

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique



N° d'ordre :

Série :

**Université Mohammed Seddik
BENYAHIA – Jijel
Faculté des sciences et de la technologie
Département d'Electronique**

Thèse Présentée

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : **Electronique**

Par :

Nadjet HAFSI

Thème :

**ÉTUDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT DES
NANOCRISTAUX SEMICONDUCTEURS COMME SOURCE DE
LUMIERE**

Soutenue le : 15/12/2016, Devant le Jury composé de :

- | | | |
|-------------------|----------------------------------------------|------------|
| • Mr. M. K. KEMIH | Prof. Univ. Mohammed Seddik BENYAHIA – Jijel | Président |
| • M. H. BOURIDAH | Prof. Univ. Mohammed Seddik BENYAHIA – Jijel | Rapporteur |
| • M. R. MAHAMDI | Prof. Univ. Batna | Examineur |
| • M. F. DJEFFAL | Prof. Univ. Batna | Examineur |

*A la mémoire de mon père que Dieu le tout puissant le garde en son
vaste paradis*

A ma très chère mère

A mes chers frères

A mes sœurs

A mon mari

Et a mes deux anges Adel et Aya

Je dédie ce travail...

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier monsieur **H. BOURIDAH**, professeur à l'université de Jijel, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **K. KEMIH**, Professeur à l'Université de Jijel, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je suis très honorée de la présence à mon jury de thèse de :

Monsieur **R. MAHAMDI**, Professeur à l'université de Batna, pour avoir accepté d'examiner mon travail, et participé à mon jury de thèse.

Monsieur **F. DJEFFAL**, Professeur à l'université de Batna, pour avoir accepté d'examiner mon travail, et participé à mon jury de thèse.

Ma sincère estime et un grand merci vont vers monsieur **N. BOUTAOUI**, professeur à l'université de Jijel, pour sa contribution précieuse à ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur **M. R. BEGHOUL**, docteur à l'université de Jijel, pour les mesures Raman.

Un immense merci au docteur **H. HAOUES** et au docteur **A. BOUHADICH** pour leur aide précieux.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
Référence de l'introduction générale.....	5
Chapitre I : Le Silicium Nanocristallin : Aspect Théorique Et Expérimental	7
I. Introduction.....	9
II. Notions de base.....	9
III. Du Silicium massif au silicium cristallin.....	10
III.1. Silicium massif.....	10
III.2. Poreux.....	11
III.3. Les nanocristaux de Silicium (Si-ncs).....	12
III.4. Matrice Diélectrique.....	13
III.5. Les applications potentielles des nanocristaux.....	13
III.6. Objectif de la thèse.....	15
IV. Origine de la luminescence des nanocristaux de silicium emprisonnés dans des matrices SiN _x	16
IV.1. Effet de confinement quantique.....	16
IV.2. Les défauts	17
IV.3. Les queues de bandes.....	17
IV.4. Molécules luminescente.....	19
IV.5. Etats de surface.....	19
IV.6. Hybridation de surface.....	19
V. Elaboration des structures à base de nanocristaux de silicium.....	19
V.1. Implantation ionique.....	19
V.2. Dépôt par LPCVD.....	20
V.3. Pulvérisation cathodique.....	21
V.4. Ablation Laser.....	21
V.5. Procédé Spark.....	22
V.6. Dépôt de Clusters.....	22
V.7. Recristallisation du Si amorphe.....	22
VI. Technique de caractérisation des structures à base de Si-ncs.....	23
VI.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	23
VI.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	24
VI.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	24
VI.4. Spectroscopie Raman.....	26
VI.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	27
VI.6. Spectroscopie de photoluminescence (PL).....	28
VII. Propriétés des structures à base de nanocristaux de silicium.....	28
VII.1. Propriétés structurales.....	29
VII.2. Propriétés électriques des structures à base de Si-ncs.....	32
VII.2. Propriétés électroniques du silicium nanométrique.....	33
VII.3. Propriétés optiques des structures à base de Si-ncs.....	34
VIII. Conclusion.....	35
Référence Chapitre I.....	37
Chapitre II : Etude De La Luminescence Dans Un Système A Base De Nanocristaux De Silicium	45
I. Introduction.....	46
II. Modèles de photoluminescence existants dans la littérature.....	46
II.1. Modèle de confinement quantique.....	46
II.2. Modèle de confinement quantique avec états de surface.....	47

II.3. Modèle de la couche environnante.....	48
II.4. Modèle de queues de bandes.....	50
II.5. Modèle d'interférence.....	52
II.5.1. Théorie du modèle.....	52
III. Détermination des paramètres physiques des différents modèles de la photoluminescence.....	55
III.1. Aspect expérimental du film SiN _x (x=0.12).....	55
III.2. Caractérisation structurale par imagerie MEB.....	56
III.2.1. Fraction cristalline.....	57
III.2.2. Distribution de taille.....	60
III.2.3. Distribution de l'épaisseur de l'interface.....	60
III.3. Détermination des paramètres physiques par spectroscopie Raman.....	61
III.3.1. Fraction cristalline.....	63
III.3.2. Distribution de taille.....	63
III.3.3. Composition de la matrice amorphe.....	64
III.4. Détermination de la taille des cristallites par la diffraction des rayons X.....	66
III.4.1. Direction cristalline.....	66
III.4.2. Le rayon moyen.....	67
III.5. Comparaison entre les résultats des analyses structurales déduites des méthodes de caractérisation.....	68
IV. Spectre expérimental de la photoluminescence du film SiN _x (x = 0.12).....	68
V. Comparaison entre les résultats des modèles de la photoluminescence de la littérature : Application au film SiN _x (x = 0.12).....	70
VI. Conclusion	71
Référence Chapitre II.....	72
Chapitre III : Modélisation de la photoluminescence	77
I. Introduction.....	78
II. Problématique.....	78
III. Modèle proposé pour calculer la photoluminescence.....	78
III.1. Description du système utilisé.....	78
III.1.1. Energie d'excitation.....	79
III.1.2. Méthode Monte Carlo.....	80
III.2. Suppositions.....	80
III.3. Origine de la luminescence.....	81
III.4. Construction du modèle.....	83
IV. Simulation du modèle.....	86
IV.1. Détermination des paramètres.....	88
V. Calcul de la photoluminescence.....	91
VI. Conclusion.....	93
Référence chapitre III.....	94
Chapitre IV : Etude Théorique De L'électroluminescence Du Silicium Nanocristallin.....	97
I. Introduction.....	98
II. Electroluminescence.....	98
III. Origine de l'Electroluminescence.....	99
III.1. Electroluminescence due aux défauts dans la matrice.....	99
III.2. Recombinaison électron-trou dans les Si-ncs.....	99

III.3. Recombinaison électron-trou dans le substrat.....	100
III.4. Excitation radiative des plasmons de surface	101
IV. Mécanisme de conduction	102
IV.1. Emission thermoïonique assistée par effet de champ (relation Richardson-Schottky).....	102
IV.2. Courant Fowler-Nordheim.....	103
IV.3. Courant Poole-Frenkel.....	104
IV.4. Courant Hopping.....	104
V. Dispositifs électroluminescents dans la littérature.....	104
VI. Proposition d'un dispositif électroluminescent.....	106
VI.1. Modèle d'électroluminescence.....	107
VI.2. Simulation de l'électroluminescence.....	110
VII. Conclusion	118
Référence Chapitre IV.....	120
Conclusion générale.....	125
Liste des figures.....	128
Liste des tableaux.....	132
Liste des acronymes.....	133

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

« *The number of transistors in a dense integrated circuit doubles approximately every two years* » Ce pronostic formulé en 1965 par Gordon Moore l'un des fondateurs d'Intel est vérifié jusqu'ici. Tous les deux ans, le nombre de transistors logés sur un microprocesseur a été multiplié par deux. Ces minuscules interrupteurs constituent l'élément de base de l'électronique. Toujours plus petit, et donc moins gourmands en énergie, les transistors ont permis à la puissance de calcul des ordinateurs de s'augmenter. En effet, chaque nouveau processeur est caractérisé par des meilleures caractéristiques le comparant à son prédécesseur.

Désormais, le mécanisme de cette loi commence à prendre du jeu. En 2014, les premières puces gravées en 14 nm sont arrivées avec un an de retard sur le planning. Le passage au 10 nm, la prochaine étape, n'est pas attendu avant 2017. Quant aux puces gravées en 7 nm, elles ne seront pas en production avant 2020, et celles en 5 nm pourraient ne jamais voir le jour. A cette taille, certains éléments du transistor ne sont constitués que de quelques atomes. La physique quantique commence alors à prendre place et la microélectronique laisse place à la nanoélectronique.

Au milieu des années 2000, La miniaturisation des microprocesseurs qui a pour but d'augmenter les fréquences d'utilisation a causé des problèmes liés à la dissipation de la chaleur. Les constructeurs ont dû arrêter d'augmenter la fréquence d'horloge et pour compenser, ils ont conçu des processeurs avec plusieurs cœurs - deux, puis quatre, puis huit processeurs en un, pour répartir la charge de calcul. La deuxième solution adoptée au début de la décennie actuelle, lorsque le passage sous la barre des 20 nm, a finalement été rendu possible par la réalisation du transistor 3D, dit « *FinFET pour Fin Field Effect Transistor* », d'Intel et le FD-SOI (pour *Fully Depleted Silicon On Insulator*) par l'ajout d'une minuscule couche d'isolant aux substrats de silicium utilisées pour fabriquer les puces. Une autre solution consiste au remplacement du silicium par ses alliages ou par un autre matériau comme le graphène dont les composants sont plus efficaces mais incompatible avec technologie CMOS (pour *Complementary Metal Oxide Semiconductor*).

Actuellement, des chercheurs s'orientent au remplacement des électrons par les photons. La nanoélectronique devient la nanophotonique ou la photonique intégré. Le gap indirect du silicium : fameux semiconducteur de la microélectronique l'empêche d'être utilisé en photonique [1]. En effet, du fait de son gap indirect, le silicium présente une très faible efficacité de recombinaison radiative des paires électrons-trous, de sorte qu'à l'heure actuelle, aucune source de lumière efficace à base de silicium n'a pu être développée. De nombreuses pistes ont été explorées pour tenter de combler ce manque et le sujet reste encore très ouvert : émetteurs à boîtes quantiques SiGe insérés dans des cavités à cristal photonique sur SOI [2], Silicium poreux [3], nanocristaux de silicium dans une matrice diélectrique [4], report de sources III/V (SiGe, SiGeC, SiGeSn, etc) sur silicium, effet Raman

dans des guides d'ondes en silicium[5], silicium contraint, etc... Parmi toutes ces voies de recherches, nous étudions dans cette thèse la luminescence à partir des structures à base de nanocristaux de silicium.

Les propriétés optiques et électriques des systèmes à base de nanoparticules sont extrêmement sensibles aux caractéristiques de leurs microstructures. Typiquement, l'émission et l'absorption lumineuse dans ces structures dépendent de leur distribution de taille [6], de leur interface [7], de la qualité de la matrice environnante [8]. Tous ces paramètres doivent donc être contrôlés lors de l'élaboration du matériau. Ce travail de thèse s'intéresse à l'étude du comportement des nanocristaux de silicium obtenues par cristallisation thermique d'un film SiN_x ($x = 0.12$), comme source de lumière dans le cas où l'excitation est un laser (photoluminescence) et dans le cas où l'excitation est électrique (électroluminescence).

La préparation et l'investigation des films minces luminescent de nitrure de silicium (SiN_x) contenant des Si-ncs ont gagné un intérêt croissant au cours des dernières années, dans le but de développer les dispositifs photoniques, optoélectroniques et photovoltaïques à base de silicium à faible coût, fiable et efficaces [9]. Bien qu'il y ait un consensus croissant que la photoluminescence (PL) des films à base de Si-ncs intégrés dans le nitrure de silicium est principalement due à des effets de confinement quantique [1], d'autres modèles alternatifs ont été proposés. Selon ces modèles la PL a plusieurs origines : états d'interfaces [4,7], défauts d'azote [10], et queues de bandes [8]. Une révision de la littérature révèle deux éléments importants qui ont suscité le débat sur l'origine de la PL dans ces films nanostructurés. D'une part, l'apparition des oscillations et / ou des pics multiples dans certains spectres PL obtenu expérimentalement. D'autre part, la comparaison et la modélisation des spectres PL ne prennent en compte que les propriétés intrinsèques des films et ignorent les propriétés extrinsèques telles que leur épaisseur. A titre d'exemple, certains travaux [8] ont rapporté plusieurs pics dans les spectres PL des films SiN_x (d'épaisseur $\sim 350 - 380 \text{ nm}$) et ont suggéré qu'il est nécessaire de faire la distinction entre les pics de luminescence originaire des Si-ncs et provenant de la matrice de nitrure de silicium. D'autres travaux similaires [11,12] ont conclu que l'apparition de multiples pics dans les spectres PL des films SiN_x (d'épaisseur $\sim 610 \text{ nm}$) montre que la PL est originaire de liaisons pendantes. En dépit de cela, il y a d'autres travaux [9] qui ont proposé que les pics multiples dans les spectres PL pourraient provenir d'un large pic de la lumière émise par le Si-ncs modulée par interférence des réflexions multiples du faisceau dans les films, quand ceux-ci ont des épaisseurs dépassants quelques centaines de nanomètres.

Quant à l'électroluminescence (EL), la réalisation des dispositifs électroluminescents à base des structures à Si-ncs est à ce jour un objectif primordiale dans le cadre d'une optoélectronique silicium. En effet, bien que la PL peut montrer un rendement de l'ordre de 10% (dans le cas du silicium poreux), l'EL montre des rendements bien inférieurs. Grace aux différentes approches utilisées pour l'obtention des dispositifs émetteurs de lumière et surtout en privilégiant le silicium poreux (SP) comme matériau de base [3], le rendement est passé de $10^{-5}\%$ en 1992 à 1% en 2000 [13] ce qui permet déjà d'envisager l'intégration de ces dispositifs dans des circuits optoélectroniques opérationnels.

Malgré les progrès considérables en ce qui concerne le rendement des dispositifs, il reste encore plusieurs handicaps qu'il faut surmonter pour pouvoir vraiment considérer les Si-ncs comme des candidats sérieux pour des applications optoélectroniques. Parmi ces handicaps, celui qui semble être le plus important et qui risque de limiter sérieusement le futur de ces dispositifs est leur fiabilité. En effet, dans la plupart des diodes électroluminescentes (LED) réalisées à ce jour, l'émission électroluminescente est obtenue dans un régime d'ionisation par impact où les paires électron-trou sont générées par des porteurs « chaud » injectés depuis l'électrode vers les Si-ncs [14]. Ainsi, si l'on prend en compte que ceux-ci sont toujours dans une matrice de nitrure ou d'oxyde, il devient clair que ce type de régime d'injection n'est pas souhaitable puisqu'il implique une usure de l'isolant avec une rapide dégradation de ce dernier suivie d'une perte de l'émission électroluminescente.

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

Cette thèse comprend quatre chapitres. Le premier rapporte un aspect théorique et expérimental des structures contenant des nanocristaux de silicium. Après avoir cité le silicium en ses différentes structures : massif, poreux et nanocristallin, nous nous sommes intéressés aux applications des structures à base de nanocristaux. Enfin nous exposons les méthodes d'élaboration et de caractérisation des structures à base de nanocristaux de silicium ainsi que leurs propriétés optique, structurale et électronique.

Dans le deuxième chapitre, nous recensons les modèles de la photoluminescence existants dans la littérature. Ces modèles nécessitent la connaissance de certains paramètres physiques à savoir : la distribution de taille, le rayon moyen et la densité cristalline. Ces paramètres seront déduits des caractérisations structurales (Microscopie électronique à balayage, mesures Raman et diffractions de rayons X). Nous proposons aussi dans ce chapitre une nouvelle méthode pour la détermination de la composition chimique de la matrice amorphe enveloppant les nanocristaux de silicium après recuit thermique. Une comparaison entre les résultats de modélisations de photoluminescence et la photoluminescence expérimentale est réalisée à la fin du chapitre.

Les résultats peu satisfaisants de simulation des modèles de la PL existants dans la littérature à savoir : le confinement quantique électronique [1], le confinement quantique amélioré par les états d'interfaces [2,3], les queues de bandes [4] et les interférences [5] nous ont conduit à la proposition d'un modèle de photoluminescence. Le troisième chapitre développe le modèle d'interférence basé sur les interférences constructives entre les ondes lumineuses générées par les nanocristaux de silicium suite aux multiples réflexions lors de rencontre d'interfaces. Notre approche est la prise en compte des réflexions à partir d'interface matrice/nanocristaux de silicium et du trajet optique des ondes.

Dans le contexte de réaliser une source de lumière à base de structures contenant des nanocristaux de silicium, nous avons proposé au dernier chapitre un modèle

d'électroluminescence tenant en compte la génération, le transport et la recombinaison des porteurs. Un cas réel de l'électroluminescence est appliqué à partir d'un dispositif électroluminescent de la littérature. Le choix des propriétés adéquates d'un dispositif électroluminescent repose sur l'analyse du spectre de l'électroluminescence théorique en fonction des caractéristiques du dispositif.

Nous terminons cette thèse par une conclusion générale présentant la synthèse des principaux résultats établis dans ce mémoire ainsi que des perspectives.

Référence de l'Introduction Générale

- [1] L. T. Canham
« **Silicon quantum wirearray fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers** »
Appl. Phys. Lett. 57, 1046(1990).
- [2] M. Zelsmann
« **Cristaux photoniques en silicium sur isolant pour le guidage, le filtrage, l'émission et l'extraction de lumière** »
Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003
- [3] K. Daoudi, M. Saâdoun, B. Bessaïs¹, H. Ezzaouia, M. Oueslati
« **Comportement de la photoluminescence dans le silicium poreux préparé par attaque chimique en phase vapeur** »
Phys. Chem. News 4 (2001) 33-37
- [4] Md.N.Islam, and S. Kumar
« **Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures** »
J. Appl. Phys. 93, 1753 (2003)
- [5] N. Cazier
« **Effets d'optique non-linéaire d'ordre trois dans les cavités à cristaux photoniques en silicium : Auto-oscillations GHz dues aux porteurs libres et diffusion Raman stimulée** »
Thèse de doctorat. Université Paris-Sud (2013)
- [6] X. Chen, J. Zhao, G. Wang and X. Shen
« **The effect of size distributions of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of nanoclusters** »
Physics Letters A. 212, 285 (1996)
- [7] N. Dalbosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti and F. Rocca
« **Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂** »
Phys. Rev. B 68, 085327 (2003)
- [8] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert and J. H. Werner.
« **Photoluminescence from silicon nitride nano quantum effect** »
J. Appl. Phys. 110, 023520 (2011)
- [9] A. Rodriguez-gomez, A. Garcia-Valenzuela, E. Haro-Poniatowski and J. C. Alonso-Huitron
« **Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films** »
J. Appl. Phys. 113, 233102 (2013)

- [10] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, and S. C. Rand
«Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition»
J. Appl. Phys. 77, 12 (1995)
- [11] Y. Liu, Y. Zhou, W. Shi, L. Zhao, B. Sun, and T. Ye
«Study of photoluminescence spectra of Si-rich SiN_x films»
Mater. Lett. 58, 2397 (2004).
- [12] A. Zerga, M. Carrada, M. Amann, and A. Slaoui
«Si-nanostructures formation in amorphous silicon nitride SiN_x:H deposited by remote PECVD»
Physica E 38, 21 (2007)
- [13] J. C. Benami, M. Bizzaro and A. O Alonso, F. A. Pulgarin, B. M. Monroy, A. Ortiz
«Visible electroluminescence from silicon nanoclusters embedded in chlorinated silicon nitride thin films»
Thin Solid Films. 518, 3891 (2010)
- [14] R. Huang, J. Song, X. Wang, Y. Q. Guo, C. Song, Z. H. Zheng, X. L. Wu and P. K. Chu
«Origin of strong white electroluminescence from dense Si nanodots embedded in silicon nitride»
Opt. Lett. 37, 692 (2012)

Chapitre I :
Le Silicium Nanocristallin :
Aspect Théorique Et
Expérimental

I. Introduction

Nous exposons dans ce chapitre l'état de l'art des structures contenant les nanocristaux de silicium [Si-ncs].

La diminution de taille des amas de silicium à des tailles nanométriques ouvre la voie à certains phénomènes quantiques afin de changer les caractéristiques physiques du silicium. Dans ce contexte, ce chapitre rappelle brièvement les propriétés structurale, optique et électronique des nanocristaux de silicium émergés dans une matrice amorphe.

Les applications, les caractérisations ainsi que l'élaboration de ces films font aussi l'objet de ce chapitre.

II. Notions de base

Les semiconducteurs sont classés en deux grandes familles : les semiconducteurs à gap direct et les semiconducteurs à gap indirect. L'arséniure de galium (GaAs), par exemple, est un semiconducteur à gap direct. Cela signifie que, sur son diagramme de bande (Figure 1.a [1,2]) le maximum de la bande de valence (BV) est situé en face du minimum de la bande de conduction (BC) c'est-à-dire au même point de l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} (le point Γ). Le silicium, dont le diagramme de bande est représenté sur la figure 1.1.b, est un semiconducteur à gap indirect. Dans ce cas, le maximum de la BV et le minimum de la BC ne coïncident pas dans l'espace des \vec{k} .

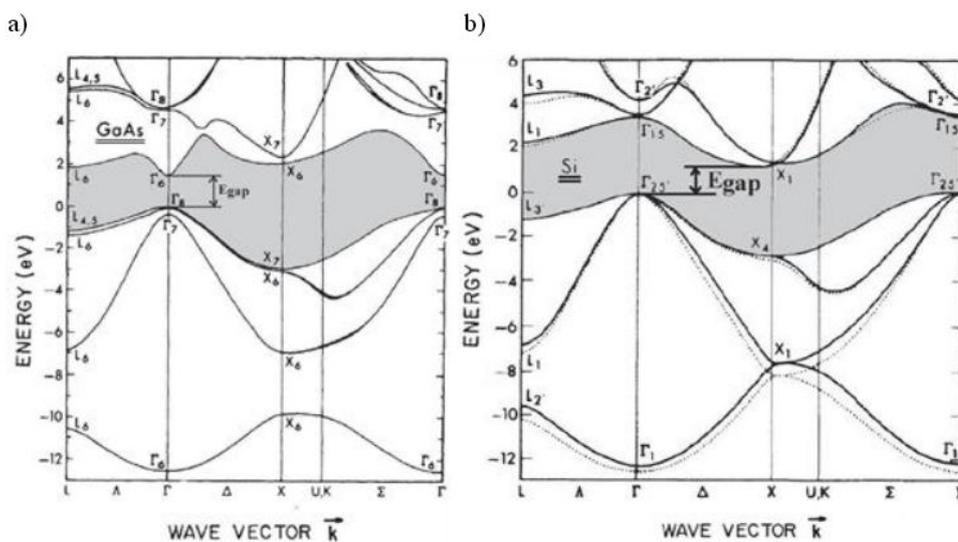


Figure 1.1 : Diagramme de bande de a) l'arséniure de galium avec gap direct et du b) silicium avec gap indirect [2].

La luminescence dans un matériau et plus généralement un semiconducteur, est le phénomène de recombinaison radiative des électrons de la BC et des trous de la BV d'un matériau. Ce phénomène est schématisé sur la figure 1.2.a. Lorsqu'un électron de la BV est excité optiquement (photoluminescence) ou électriquement (électroluminescence), il vient peupler la BC, créant ainsi un trou dans la BV. L'électron et le trou excités sont appelés paire électro-trou ou exciton. Cette paire peut alors se recombiner en émettant un photon (recombinaison radiative). Si elle est créée dans un semiconducteur à gap direct, la recombinaison des excitons suivant un processus radiative est prépondérante. L'énergie du photon correspond alors à l'énergie du gap du SC.

Dans le silicium, qui est un semiconducteur à gap indirect, la recombinaison de la paire électron-trou doit être assistée d'un phonon (figure I.2.b). Cette recombinaison radiative a une probabilité très faible. La recombinaison des porteurs de charge se fait donc principalement suivant des processus non radiatifs. Pour ces raisons, le silicium massif est un mauvais matériau pour l'émission de lumière (son rendement de conversion est environ 10000 fois inférieur à celui des SC à gap direct)

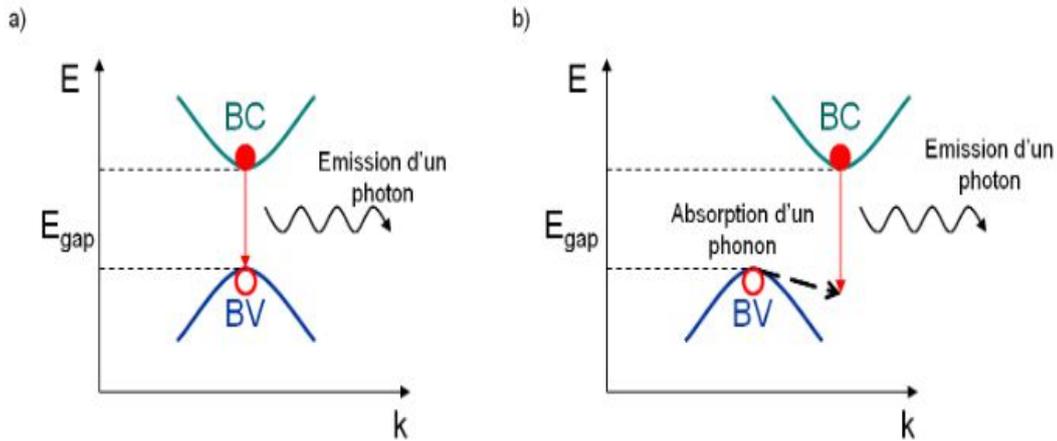


Figure I.2: Mécanisme de recombinaison d'une paire électron-trou dans le cas a) gap direct, b) d'un gap indirect.

Dans le cas d'un gap indirect la recombinaison est assistée par un phonon.

