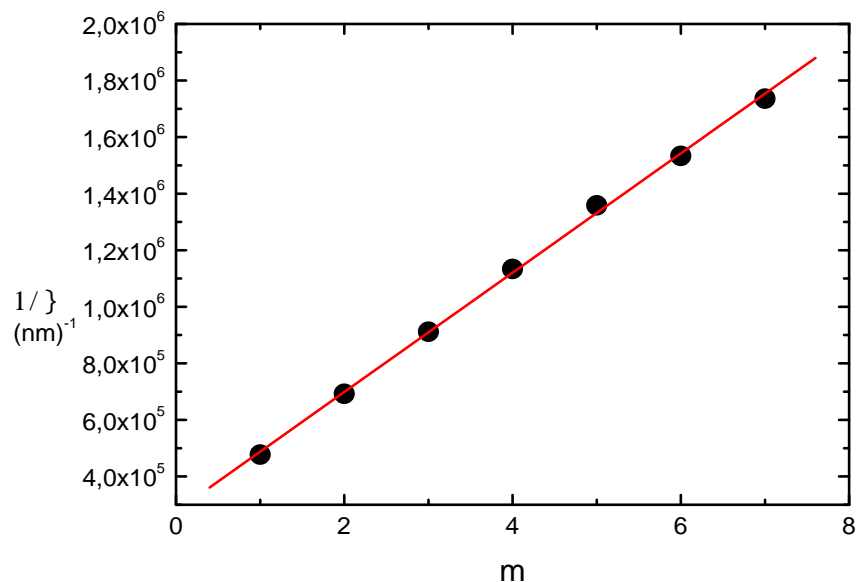


Figure B.2 : Représentation de l'inverse des longueurs d'onde des extrema en fonction de l'ordre d'interférence, $1/\lambda_m = f(m)$.

Références bibliographiques

- [1] F. Urbain, K. Wilken, V. Smirnov, O. Astakhov, A. Lambertz, J.-P. Becker, U. Rau, J. Ziegler, B. Kaiser, W. Jaegermann, and F. Finger, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2014, Article ID 249317
- [2] H.Y. Seba, R. Cherfi, F. Hamadache and M. Aoucher, *Material Science Forum*, 609, (2009) 129-132
- [3] E. L. Millera, R.E. Rocheleau, S. Khan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 907-914
- [4] L. Canham, "Properties of Porous Silicon", INSPEC IEE, London, (1997) 34
- [5] D. Estrada-Wiese, J.A. del Río, R. Nava, J. Gómez-Ocampo, J. Tagüeña-Martínez, Z. Montiel-González, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 14, (2015) 1315-321
- [6] M.Y. Chen, O.S. Meade, M.J. Sailor, *Phys. Status Solidi C* 6 (7) (2009) 1610–1614.
- [7] I.I. Ivanov, V.A. Skryshevsky, T. Nychporuk, M. Iemiti, A.V. Makarov, N.I. Klyui, O.V. Tretyak, *Renew. Energy* 55 (2013) 79–84.
- [8] V.H. Pham, H. Bui, T.V. Nguyen, T.A. Nguyen, T.S. Pham, T.H. Cam Hoang, Q.M. Ngo, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 4 (2013) 023001.
- [9] A. Shokrollahi, M. Zare, *Optik* 124 (2013) 855–858.
- [10] G. Rong, S.M. Weiss, *Phys. Status Solidi C* 206 (6) (2009) 1365–1368.
- [11] E. Osorio, R. Urteaga, L.N. Acquaroli, G. Garcı-Salgado, H. Juárez, R.R. Koropecski, *Sol. Cells* 95 (2011) 3069–3073.
- [12] I. Kuzma-filipek, F. Duerinckx, K.V. Nievwenhysen, G. Beaucarne, J. Poortmans, R. mertens, *Phys. Status Solidi C* 6 (7) (2009) 1745–1749
- [13] F. Duerinckx, I. Kuzma-Filipek, K. Van Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, J. Poortmans, *IEEE Electron Device Lett.* 27 (2006) 837–839.
- [14] M.Y. Ghannam, A.A. Abouelsaood, A.S. Alomar, J. Poortmans, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 850–856.
- [15] K. Van Nieuwenhuysen, M. Récaman Payo, I. Kuzma-Filipek, J. Van Hoeymissen, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin Solid Films* 518 (2010) S80–S82
- [16] F. Hamadache, L. Zougar, K. Mokeddem, A. Brighet, B. Gelloz, *ECS Trans.* 33 (2011) 209–225.
- [17] A. Uhlir, *Electronics Shaping of Germanium and Silicon*, *Bell Syst. Tech. J.* 35, 333 (1956)