III. Du Silicium massif au silicium cristallin

III.1. Silicium massif

Le silicium (Si) massif est un semiconducteur qui présente une configuration de bande interdite (BI) indirecte, c'est-à-dire le maximum de la BV et le minimum de la BC ne coïncident pas dans l'espace des vecteurs d'onde, le minimum de la BC est situé dans la direction $(0\ 0\ 1)$ appelée direction Δ , au point d'abscisse $(0\ 0\ k_0)$ avec $k_0=0.85K_x$ où K_x représente l'abscisse du point X, limite de la première zone de Brillouin dans la direction Δ [3].

Compte tenu de la structure cubique du Si, il existe six directions équivalentes qui sont $(1\ 0\ 0)$, $(\bar{1}\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $(0\ \bar{1}\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$, et $(0\ 0\ \bar{1})$. La BC présente donc six minima équivalent, donc le Si est un SC multivallées à six vallées Δ (Figure I.3). Dans cette configuration, le mécanisme de désexcitation radiative implique la participation d'un ou plusieurs phonons afin de respecter les règles de sections des vecteurs d'ondes. La participation de ces phonons associés est $\eta = 10^{-6}$ avec des temps de vie radiatifs de l'onde de la milliseconde à température ambiante.

En comparaison, le temps de vie des processus Auger (non radiatifs) est de l'ordre de la nanoseconde. Une grande partie des paires (électron-trou) vont donc se recombiner de manière non-radiative. Le Si massif est donc un mauvais matériau pour l'optoélectronique. Il est quasiment non luminescent à température ambiante et n'émet que très faiblement à très basse température dans le domaine de l'infrarouge, puisque la largeur de BI est de 1.12 eV à 300° K et 1.7 eV à 4.2° K.

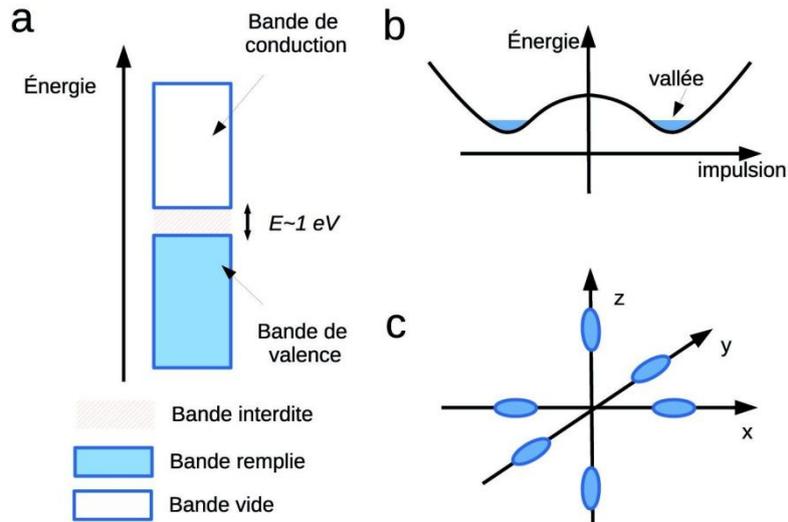


Figure 1.3: a) bande interdite du silicium massif, b) bas de la BC du silicium et c) vallées du silicium.

III.2. Poreux

Le silicium poreux (SP), découvert pour la première fois en 1956 [4], a suscité beaucoup d'intérêt après la découverte par Canham [5] au début des années 90 de ses propriétés de luminescence dans le visible à température ambiante (figure 1.4).

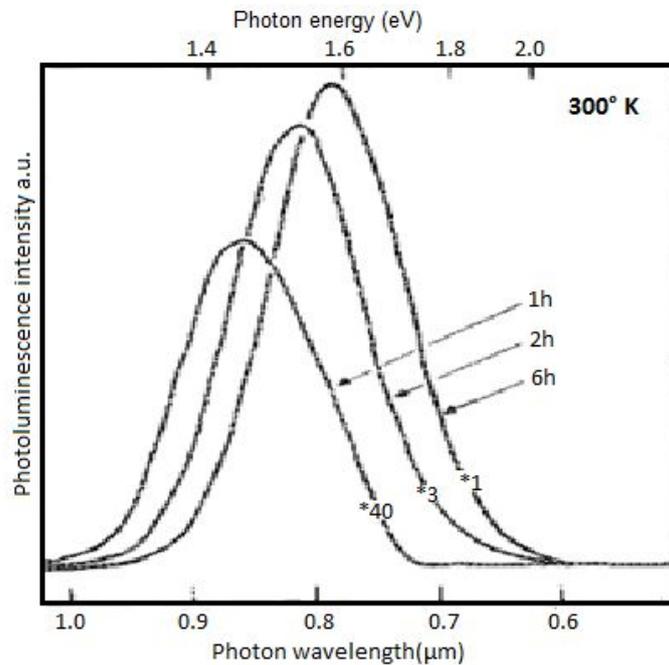


Figure 1.4: spectres de photoluminescence obtenus en excitant trois échantillons de SP à l'aide d'une source lumineuse ($P = 200mW$ et $\lambda = 514.5nm$). Les échantillons ont été réalisés en trempant un substrat de Si massif dans une solution d'acide fluoridrique concentrée à 40% pendant 1h, 2h et 6h. Plus le temps d'immersion est long, plus les filaments de Si sont minces, et plus le signal de PL est intense et décalé vers les hautes énergies [5].

Le SP est obtenu par attaque chimique d'un substrat de Si [6]. La position énergétique de son émission de lumière pouvait être déplacée sur pratiquement toute la gamme spectrale du visible par une simple modification des conditions d'anodisation et le rendement de luminescence pouvait atteindre 10% dans le cas le plus favorable. Les différentes analyses ont démontré que la luminescence de la couche formée par l'attaque chimique était constituée d'un réseau intercalé de « colonnes » de Si (qui conservait le caractère cristallin du substrat) et de pores ce qui a donné son nom au SP (figure I.5). En fait, à l'échelle microscopique, le SP est constitué de petites cristallites de Si (typiquement quelques nanomètres de diamètre) de forme très variée et correspondent à des nanocristaux de silicium.

De nombreuses applications ont été envisagées dans les domaines de l'optoélectronique et des capteurs [7-9]. Le SP présente le double avantage d'être de moindre coût que les matériaux utilisés jusqu'ici (GaAs, GaAlAs, InP,...) et de s'intégrer facilement à la technologie à grande échelle (*Very Large Scale Integration: VLSI*) du silicium. Une autre propriété intéressante du SP est l'électroluminescence qui a été observée par Halimaoui [10]. En revanche le SP est très fragile et sa surface est très réactive, ce qui en fait un matériau instable.

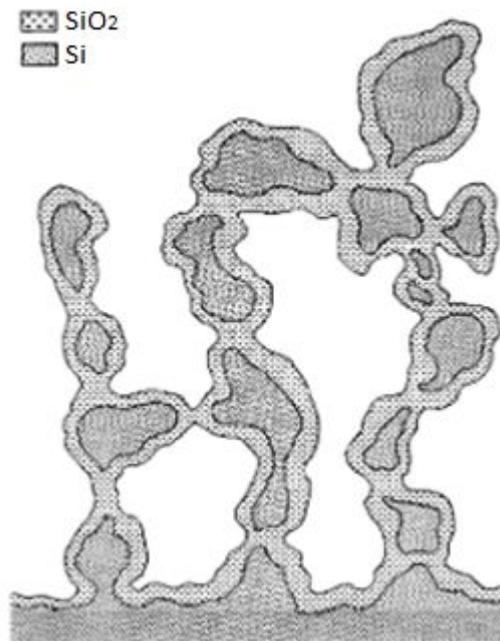


Figure I.5: représentation schématique du SP. Des filaments nanométriques de silicium oxydés en surface sont séparés par des pores [11].

III.3. Les nanocristaux de Silicium (Si-ncs)

Motivé par les caractéristiques optoélectroniques du SP, la réduction des dimensions de la structure cristalline du Si à quelques nanomètres va introduire des changements importants sur ses propriétés électroniques et notamment sur sa structure de bandes [12-20]. Lorsqu'une paire électron-trou (exciton) est créée dans un SC, on peut lui associer une taille caractéristique appelée rayon de Bohr excitonique. Si la taille des nanostructures est de l'ordre de grandeur du rayon de Bohr excitonique (environ 5.3 nm pour le Si), l'exciton est alors confiné dans un espace limité que l'on peut décrire en mécanique quantique comme une boîte quantique. Le confinement spatial implique un élargissement de la distribution des vecteurs d'onde k des électrons et des trous, et donc une

quantification des niveaux d'énergie en raison de la relation d'incertitude d'Heisenberg $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$.

Selon cette théorie, la diminution de taille augmente l'incertitude en quantité de mouvement (Δp) et ainsi, les transitions bande à bande sans la participation de phonons deviennent plus probables. Une autre propriété des Si-ncs quand ils sont entourés d'un diélectrique (matrice) est la rétention de charges. Si le système n'est pas perturbé, le nanocristal restera chargé indéfiniment.

Dans ce qui ce suit, les propriétés structurales, optiques, et électriques des nanocristaux de silicium immergé dans une matrice amorphe seront décrites précisément.

III.4. Matrice Diélectrique

Les nanocristaux de silicium encapsulés dans une matrice diélectrique font au premier rang le concept de la troisième génération pour le photovoltaïque. C'est naturellement la matrice oxyde de silicium (SiO₂) qui a suscité le plus de recherches du fait de sa très bonne stabilité thermique et de ses excellentes propriétés de passivation.

Au cours des dernières années, la préparation et l'investigation des films minces de nitrure de silicium contenant des nanoparticules cristallines ont gagné un intérêt croissant dans le but de développer des dispositifs à base de silicium fiables, de faible coût et efficaces pour la photonique, l'optoélectronique et le photovoltaïque [21-26].

III.5. Les applications potentielles des nanocristaux

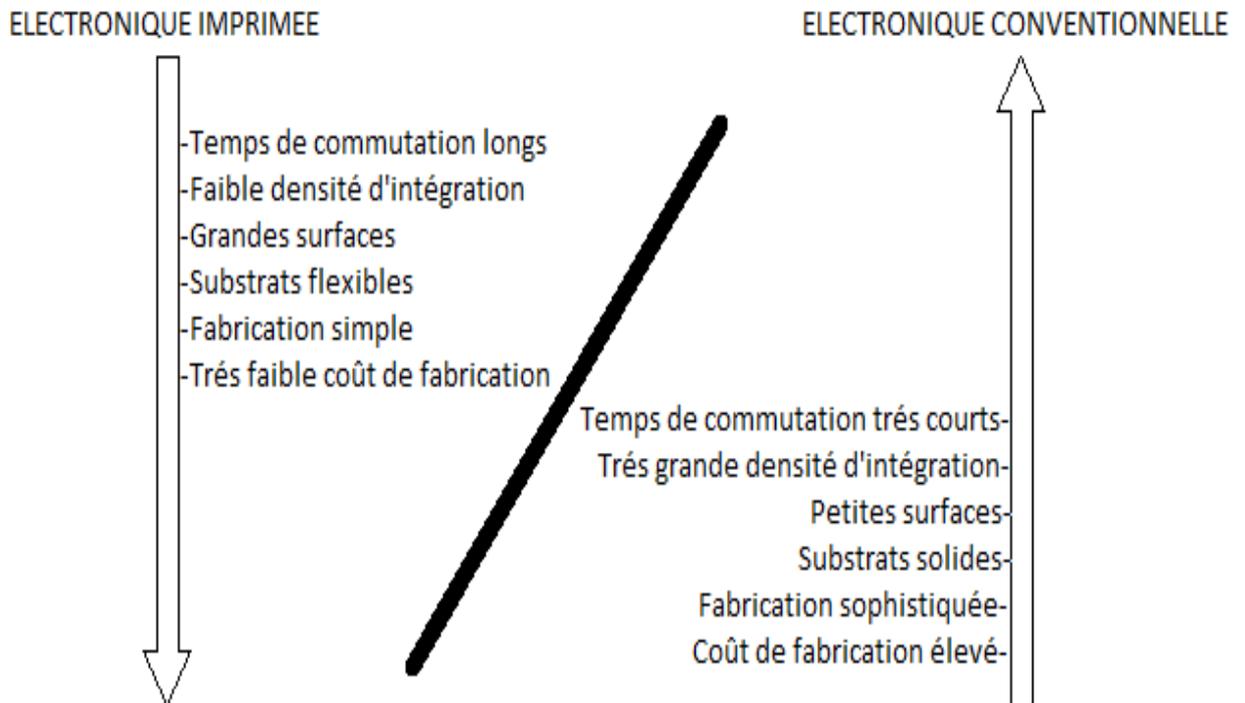


Figure I.6: Différences majeurs entre le secteur de l'électronique imprimée (au quel appartient la plupart des dispositifs à nanocristaux) et le secteur de l'électronique conventionnelle [27,28].

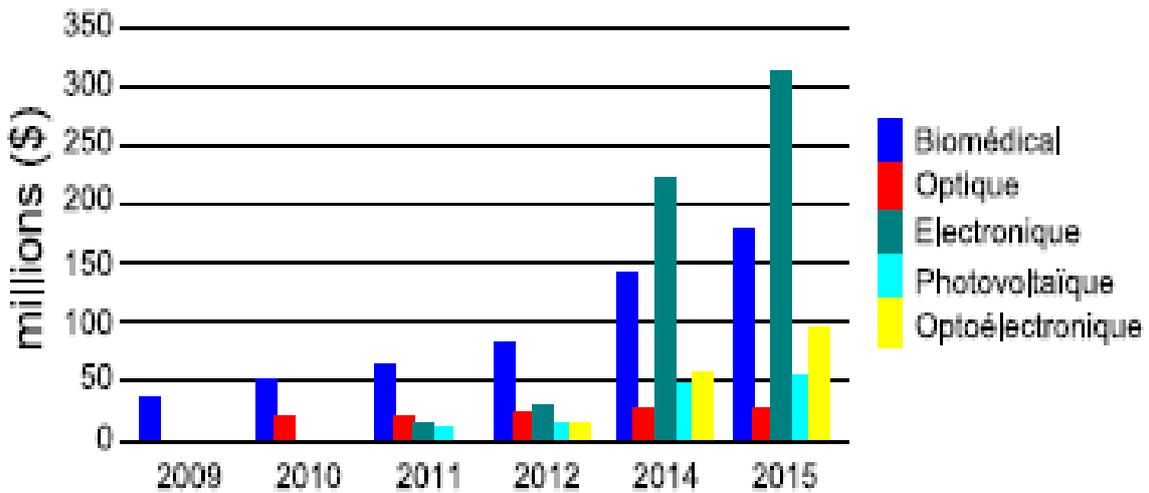


Figure 1.7: Prévission en termes de chiffres d'affaires pour le marché des nanocristaux par secteur applicatif [27].

Les nanocristaux ont des propriétés physico-chimiques qui vont changer en fonction du ou des matériaux employés, de leur taille et de leur forme. Le nanocrystal constitue une brique élémentaire qui permet de construire des molécules ou des solides artificiels aux propriétés choisies. Les applications potentielles des nanocristaux sont nombreuses (figure 1.6)[29] et le secteur est en pleine croissance (voir la figure 1.7)

- Cellules photovoltaïques : pour profiter des propriétés optiques des nanocristaux tout en maintenant des coûts de fabrication faibles équivalents à ceux des cellules organiques ;

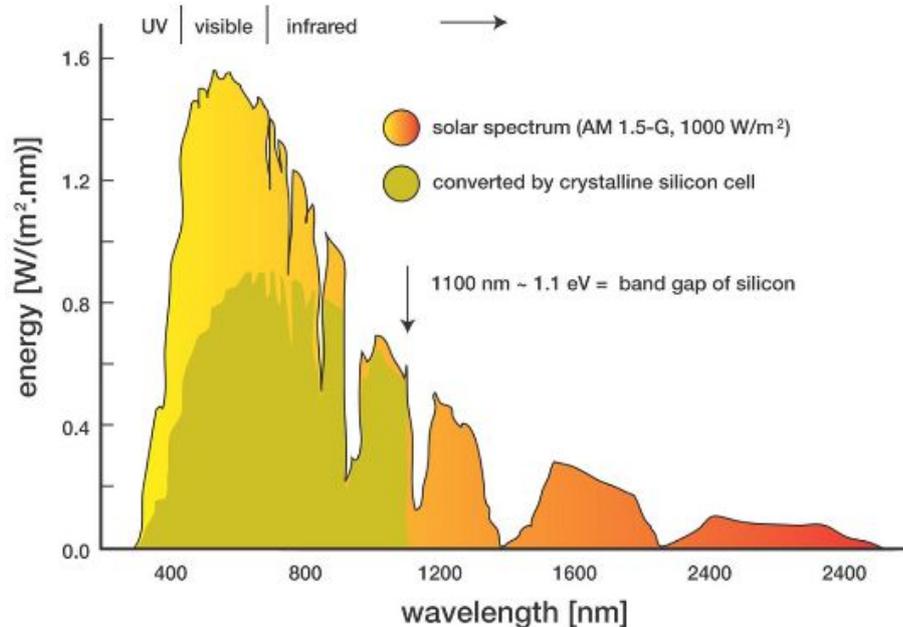


Figure 1.8: Spectre d'émission lumineuse du soleil au niveau de la mer (dégradé jaune rouge). Le gap du silicium de 1.1 eV, qui correspond à une longueur d'onde de 1130 nm, est représenté sur ce spectre. Les cellules en silicium cristallin peuvent absorber les photons qui ont une énergie égale ou supérieure à cette limite (partie jaune foncé du spectre)[1].

- Cellule tandem : composée de plusieurs étages. Un étage est constitué de silicium massif traditionnel qui absorbe les photons qui ont une énergie de 1,1 eV. Un autre étage est composé de nanoparticules de silicium qui absorbent les photons qui ont une énergie de 1,7 eV. Cette architecture permet d'optimiser la conversion de l'énergie solaire (voir la figure I.8) et donc d'augmenter le rendement de la cellule [27] ;
- Transistors à effet de champ (*Field Effect Transistors, FET*) : pour l'électronique imprimée à bas coût sur substrat flexible ou les transistors à un électron (*Single Electron Transistor, SET*) [27] ;
- Mémoires non volatiles : pour augmenter la densité d'intégration des points mémoires et leur endurance ou pour l'électronique imprimée [27] ;
- Matériaux thermoélectriques : pour la réfrigération et la récupération d'énergie car la densité d'états électroniques discrète des nanocristaux peut offrir de meilleures performances que les matériaux massifs [27] ;
- Diodes électroluminescentes (*Light Emitting Diodes, LED*) pour l'éclairage et les écrans avec un meilleur contrôle du spectre d'émission, une lumière plus chaleureuse pour l'éclairage ou des couleurs plus vives pour les écrans [27] ;
- Photo-détecteurs : notamment dans l'infrarouge pour le secteur des télécommunications, de l'imagerie médicale, de la vision de nuit, de la spectroscopie... afin d'améliorer le rapport efficacité/coût [27] ;
- Lasers : pour la nature discrète des états électroniques qui rend les raies d'émission plus fines [30] ;
- Marqueurs pour l'imagerie médicale : en particulier pour remplacer les marqueurs moléculaires actuels faiblement luminescents et peu stables et pour aller vers l'infrarouge où le sang est transparent [31,32] ;
- Calculateurs quantiques [33] ;
- Astrophysique : détermination de la nature des porteurs de l'émission rouge étendue observée en émission dans la partie rouge de la lumière visible provenant d'objets astronomiques [34]
- Biologie : sondes fluorescentes à base d'agrégats quantique de semiconducteur ayant la propriété de s'accrocher aux molécules biologiques telles que les protéines et les acides nucléiques.

III.6. Objectif de la thèse

Le développement de circuits optoélectroniques intégrés représente une nécessité urgente à cause de la croissance très rapide de l'Internet et des réseaux de communication. A la différence des circuits microélectroniques qui sont constitués à base de Si, les composants photoniques requièrent très souvent l'utilisation de matériaux incompatibles en termes de technologie. Par exemple, la lumière émise par les sources dépend de ses composés semiconducteurs (tableau I.1 [3]) et les sections de guidage sont constituées de couches de niobate de lithium (LiNbO_3).

Tableau I.1 : Longueur d'onde émise par les des diodes en fonction du semiconducteur utilisé

Couleur	Longueur d'onde (nm)	Tension de seuil (V)	Semi-conducteur utilisé
InfraRouge	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1,63$	arséniure de gallium-aluminium (AlGaAs)
rouge	$610 < \lambda < 760$	$1,63 < \Delta V < 2,03$	arséniure de gallium-aluminium (AlGaAs) phospho-arséniure de gallium (GaAsP)
Orange	$590 < \lambda < 610$	$2,03 < \Delta V < 2,10$	phospho-arséniure de gallium (GaAsP)
Jaune	$570 < \lambda < 590$	$2,10 < \Delta V < 2,18$	phospho-arséniure de gallium (GaAsP)
Vert	$500 < \lambda < 570$	$2,18 < \Delta V < 2,48$	nitride de gallium (GaN) phosphure de gallium (GaP)
Bleu	$450 < \lambda < 500$	$2,48 < \Delta V < 2,76$	séléniure de zinc (ZnSe) nitride de gallium-indium (InGaN) carbure de silicium (SiC)

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

C'est dans ce contexte que nous essayerons au cours de cette thèse la détermination de l'origine de la luminescence par le calcul de la photoluminescence ainsi que la modélisation de dispositifs électroluminescent à base de structures contenant des Si-ncs ayant l'avantage de pouvoir émettre en visible.

IV. Origine de la luminescence des nanocristaux de silicium emprisonnés dans des matrices SiN_x

L'étude des propriétés de luminescence des nitrures de silicium contenant des Si-ncs est extrêmement délicate du fait de leur complexité structurale. Contrairement à l'oxyde de silicium, le nitride de silicium est une matrice potentiellement luminescente [35]. Ainsi l'observation de luminescence à partir des films SiN_x ne démontre en aucun cas la présence de Si-ncs. Plusieurs sources (défaut, queues de bandes...) participantes au phénomène d'émission de lumière sont proposées en littérature pour interpréter les spectres expérimentaux. Nous allons dans la suite citer les sources qui seront détaillées au chapitre II.

IV.1. Effet de confinement quantique (QCE)

La réduction de la dimension des agrégats de silicium permet de relaxer les règles de sélection sur le vecteur d'onde. La forte localisation des fonctions d'onde décrivant l'électron et le trou conduit à une extension de celles ci dans l'espace des vecteurs d'onde et leur recouvrement devient donc plus importante. Ainsi, l'existence d'un gap indirect dans le cas de nanostructures de silicium ne limite plus de façon efficace les transitions radiatives (figure I.9). Le rendement radiatif est ainsi augmenté de plusieurs ordres de grandeur, avec des temps de vie radiatifs allant de la microseconde jusqu'à quelques dizaines de nanosecondes. Pour des tailles de particules de silicium inférieures à 2 nm, des transitions à zéro phonon peuvent être obtenues avec un bon rendement [5].

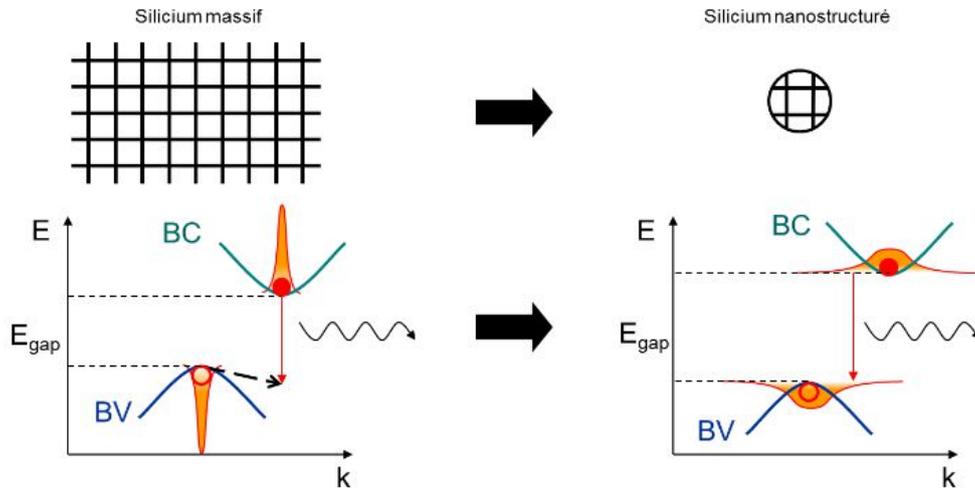


Figure I.9: Confinement quantique dans une nanoparticule de silicium. Dans le silicium nanostructuré, les fonctions d'onde des porteurs de charge sont élargies et le gap du silicium devient «pseudo-direct». Dans ce cas, la recombinaison radiative d'une paire électron trou est possible, augmentant le rendement émissif du silicium de 4 à 5 ordres de grandeur.

IV.2. Les défauts

Robertson [36] a défini les défauts de nitrure de silicium à être de quatre types, à savoir les liaisons Si-Si et N-N et les liaisons pendantes de Si et N. L'auteur [36] a calculé la liaison Si-Si pour former un état σ près de la bande de valence et un état de σ^* vide près de la bande de conduction. La liaison pendante de silicium (centre k^0) forme un état permis au milieu de la bande interdite. On suppose que la liaison pendante de silicium (centre k^0) forme un piège dominant et joue le rôle de centre de recombinaison de nitrure de silicium, participant ainsi aux transitions radiatives. Selon les prédictions théoriques de Robertson, il y a deux états permis à l'intérieur du gap originaires de défauts d'azote, à savoir le N_4^+ et le N_2^0 , qui ont été calculées pour être près des BC et BV, respectivement. La présence de liaison pendante d'azote a été confirmée par des mesures de résonance de spin. Le model de Robertson est schématisé sur la figure I.10

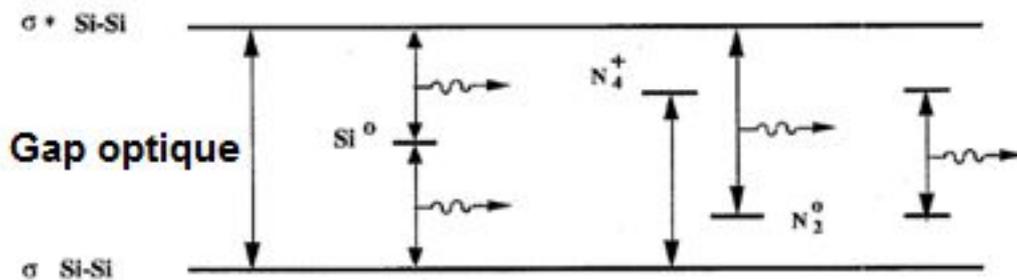


Figure I.10: Défauts radiatifs dans le SiN_x [37].

IV.3. Les queues de bandes

La matrice amorphe de nitrure de silicium est un matériau très désorganisé, où les angles de liaisons sont variés et les configurations très aléatoires. Il existe dans ce matériau un grand nombre de défauts, liés aux écarts de ce réseau amorphe au réseau cristallin des Si-ncs contenant des liaisons pendantes dans le matériau. Ces défauts impliquent l'apparition d'états électroniques à l'intérieur de

la bande interdite, états qui peuvent être responsables de recombinaisons optiques [35]. Ainsi la figure I.11 représente la densité d'états électroniques typique du nitrure de silicium SiN_x , avec les queues de bandes liées aux déformations de liaisons et les niveaux proches du niveau de Fermi, impliqués par les liaisons pendantes. Les porteurs, préalablement excités optiquement, peuvent se recombiner radiativement entre les queues de bandes donnant naissance à la photoluminescence. Le pourcentage d'azote présent dans le film influe drastiquement sur la position du pic de la PL (Figure I.12 [35]). L'azote joue le double rôle d'inhiber la croissance de nanoparticules et de favoriser le désordre dans la matrice.

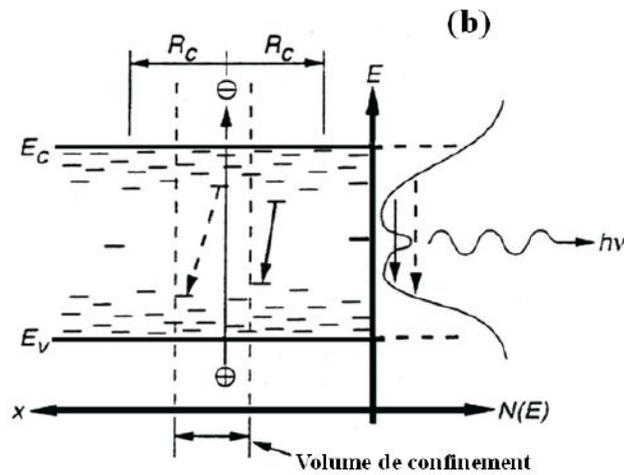


Figure I.11: représentation des queues de bandes dans le nitrure de silicium.

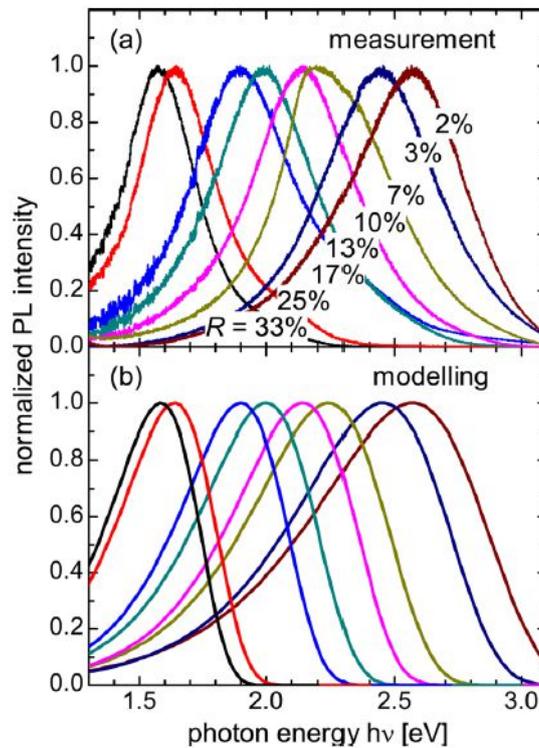


Figure I.12: (a) PL expérimentale normalisée de plusieurs films de différentes teneurs en azote, (b) PL modélisée normalisée de plusieurs films avec des teneurs différentes en azote [35].

IV.4. Molécules luminescentes

Des molécules formées notamment d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène peuvent être à l'origine de la luminescence comme le siloxène par exemple [38]. Cette molécule émet autour de 2,6 et 3,3 eV.

IV.5. Etats de surface

L'interface des nanocristaux de silicium de taille très réduite permettent l'apparition de défauts radiatifs. Ces défauts créent à l'intérieur du gap des états permis qui jouent le rôle de pièges pour les photoporteurs[39-41]. La recombinaison des excitons à partir de ces états décale le spectre de PL vers les hautes énergies. Ce phénomène est schématisé sur la Figure I.13.

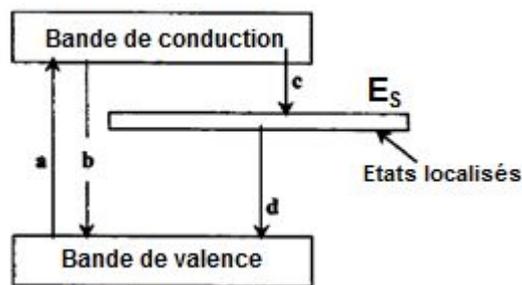


Figure I.13: schéma des possibles recombinaisons excitoniques : (a) génération de paire électron-trou, (b) recombinaison radiative de bande à bande, (c) thermalisation des photoporteurs aux états d'interface, (d) recombinaison radiative à partir des états d'interface [39].

IV.6. Hybridation de surface

Lors de la synthèse des structures à base de Si-ncs, celles-ci peuvent être riches en atomes d'hydrogène. Ainsi, les molécules de Si-H, Si-H₂ ou et Si-H₂ en mode stretching pourraient influencer sur les propriétés de luminescence de la structure étudiée [42-44]. Cette hypothèse est supportée par le fait que lorsque la couche est fortement hydrogénée, on observe une forte photoluminescence. Néanmoins cette augmentation pourrait être tout simplement due à une bonne passivation des liaisons pendantes qui peuvent totalement annihiler la photoluminescence.

V. Elaboration des structures à base de nanocristaux de silicium

Les propriétés de luminescences des structures à base de Si-ncs ont éveillé un grand nombre de chercheurs à travers le monde et ont provoqué aussi l'ambition d'ajuster les méthodes d'obtention afin de contrôler les caractéristiques optiques de ces matériaux. Parmi ces méthodes on cite :

V.1. Implantation ionique

Le processus d'obtention des structures à base de Si-ncs par implantation ionique est illustré sur la figure I.14.a. Le processus commence par arracher des ions Si^+ d'une cible et de les accélérer par le biais d'un champ électrique vers une couche de Si₃N₄ polarisée préalablement déposée (figure 1.14.b). Le processus est suivie par un recuit thermique à des températures supérieurs à 900°C et d'une durée dépassant les 100 minutes afin d'assurer une bonne démixtion des phases du système Si/Si₃N₄. La technique permet de placer un certain nombre d'ions à une profondeur et avec une

distribution contrôlée par la simple modification de la dose (allant de 10^{16} à 10^{17} at/cm^3) et l'énergie d'accélération des ions implantés. Toutefois cette technique ne permet d'obtenir qu'une couche très fine de Si-ncs à quelques nanomètres de la surface. Cette technique est donc appropriée pour les applications optiques ou pour les mémoires non volatiles mais pas pour les applications photovoltaïques qui nécessitent une épaisseur de Si-ncs assez élevée pour absorber la lumière [45].

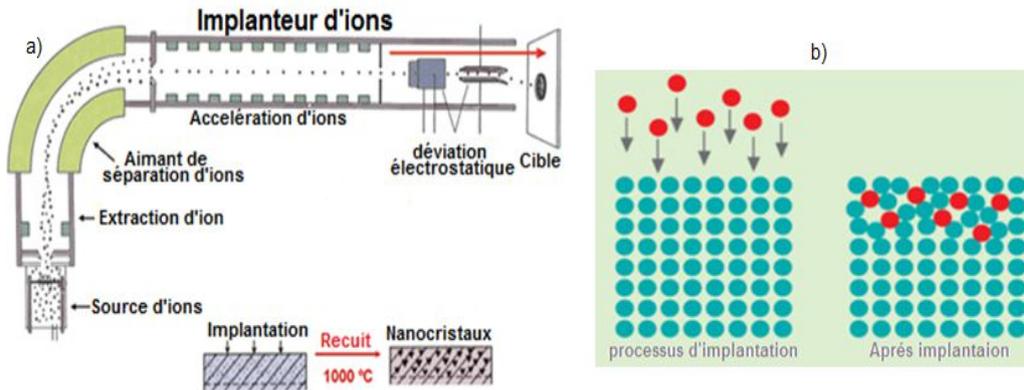


Figure 1.14: a) schéma de principe d'un implanteur ionique et b) processus d'implantation.

V.2. Dépôt par LPCVD

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD pour *low pressure chemical vapor deposition*) est l'une des techniques les plus répandues dans l'industrie microélectronique pour le dépôt des couches minces de Si. Dans le cas où on arrête le dépôt aux premiers moments de la croissance, avant l'obtention d'une couche mince continue, on observe la formation d'ilots auto-organisés de taille nanométrique à la surface du substrat. Cette technique dont l'illustration est schématisée sur la figure 1.15 consiste à obtenir des Si-ncs par précipitation des atomes de Si en excès dans une couche de nitrure de silicium non stœchiométrique (SiN_x). La réaction du silane (SiH_4) et d'ammoniac (NH_3) à la surface du substrat thermique provoque la formation d'une couche SiN_x riche en silicium, cette couche sera ensuite recuite afin de provoquer la démixtion de la phase SiN_x vers du Si et du SiN_y ($y > x$) donnant comme résultat final la formation des Si-ncs par précipitation. La concentration, la taille, et la distribution de taille dépendront du rapport SiH_4/NH_3 , de la température de dépôt et du recuit thermique. Un des atouts principaux de cette technique est la haute stabilité chimique et thermique obtenue grâce à la passivation fournie par la matrice amorphe environnante [46-47].

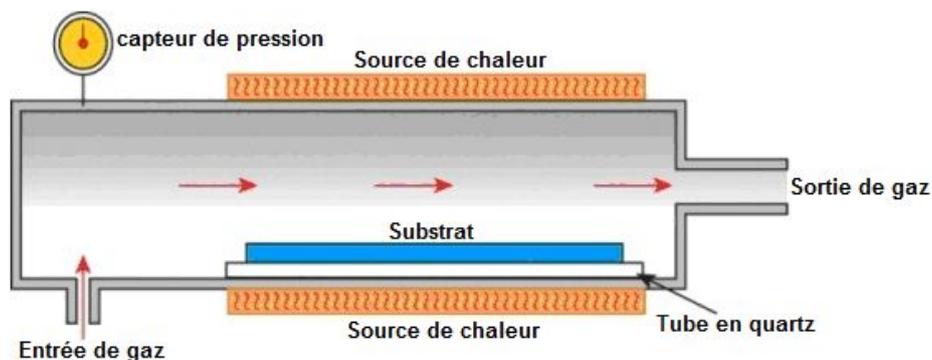


Figure 1.15: Réacteur CVD typique.

V.3. Pulvérisation cathodique

Cette technique utilise un aimant (magnéton) placé derrière la source du dépôt (cible) préalablement polarisée négativement (figure I.16). Le champ magnétique généré par le magnéton va provoquer la formation d'une trajectoire annulaire fermée des lignes de champs à la surface de la cible permettant ainsi l'augmentation de la probabilité d'ionisation du produit de la réaction de pulvérisation dans une zone de confinement. La couche subit ensuite un recuit pour provoquer la précipitation de nanoparticules [48].

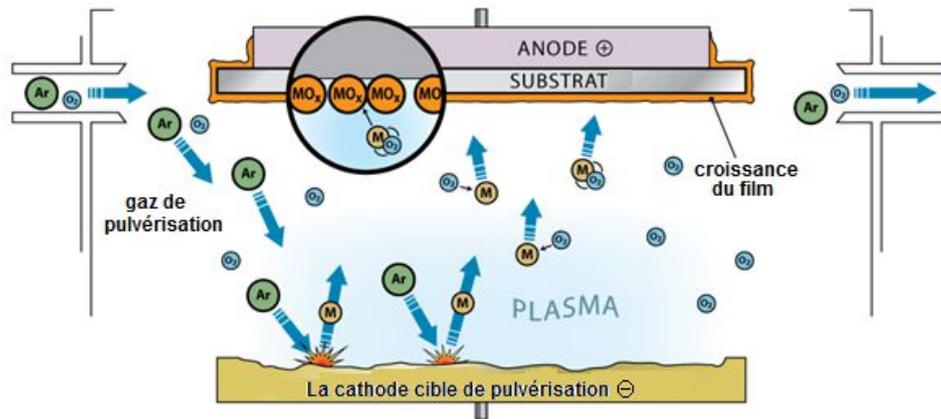


Figure I.16: Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".

Dans cette technique, le contrôle de la distribution de taille des Si-ncs est plutôt médiocre et le rendement de luminescence est assez faible.

V.4. Ablation Laser

Le procédé est basé sur la focalisation d'un spot laser avec un angle de 45° sur une cible rotative, ensuite le dépôt est collecté sur un substrat placé préalablement soit de façon perpendiculaire à la cible, ou opposé à elle avec une distance typique de 50 mm (figure I.17). Finalement, la durée du dépôt est contrôlée par le nombre d'impulsion laser. Cette technique permet un contrôle moyen de la distribution des tailles des ilots avec un rendement de luminescence faible [49,50].

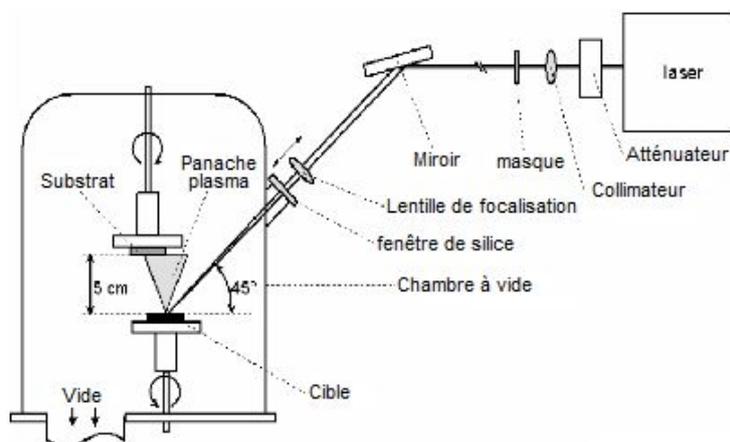


Figure I.17: Schéma de principe de l'ablation laser.

V.5. Procédé Spark

L'obtention de Si-ncs par cette technique est relativement simple. Le système est constitué d'une électrode placée typiquement à une distance de 1 mm d'un substrat de Si (figure I.18). On applique pendant une durée de temps déterminée une certaine quantité d'impulsions électriques à haute fréquence (quelques *KHz*) et à haute tension (quelques *KV*) qui provoqueront la formation d'une couche dont l'aspect et la structure sont très semblables à ceux du SP. Dans cette technique la distribution de taille est aléatoire et se contrôle difficilement, tandis que le rendement de luminescence est médiocre [51].

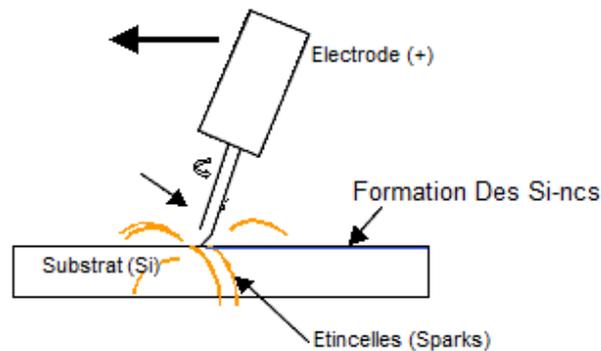


Figure I.18: Procédé de dépôt du type Spark.

V.6. Dépôt de Clusters

Cette technique proche de l'ablation laser utilise un faisceau laser CO_2 pulsé focalisé dans une enceinte remplie de gaz de silane (SiH_4) pour ainsi provoquer sa décomposition. Le résultat est une vapeur d'atomes de Si à haute température ($\geq 1300^\circ\text{K}$) qui donne lieu à la condensation et à la croissance des nanoparticules de Si. Les clusters de Si ainsi formés sont extraits de l'enceinte à travers un tuyau canonique de 0.2 mm de diamètre pour former un faisceau pulsé moléculaire de particules. Ensuite la sélection des nanoparticules en utilisant un Chopper. Le dépôt des clusters de Si réalisé par cette technique permet un très bon contrôle de la distribution de taille des nanocristaux et le rendement est élevé pouvant atteindre 30 % [52].

V.7. Recristallisation du Si amorphe

Le principe de cette technique est le recuit rapide d'une couche de Si amorphe préalablement déposée par le procédé PECVD ou sputtring. Le recuit rapide à une température comprise entre 800°C et 900°C assure la coalescence des nanocristaux. Après ce recuit on continue par un deuxième recuit dans un four traditionnel avec une rampe constante de température de $\sim 10^\circ\text{K}/\text{mn}$ entre 600°C et 1050°C pour relaxer les contraintes entre les deux phases Si-ncs/matrice et améliorer la passivation de la surface des ilots. La recristallisation de la couche amorphe se fait typiquement dans des périodes de temps inférieurs à 60 s de recuit rapide. Cette technique permet d'obtenir des distributions de taille contrôlable avec limitation de la taille minimale des Si-ncs ($\sim 2.5\text{nm}$) à cause du stress. En outre, le rendement de luminescence est faible [53].

VI. Technique de caractérisation des structures à base de Si-ncs

La caractérisation des structures à base de Si-ncs est un problème crucial pour l'étude des propriétés de ces derniers. Ces techniques issues de l'industrie microélectronique, telles que la microscopie électronique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la diffraction de rayons X, sont universellement reconnues et utilisées de manière directe ou indirecte pour comprendre les différentes propriétés de ces structures. Toutefois, ces techniques nécessitent une préparation particulière des échantillons car leur sensibilité est limitée pour la détermination de nanocristaux.

VI.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement d'un MEB est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électron et l'échantillon à analyser : le faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène chauffé à haute température est accéléré vers l'anode grâce à une haute tension (jusqu'à 30 KV). En venant percuter l'échantillon, plusieurs radiations sont produites simultanément telles que les électrons secondaires, les électrons primaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger ou encore les rayons X. La nature de la détection désirée est basée sur le type des électrons récoltés [54]. Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage, ainsi qu'une image MEB d'un échantillon $\text{SiN}_x (x = 0.16)$ après un recuit thermique à 1100°C pendant 1 mn sont illustrés sur la figure I.19[47].

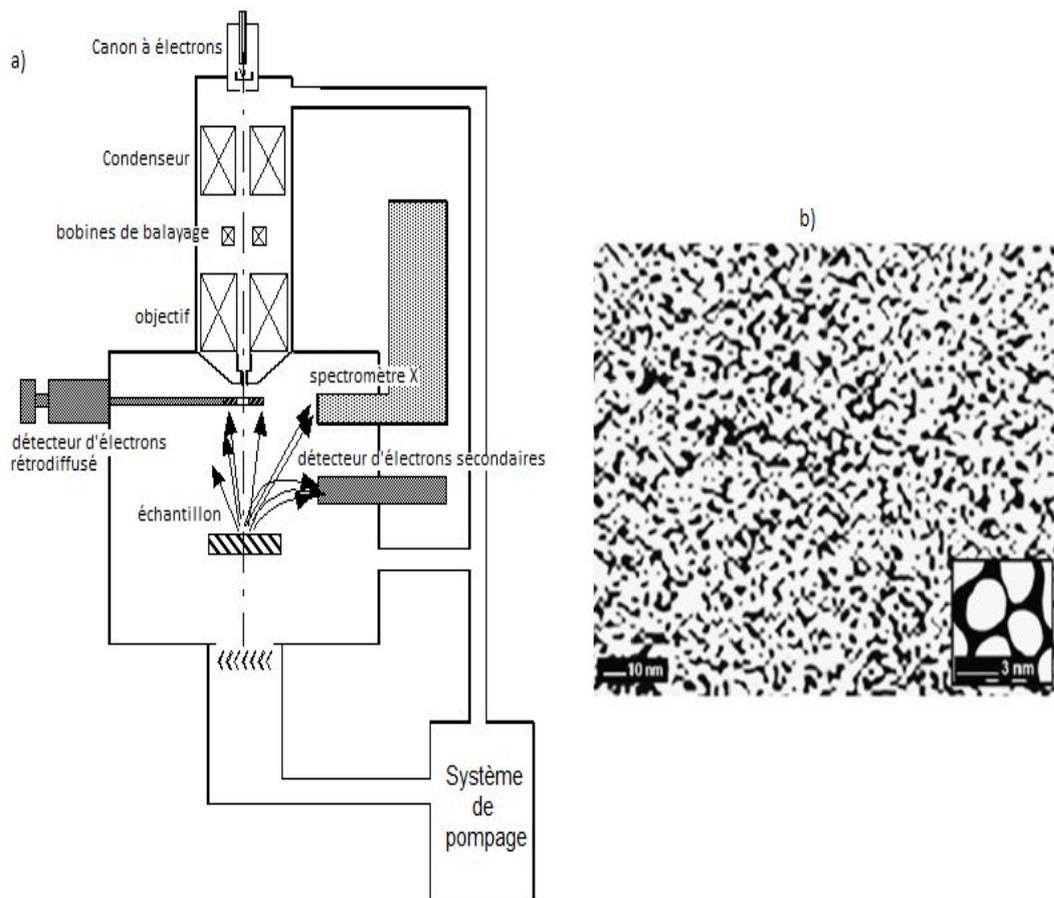


Figure I.19: a) Schéma de principe d'un MEB et b) image MEB d'un film de $\text{SiN}_x (x = 0.16)$ après un recuit thermique à 1100°C pendant 1 mn [47]. Les parties claires de l'encadrement représentent les nanocristaux de Si.

VI.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique puissante d'analyse pour la caractérisation des structures, qui peut être utilisée pour imager les nanostructures. Le MET fonctionne sur le même principe que la microscopie optique avec des différences liées à la longueur d'onde réduite du faisceau électronique comparé à la lumière visible. Pour permettre la transmission des électrons à travers l'échantillon, ce dernier doit être préalablement préparé sous forme de lame mince par attaque chimique ou mécanique, ce qui fait du MET une technique complexe et difficile à mettre en œuvre. La figure I.20 présente des images MET de différents échantillons SiN_x ($x = \frac{N}{\text{Si}}$) [55]. Le MEB et le MET fournissent des informations sur la morphologie, la disposition et la structure des nanocristaux.

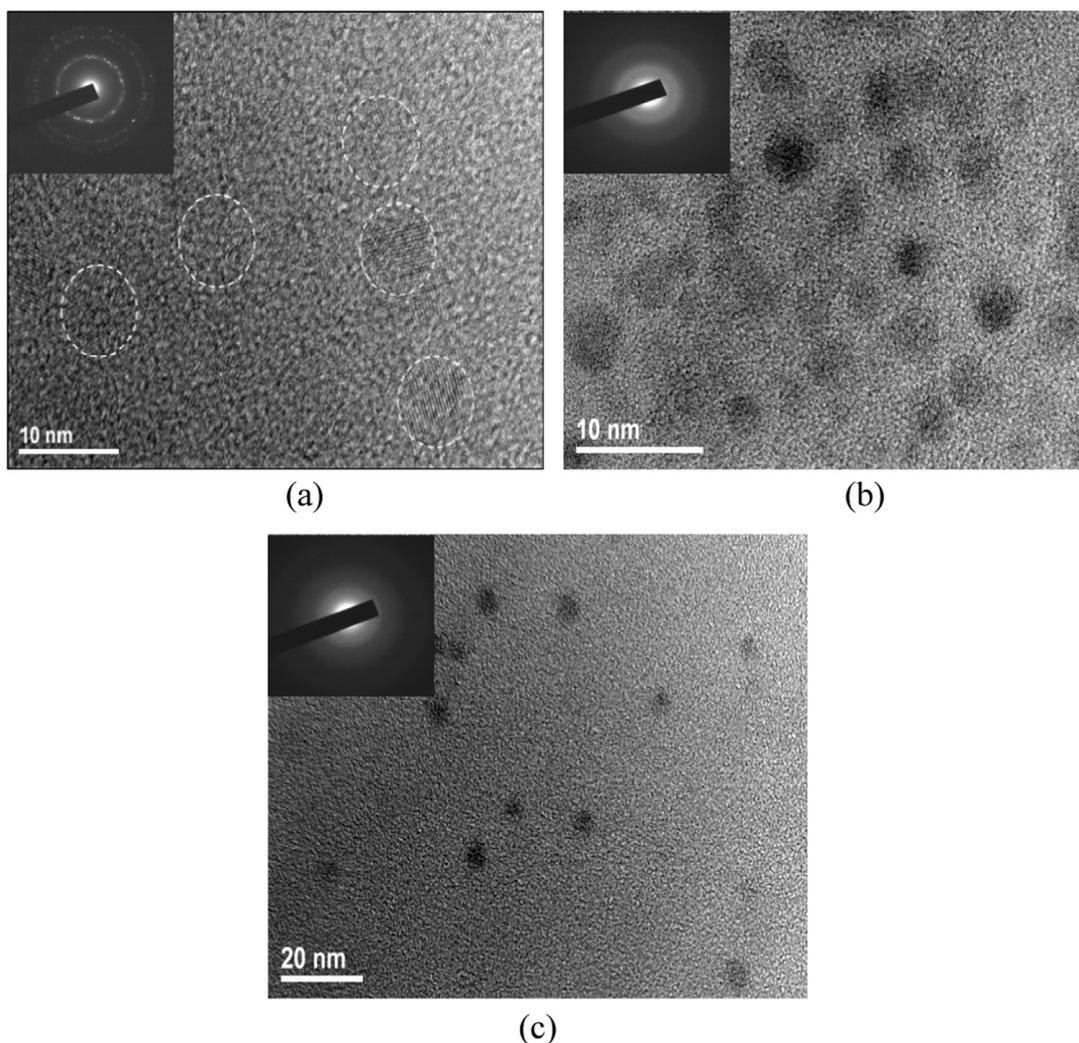


Figure I.20: Image MET en haute résolution pour des films SiN_x avec des teneurs $x = \frac{N}{\text{Si}} =$ a) 0, b) 0.16 et c) 0.32 [55].