- [18] D. R. Turner, Journal of Electrochemical Society, 105, (1958) 402.
- [19] K.Imai and Y.Yoriume, Jpn. J. Appl. Phys., 18, (1979) 281.
- [20] L. T. Canham, Applied Physics Letters, 57 (10), (1990) 1046.
- [21] V. Lehmann and U. Gösele, Applied Physics Letters, 58, (1991) 856-858
- [22] R. L. Smith and S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. Journal of Applied Physics, 71:1, 1992.
- [23] M.M. Rieger, P.A. Kohl, J. Electrochem. Soc. (USA) 142 (1995) 1490.
- [24] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, J. D. Benjamin, Applied Physics Letters, 46 (1) (1985) 86
- [25] J.N. Chazalviel, R.B. Wehrspohn and F. Ozanam, Mater. Sci. And Eng., B 69-70 (2000) 1-10
- [26] V. Lehmann, R.Stengl and A.Luigart, Mater.Sci and Eng.B, 11 (2000) 69-70
- [27] V. Lehmann, and S.Rönnebeck, J. Electrochem. Soc.146, (1999) 2968
- [28] A. Halimaoui, Porous silicon science and technology, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, 1994
- [29] G. Bomchil, R. Hérino, K. Barla, and J. C. Pfister, J. Electrochem. Soc., 130 (7) (1983) 1611.
- [30] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. L. Ginoux, J. Electrochem. Soc., 134(8) (1987) 1994.
- [31] V. Parkhutik, Solid-State Electronics, 43 (1999) 1121-1141.
- [32] C.Lévy Clément, Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique – Springer, p 329 (1994).
- [33] F. Hamadache, "*Réalisation de nano composites de fer, de cobalt et de leurs alliages à matrice silicium élaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique*", Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger (2005)
- [34] K. Barla, R. Hérino, G. Bomchil, J.C. Pfister, A. Freund, J. Cryst. Growth, 68 (1984)727–732.
- [35] G. Lerondel, R. Romestain, and S. Barret, J. Appl. Phys., 81 (9) (1997) 6171.
- [36] S. Setzu, G. Lerondel, and R. Romestain, J. Appl. Phys., 84 (1998) 3129,
- [37] C. Pickering, M. I. J. Bacale, D. J. Rollins, P.G. Pearson, and R.Geef, J. Phys c, 17 (1991) 6535.
- [38] V. Petrova, F.Koch, and T. Muschik, J. of Luminescence, 57 (1993) 271.
- [39] D. T. Jiany, I. Corclthard, T.K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. Hfeng, and R. H. Rosemberg. J.Appl. Phys, 74(10) (1993) 6335.