VI.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR pour Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique non destructive qui permet de déterminer la nature des liaisons présentes au sein

d'un matériau et de les quantifier. Cette technique schématisée sur la figure I.21 est basée sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les états vibrationnels de la matière. Lorsque des atomes se lient pour former une molécule, plusieurs modes de vibration deviennent alors possibles. La fréquence de vibration de ces modes a tendance à apparaître dans le domaine infrarouge. Ainsi, chaque bande d'absorption du spectre infrarouge correspond à une vibration ou à une rotation caractéristique d'un dipôle, ce qui rend la FTIR très sensible à la composition chimique des matériaux analysés [54].

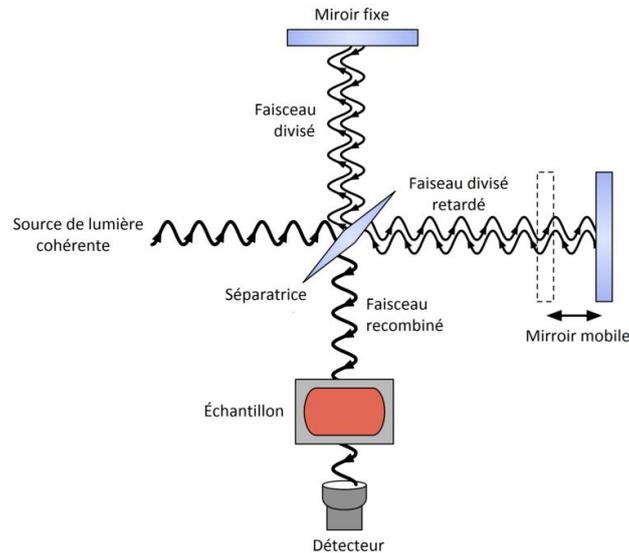


Figure I.21: Diagramme schématisé de l'interféromètre de Michelson, configuré pour la spectroscopie FTIR.

La fréquence à laquelle apparaît une bande d'absorption caractéristique de la vibration d'un dipôle est fonction de masse des atomes en jeu, mais aussi de la nature de la vibration. Ainsi, pour un même groupement chimique, les modes de vibration apparaîtront dans des domaines de longueur d'onde différents. Un spectre d'absorption FTIR pour des nitrures de silicium de différentes stœchiométries est schématisé sur la figure I.22. On observe l'augmentation de la liaison Si-N avec l'augmentation du rapport $x = \frac{N}{Si}$ [46].

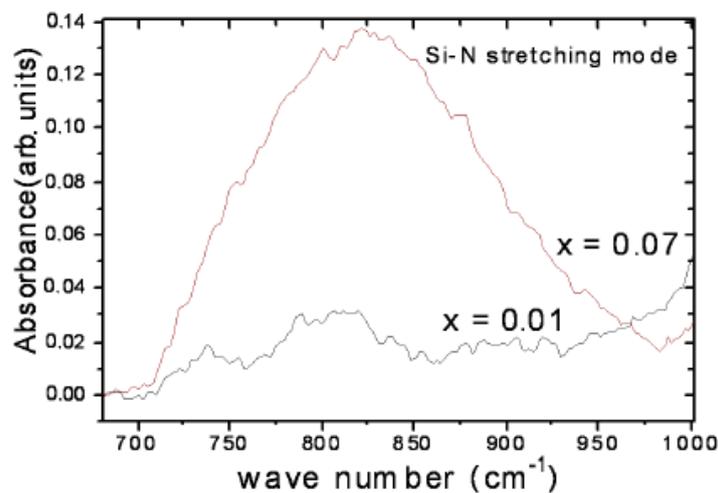


Figure I.22: Spectre d'absorbance FTIR pour des échantillons de SiN_x non recuits [46].

VI.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse basée sur l'étude de la diffusion inélastique de la lumière en interaction avec un matériau. L'effet Raman résulte de transitions vibrationnelles dues à l'interaction entre photons provenant d'une source de lumière monochromatique et les molécules (ou les atomes pour un solide) de l'échantillon étudié. Parmi ces photons, une faible quantité (0.0001 %) sera diffusée de façon élastique (diffusion Rayleigh). Une quantité encore plus faible (10^{-8} %) sera diffusée de façon inélastique avec une légère perte ou un léger gain en énergie qu'on appelle respectivement diffusion Raman Stokes et anti-Stokes (Figure I.23) [56].

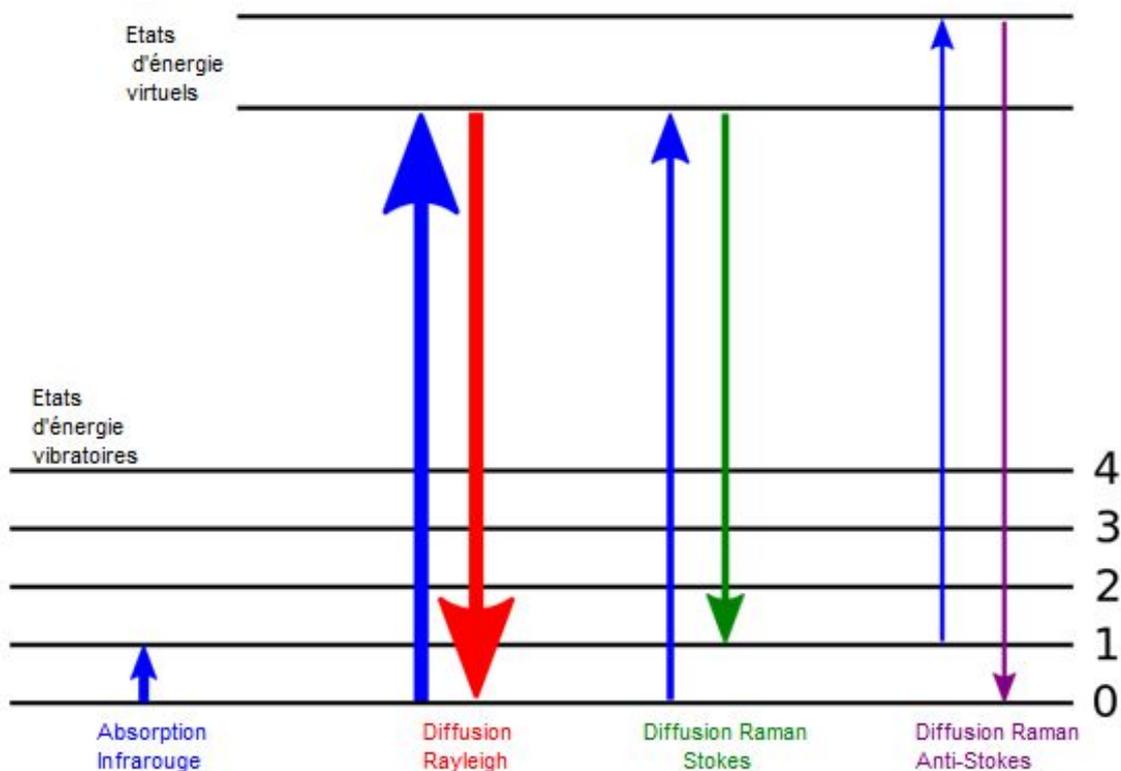


Figure I.23: Diagramme des niveaux d'énergie impliqués à la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman. L'épaisseur des lignes indique qualitativement l'intensité des signaux de chaque transition.

Le spectre Raman représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en énergie par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Le spectre visualisé sera celui de la diffusion Raman Stokes qui est toujours plus intense que le spectre de la diffusion Raman anti-Stokes.

Le spectre Raman du Si cristallin massif est caractérisé par un pic intense et étroit à 520 cm^{-1} qui correspond aux modes phonons transverses optiques (TO). Pour des nanostructures de Si de faible dimension, ce pic se décale vers les faibles nombres d'onde. Les calculs d'Alben et al [57] ont montré qu'un effet de confinement de phonons pouvait conduire à une fréquence de vibration de 504 cm^{-1} (figure I.24). Pour interpréter les spectres Raman des Si-ncs, le modèle le plus utilisé est le modèle phénoménologique de confinement de phonons [58]. Ce modèle permet d'expliquer, non seulement le déplacement du pic Raman, mais aussi bien sa largeur et son caractère asymétrique.

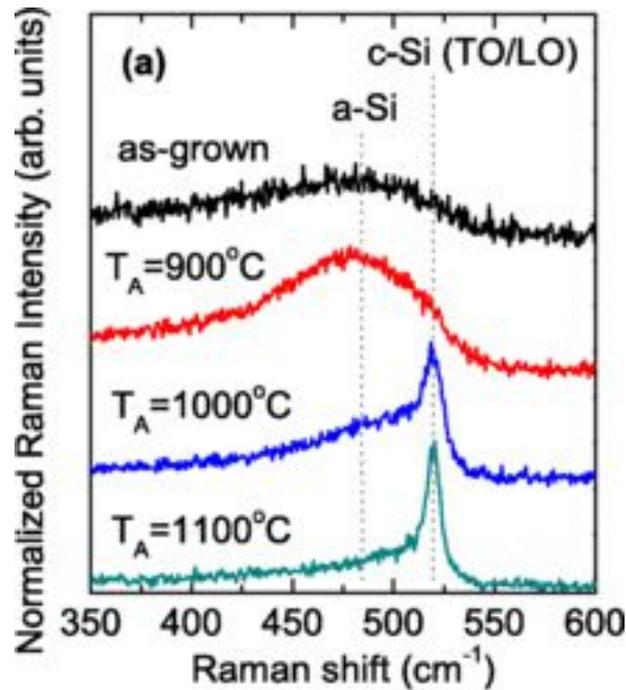


Figure 1.24: Spectre Raman d'un échantillon de Si_xO_{1-x} recuit à différentes température [59].

VI.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive d'analyse pour la caractérisation structurale des matériaux cristallins. Traditionnellement, cette technique est employée pour l'étude de poudres composées de cristaux de façon aléatoire. Un faisceau de rayons X provenant d'une source de la raie K_α du cuivre d'une longueur d'onde de 0.154 nm est dirigé sur l'échantillon avec un angle θ et diffracté par les plans réticulaires de la structure (figure 1.25.a) [54]. Les conditions qui mènent à des interférences constructives sont données par la loi de Bragg (figure 1.25.b):

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (1.1)$$

Où : d_{hkl} est la distance entre les plans cristallin d'une direction, λ la longueur d'onde des rayons X, et θ_{hkl} l'angle entre les plans atomique et le faisceau incident (notons que l'angle de diffraction sera le plus rasant possible pour éviter la diffraction due au substrat dans le cas des couches minces).

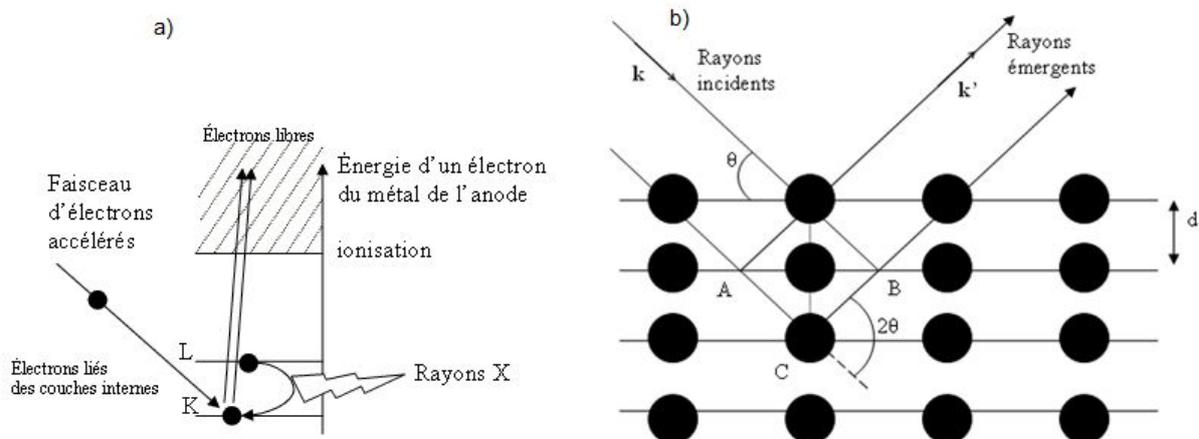


Figure 1.25: a) Transitions électroniques responsables de la production de rayons X et b) Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

Cette technique permet de mettre en évidence la présence de Si-ncs et donne des informations sur l'orientation des cristaux à partir du paramètre de maille.

Lorsque les échantillons consistent en très petits cristaux (100 nm), les rayons X ne sont pas diffractés à des angles de Bragg discrets et les pics de diffraction s'élargissent. Ce phénomène d'élargissement offre une méthode efficace pour estimer la taille des Si-ncs. Scherrer a montré que la longueur de cohérence D , qui représente la taille moyenne des cristallites, est relié à l'élargissement d'un pic de diffraction d'angle 2θ par :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.2)$$

Où β est la largeur à mi-hauteur du pic, K la constante de Scherrer qui varie typiquement entre 0.8 et 1, θ l'angle de Bragg du pic considéré, et λ la longueur d'onde des rayons X.

VI.6. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence est une technique très largement utilisée pour l'étude de l'émission de lumière (figure I.26.a). La PL est basée sur l'excitation de l'échantillon au moyen d'une source monochromatique afin d'exciter les électrons de la BV vers la BC, à des niveaux d'énergie qu'ils n'occuperaient pas à l'équilibre thermodynamique. Les électrons photoexcités relaxent vers les bords des bandes ou les centres radiatifs avant de se recombiner pour revenir à un niveau d'énergie plus bas tout en émettant un photon (figure I.26.b). En théorie, la PL peut donc être utilisés pour déterminer le gap optique d'un matériau pourvu que l'énergie d'excitation soit assez grande pour exciter un électron de BV vers la BC [60]. Toutefois, la PL observée peut aussi provenir de défauts présents dans la couche dont les niveaux d'énergie se situent plus bas que les bords des bandes. La conséquence est alors un décalage entre l'énergie d'émission et l'énergie du seuil d'absorption appelé décalage de Stokes (stokes shift en anglais)[61].

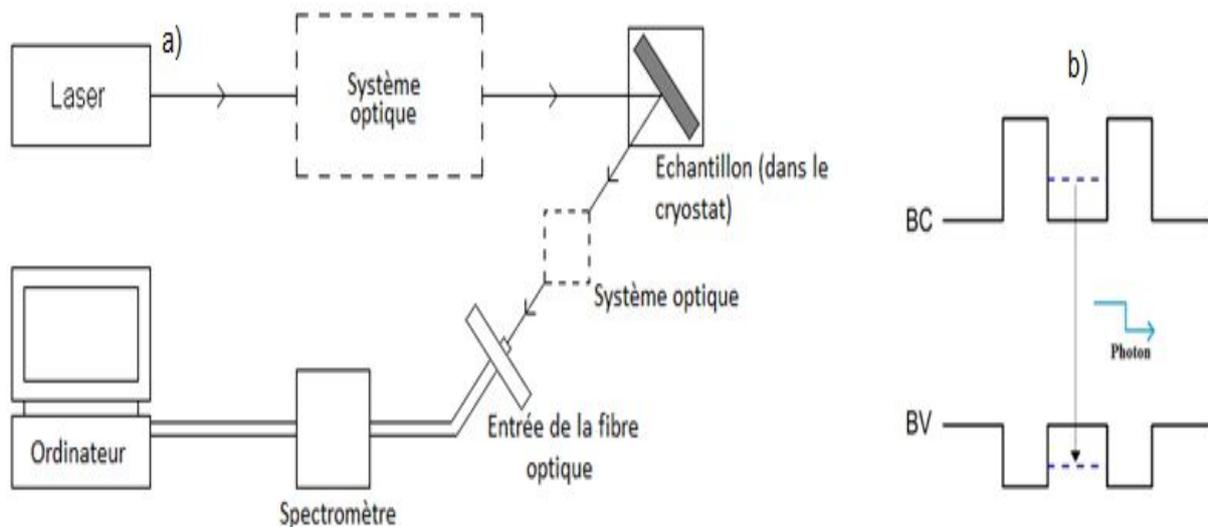


Figure I.26: a) Dispositif expérimental de mesure de PL et b) Emission de photon lors de la photoluminescence.

VII. Propriétés des structures à base de nanocristaux de silicium

La réduction des dimensions d'une structure cristalline à des grandeurs nanométrique va provoquer des modifications dans ses propriétés structurales, optiques et électriques.

VII.1. Propriétés structurale

La connaissance des propriétés structurales des couches contenant des Si-ncs n'est pas une fin en soi. En effet, le contrôle de taille des nanostructures, le choix de la matrice ainsi que la nature des interfaces a pour objectif de mieux maîtriser les propriétés optiques et électrique de ces matériaux.

a. Structure des nanocristaux

La figure I.20 donne une image TEM d'une couche mince de SiN_x contenant des nanocristaux de silicium. Cette couche dévoile des arrangements cristallins de silicium. Ces arrangements ont des diamètres allant de 5 à 10 nm. Müller et al [63] ont montré par l'intermédiaire d'une simulation Monté Carlo que pour les couches de SiN_x de fort excès en silicium, le mécanisme de séparation de phase était la décomposition spinodale tandis que pour des excès moins importants le mécanisme suivi était celui de la nucléation et croissance. La décomposition spinodale est un processus par lequel un mélange de deux constituants ou plus peut se séparer en régions distinctes en composition et propriétés. Elle diffère de la nucléation en ce que la séparation de phase due à la décomposition spinodale se produit à travers tout le matériau, quand au la nucléation au niveau uniquement des sites de nucléation.

Hadjisavvas et al [64] ont trouvé que la forme de nanocristaux de grandes tailles est souvent observée composé de facettes, tandis que celle des plus petits est sphérique

L'observation TEM est généralement complétée par des mesures Raman qui avaient l'opportunité de prédire la densité cristalline ainsi que la dispersion des nanocristaux de silicium [56,65].

b. Interface des nanocristaux

Les nanocristaux de silicium ont l'avantage d'ouvrir la bande interdite du fait du confinement quantique électronique. La diminution des tailles de cristallites décale l'émission de photoluminescence vers le bleu. Cependant la longueur d'onde d'émission PL se situe à certaines positions fixes pour les petits Si-ncs préparés dans une atmosphère d'oxygène, d'azote, ou de l'air. Le décalage vers le bleu a été expliqué par de nombreux modèles. Wolkin et al [19] ont indiqué que cet effet est lié au piégeage d'un électron par une liaison Si=O traduite par des niveaux localisés dans la bande interdite de nanocristaux de taille inférieure à 3 nm. Ce modèle est abandonné car pour certain échantillons aucune liaison Si=O n'a été observée par les mesures FTIR [66].

Les questions centrales qui se posent sont la raison pour laquelle certaines liaisons à la surface des petits Si-ncs peuvent produire des états localisés dans le gap brisant le confinement quantique, et quel est le rapport entre les niveaux localisés et la forme des nanoparticules.

les résultats de calcul de Huang et al [66] montrent que les niveaux localisés peuvent être produits dans le gap à partir de la liaison Si-O-Si en pont sur la surface courbée (CS pour curved surface) des petits Si-ncs, mais aucun état localisé ne se produit dans le gap pour les Si-ncs de grande taille. Par conséquent, outre la taille, la forme de Si-ncs est un paramètre important pour produire des états électroniques localisés dans la bande interdite. Cela peut être appelé effet des surfaces courbées pour les petits Si-ncs (figure I.27).

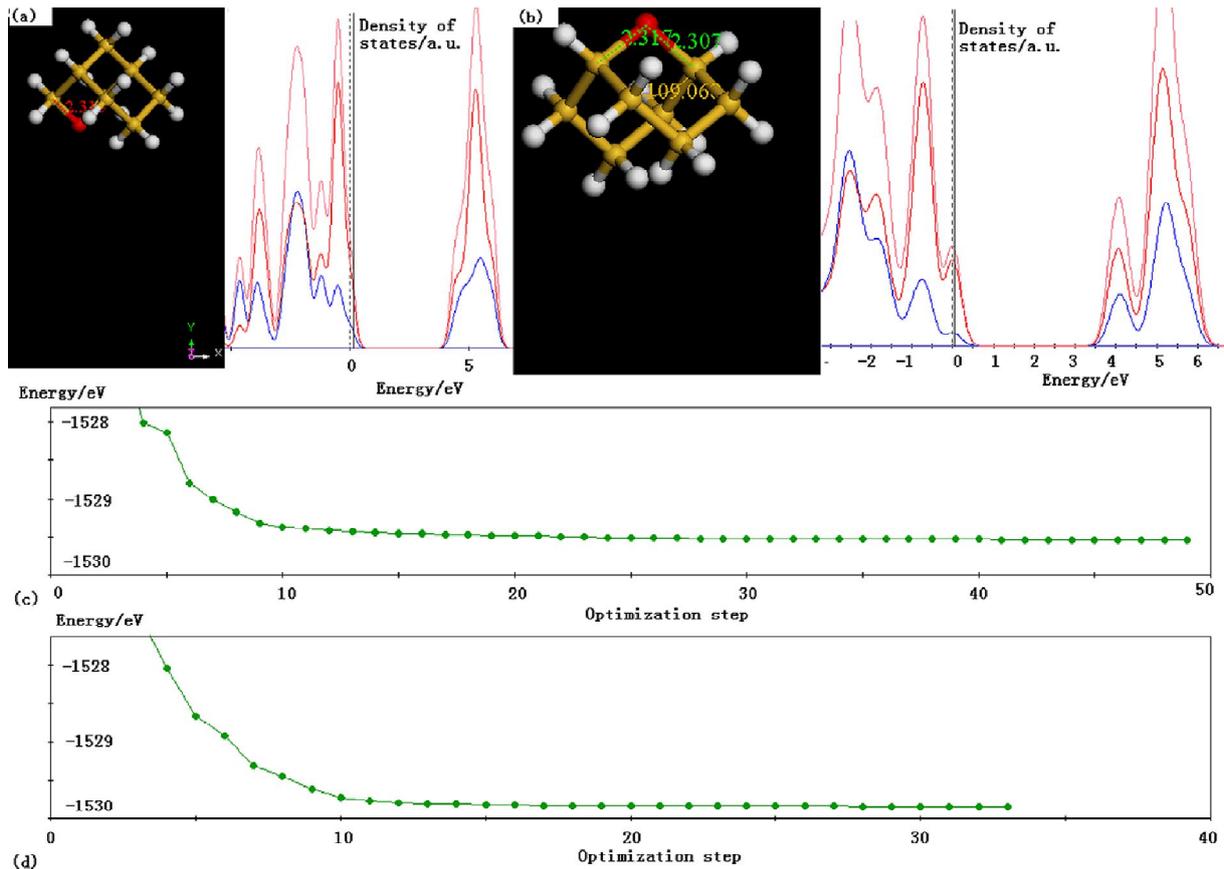


Figure 1.27: a) Liaison Si-O-Si en pont pour une facette de quantum dots de silicium et sa densité d'états, b) Liaison Si-O-Si en pont pour un quantum dot de silicium courbé et sa densité d'états, c) Energie de liaison du pont Si-O-Si pour une surface courbée d'un quantum dot de silicium et d) Energie de liaison du pont Si-O-Si pour une facette d'un quantum dot de silicium [66].

En conclusion, on peut dire que la surface des nanocristaux est un milieu dépourvu de plan réticulaire [67] et riche en défauts radiatifs ou non, jouant un rôle important dans les phénomènes de luminescence.

c. Matrice environnante

De nombreuses méthodes de préparation ont été utilisées pour élaborer des films contenant des nanostructures de Si, principalement dans des matrices d'oxyde de silicium (SiO_2). Le principe de base consiste à obtenir des films de silice riches en silicium [68]. Les films obtenus par les méthodes d'élaboration connues en microélectronique sont généralement suivis de traitement thermique à hautes températures, typiquement $1000^\circ C$, pour former les nanoparticules. Le traitement thermique est également un moyen efficace de passivation de défauts chimiques.

Le nitrure de silicium est une alternance intéressante pour les applications photoniques. En effet, le gap optique de la phase amorphe Si_3N_4 vaut $4.6 eV$ ($5.3 eV$ pour la phase cristalline), ce qui est plus faible que celui du SiO_2 ($8.2 eV$).

De plus, ce gap peut être contrôlé en faisant varier la stœchiométrie des alliages SiN_x . Les nitrures peuvent donc être utilisés pour confiner des agrégats de silicium, comme cela a été fait avec les oxydes. Ils possèdent toutefois un avantage sur les oxydes puisque la barrière tunnel à l'interface Si/Si_3N_4 est égale à $2 eV$ pour les électrons et $1.5 eV$ pour les trous, ce qui est inférieure à la barrière du SiO_2 et devrait donc permettre un meilleur transport des porteurs dans les dispositifs

optoélectroniques (figure 1.28). De plus, les nanoparticules de Si peuvent se former in-situ dans la couche de SiN_x sans avoir besoin d'un traitement thermique [68]. Le carbure de silicium SiC est aussi une matrice prometteuse du fait de son gap de faible énergie.

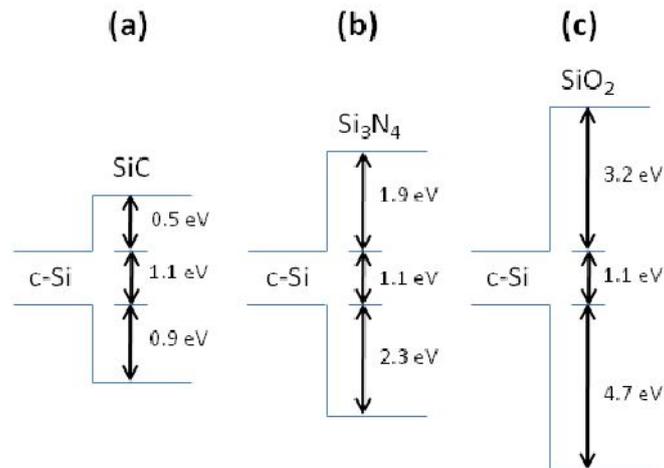


Figure 1.28: Diagrammes de bandes à l'interface entre le silicium et une matrice de : (a) carbure de silicium, (b) nitrure de silicium et (c) dioxyde de silicium [69].

d. Défauts de la matrice

Le nitrure de silicium amorphe est connu pour émettre un signal de PL en raison de la densité importante de défauts qu'il contient. La variation de la composition des alliages a-SiN_x entraîne une variation de la position, de la largeur et de l'intensité du pic de luminescence. La recombinaison des porteurs entre les états localisés de bord de bande et du gap sont à l'origine de ces phénomènes de luminescence dont l'énergie est inférieure au gap de l'alliage a-SiN_x [68]. Ces résultats peuvent être expliqués par le modèle de luminescence de bord de bande de Dunstan [70,71]. Ce modèle suppose que le spectre d'émission est contrôlé par la distribution des états de bord de bande et que les porteurs excités thermalisent vers les proches voisins de plus basse énergie ou vers les défauts profonds avant de recombiner et d'émettre un photon [figure 1.29].