- [40] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef, *Thin Solid Films*, 125 (1985) 157.
- [41] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, 89 (1982) 249.
- [42] W. Theiss. in "Structural and optical properties of porous silicon nanostructures". Eds G. Amato, C. Delerue, H. J. Von Bardeleben - Gordon Breach, (1997).
- [43] M.G. Berger. " *Silicium poreux pour la micro-optique: fabrication, microstructure et propriétés optiques de systèmes monocouches et de revêtements*", PhD thesis, Forschungszentrum Jülich, (1996).
- [44] M. Ben-Chorin, Resistivity of porous silicon, in *Properties of Porous Silicon*, L. edited by L. Canham Emiss, Data reviews Series N°18, INSPEC, IEE: London, 1997, P. 165
- [45] A. Grosman and c. Ortiga, Dopants in porous silicon", in *Properties of Porous Silicon*, L. edited by L. Canham Emiss, Data reviews Series N°18, INSPEC, IEE: London, 1997, P. 328
- [46] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller and U. Grüning, *Thin Solid Films*, 225 (1995) 20.
- [47] E. Garrone, S. Borini, P. Rivolo, L. Boarino, F. Geobaldo and G. Amato, *Phys. Stat. Sol. (a)* 197, (2003) 103.
- [48] T. Hadjersi, "*Etude et réalisation d'un dispositif optoélectronique à base de silicium poreux obtenu par voie chimique*", Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger (2005)
- [49] M. Saadoun, DEA, Faculté des sciences de Tunis, Nov. 1997.
- [50] S.C. Moss and J. F. Graczyk, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 581.
- [51] M. Gandais, M.L. Theye, S. Fisson and J. Boisonade, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 58, 601 (1973).
- [52] J. Tauc, *J. Amorphous & liquid S.C.*, J. Tauc Ed., P. 175 (1974).
- [53] A. Rahal, "*Stabilité de différentes structures de silicium et de dispositifs électroniques à base de ces matériaux*", Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger (2001).
- [54] M. H. Brodsky, R.S Tittle, K. Weiser and G.D. Petit, *Phys. Rev. B*1, (1970) 2632.
- [55] H.Y. Seba, R. Cherfi, In: *Advances in Materials Science Research*. Volume 18, ISBN: 978-1-63463-495-3 (2015) 229-239
- [56] L. Ainouche, "*Détermination de la densité d'états localisés par les techniques du photocourant modulé et du transitoire du photocourant dans le silicium amorphé hydrogéné déposé par pulvérisation DC magnétron*", Thèse de Magister, USTHB, Alger (2003).
- [57] T.D. Moustakas and J Electron. Materials. 8, 391 (1979).
- [58] N.F. Mott and E.A. Davis, *Phil. Mag.* 22 903 (1970).
- [59] N.F Mott, *phil. Mag.* 19, (1969) 835.
- [60] J. Tauc, *Mat. Res. Bul.* 5, (1970) 720-730.

- [61] R. Rogel, M. Sarret, T. Mohamed-Brahim, O. Bonnaud and J. P. Kleider, *Journal of Non-Crystalline Solids* 141, (2000) 266-269.
- [62] P. Münster, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France (2001).
- [63] B. Stannowski, *Silicon-base thin-film transistors with high stability*, University Utrecht (2002).
- [64] R. O. Dusane, S. R. Dusan, V. G. Bhide and S. T. Kshirsagar, *Appl. Phys Lett* 63 No. 16, (1993) 2201-2203.
- [65] J. Guillet, Q. R. Middyam, J. Huc, J. Perrin, B. Equer and J. E Bourée, *14 th European Photovoltaic Solar Energy*, Spain, (1997) 1475-1478.
- [66] D. E. Carlson and C. W. Magee, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 81.
- [67] R.C. Chittick, J. H. Alexander and H. F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1967) 77.
- [68] J. C. Knight, *phil. Mag.* 34 (1976) 663.
- [69] P. E. Vanier, F. J. Kampas, R. R. Coderman and G. Rajeswaran, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1812.
- [70] P. Roca i cabarocas, R. Vanderhagen, M. L. Thèye, Y. Boizem, D. Mencaraglia, Z. Djebour, J. Sib, J. P. Kleider and C. lengeau, *Proc. Of 10 th european Photovoltaic Solar Energy Conference*, Lisbon (1991).
- [71] Debabrata Das, S. N. Sharma and Ratnabali Banerjee, *Journal of Non-Crystalline solids* 211 (1997) 229.
- [72] P.C. Searson, J.M. Maculay, F.M. Ross, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 253.
- [73] C Tsai, KH Li and JC Campbell, *Electronics Letters*, Vol 29, No 1 (1993) 134-136.
- [74] C. Morosanu, C. Cesile, S. Korepanov, P. Fiorini, C. hlleddi, F. Evangelisti, and A. Mittiga, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 164-166, (1999) 801-804.
- [75] Alessandro Fantoni, Manuela Viera, Rodrigo Martins, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* 73 (2002) 151.
- [76] M. Tucci, V. La Ferrara, M. Della Noce, E. Massera, L. Quercia, *J. Non-Cryst. Solids*, 776 (2004) 338-340.
- [77] J.D. Lacoste, "*Vers une ingénierie de bande des cellules solaires, à hétérojonction a-si :H/C-Si rôle prépondérant de l'hydrogène*", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France, (2007)
- [78] H. Matsuura "Hydrogenated Amorphous- Silicon / Crystalline- Silicon Heterojunctions: Properties and Applications" *IEEE, Transactions on Electron Devices*. Vol.36. N° 12 (1989)
- [79] R. Prabakaran, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 2632-2636