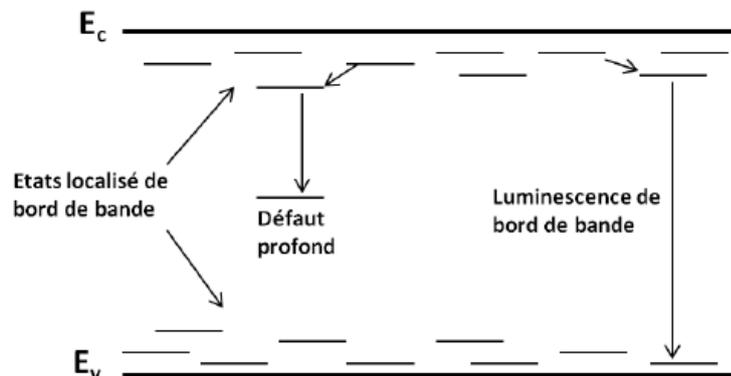
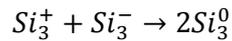


Figure 1.29: diagramme énergétique représentant les transitions dues aux états localisés de bord de bande dans les semiconducteurs amorphes [68].

À partir de mesures de PL, d'EL et de résonance de spin électronique, Deshpande et al [37] ont étudié de façon détaillée les transitions radiatives du nitrure de silicium. Les trois pics de luminescence observés à 1.8, 2.5 et 3 eV ont été expliqués à partir des états localisés. Le pic à 1.8 eV correspondait à des recombinaisons entre les niveaux N_4^+ et N_2^0 . Le pic à 2.5 eV serait attribué aux processus de recombinaison liés aux liaisons pendantes du silicium Si_3^0 . Enfin, le pic à 3 eV serait expliqué soit par des transitions de la BC vers le niveau N_2^0 , soit par des transitions du niveau N_4^+ vers la BV. Le modèle proposé est à prendre avec précaution car les niveaux énergétiques des défauts sont mal définis en raison de la variation du gap des alliages étudiés. De plus, il existe une distribution énergétique pour un défaut donné qui apparaît comme un pic large sur les spectres de PL. Il est également montré que lors d'une irradiation en ultra violet (UV), la densité de spins due aux liaisons pendantes Si_3^0 augmente en raison d'une redistribution des charges telle que :



Bien que Deshpande [37] observe un pic à 2.5 eV qu'il attribue aux liaisons pendantes Si_3^0 , de nombreux auteurs montrent que ces défauts se comporteraient de manière générale comme des centres de recombinaisons non radiatifs. En effet, Scardera [72] a observé une diminution de l'intensité du pic de PL pour des couches a-SiN_x riches en Si lorsque la température de recuit augmente (jusqu'à 900°C). Cette variation est expliquée par l'augmentation de la densité de défauts profonds (notamment Si_3^0) dans le gap lorsque les liaisons hydrogénées sont rompues et que l'hydrogène diffuse à l'extérieur du matériau. Ces défauts profonds se comportent alors comme centres recombinants non radiatifs, ce qui a pour effet d'atténuer le signal de PL. Seol [73] observe des effets similaires pour des recuits allant jusqu'à 1000°C.

Des mesures de PL résolues en temps permettent de mettre en évidence les temps de recombinaison caractéristiques des différents défauts dans le nitrure de silicium. Seol [73] a montré que les charges présentes dans les défauts profonds sont plus localisées, ce qui induit des temps de recombinaisons plus longs.

VII.2. Propriétés électriques des structures à base de Si-ncs

a. Blocage de Coulomb

Le blocage de Coulomb apparaît dans les dispositifs présentant deux barrières de potentiel assez fines pour permettre le transfert des électrons par effet tunnel, entre lesquelles une nanostructure permet de confiner un nombre restreint et contrôlés des porteurs. Il s'agit ainsi de tirer profit des phénomènes quantiques plutôt que de subir leurs effets [3,74].

Une telle structure peut être réalisée, par exemple, à partir d'un nanocristal entouré d'isolant, de part et d'autre duquel sont placées des électrodes ; l'épaisseur de l'isolant entre les électrodes et le nanocristal doit être assez faible pour que les électrons puissent être transférés par effet tunnel. Ces barrières de faible épaisseur sont les jonctions tunnel (Figure I.30). La capacité totale du système doit être assez faible pour que l'énergie électrostatique apportée par un électron dans l'îlot soit grande devant l'énergie thermique.

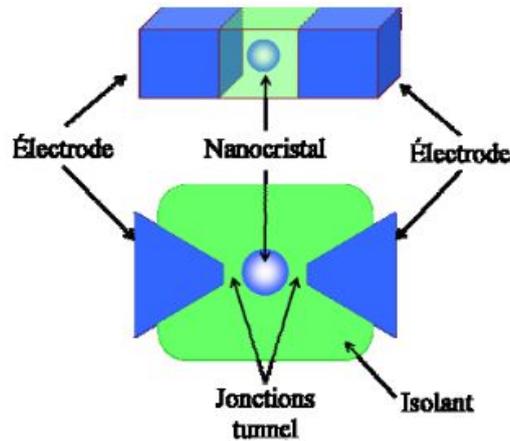


Figure I.30: Schéma de principe d'un Dispositif contenant un seul Si-nc pour confiner les porteurs par le blocage de Coulomb.

VII.3. Propriétés électroniques du silicium nanométrique

Delerue et al [75] ont calculé la structure électronique du silicium sous forme poreuse, de nanofil et de nanosphère [75,76]. Pour cela ils ont utilisé la technique de la combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO). Dans leurs hypothèses, les nanofils et les nanosphères ont respectivement une symétrie cylindrique et sphérique, et ils possèdent la même structure du réseau que le silicium massif. Leur méthode de calcul permet de simuler des particules contenant jusqu'à 2059 atomes soit une particule d'environ 4,3 nm de diamètre. Ils ont aussi supposé que toutes les liaisons pendantes en surface sont saturées en hydrogène.

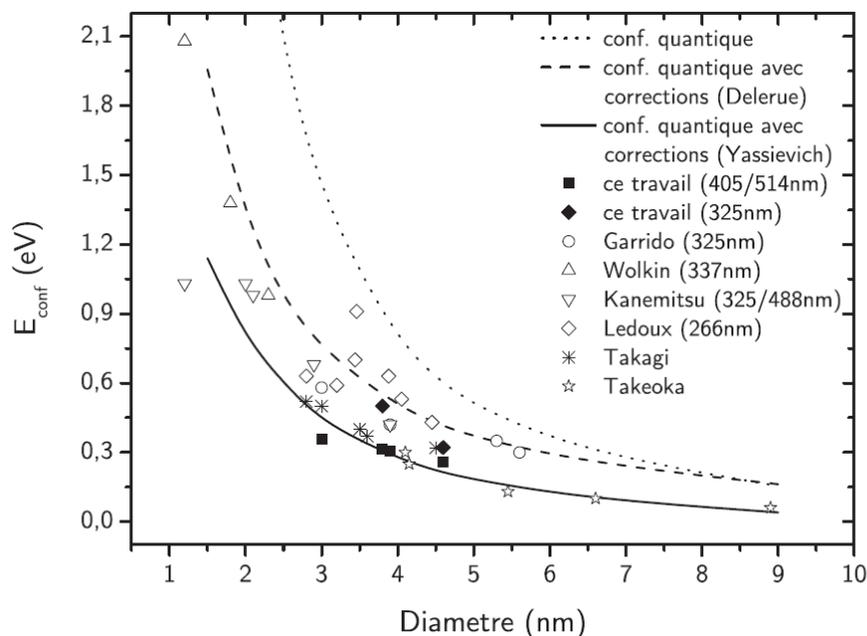


Figure I.31: Bande interdite des nanocristaux calculée par plusieurs modèles [77].

La Figure I.31 présente les énergies de bandes interdites du silicium de différentes tailles et de différentes formes (nanosphères et nanofils). Une augmentation de la bande interdite est observée expérimentalement lorsqu'il y a diminution de la taille des nanostructures de silicium. Delerue et al

[75] ont obtenu une loi donnant l'énergie de la bande interdite en fonction du diamètre des nanosphères telle que :

$$E_{\text{Si-nc}} - E_{\text{bulk}} \sim d^{1.39} \quad (1.3)$$

VII.4. Propriétés optiques des structures à base de Si-ncs

a. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) peut être définie comme la radiation photonique produite par le Si-nc à la suite d'une excitation lumineuse. Au sein d'un semiconducteur on identifie trois types de transitions (illustrées sur la figure 1.32) parmi lesquelles on peut faire la différence entre celles qui sont radiatives (émission de photons) et celles non-radiatives [60,78,79]. Les transitions radiatives dites interbande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semiconducteur en transitions directes et indirectes. Dans le premier type, la recombinaison radiative de la paire electron-trou s'effectue de façon « directe » alors que dans le cas d'une transition de type indirecte la recombinaison se fait via l'intervention d'une troisième particule à savoir le phonon (vibration du réseau cristallin), afin de conserver le vecteur d'onde \vec{k} total de la transition.

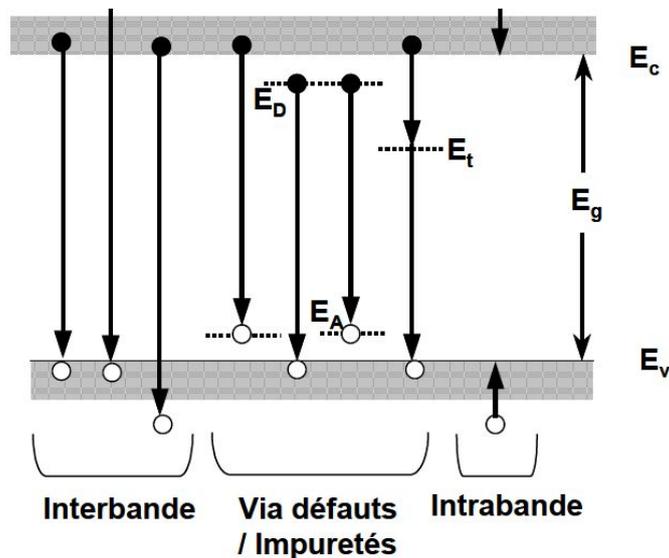


Figure 1.32: transitions principales au sein d'un semiconducteur.

b. Électroluminescence (EL)

On constate à partir de la littérature que la plupart des dispositifs électroluminescents fabriqués à ce jour utilisent le SP comme matériau de base [10]. Pourtant, ce matériau présente un gros handicap qui est associé à sa structure poreuse. En effet, celle-ci supportant très mal les traitements post-anodisation qu'ils soient chimiques et/ou thermiques, il est évident qu'elle ne résisterait pas aux processus inhérents à la fabrication des composants microélectroniques. Dans ce contexte, l'utilisation de structures fabriquées à partir de Si-ncs immergées dans une couche passivante (SiO_2 , Si_3N_4) semble être une bonne alternative [80,81].

A la différence du SP, dans ces types de nanostructures les cristallites de Si sont toujours entourées par une couche protectrice qui les rend quasiment insensibles aux traitements chimiques et/ou

thermiques et donc complètement compatibles pour les procédés technologiques de la microélectronique.

Si la photoluminescence peut être obtenue par une forte excitation de l'échantillon contenant des Si-ncs, l'intensité électroluminescente reste généralement trop faible pour permettre la fabrication de dispositifs émetteurs de lumière. Plusieurs mécanismes provoquant l'électroluminescence sont proposés dans la littérature comme : recombinaisons des porteurs à l'intérieur des Si-ncs, processus d'ionisation par impact, ...cependant l'origine de l'EL n'est pas encore totalement compris.

c. Émission stimulée

Un laser à base du Si est le rêve de l'optoélectronique depuis toujours. D'une part, on sait que pour atteindre l'effet laser il est indispensable de provoquer une inversion de population et d'autre part, on sait que ce phénomène est impossible à obtenir dans le Si massif à cause des processus de recombinaison non-radiatifs tels que les processus Auger ou l'absorption par porteurs libres (free carrier absorption) qui sont des phénomènes très rapides. Dans ce contexte, la mesure d'un gain optique réalisée par Lorenzo Pavesi et ses collaborateurs en 2000 [12] sur des Si-ncs obtenues par implantation ionique, a provoqué un énorme intérêt dans la communauté scientifique et a ouvert une nouvelle vision sur les vraies possibilités d'utiliser le Si comme source laser. La première explication attribuée à ces observations est basée sur un modèle à trois niveaux (illustré sur la figure I.33.a) dans lequel l'inversion de population se fait dans l'état d'interface entre le Si-nc et la matrice SiO₂ environnante [12]. Ce modèle a été ensuite modifié par les mêmes chercheurs [82] en ajoutant un quatrième niveau (figure I.33.b) afin de prendre en considération la compétition entre la recombinaison type Auger et l'émission spontanée et stimulée dans les nc-Si.

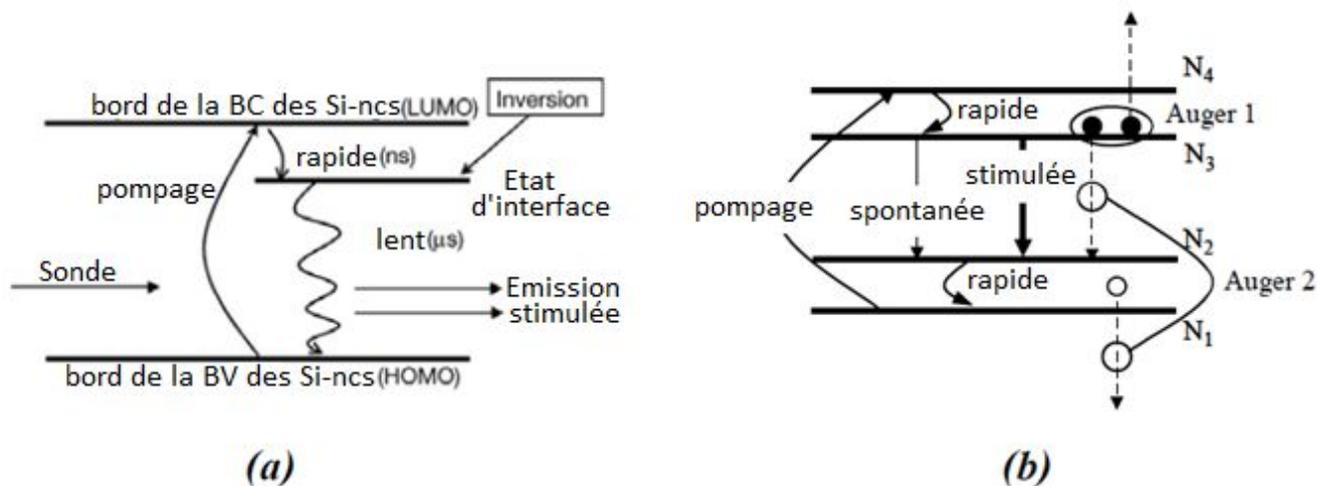


Figure I.33: (a) Premier modèle proposé par Pavesi [12] à 3 niveaux et (b) Modèle à quatre niveaux d'après L. Dal Negro [81] pour expliquer le gain optique des nc-Si implantés.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé l'état de l'art des structures contenant les Si-ncs en particulier les nitrures de silicium ayant l'avantage de s'intégrer facilement dans la technologie CMOS et leur faible consommation d'énergie. Les propriétés optiques et électroniques intéressante des films contenant des Si-ncs ainsi que leurs technique de fabrication connues en microélectronique

permettent leurs intégration en plusieurs domaine comme : l'électronique, l'optoélectronique, la photonique, la biologie, la médecine et même l'astrophysique.

Jusqu'à l'heure actuelle, l'origine de la luminescence à partir des structures à bases de nanocristaux reste méconnue. Plusieurs travaux ont tenté d'expliquer l'origine de cette luminescence : la première interprétation était le confinement quantique électronique, complétée ensuite par les états d'interfaces. Les défauts de la matrice et les queues de bandes ont aussi fait l'objet de plusieurs travaux de recherche.

Référence Chapitre I

[1] M. Roussel

« **Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques** »

Thèse de Doctorat, Université de Rouen, (2013).

[2] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen,

« **Electronic structure of silicon** »

Physical Review B, 10, 5095 (1974).

[3] H. Mathieu

« **physique des semiconducteurs et des composants électroniques** »

Edition Dunod, cinquième édition, (2003).

[4] A. Uhlir

« **Electrolytic shaping of germanium and silicon** »

Bell Syst. Tech. J. 35.333 (1956).

[5] L. T. Canham

« **Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers** »

Applied Physics Letters, 57, 1046(1990).

[6] G. Lerondel

« **Propagation de la lumière dans le silicium poreux: application à la photonique** »

Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, (1997).

[7] G. Vincent

« **Optical properties of porous silicon superlattices** »

Appl. Phys. Lett. 64(18), 2367 (1994).

[8] M.G. Berger, S. Frohnhoff, W. Theiss, U. Rossow and H. Munder

« **Porous Si : From single porous layers to porosity superlattices** »

Porous silicon science and technology ISBN 3-540-58936-8, 1, 345 (1995).

[9] S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, L. Kupper, W. Theiss, M. G. berger, M. Kruger and M. Thonissen

« **The application of porous silicon interferences filters in optical sensors** »

Thin solid films. 297, 250 (1997).

[10] A. halimaoui, G. Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon and F. Muller

« **Electroluminescence in the visible range of porous silicon films during anodic oxydation** »

Appl. Phys. Lett. 59, 304 (1991).

[11] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspar, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and R. M. Macfarlane

« **mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon** »

Phys. Rev B. 45, 14171 (1992).

- [12] L.N. Dinh, L.L. Chase, M. Balloch, W. J. Seikhaus and F. Woote
« **Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO_x nanostructures** »
Phys. Rev B. 54, 5029 (1996).
- [13] Q. Zhang, S. C. Bayliss and D. A. Hutt
« **Blue photoluminescence and local structure of Si nanostructures embedded in SiO₂ matrices** »
Appl. Phys. Lett. 66, 1977 (1995).
- [14] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma and A. Polman
« **Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂** »
Appl. Phys. Lett. 69, 2033 (1996).
- [15] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otobe and S. Oda
« **Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals** »
Phys. Rev B. 55, R7375 (1997).
- [16] E. Edelberg, S. berg, R. naone, M. Hall and E. S. Aydil
« **Luminescence from plasma deposited silicon films** »
J. Appl. Phys. 81, 2410 (1997).
- [17] W. Marine, I. Movtcha, A. Simakine, L. patrone, R. Dreyfus, M. Sentis, M. Autric and N. merk
« **Pulsed laser deposition of Si nanocluster films** »
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 397, 365 (1995).
- [18] R. R. Lowe-Webb, H. Lee, J. B. Ewing, S. R. Collins, W. Yang and P. C. Sercel
« **Correlation between photoluminescence and infrared absorption spectra of oxidized nanoscale silicon clusters** »
J. Appl. Phys. 83, 2815 (1998).
- [19] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. fauchet, G. Allan and C. delerue
« **Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen** »
Phys. Rev. Lett. 82, 197 (1999).
- [20] L. Patrone, D. Nelson, V. safarov, M. sentis and W. Marine
« **Size dependent photoluminescence from Si nanoclusters produced by laser ablation** »
J. Lumin. 80, 217 (1999).
- [21] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo and F. Priolo
« **Optical gain in silicon nanocrystals** »
Nature. 408, 440 (2000).
- [22] Dal Negro, J. H. Yi, J. Michel, L. C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson and G. Galli
« **Light-Emitting Silicon Nanocrystals and Photonic Structures in Silicon Nitride** »
IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 12, 1628 (2006).

- [23] J. C. Alonso, F. A. Pulgarin, B. M. Monroy, A. benami, M. Bizarro and A. Ortiz
« **Visible electroluminescence from silicon nanoclusters embedded in chlorinated silicon nitride thin films** »
Thin Solids Films. 518, 3891 (2010).
- [24] R. Huang, J. Song, X. wang, Y. Q. Guo, C. Song, Z. H. Zheng, X. L. Wu and P. K. Chu
« **Origin of strong white electroluminescence from dense Si nanodots embedded in silicon nitride** »
Opt. Lett. 37, 692 (2012).
- [25] J. de La Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur and N. Buffet
« **Using silicon nanostructures for the improvement of silicon solar cells efficiency** »
Thin Solid Films. 163, 511 (2006).
- [26] E. Cho, M. A. Green, G. Conibeer, D. song, Y. H. cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X. J. Hao, Y. Huang and L. Van Dao
« **Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix for All-Silicon Tandem Solar Cells** »
Adv. OptoElectron. 1 (2007).
- [27] Hadrien Lepage
« **Modélisation de solides à nanocristaux de silicium** »
Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2012).
- [28] E. H. Sargent
« **Colloidal quantum dot solar cells** »
Nature Photonics. 6, 3 (2012).
- [29] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko
« **Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications** »
Chem. Rev. 110, 1 (2010) 389–458.
- [30] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler and M. G. Bawendi
« **Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots** »
Science. 290, 5490 (2000).
- [31] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos
« **Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels** »
Science. 281, 2013 (1998).
- [32] O. V. Salata
« **Applications of nanocrystals in biology and medicine** »
Journal of nanobiotechnology. 2, 1 (2004).
- [33] D. Loss and D. P. DiVincenzo
« **Quantum computation with quantum dots** »
Phys. Rev A. 57 (1998) 120-126.

[34] G. Ledoux

« **Etude de la photoluminescence su silicium nanocristallin : application astrophysique à l'émission rouge étendue** »

Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, (1999).

[35] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert and J. H. Werner.

« **Photoluminescence from silicon nitride no quantum effect** »

J. Appl. Phys. 110, 023520 (2011).

[36] J. Robertson

« **Electronic structure of silicon nitride** »

Philosophical Magazine Part B. 63, 1 (1991).

[37] S.V. Deshpande, E. Gulari, S.W. Brown and S.C. Rand

« **Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition** »

J. Appl. Phys. 77 (1995), 6534-6541.

[38] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Webber and M. Cadona

« **The origin of visible luminescence from porous silicon: A new interpretation** »

Solid State Commun. 81, 302 (1992).

[39] Y. Kanemitsu

« **Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals : A nanoscopic disorder system** »

Phys. Rev B. 53, 13515 (1996).

[40] Y. Kanemitsu

« **Excitons in silicon quantum structure** »

J. Lumin. 283 (1999) 83-84.

[41] Md.N. Islam and S. Kumar

« **Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures** »

J. Appl. Phys. 93, 1753 (2003).

[42] M.S. Brandt, H. D. Funchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona

« **The origine of visible liminescence from porous silicon- a new interpretation** »

Solid State Communications. 81, 307 (1992).

[43] S. M. Prokes

« **Study of the luminescence mechanism in porous silicon structures** »

J. Appl. Phys. 73, 407 (1993).

[44] C. Tsai, K. H. Li, D. S. Kinosky, R. Z. Qian, T. C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Benerje, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White

« **Correlation betwwen silicon hybride species and the photoluminescence intensity of porous silicon** »

Appl. Phys. Lett. 60, 1700 (1992).

- [45] U. S. Sias, L. Amaral, M. Behar, H. Boudinov, E. C. Moreira and E. Ribeiro
« **Photoluminescence behavior of Si nanocrystals as a function of the implantation temperature and excitation power density** »
J. Appl. Phys. 98, 034312 (2005).
- [46] H. Bouridah, H. Haoues, M. R. Beghoul, F. Mansour, R. remmouche and P. Temple-Boyer
« **Study of Silicon Nanocrystals Formation in Annealed Amorphous In Situ Nitrogen Doped Silicon Thin Films Obtained by Low Pressure Chemical Vapor Deposition** »
ActaPhys.Pol. A. 121,1 (2012).
- [47] H. Haoues, H. Bouridah, M. R. beghoul, F. mansour, R. remmouche and P. Temple-Boyer
« **Formation of silicon nanocrystals by thermal annealing of low-pressure chemical-vapor deposited amorphous SiN_x (x=0.16) thin films** »
Mater. Sci. Semicond. Process. 16, 6 (2013).
- [48] R. Gago, L. Vasquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballestros and J. M. Albella
« **Production of ordered silicon nanocrystals by low-energy ion sputtering** »
Appl. Phys. Lett. 78, 3316 (2001).
- [49] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine and S. Giorgio
« **Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation** »
J. Appl. Phys. 87, 3829 (2000).
- [50] J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel and R. E. Smalley
« **Semiconductor cluster beams: One and two color ionization studies of Si_x and Ge_x** »
J. Chem. Phys. 83, 5520 (1985).
- [51] R. E. Hummel, M. H. Ludwig
« **Spark processing- A novel technique to prepare light emitting, nanocrystalline silicon** »
J. Lumin. 68, 69 (1996).
- [52] F. Huisken, B. Kohn and V. Paillard
« **Structured films of light emitting silicon nanoparticles produced by cluster beam deposition** »
Appl. Phys. Lett. 74, 25 (1999).
- [53] L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Duttagupta
« **Fabrication of nanocrystalline silicon superlattices by controlled thermal recrystallization** »
Phys. Stat. Sol. a. 165, 1 (1998).
- [54] H. Bouridah
« **Etude des propriétés de couches minces de silicium dope azote obtenues par lpcvd et implantées au bore pour grille polysilicium de transistors MOS** »
Thèse de Doctorat, Université Mentouri (Constantine), (2005).

[55] D.H. Ma, W.J. Zhang, R.Y. Luo, Z.Y. Jiang, Q. Ma, X.B. Ma, Z.Q. Fan, D.Y. Song, and L. Zhang
« **Effect of Si nanoparticles on electronic transport mechanisms in P-doped silicon-rich silicon nitride/c-Si heterojunction devices** »
Mater.Sci. Semicond.Process. 50 (2016) 20-30.

[56] W. Ke, X. Feng and Y. Huang
« **The effect of Si-nanocrystal size distribution on Raman spectrum** »
J. Appl. Phys. 109, 083526 (2011).

[57] R. Alben, D. Weaire, J. E. Smith, M. H. Brodsky
« **Vibrational properties of amorphous Si and Ge** »
Phys. Rev. B. 11, 2271 (1975).

[58] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley
« **The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon** »
Solid State Commun. 39, 625 (1981).

[59] G. Zatyrb, P. R. J. Wilson, J. Wojcik, J. Misiewicz, P. Mascher and A. Podhorodecki
« **Raman scattering from confined acoustic phonons of silicon nanocrystals in silicon oxide matrix** »
Phys. Rev. B 91, 235444 (2015).

[60] J. De La Tores Ramos
« **Etude des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si** »
Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2003).

[61] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon and C. W. Pitt
« **Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters** »
J. Appl. Phys. 83, 3789 (1998).

[62] A. Zerga, M. Carrada, M. Amann and A. Slaoui
« **Si nanostructures formation in amorphous silicon nitride SiN_x:H deposited by remote PECVD** »
Physica E. 38, 21 (2007).

[63] T. Muller, K. H. Heinig and W. Moller
« **Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films** »
Appl. Phys. Lett. 81, 3049 (2002).

[64] G. Hadjisavvas, I. N. Remediakis and P. C. Kelires.
« **Shape and faceting of Si nanocrystals embedded in a-SiO₂: A Monte Carlo study** »
Phys. Rev. B 74, 165419 (2006).

[65] N. Hafsi, H. Bouridah, M. R. beghoul and H. haoues
« **Photoluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride fabricated by low-pressure chemical vapor deposition followed by high-temperature annealing** »
J. Appl. Phys. 117, 063105 (2015).

[66] W. Q. Huang, Z. M. Huang, H. Q. Cheng, X. J. Miao, Q. Shu et al
« **Electronic states and curved surface effect of silicon quantum dots** »
Appl. Phys. Lett. 101, 171601 (2012).

[67] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Gsrnti and F. Rocca
« **Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂** »
Phys. Rev. B 68, 085327 (2003).

[68] B. Dridi Rezgui
« **Etude des propriétés optiques, électriques et structurales de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique et étude de leur intégration pour des cellules photovoltaïques à haut rendement** »
Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2010).

[69] M. A. Green, G. Conibeer, D. Konig, E. C. Cho, D. Song, Y. Cho, T. Fangsuwannarak, Y. Huang, G. Scardera, E. Pink, S. Huang, C. Jiang, T. Trupke, R. Corkish and T. Puzzer
« **Progress with all-silicon tandem cells based on silicon quantum dots in a dielectric matrix** »
21 st EPSEC Allemagne, pages 10-14 (2006).

[70] P. Boulitrop and D. J. Dunstan
« **Phonon interactions in the tail states of a-Si:H** »
Phys. Rev. B 28, 5923 (1983).

[71] D. J. Dunstan
« **Band-gap fluctuations in amorphous semiconductors** »
Solid State Commun. 43, 341 (1982).

[72] G. Scardera
« **Correlating structural and optical properties of silicon nanocrystals embedded in silicon nitride: An experimental study of quantum confinement for photovoltaic applications** »
Thèse de Doctorat, University of new south wales (Sydney), (2008).

[73] K. S. Seol, T. Futami, T. watanabe et al
« **Effects of ion implantation and thermal annealing on the photoluminescence in amorphous silicon nitride** »
J. Appl. Phys. 85, 6746 (1999).

[74] A. Valentin
« **Modélisation de l'effet tunnel a un électron dans les dispositifs a Nanocristaux semiconducteurs : effet tunnel a un électron assiste Par phonon** »
Thèse de Doctorat, Université Paris sud 11, (2008).

[75] C. Delerue
« **Théorie des nanostructures de silicium** »
Habilitation à diriger des recherches, Université Lille1, (1998).

[76] Y. M Niquet, C. delerue G. Allan and M. Iannoo

« **Method for tight binding parametrization : application to silicon nanostructures** »

Phys. Rev. B 62, 8 (2000).

[77] K. Koukos

« **Vers les sources optiques compatibles CMOS : corrélation entre élaboration et propriétés des nanocristaux de Si par LPCVD** »

Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2009).

[78] S. M. Sze

« **Physics of semiconductor devices** »

Edition Willy-Interscience, deuxième édition, (1981).

[79] H. Rinnert, O. Jambois and M. Vergnat

« **Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures** »

J. Appl. Phys. 106, 023501 (2009).

[80] L. Y. Chen, W. H. Chen and F. C. N. Hong

« **Visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix** »

Appl. Phys. Lett. 86, 193506 (2005).

[81] K. S. Cho, N. M. Park, T. Y. Kim, K. H. Kim, G. Y. Sung and J. H. Shin

« **High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer** »

Appl. Phys. Lett. 86, 071909 (2005).

[82] L. Dal Negro, M. Cazzanelli, N. Daldosso et al

« **Stimulated emission in plasma enhanced chemical vapour deposited silicon nanocrystals** »

Physica E. 16, 3 (2003).

Chapitre II :

**Etude De La Luminescence
Dans Un Système A Base De
Nanocristaux De Silicium**

I. Introduction

Ce chapitre s'intéresse en particulier à l'étude du comportement d'un film SiN_x ($x = 0.12$) comme source de lumière suite à une à une excitation laser moyennant les différents modèles de la photoluminescence (PL) existants dans la littérature à savoir, le modèle de confinement quantique[1], le modèle de confinement quantique avec les états d'interfaces (abrupte [2]ou non[3]), le modèles des queues de bandes [4]et le modèle d'interférences des ondes[5]. L'étude de la PL des nanocristaux de silicium (Si-ncs) dans une matrice amorphe nécessite la connaissance de certains paramètres physiques caractérisant le système en question. Ces paramètres peuvent être extraire à partir d'une caractérisation structurale du film. Dans ce contexte, nous présentons dans ce chapitre les résultats de caractérisation du film (image MEB, spectre Raman et DRX) qui serviront de support pour le calcul des paramètres physiques. Nous proposons en particulier une nouvelle méthode de calcul permettant d'accéder à la nouvelle composition du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique.

II. Modèles de photoluminescence existants dans la littérature

Plusieurs modèles ont tenté d'expliquer la photoluminescence observée dans les structures à base de nanocristaux de silicium. Outre le confinement quantique [1], premier modèle proposé, l'interface des Si-ncs [2,3] et la matrice amorphe [4] semblent jouer un rôle important dans les propriétés de photoémission.

II.1. Modèle de confinement quantique

Le modèle de confinement quantique est basé sur le principe suivant: lorsque la taille des structures devient suffisamment petite, on peut considérer que les particules sont piégées à l'intérieur d'un puits de potentiel avec des barrières élevées. Ceci se produit lorsque la taille des structures est de l'ordre de grandeur de la période de la fonction d'onde des particules piégées. L'énergie des états permis associés à la particule va alors augmenter avec le degré de confinement. L'énergie est quantifiée selon la loi:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mR^2} \quad (\text{II.1})$$

où m est la masse de la particule et R la dimension du puits.

Chen et al [6] supposent que le désordre dans la structure joue un rôle clé au calcul de la PL et permet d'estimer la distribution de taille des Si-ncs comme gaussienne. Leur travail est similaire à l'approche du champ moyen de Kane [7] et les arguments probabilistes de Lifshitz [8] qui expliquent les queues d'Urbach observées lors de l'absorption optique. Une grande partie des travaux théoriques dédiée au problème des queues d'Urbach suppose que le seuil d'absorption $\alpha(E)$ est simplement proportionnel à la densité d'états électronique et ignore la dépendance en énergie de la matrice de transition et l'interaction électron-électron. Pour des raisons de simplicités, les auteurs choisissent d'ignorer quelques paramètres dans leur formule, par exemple, la relaxation des porteurs, les états localisés dans la BI.

Selon les auteurs [6-8], il semble raisonnable de supposer que la distribution de taille des Si-ncs est gaussienne de diamètre d centré autour d'une moyenne d_0 ,

$$P_d = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{II.2})$$

Le nombre de porteurs dans une nanoparticule N_c participant au processus de photoluminescence est proportionnel à d^3 (son volume), ainsi :

$$N_c = ar^3 \quad (II.3)$$

Où a est une constante.

Pour un échantillon contenant des Si-ncs de diamètre variés, la probabilité des porteurs à participer à la photoluminescence est donnée par le produit des deux expressions ci-dessus :

$$P_{cd} = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma} br^3 \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (II.4)$$

où b est une constante de normalisation appropriée.

Dans le modèle de confinement quantique, le processus PL est attribué au changement d'énergie des porteurs (électrons et trous) et est proportionnelle à $\frac{1}{r^2}$.

L'énergie $\hbar\omega$ est donnée par :

$$\hbar\omega = E_g - E_b + \frac{c}{r^2} \quad (II.5)$$

Où E_g est l'énergie de gap du silicium en sa forme massif, E_b est l'énergie de liaison de l'exciton, et C une constante de dimension approprié calculé par plusieurs auteurs [9]. Le décalage en énergie ΔE dû au confinement quantique est :

$$\Delta E = \hbar\omega - (E_g - E_b) \quad (II.6)$$

On note : $\Delta E_0 = \frac{c}{r^2}$

ΔE_0 étant définit comme le décalage en énergie des Si-ncs de diamètre moyen r_0 . Ainsi :

$$P(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} b \int_0^{+\infty} \delta\left(\Delta E - \frac{c}{r^2}\right) d^2 \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right) dr \quad (II.7)$$

L'impulsion de Dirac facilite l'intégration et conduit à :

$$P(\Delta E) = \frac{b}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{c^2}{2\Delta E^3} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E}\right)^{1/2} - 1\right]^2\right\} = \frac{K}{\Delta E^3} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{r_0}{\sigma}\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E}\right)^{1/2} - 1\right]^2\right\} \quad (II.8)$$

Où $K = \frac{bc^2}{2\sqrt{2\pi}\sigma}$ est une constante de normalisation.

La forme de la PL est approximativement gaussienne si σ est faible. Pour limiter l'effet de l'écart type, le facteur $\sqrt{\frac{1}{\Delta E}}$ dans l'exponentielle l'emporte sur la dépendance polynomiale dans le préfacteur, résultant en une courbe asymétrique avec un pic de faible intensité aux hautes énergies. L'application du modèle de confinement nécessite la connaissance des paramètres de la distribution de taille à savoir le rayon moyen r_0 et l'écart type σ pouvant être calculés à partir de l'imagerie MEB ou les mesures Raman.

II.2. Modèle de confinement quantique avec états de surface

Islam et al. [2] ont proposé un modèle plus élaboré pour l'émission des nanocristaux prenant en compte les états de surface. Les processus d'absorption et d'émission sont schématisés sur la figure II.1.

Dans ce modèle, on considère comme dans le modèle précédent, que la section efficace d'absorption du nanocristal est proportionnelle à son volume (V). La probabilité qu'un porteur occupe un état de surface est fonction du nombre d'états de surface disponibles (A) qui est proportionnel a la surface de la cristallite. Le nombre de porteurs qui participe alors à la recombinaison radiative est :

$$N_r \sim VA \sim r^3 r^2 \quad (II.10)$$

Le rendement des recombinaisons radiatives est fonction de la force d'oscillateur (f) qui traduit la probabilité de transition optique depuis un état initial (la bande de valence) à un état final (la bande de conduction). Elle varie avec la taille selon :

$$f \sim \frac{1}{r^\alpha} \quad (II.11)$$

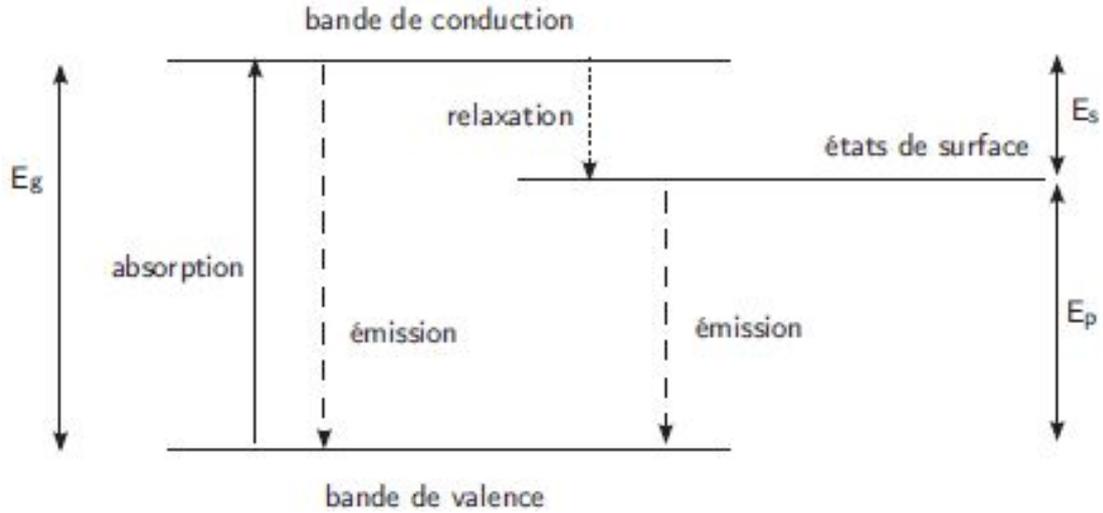


Figure II.1: Schéma du modèle de luminescence des Si-ncs se basant sur le confinement quantique et les états d'interface.

ou l'exposant α dépend de la taille des nanocristaux. Pour des nanocristaux de fort confinement cette dépendance approche 6 [10], et pour des nanocristaux de confinement moyen elle est de l'ordre de 3[2] ou 2.25 comme estimé par Trowga [11].

Le rendement s'exprime donc suivant :

$$\eta(r) \sim N_r f \sim r^5 r^{-\alpha} \quad (II.12)$$

et l'intensité de PL sera donnée par :

$$I(r) \sim P(r) \rho(r) \quad (II.13)$$

Pour un ensemble de nanocristaux de distribution de tailles $\rho(r)$. L'énergie d'émission quant à elle est donnée par

$$E_{PL} = E_{gSi} + \Delta E - E_s - E_b \quad (II.14)$$

ou E_{PL} est l'énergie du photon émis, E_{gSi} l'énergie de bande interdite du Si, ΔE l'énergie du confinement $\Delta E = C/r^n$, E_s l'énergie des états de surface et E_b l'énergie de liaison de l'exciton.

Finalement, pour une distribution de tailles log-normale centrée à r_0 avec un écart type σ , l'intensité de PL sera donnée par la relation [2,12]:

$$I(\Delta E) \sim \frac{(C/\Delta E)^{(5-\alpha+n)/n}}{nC\sigma} \exp \left[-\frac{\{\ln(C/\Delta E)^{1/n} - \ln(r_0)\}^2}{2\sigma^2} \right] \quad (II.15)$$

La simulation de l'équation II.15 n'est possible qu'après la détermination du rayon moyen et l'écart type de la distribution de taille des Si-ncs déduites des mesures Ramans et de l'imagerie MEB. Le rayon moyen peut aussi être calculé à partir du spectre de la DRX.

II.3. Modèle de la couche environnante

D'après des mesures d'absorption de rayons X en mode TEY (pour *total electron yield*) et PLY-XANES (pour *photoluminescence yield on X-ray absorption near edge structure*), Daldosso et al [3] ont

remarqué une caractéristique importante des Si-nc: Les spectres TEY et XANES-PLY du même échantillon contiennent des différences significatives dans la forme du spectre et la position du pic (white) du SiO₂ centré à environ 1847 eV (Figure II.2). Ils attribuent cette différence à la présence d'une région de SiO_x autour du Si-nc participant au processus d'émission de lumière, mais ne se prolongeant pas à l'ensemble de la matrice de silice, dans le cas contraire aucune différence entre les spectres PLY et TEY n'aurait été observée.

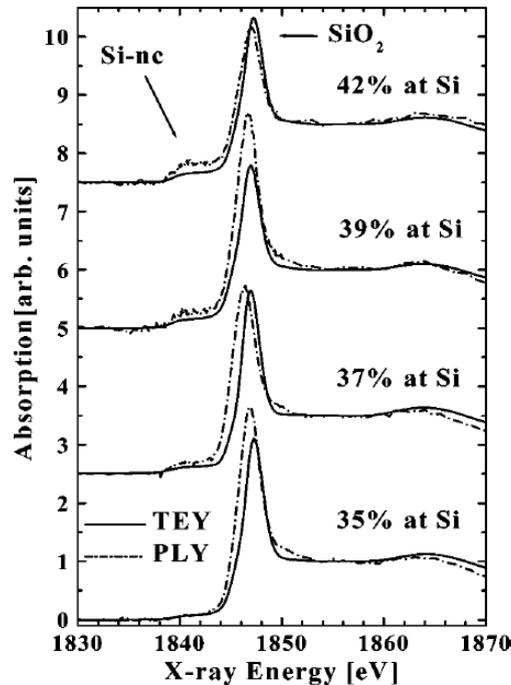


Figure II.2 : Spectres d'absorption de rayons X en mode TEY et PLY pour des échantillons de différentes teneurs en Si [3].

Les auteurs ont interprété les changements observés en se basant sur une comparaison phénoménologique avec des observations similaires publiées dans la littérature. Il est à noter que le changement de faible énergie du seuil d'absorption du SiO₂ et la diminution de l'intensité du pic blanc ont été clairement observé dans la silice densifiée. Dans ce cas, les changements ont été principalement attribués à la réduction de la moyenne des distances interatomiques Si-Si. Suite à cette interprétation, Daldosso et al [3] concluent que la différence entre le PLY-XANES et le TEY dans leurs échantillons indiquent que les sites d'absorption SiO₂ capables d'exciter la photoluminescence ont une structure locale différente de la moyenne déduite par TEY.

Ainsi, un modèle structural est proposé supposant que les nanodots de silicium sont recouverts d'une région de SiO_x (figure II.3). Cette région joue un rôle actif dans la luminescence. L'interface Si / SiO₂ est non abrupte, mais une région de transition devrait être envisagée lorsque l'oxyde environnant est déformé.

Afin d'évaluer l'épaisseur de la région de transition, le rapport A entre la valeur maximale de l'absorption PLY_{Si-nc} (mesuré à 1841 eV) et l'absorption à 1855 eV (qui représente le quantum dot et sa coquille) a été déterminée. A peut également être calculé en considérant les quanta dots comme des sphères de rayon R avec un rayon du noyau r et en supposant que le rendement de luminescence est le même pour le Si-nc et la coquille (SiO₂), et que le signal PLY est proportionnelle au coefficient d'absorption atomique (μ) et au volume. Ainsi :

$$A = \frac{PLY_{Si-nc}}{PLY_{tot}} = \frac{\mu_{Si}V_{noyau}}{\mu_{Si}V_{noyau} + \mu_{SiO_2}V_{coquille}} \quad (II.16)$$

En utilisant les tables de McMaster, on obtient pour le SiO₂

$$R = r\sqrt{[3(177/A) - 0.74]} \quad (II.17)$$

Le rapport A peut être facilement déterminée à partir de mesures PLY; le rayon du cœur r est estimée à partir de mesures TEM, et donc une évaluation de l'épaisseur de la zone de transition ($R - r$) est effectuée.

En se basant sur le traitement d'image (issues du MEB), nous allons déterminer l'épaisseur de cette zone de transition au paragraphe III.1.3.

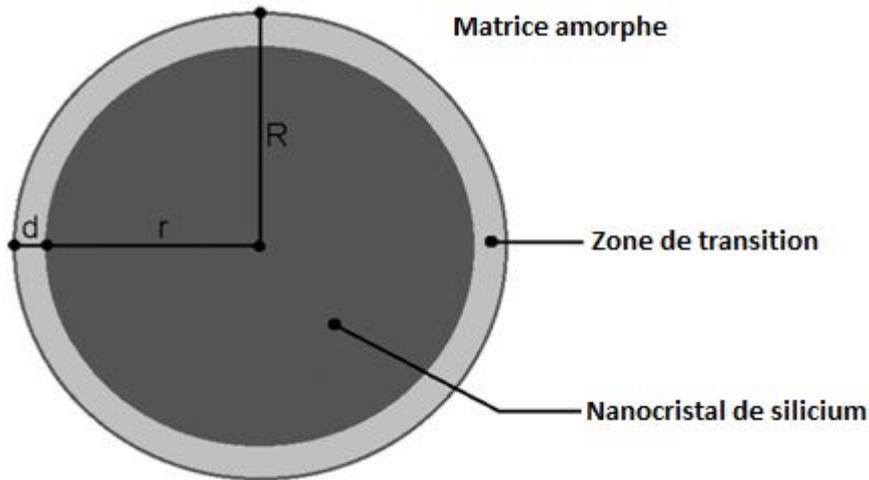


Figure II.3: Nanocristal entouré par une zone non cristalline d'épaisseur d .

La photoluminescence est obtenue ainsi à partir du produit du nombre de photoporteurs générés au cœur du nanocristal (proportionnel au volume du quantum dot) et du nombre de centre de recombinaison radiatifs de la zone de transition (supposés proportionnel au volume de cette coque) comme suit [12]:

$$I(\Delta E) \sim \frac{(C/\Delta E)^{(6-\alpha+n)/n}}{nC\sigma} \exp \left[-\frac{\{\ln(C/\Delta E)^{1/n} - \ln(r_0)\}^2}{2\sigma^2} \right] \quad (II.18)$$

La détermination de l'épaisseur des Si-ncs à partir de l'imagerie microscopique est une étape cruciale pour l'application de ce modèle. La connaissance de la distribution de taille des Si-ncs est aussi indispensable pour le calcul de la PL.

II.4. Modèle de queues de bandes

Giorgis et al [13] ont élaboré des films SiN_x de stœchiométrie variable par PECVD (Plasma Enhanced CVD). Ces films n'ont été soumis à aucun recuit additionnel. Des analyses RBS (La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford en anglais *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) ont été utilisées pour déterminer la composition en azote et silicium des films. Ils ont montré une variation de l'énergie de photoluminescence en fonction de la stœchiométrie du film de a-Si_{1-x}N_x:H (Figure II.4). Lorsque la composition en azote du film augmente, un décalage de la luminescence vers le bleu est observé conjointement avec un élargissement du signal de luminescence.

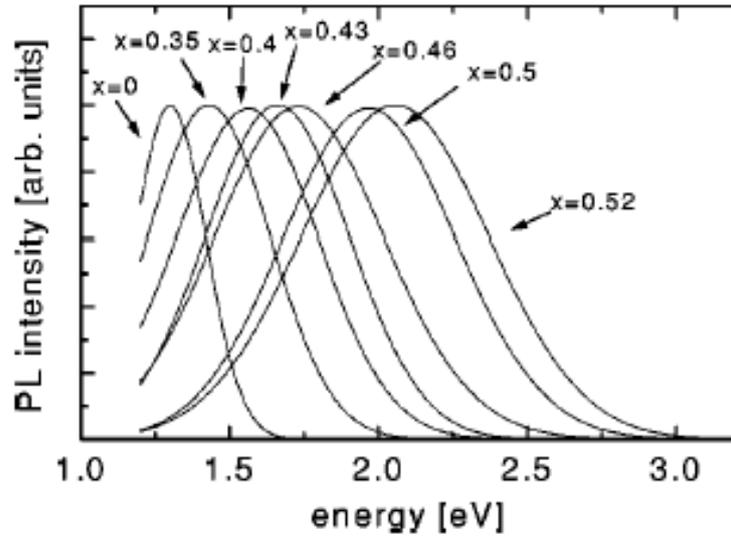


Figure II.4: Spectres PL normalisés obtenus à 77°C pour différentes stœchiométries de $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ [13].

Dans le cas du silicium amorphe ($x=0$), Street et al [14] ont montré que le manque d'ordre à longue distance dans un semiconducteur amorphe entraîne la formation d'états situés en-dessous du bord de la bande de valence. Ces états sont responsables de la présence de queues de bandes qui s'étendent dans la bande interdite du semiconducteur. Une illustration est présentée en figure II.5.a et b

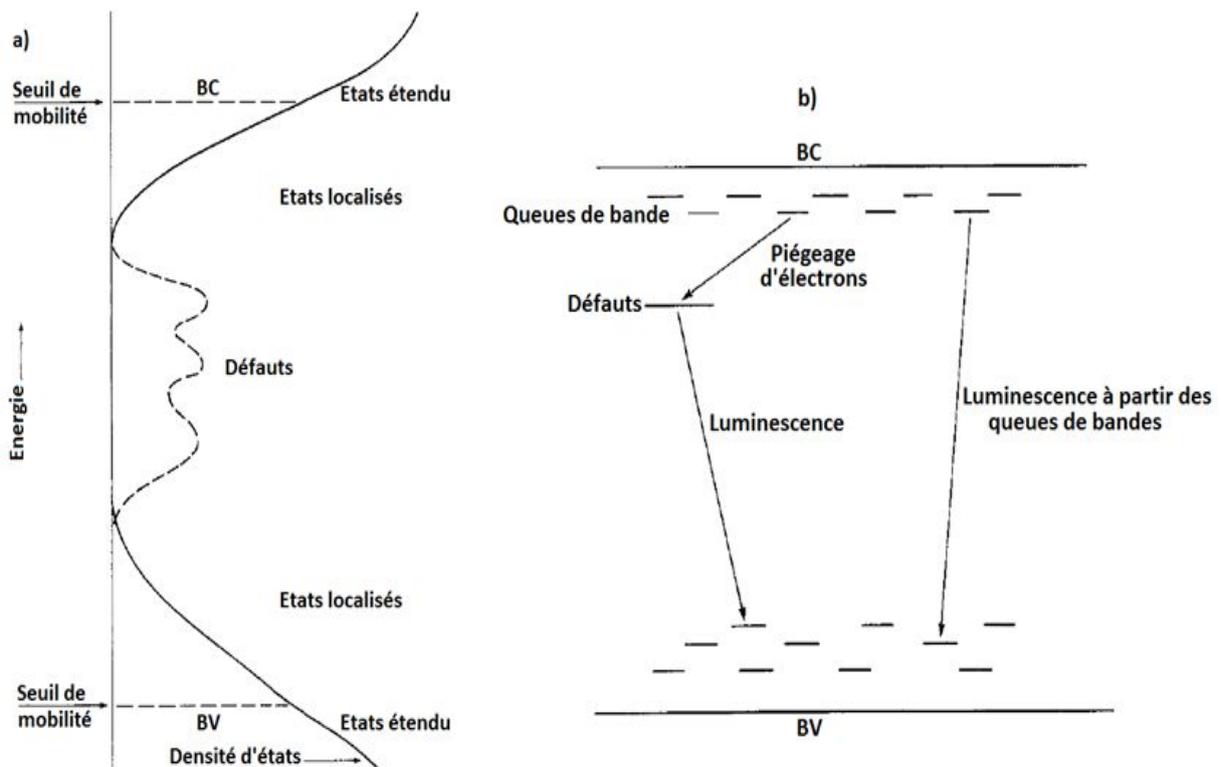


Figure II.5: a) Diagramme d'énergie représentant l'introduction d'états proches des bords de bandes induits par le désordre et b) densités d'états associées [14].