- [80] E. Yablonovitch, *Physical Review Letters*, **58**, (1987) 2059.
- [81] S.SETZU, "*Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium poreux*", Thèse de Doctorat, université Joseph FOURIER-Grenoble1, France (1999)
- [82] V.Savona, L. C. Andreani, P. Schwendimann, A. Quattropani, *Solid State Communication*, 93 (1995) 733
- [83] L.C.Andreani, V.Savona, P.Schwendimann, A.Quattropani, *Superlattices Microstructures*, 15 (1994) 453.
- [84] M.G. Berger, C. Dieker, M. Thonissen, L. Verscan, H. Luth, H. Munder, W. Thei, M. Wernenke, P. Grosse, *J. Phys. D.*, 27(1994) 1333.
- [85] M.G. Berger, R. Arens-Fisher, S. Frohnhoff, C. Dieker, K.Winz, H. Munder, H. Luth, M. Artzen, W. Thei, *Materials Research Society symposium proceedings*, 358 (1995) 327.
- [86] H.Y.Seba, "*Etude de l'influence de l'hydrogène sur le silicium amorphe dopé au bore Mémoire de Magister*", USTHB, Alger (2008)
- [87] F.Rebib, "*Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive*", Thèse de Doctorat, université Blaise PASCAL, Clermont-Ferrand II, France (2006).
- [88] A. G. Bruggemann, *Ann. Phys.*,24 (1935) 636.
- [89] E. Ritter, *Appl. Optics*, 15 (1976) 2318.
- [90] W. Heitmann, *Appl. Optics*, 10 (1971) 2685.
- [91] D.S.McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(1990) 2187.
- [92] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, *App. Optics*, 20 (1981) 26.
- [93] O. S. Heavens, "*Optical properties of thin solid films*", Dover Publications 1965.
- [94] Born, Wolf, "*Principles of optics*", Pergamon, London 1964.
- [95] G. E. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett*, 69 (1996) 2137.
- [96] F. Wooton, "*Optical Properties of Solids*", Academic, New York 1972.
- [97] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, 15 (1966) 627.
- [98] S.Tata, "*Caractérisation électrique de dispositifs à base de silicium amorphe hydrogéné et de ses alliages*", Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2008)
- [99] D. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* ,vol. 31, 4 (1977) 292
- [100] M. Durbha, M. E. Orazem et B. Tribollet : A Mathematical Model for the Radially Dependent Impedance of a Rotating Disk Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 146(6) (1999) 2199–2208