Si l'on utilise la même approche pour le SiN_x [15], le décalage de la photoluminescence vers le bleu lorsque le rapport N/Si augmente serait lié au rétrécissement de la BI par les queues de bandes. De plus l'élargissement du spectre de photoluminescence lorsque le rapport N/Si augmente est dû à l'élargissement des queues de bandes. Ainsi, les auteurs attribuent le décalage de la PL aux recombinaisons dans les queues de bande.

Numériquement, Kistner et al [4] traduit la photoluminescence des films SiN_x à partir de la formule développée par Dunstan [16] destinée au calcul de la luminescence des composés de silicium amorphe :

$$\Phi_{PL}(E_T - \epsilon) \sim \exp(-\beta_L \epsilon) (1 - \exp(-\beta_L \epsilon))^N \quad (\text{II.19})$$

Le spectre d'émission du a-Si: H résulte du produit des états excités et de la probabilité d'émission. La densité des états reflète tous les états excitables. Dunstan permet le thermalisation entre les Etats voisins $N + 1$ et prévoit la luminescence de l'état de plus faible énergie au-dessous du gap optique E_T . Dunstan a défini le coefficient (β) qui dépend linéairement de la pente de la queue d'absorption exponentielle par l'inverse de l'énergie d'Urbach E_U . Pour des structures symétriques $\beta_L \approx \frac{1}{2E_U}$.

En supposant que les structures de bandes sont symétriques, l'équation II.19 modélise le spectre PL pour l'échantillon traité. Le gap optique et l'énergie d'Urbach de la matrice amorphe de l'échantillon sont calculés au paragraphe III.2.3. Kistner et al [4] ont montré que certains échantillons de SiN_x sont dépourvus de Si-nc toutefois, ils émettent de la lumière ce qui fait que ces échantillons sont inadéquats pour l'étude de la PL en se basant sur le principe du confinement.

Le modèle des queues de bandes nécessite pour son application la détermination de l'énergie d'Urbach et le gap optique déduites de la composition chimique de la matrice amorphe. Nous proposons dans ce qui suit une méthode d'estimation de la composition de la matrice amorphe à partir de la densité cristalline. Cette dernière est calculée à partir de l'image MEB ou du spectre Raman.

II.5. Modèle d'interférence

Rodriguez-Gomez et al [5] ont remarqué que l'augmentation de l'épaisseur des films contenant des Si-ncs au-dessus de quelques centaines de nanomètres produit des distorsions significatives des spectres PL, tels que les déplacements du pic le plus intense et l'apparition des oscillations suggérant des effets d'interférence. En comparant les résultats expérimentaux avec des simulations théoriques, il est montré que ces distorsions sont principalement dues à des effets d'interférence, et non aux variations intrinsèques des films.

II.5.1. Théorie du modèle

Les auteurs considèrent un film d'épaisseur d et de dimensions latéral infinies déposé sur un substrat. Supposons le milieu d'incidence (milieu 1) a un indice de réfraction réel (n_1) tandis que le substrat (milieu 3) a un indice de réfraction (n_3), qui peut être complexe. Les Si-ncs luminescents ont des dimensions beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière, il est donc supposé que le film (milieu 2) a un indice de réfraction complexe (n_2) et la théorie de l'électrodynamique conventionnelle des milieux continus peut être utilisé. Tenir compte de l'origine du système de coordonnées à l'interface entre le film et le milieu d'incidence tel que représenté sur la figure II.6.

Usuellement, l'axe z est perpendiculaire à la surface supérieure. Supposons que le film luminescent est excité par une onde plane de longueur d'onde à vide λ_{exc} . L'onde excitante sera absorbée à

l'intérieur du film, mais pour les films minces, cette onde excitante peut effectivement se multiplier en se réfléchissant au niveau des interfaces résultant en un champ dont l'amplitude oscille à l'intérieur du film.

Dans tous les cas, on peut supposer qu'un nanocrystal émet des ondes lumineuses incohérentes dans toutes les directions avec des amplitudes proportionnelles à l'amplitude de l'onde d'excitation à l'emplacement du Si-nc comme représenté schématiquement sur la figure II.6. Pour une λ_{exc} donnée, le spectre de la lumière lumineuse dépendra de la nature des nanocristaux, de leurs environnements, ainsi que de la température.

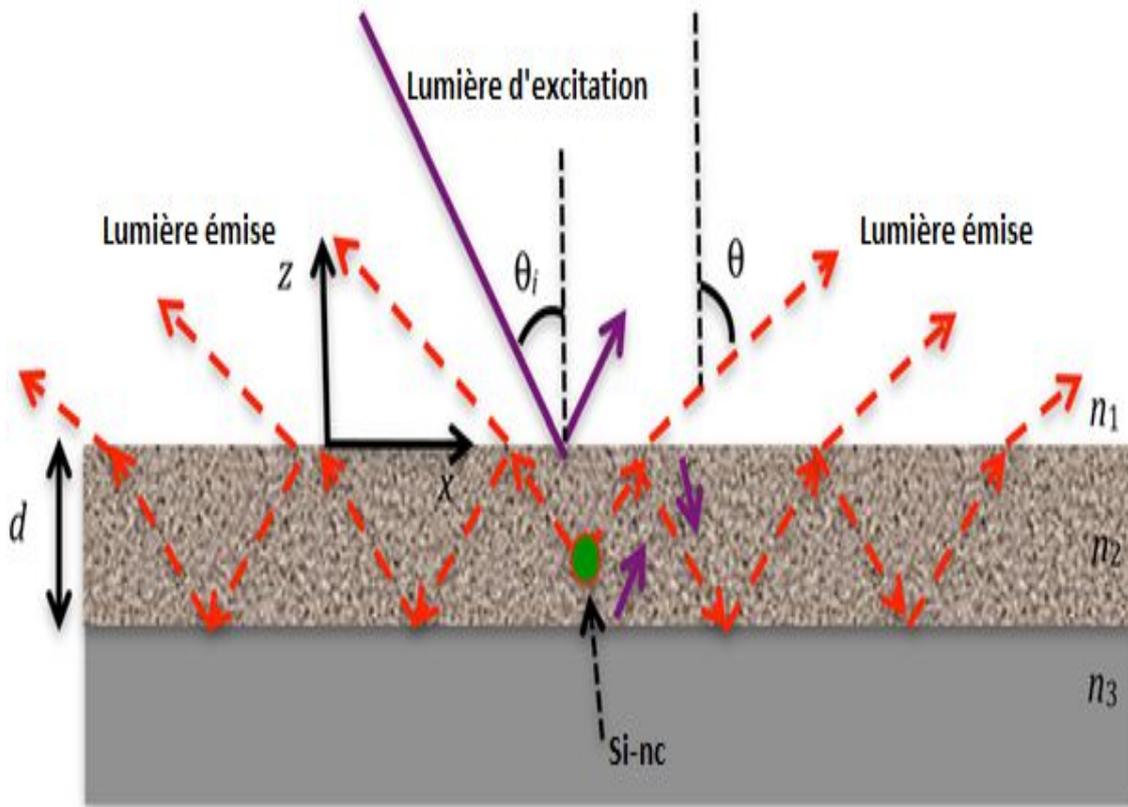


Figure II.6: Représentation schématique du film excité suivant un angle d'incidence oblique et émettant une radiation lumineuse. Le processus de réflexion multiple par les interfaces est aussi représenté.

L'intensité transmise hors du film émise par les Si-ncs encapsulés dans une matrice uniforme peut être modélisé en considérant chaque nanocrystal rayonnant comme une antenne dipolaire. L'émission à partir de chaque Si-nc est incohérente par rapport aux autres nanoparticules.

L'incohérence veut dire que la lumière rayonnée par deux Si-ncs a une différence de phase relative aléatoire. L'onde émise par un Si-nc donné diffusée vers l'interface avec le milieu d'incidence peut être décomposé en ondes plane de polarisation S et P . Corrélativement, la lumière se déplaçant vers l'interface avec le substrat peut également être décomposée en ondes polarisé S et P . La composante de l'onde plane émise par un Si-nc se propageant vers le bas se réfléchit spéculairement à l'interface avec le substrat et interfère avec la composante de l'onde plane de même polarisation se propageant vers le haut par le même Si-nc et se déplaçant dans la même direction (autrement dit, on fait l'hypothèse que les ondes lumineuses se propageant vers le haut ou vers le bas par le même Si-nc sont cohérentes entre eux). Les ondes planes se déplaçant dans une direction dans le film

donnent des multiples réflexions en heurtant les interfaces et maintiennent une relation de phase déterminée entre les différentes réflexions. Ainsi, toutes les réflexions issues de la même onde plane interfèrent. A chaque réflexion avec les interfaces, une onde plane transmise est générée. La somme cohérente de toutes les ondes transmises au milieu d'incidence (l'air dans le cas présent) donne la luminescence nette dans une direction particulière provenant d'un Si-nc donné. Comme déjà mentionné, les ondes lumineuses émises par différents Si-ncs sont incohérentes entre eux. Par conséquent, l'intensité totale de la lumière rayonnée dans une direction est la somme des intensités provenant de tous les Si-ncs.

En supposant que les Si-ncs sont répartis uniformément dans le film d'épaisseur d , la formule de l'intensité lumineuse émise à la fréquence ω et à l'angle θ :

$$I_{\omega}(\theta) = \rho D \cos^2 \theta S^2(\omega) \int_0^d U(d, n_1, n_2, n_3, z) |\exp[ik_{z2}z]|^2 I_{exc}(z) dz \quad (II.20)$$

Où,

$$U(d, n_1, n_2, n_3, z) = \frac{1}{2} \left| \frac{1+r_{23}^S \exp[2ik_{z2}(d-z)]}{1-r_{21}^S r_{23}^S \exp[2ik_{z2}d]} \right|^2 |t_{21}^S|^2 + \frac{1}{2} \left| \frac{1+r_{23}^P \exp[2ik_{z2}(d-z)]}{1-r_{21}^P r_{23}^P \exp[2ik_{z2}d]} \right|^2 |t_{21}^P|^2 \quad (II.21)$$

ρ est la densité des QDs, D est une constante expérimentale, θ l'angle d'observation, $S(\omega)$ est le spectre de photoluminescence normalisé d'un QD isolé immergé dans une matrice excitée à λ_{exc} , $k_{z2} = k_0 \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}$ où n_2 est l'indice de réfraction effectif du film, n_1 est l'indice de réfraction du milieu d'incidence (air), r_{ab}^c et t_{ab}^c sont les coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission de l'onde plane polarisée c (soit S ou P) provenant du milieu a (1, 2 ou 3) vers le milieu b (1, 2 ou 3) avec le vecteur d'onde appropriée, et $I_{exc}(z)$ est l'intensité d'excitation à l'intérieur du film. L'intégrale de l'équation II.20 est obtenue facilement à partir de simulations numériques pour les films à matrice homogène (faible pourcentage en Si-nc). Toutefois, le film étudié présente une forte concentration cristalline (71.66% [17,18]) dont les agrégats sont responsables de réflexion partielle des ondes lumineuses. Ces réflexions non prises en compte par le modèle de Rodriguez-Gomez et al [5] limitent son application. Au cours du troisième chapitre, nous essayerons de généraliser le modèle d'interférence afin qu'il sera applicable à tous types d'échantillons.

Les coefficients de Fresnel sont donnés par :

$$r_{ij}^S = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (II.22)$$

$$t_{ij}^S = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (II.23)$$

$$r_{ij}^P = \frac{n_i \cos \theta_j - n_j \cos \theta_i}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (II.24)$$

$$t_{ij}^P = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (II.25)$$

Avec θ_i l'angle d'incidence de l'onde et θ_j présente l'angle de réfraction déduit de la relation de Snell-Descartes (figure II.7) : $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$

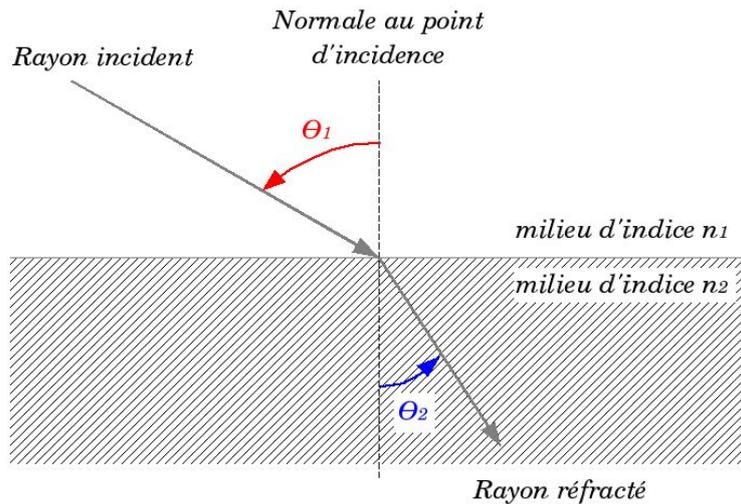


Figure II.7: rayons et angles utilisés dans la loi de Snell-Descartes.

III. Détermination des paramètres physiques des différents modèles de la photoluminescence

Les différents modèles traitant la photoluminescence des nanocristaux de silicium nécessitent la connaissance de certains paramètres physiques pouvant être calculés à partir de plusieurs méthodes de caractérisation structurale.

En effet, nous optons à partir de ces méthodes la détermination de :

- Fraction cristalline ;
- Distribution de la taille des cristallites, et taille moyenne des cristallites ;
- Distribution de l'épaisseur de l'interface cristallites/ zone amorphe ;
- Composition de la matrice amorphe après recuit thermique

III.1. Aspect expérimental du film SiN_x ($x=0.12$)

La formation des nanocristaux de silicium dans une matrice de SiN_x a été mise en évidence par plusieurs travaux dans la littérature d'un point de vue expérimental et théorique [17,19-25].

Ces travaux ont montré entre autre que la taille et la densité des nanocristaux sont fortement liées aux taux d'azotes et aux conditions de traitement thermique. Ces films sont obtenus par LPCVD à partir d'un mélange de disilane (Si_2H_6) et d'ammoniac (NH_3).

Le rapport de débit de gaz $R = f(\text{NH}_3) / f(\text{Si}_2\text{H}_6)$ a été fixé à une valeur de 1.5, et La température et la pression de dépôt sont fixés à 465°C et 200 mTorr , respectivement.

Le film de silicium dopé azote a été déposé sur une plaquette 4 pouces de silicium monocristallin, d'orientation cristallographiques (1 1 1), ayant été préalablement oxydées (120 nm environ).

Une étude faite par Chen et al [26], portant sur la comparaison entre le dépôt par le silane et le disilane, a montré que le processus de dépôt ayant le disilane comme gaz précurseur améliore l'uniformité de l'épaisseur et la rugosité de surface des films. La réduction de rugosité de surface est connue pour aider à former des meilleurs siliciures et de réduire les variations entre-plaquettes.

Selon Temple-Boyer et al [19,20], la théorie de Bruggeman [27] basée sur la technique d'ellipsométrie a été appliquée avec succès au SiN_x en considérant que le milieu est hétérogène formé par un mélange de silicium amorphe (a-Si) et de nitrure de silicium Si_3N_4 . Ainsi, les fractions volumiques des deux phases sont calculées à partir des équations suivantes :

$$f_A = \frac{2n^4 + n^2(n_A^2 - 2n_B^2) - n_A^2 n_B^2}{3n^2(n_A^2 - n_B^2)} \quad (II.26)$$

$$f_B = \frac{2n^4 + n^2(n_B^2 - 2n_A^2) - n_B^2 n_A^2}{3n^2(n_B^2 - n_A^2)} \quad (II.27)$$

La connaissance de l'indice de réfraction n du milieu permet de calculer les fractions volumiques f_A et f_B et par conséquent, si les phases A et B sont bien connus (à savoir les concentrations de leurs espèces atomiques et l'indice de réfraction), il est assez facile de déterminer la stoechiométrie du milieu hétérogène étudié.

En conclusion, une relation parabolique a été exposé entre l'indice de réfraction du film (n) (évaluée à 830 nm longueur d'onde), et le rapport $x = N/Si$ avec une erreur inférieure à 5% (l'auteur a négligé le coefficient d'extinction) [6]

$$n = 4 - 2.19x + 0.51x^2 \quad (II.28)$$

L'épaisseur du film (200 nm) a été aussi mesurée par l'ellipsométrie et confirmé par la profilométrie [20]. Le film est ensuite recuit à une température de 1050°C pendant 1 h sous une atmosphère d'azote (N_2) dans un four conventionnel pour assurer la formation des nanocristaux de silicium.

III.2. Caractérisation structurale par imagerie MEB

Nous présentons sur la figure II.8 les résultats de l'observation MEB réalisée sur le film SiN_x ($x = 0.12$) recuit à 1050°C pendant une heure [17].

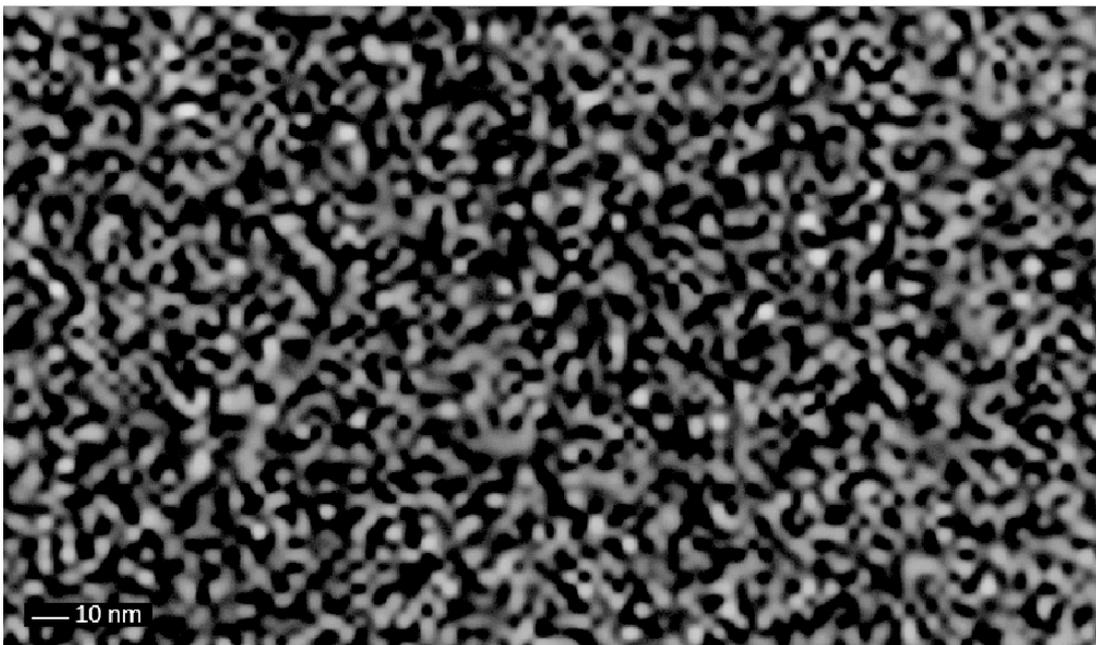


Figure II.8: Image MEB du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique [17].

L'échantillon est caractérisé par la présence de deux phases de contraste différent séparées par une troisième de teinte grise. La partie claire présente les précipités de silicium cristallin, les régions sombres traduisent la partie amorphe composée d'azote et de silicium non cristallisé à cause de la présence d'atome étranger au réseau cristallin (l'azote). La couche intermédiaire de teinte grise enveloppant les agrégats cristallins est dépourvue de plans réticulaire et riche en défauts supposés comme des centres de recombinaison radiative par plusieurs auteurs [3,4].

III.1.1. Fraction cristalline

Avant de calculer la fraction cristalline, il est nécessaire de passer par une étape de binarisation de l'image MEB représentée sur la figure II.8 en se basant sur l'algorithme d'Otsu [29]. La fraction cristalline est ensuite déterminée par le calcul du rapport entre le nombre de pixels de la surface claire (cristalline) et le nombre total des pixels.

a. Algorithme d'Otsu

La méthode d'OTSU est utilisée pour effectuer un seuillage automatique à partir de la forme de l'histogramme de l'image (figure II.9). Cette méthode nécessite donc le calcul préalable de l'histogramme de l'image. L'algorithme suppose alors que l'image à binariser ne contient que deux classes, (Les objets et l'arrière-plan). L'algorithme itératif illustré sur l'organigramme I.1 calcule alors le seuil optimal T qui sépare ces deux classes afin que la variance intra-classe soit minimale et que la variance interclasse soit maximale.

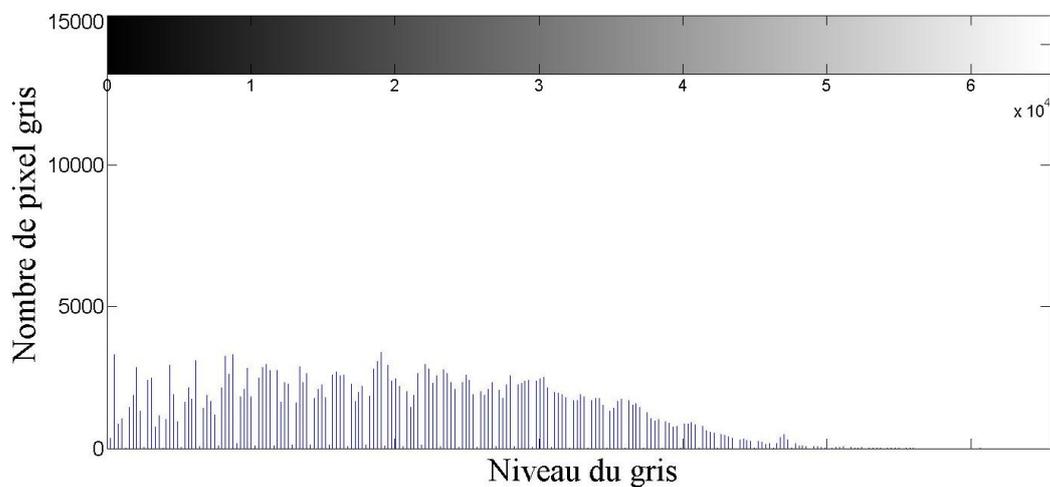


Figure II.9: Histogramme de niveau de gris de l'image MEB du film SiN_x après recuit thermique.

a. Variance intra-classe

La moyenne des variances (pondérée par les effectifs) résume la variabilité à l'intérieur des classes

$$\sigma_w^2 = \omega_1(T) \cdot \sigma_1^2(T) + \omega_2(T) \cdot \sigma_2^2(T) \quad (II.29)$$

ω_1 représente la probabilité d'être dans la classe 1

ω_2 représente la probabilité d'être dans la classe 2

σ_1 représente la variance de la classe 1

σ_2 représente la variance de la classe 2

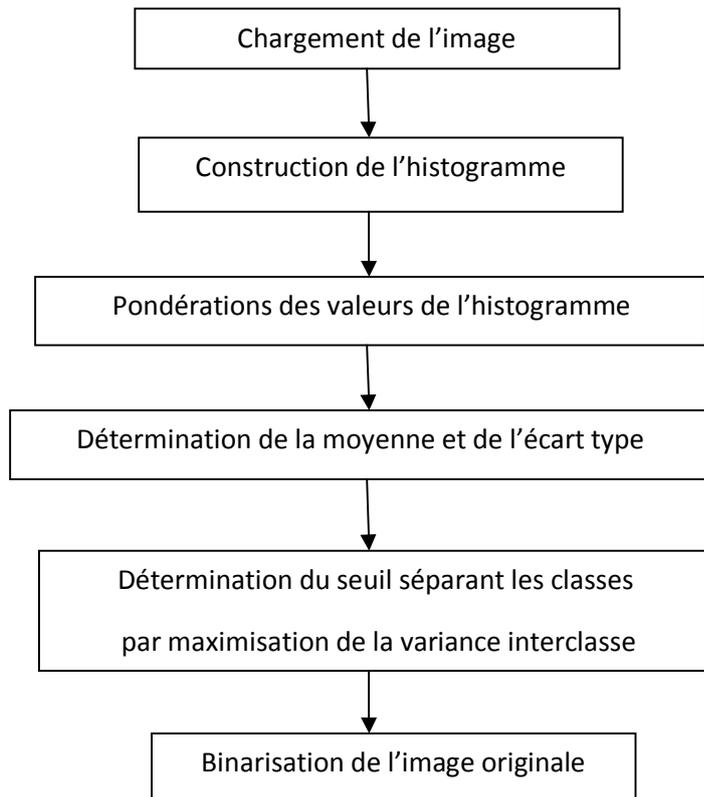
b. Variance interclasse

La variance des moyennes décrit les différences entre classes qui peuvent être dues au traitement

$$\sigma_y^2 = \sigma^2 - \sigma_w^2 \quad (II.30)$$

σ représente la variance de l'image

σ_w représente la variance intra-classe



Organigramme II.1: Etapes à suivre pour la binarisation des images par la méthode d'Otsu.