- [101] E. Bayet, F. Huet, M. Keddam, K. Ogle and H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 44(24), (1999) 4117–4127.
- [102] E.GUILLERMAIN, "*Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux : technologie et application à la bio-détection*", Thèse de doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon, France (2007)
- [103] V. Torres-Costa, R.J. Martin-Palma, J.M. Martinez-Duart, *Appl. Phys. A*, 79, (2004)1919–1923.
- [104] R. Nava, M.B. de la Mora, J. Taguena-Martinez, and J.A. del Rio, *Physica Status Solidi C*, 6, No. 7, (2009) 1721–1724.
- [105] G. Lérondel, R. Romestain, F. Madéore, F. Muller, *Thin Solid Films*, 276 (1996) 80.
- [106] B. Fodor, E. Agocsa, B. Bardet, T. Defforge, F. Cayrel, D. Alquier, M. Fried, G. Gautier, P. Petrik, *microporous and mesoporous materials*, 227 (2016)112-120.
- [107] J. Charrier, V. Alaiwan, P. Pirasteh, A. Najjar, M. Gadonna, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8632–8636.
- [108] S.CHARVET, "*Etude de la croissance et des propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice amorphe : analyse quantitative par ellipsométrie spectroscopique*", Thèse de Doctorat, université de CAEN, France (1999).
- [109] B. Fodor, T. Defforge, E. Agócs, M. Fried, G. Gautier, P. Petrik, *Applied Surface Science* 421, (2017) 397–404.
- [110] H.Y.Seba, T.Hadjersi, N.Zebbar, *Applied Surface Science*, 350 (2015) 57-61.
- [111] L. Zougar, "*Caractérisation du silicium en couche mince déposé sur le silicium poreux par la technique de pulvérisation DC magnétron*", Mémoire de de Magister, USTHB, Alger (2010)
- [112] A. Lami, "*Etude des propriétés optoélectroniques des structures à base de silicium poreux*" Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2012)
- [113] M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo, *Phys. Rev. B* 16, (1977) 3556.
- [114] S. C. Shen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5322.
- [115] D. Jousse, E. Bustarret, A. Beneville and J.P. Stoquert, *Phys. Rev. B* (1986).
- [116] C. C. Tsai, *Phys. Rev. B* 19, (1979) 2041.
- [117] A.A. Langford, M. L Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford and N. Maley, *Phys. Rev B* 45, (1992) 13367.
- [118] A.Brighet, "*Le dopage du silicium amorphe par le triméthylphosphine (TMP)*", Mémoire de Magister, USTHB, Alger (2008)

- [119] S.R. Jadkar, J.V. Sali, A.M. Funde, N.A. Bakr, P.B. Vidyasagar, R.R. Hawaldar, D.P. Amalnerkar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 714.
- [120] R. K. Tripathi, O. S. Panwar, A. K. Kesarwani, Ishpal Rawal, B. P. Singh, M. K. Dalai and S. Chockalingam, *RSC Adv.* 4 (2014) 54388.
- [121] L. Magafas, J. Kalomiros, D. Bandekas, G. Tsirigotis, *Microelectronics Journal* 37 (2006) 1352–1357
- [122] L. Raniero, E. Fortunato, I. Ferreira and R. Martins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1880-1883.
- [123] M. Perny, V. Saly, M. Vary, M. Mikolasek, J. Huran, J. Packa, *Journal of electrical Engineering*, 65, NO.3, (2014) 174–178
- [124] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy* (2013) pp7.
- [125] F. Fonthal, T. Trifonov, A. Rodriguez, L.F. Marsal, J. Pallares, *Microelectronic Engineering*, 83 (2006) 2381-2385
- [126] M.F. Mabrook and A.K. Ray, *Journal of Electronic materials*, Vol. 46, No. 4 (2017) 2105-2111
- [127] S.M. SZE, *physics of semiconductors devices*, John Wiley & Sons. Inc., NEW YORK, 1981, pp32
- [128] S.H. Ahn, J.H. Lee, H.G. Kim, J.G. Kim, *Applied Surface Science*, Vol.233, (2004) 105-114
- [129] M. Grau, N. Nguyen, A. Straboni, M. Lemiti, *Energy procedia* 10 (2011) 8-13
- [130] K. Mokeddem, M. Kechouane, *Superlattices and Microstructures*, Vol.86, (2015) 335-341
- [131] J. Panigrahi, Singh R. Vandana, N. Batra, J. Gope, M. Sharma, P. Pathi, S.K. Srivastava, C.M.S. Rauthan, P.K. Singh, *Solar Energy*, 136, (2016) 412-420
- [132] N. Gabouze, K. Ait-Hamouda, S. Ouendadji, K. Henda, N. Saoula, *Superlattice. Microstructure*. 36 (2004) 87.
- [133] L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, S.Ya. Andrushin, A.F. Orlov, B. Unal, D.G. Yarkin and E.A Petrova, *Solid-State Electronics* 45 (9) (2001) 1607.
- [134] T. Hadjersi, N. Gabouze, *Optical Materials* 30 (2008) 865–869
- [135] N. Zebbar, "*Elaboration et caractérisation de couches minces et d'hétéro-structures à base de ZnO*", thèse de doctorat d'état, USTHB, Alger (2010).