c. Calcul de la probabilité des classes 1 et 2

Pour calculer la probabilité d'être dans les classes 1 ou 2 en fonction du seuil T, il suffit de sommer les probabilités de chaque niveau de gris.

$$\omega_1(T) = \sum_{k=1}^T P(k) \quad (II.31)$$

$$\omega_2(T) = \sum_{k=T+1}^{256} P(k) \quad (II.32)$$

d. Calcul de la probabilité de chaque niveau de gris:

La détermination de la probabilité des niveaux de gris, nécessite le calcul de l'histogramme qui est un graphique représentant la répartition des valeurs de niveau de gris dans une image. Pour son calcul, il faut parcourir l'image dans sa totalité et compter le nombre de pixels qu'il y a pour chaque niveau de gris.

$$Hist(k) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (Image(i, j) = k) \quad (II.33)$$

La probabilité de chaque niveau de gris est calculée en divisant le nombre de pixels présent pour chaque niveau de gris par le nombre total de pixels dans l'image.

$$P(k) = \frac{Hist(k)}{\text{Nombre total de pixels dans l'image}} \quad (II.34)$$

Calcul de la variance de chaque classe :

$$\sigma_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^T (N1(i) - Moy_1(T))^2 \cdot P(i)}{\omega_1} \quad (II.35)$$

$$\sigma_2^2 = \frac{\sum_{i=T+1}^{256} (N2(i) - Moy_2(T))^2 \cdot P(i)}{\omega_2} \quad (II.36)$$

N_1 est un vecteur de 0 à $T - 1$

N_2 est un vecteur de T à 255

Moy_1 représente la moyenne de la classe 1

Moy_2 représente la moyenne de la classe 2

e. Calcul de la moyenne de chaque classe

La moyenne de chaque classe est calculée en sommant le vecteur N qui est multiplié par la probabilité de chaque niveau de gris. Le tout est ensuite divisé par la probabilité de la classe.

$$Moy_1(T) = \frac{\sum_{i=1}^T N_1(i).P(i)}{\omega_1(T)} \quad (II.37)$$

$$Moy_2(T) = \frac{\sum_{i=T+1}^{256} N_2(i).P(i)}{\omega_2(T)} \quad (II.38)$$

N_1 est un vecteur de 0 à $T - 1$

N_2 est un vecteur de T à 255

L'image binarisée illustrée sur la figure II.10 compte ainsi deux niveaux de gris : le blanc pour les agrégats cristallisés, et le noir pour la matrice amorphe. Ainsi la fraction cristalline est simplement le rapport entre le nombre de pixel de couleur claire et le nombre total de pixels.

$$f = \frac{\text{nombre de pixels claire}}{\text{nombre total de pixels}} \quad (II.39)$$

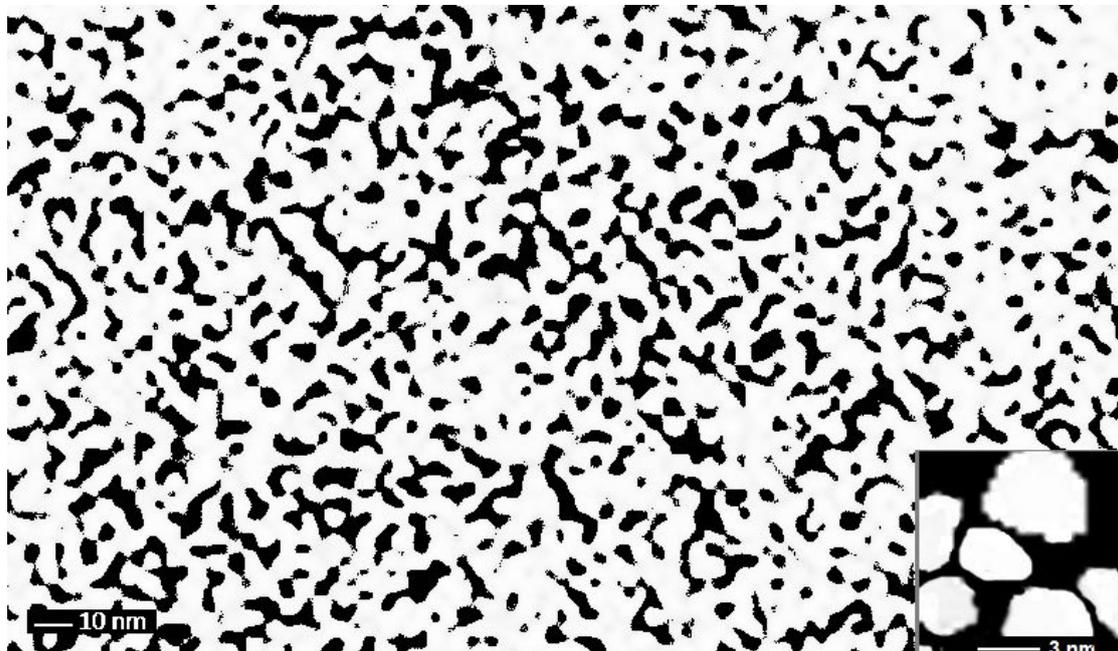


Figure II.10: Image binarisée du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique. L'encadrement en bas de l'image représente les nanocristaux de silicium.

La fraction cristalline déduite est de 72.06 % [17,18] traduisant un grand niveau de cristallisation. Cette cristallisation est contrôlée par deux facteurs : le premier est le traitement thermique à 1050°C durant 1 heure et le deuxième est l'élément Azote. Les atomes d'azote augmentent le désordre dans le réseau de silicium durant la phase de dépôt du film d'une part et inhibent la croissance des cristallites au cours du procédé de recuit thermique d'autre part.

III.2.2. Distribution de taille

L'image binarisée obtenue est analysée au moyen d'un programme écrit sous Matlab [18]. Ce dernier procède au comptage et au dimensionnement (nombre de pixels) de chacune des particules, puis associe à chacune un cercle qui définit la forme du grain. On obtient ainsi une description numérique et géométrique de l'ensemble granulaire qui permet d'établir des distributions en nombre, et en surface.

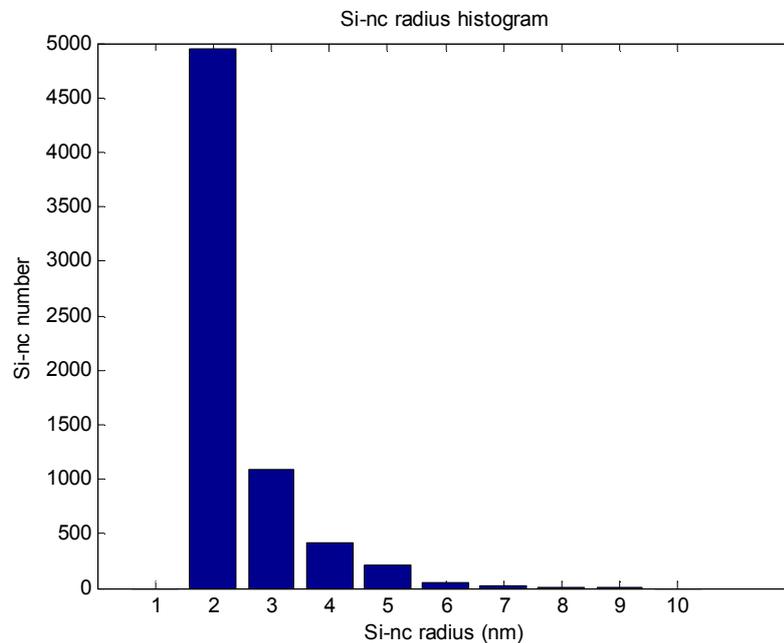


Figure II.11: histogrammes de distribution de taille des Si-ncs à l'intérieur du film étudié après recuit thermique, (taille moyenne = 2.55 nm, et écart type = 1.44 nm).

A partir de la distribution de taille des grains représentée sur la figure II.11 on peut facilement déterminer la taille moyenne ($r_0 = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i}$) ainsi que l'écart type ($\sigma = \sqrt{\frac{\sum (r-r_0)^2}{\sum n_i}}$) des particules en appliquant les formules de statistiques. Ces valeurs sont respectivement 2.55 nm et 1.44 nm. 87.14% des particules ont des tailles entre 1 et 3 nm, 10.71% des particules ont des tailles comprises entre 4 et 5 nm et les 2.15 % restantes ont des tailles dépassant les 6 nm.

III.2.3. Distribution de l'épaisseur de l'interface

Selon Daldosso et al [3], l'interface entre les nanocristaux et la matrice amorphe est non abrupte. Cette interface est d'une épaisseur non nulle dépourvu de plan réticulaire et riche en défauts radiatives dont le nombre est proportionnelle à son volume.

Afin de trouver l'épaisseur de cette zone, nous avons proposé une méthode se basant sur l'algorithme d'Otsu résumée comme ci-dessous :

- 1- Faire un premier seuillage afin de séparer les nanocristaux de la matrice amorphe ;
- 2- Un deuxième seuillage est effectué entre le seuil trouvé précédemment et le niveau correspondant au niveau noir de l'histogramme dans le but d'extraire le nanocristal de sa coque;
- 3- Binariser inversement une deuxième fois l'image ;
- 4- Ouvrir et fermer l'image successivement par des matrices ayant une forme annulaire dont le rayon interne est celui du nanocristal ;
- 5- Compter le nombre de pixels et le diviser par le nombre de nanocristal du même rayon ;
- 6- L'épaisseur (e) correspondante à un rayon donné (r) est calculée à partir de la surface (s) déterminée au point 5 par la formule suivante :

$$e = -r + \sqrt{r^2 + \frac{s}{\pi}} \quad (II.40)$$

- 7- A chaque rayon est attribuée ainsi une épaisseur pour tracer la distribution de l'épaisseur de l'interface.

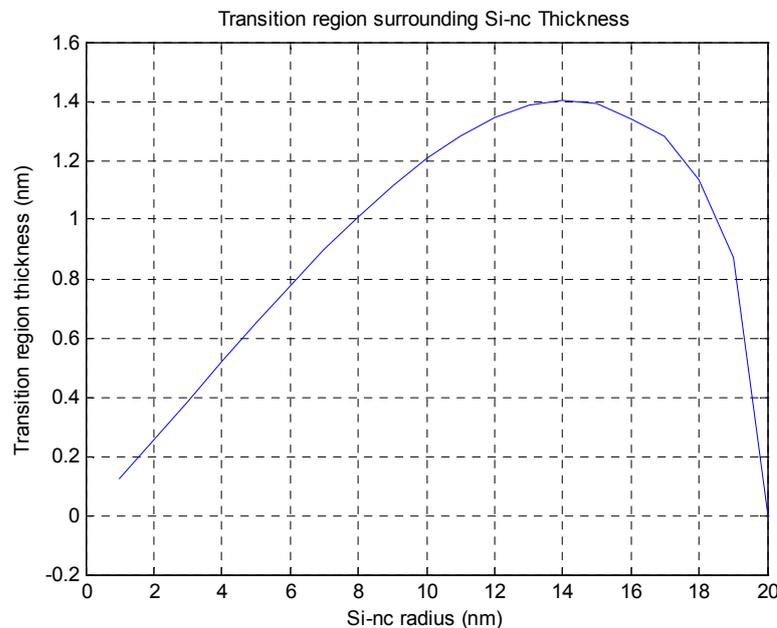


Figure II.12: variation de l'épaisseur de l'interface des Si-ncs en fonction de leurs tailles.

La figure II.12 présente la variation de l'épaisseur de la zone de transition enveloppant les nanocristaux avec le rayon correspondant. La variation est quasi-linéaire pour les nanocristaux de rayons inférieurs à 14 nm. A partir de 14 nm, les valeurs de l'épaisseur sont décroissantes avec le rayon. Ceci peut être expliqué par la précipitation de défauts aux interfaces trop courbées (faible rayon) [10,11]. Pour les nanocristaux relativement volumineux, la courbure de l'interface est moins importante freinant ainsi la formation de défauts [30].

III.3. Détermination des paramètres physiques par spectroscopie Raman

La diffusion Raman Stokes et anti-stokes permettent la détermination des propriétés structurales de l'échantillon après recuit thermique au moyen d'un spectromètre Raman de type Lab Ram Jobin-

Yivon opté d'une source Laser en Argon (488 nm). La puissance du laser incident pour la configuration en rétrodiffusion a été fixée à 6 mW sur l'échantillon pour éviter sa détérioration.

Le spectre de la figure II.13.a est obtenu à partir des mesures Raman du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique. La figure II.13.b représente la distribution de taille des Si-ncs calculée à partir des mesures Raman.

Afin de déterminer la composition du matériau, une déconvolution Gaussienne est appliquée au spectre de la figure II.13.a. Cette déconvolution révèle ainsi deux pics : Le premier de faible intensité centré à 480 cm^{-1} est attribué au silicium amorphe, tandis que le deuxième à 514 cm^{-1} témoigne la présence des nanostructures d'atomes de silicium organisés de manière cristalline [31]. Le pic des Si-ncs est décalé du spectre Raman du silicium massif cristallin caractérisé par un pic intense et étroit centré à 520 nm . Ce décalage est souvent attribué au confinement de phonons [12].

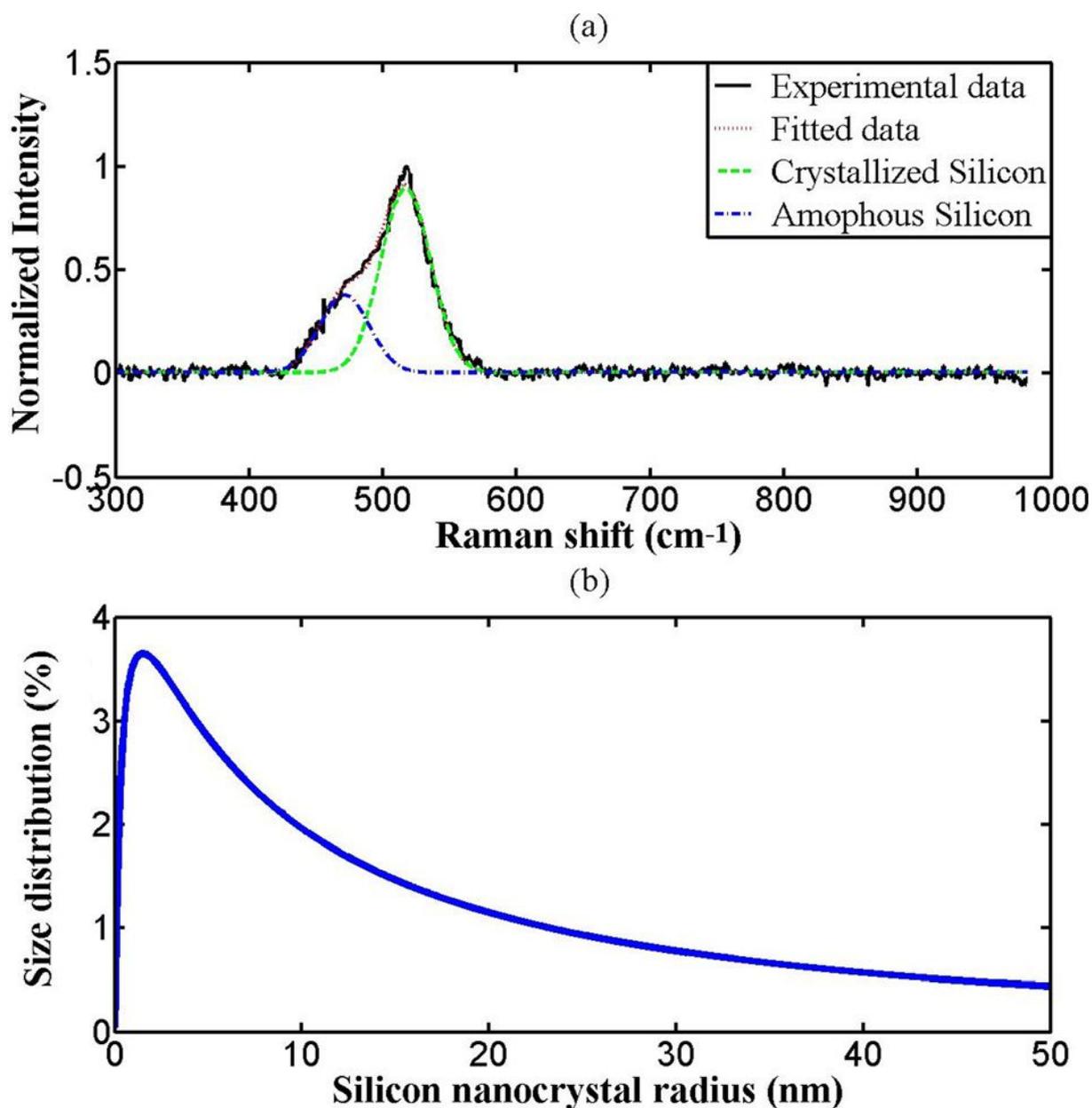


Figure II.13: a) Spectre Raman de l'échantillon SiN_x ($x = 0.12$) et b) la distribution de taille des Si-ncs après recuit thermique.

III.3.1. Fraction cristalline

Les mesures Raman permettent d'estimer la fraction cristalline (X_C) à partir de l'équation suivante [32]:

$$X_C = \frac{I_C}{I_C + \eta I_a} \quad (II.41)$$

Où : $I_{C,a}$ sont respectivement les aires intégrées de Gaussiennes obtenues pour les composantes cristallines (C) et amorphe (a). η est le rapport des sections efficaces Raman du silicium amorphe vis-à-vis du cristallin. Ce rapport est estimé à 0.88 dans ce modèle [12,17,21]. La fraction cristalline ainsi déterminée est de 71.66%[12].

III.3.2. Distribution de taille

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la distribution de la taille de nanocristaux de silicium immergés dans des matrices amorphes. Cependant, la diffusion Raman est préférable Par rapport à la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) et la diffraction des rayons X parce qu'elle est non destructive, ne nécessite qu'une petite quantité échantillon et le temps de mesure est court.

Le modèle de confinement de phonon [33] suppose que la fonction d'onde de phonon d'un nanocristal est le produit de la fonction d'onde du cristal de dimension infini et de sa fonction de pondération $W(r, l)$, où r est le rayon du nanocristal. $W(r, l)$ décrit l'effet de confinement de phonon du silicium. Habituellement, elle force la fonction d'onde de phonon à disparaître au-delà de la bordure des nanocristaux.

Le spectre Raman d'un Si-nc de rayon r peut être écrit comme suit [34]:

$$I_{Raman}(w, r) \sim [n(w) + 1] \int \frac{|C(q, r)|^2}{[w - w(q)]^2 + (\Gamma_0)^2} d^3 q \quad (II.42)$$

où $[n(w) + 1]$ est le facteur de Bose-Einstein, $C(q, r)$ sont les coefficients de Fourier de $W(r, l)$, Γ_0 est la largeur naturelle du spectre Raman du silicium massif (prise à 3 cm^{-1}), et $w(q)$ est la fonction de dispersion de phonon correspondante exprimée en :

$$w(q) = \sqrt{522^2 - \frac{126100 \cdot q^2}{|q| + 0.53}} \quad (II.43)$$

Selon le modèle de Richter, Wang et Lee (RWL) [33], tous les phonons à l'intérieur de la zone de Brillouin sont considérés actifs au Raman. Ainsi, les limites de l'intégrale II.42 sont étendues à l'ensemble de la zone de Brillouin. Cette hypothèse est couramment utilisée pour l'explication du spectre Raman des nanocristaux et la détermination de leur distribution de taille.

Comme les Si-ncs ne possèdent pas une distribution de taille uniforme, l'équation II.42 peut être réécrite comme :

$$I_{Raman} \sim \int I_{Raman}(w, r) \cdot \varphi(r) \cdot dr \quad (II.44)$$

$\varphi(r)$ est généralement de forme log-normale donnée par [2]:

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi r}} \exp \left[-\frac{(\ln(r) - \ln(r_0))^2}{2\sigma^2} \right] \quad (II.45)$$

Où r_0 et σ sont respectivement la taille moyenne et l'écart type d'une distribution log-normale de Si-ncs. Ces paramètres sont donnés par :

$$\begin{cases} r_0 = \frac{a}{2w^{-1}(w_0 - \Delta w)} \\ \sigma = \frac{\Omega - \Gamma_0}{4\sqrt{2} \ln 2 \Delta w} \end{cases} \quad (II.46)$$

où a est le paramètre de maille du silicium massif ($a = 5.66 \text{ \AA}$), $w_0 = 520 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma_0 = 3 \text{ cm}^{-1}$ sont respectivement le décalage et la largeur naturelle Raman connus en littérature. w^{-1} est la fonction de dispersion de phonons inverse donnée par l'équation II.43.

Le décalage Raman ($\Delta w = 8 \text{ cm}^{-1}$) et la largeur à mi-hauteur ($\Omega = 19.19 \text{ cm}^{-1}$) sont obtenus à partir de la déconvolution du spectre Raman. Ces valeurs correspondent au pic de la phase cristalline. La fonction log-normale a été largement adoptée pour décrire la distribution de taille de Si-ncs [2], comme le montre l'équation II.45 et est représentée sur la figure II.13.b. Le rayon moyen et l'écart type sont décrits par l'équation II.46 et ont été calculés $r_0 = 2.74 \text{ nm}$ et $\sigma = 1.70 \text{ nm}$ [12]. La plus large distribution de la taille des nanocristaux de silicium répartis sur deux écart types est distribuée entre 0.5 nm et 6.2 nm .

III.3.3. Composition de la matrice amorphe

La connaissance de la composition chimique de la matrice amorphe après recuit thermique est cruciale pour la détermination de l'énergie d'Urbach et le gap optique utilisé dans le calcul de la photoluminescence à partir du modèle des queues de bandes [4].

a. Gap optique

Le gap optique est l'énergie de l'exciton lors de sa transition interbande vertical (du HOMO pour *highest occupied molecular orbital* au LUMO pour *lowest unoccupied molecular orbital* comme illustré sur la figure II.14)

Un exciton est état lié au électron et trou maintenus ensemble par la force électrostatique de Coulomb. Un exciton est formé lorsque un photon est absorbé par un semiconducteur, ainsi le gap optique est le seuil énergétique pour qu'un photon peut être absorbé.

La différence entre le gap électronique et le gap optique est l'énergie de liaison de l'exciton (typiquement varie entre 0.2 et 0.4 eV)

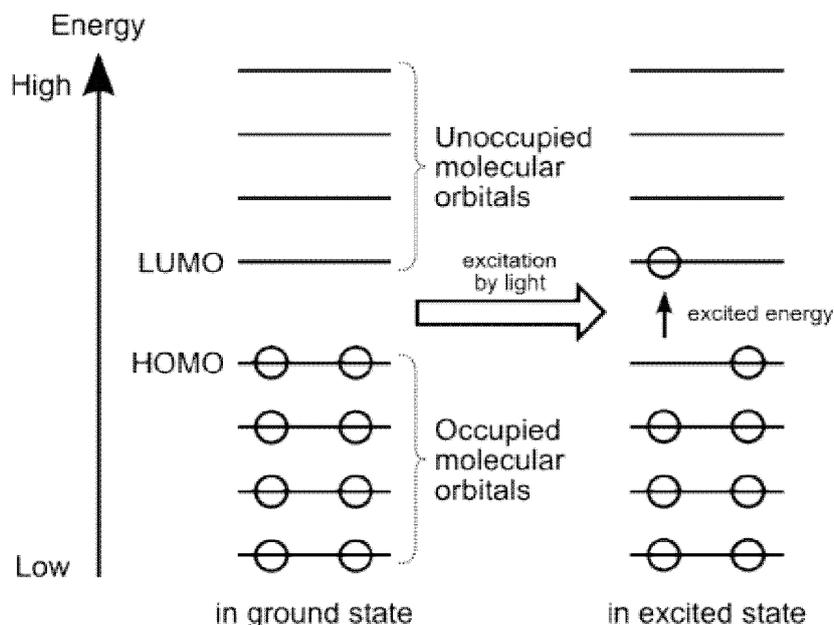


Figure II.14 : Transition d'un électron d'HOMO vers LUMO suite à une excitation optique.

b. Energie d'Urbach

Dans le cas d'un matériau cristallin, les bords de la BC et la BV sont délimités par les énergies E_c et E_v respectivement. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite en dessus de la BV et en dessous de la BC lorsque la cristallinité du matériau commence à disparaître. Ce désordre d'atomes est exprimé par l'énergie d'Urbach qui représente la largeur des queues de bandes et est déduite de l'expression du coefficient d'absorption :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right) \quad (II.47)$$

Nous proposons la méthode suivante pour calculer la composition chimique de la matrice amorphe après recuit thermique [12].

La valeur élevée de X_C montre la présence d'une densité considérable des Si-ncs. Par conséquent, la majorité d'atomes de silicium ont été cristallisés (Si_{cry}), et seulement une petite fraction d'atomes de silicium amorphe (Si_{amo}) persiste amorphe dans la matrice en formant des liaisons avec l'azote. Ainsi, la composition de la matrice amorphe ($SiN_{y \neq x}$) après le traitement thermique est différente de la composition initiale du film SiN_x ($x = 0.12$) [12].

En se basant sur des mesures issues de profilométrie de surface et de canalisation d'ions, Custer et al [35] ont trouvé que la densité volumique en nombre d'atomes de silicium amorphe (ρ_{amo}) est moins importante que celle du silicium cristallin (ρ_{cry}).

$$\begin{cases} \rho_{cry} = 4.9 \cdot 10^{22} \frac{atom}{cm^3} \\ \rho_{amo} = 4.8 \cdot 10^{22} \frac{atom}{cm^3} \end{cases} \quad (II.48)$$

Notons que, l'échantillon a une structure amorphe avant le recuit. Compte tenu de la faible quantité d'atomes d'azote présente initialement (12%) dans le film, la densité volumique du film en nombre d'atome peut être supposée égale à celle du Si amorphe.

$$V_{tot} = \frac{at_{tot}}{\rho_{amo}} \quad (II.49)$$

où at_{tot} est le nombre total d'atomes de silicium (at_{Si}) et d'azote (at_N) dans l'échantillon.

$$at_{tot} = at_{Si} + at_N \Rightarrow at_{tot} \sim 1.12 at_{Si} \quad (II.50)$$

Par conséquent, l'équation II.49 peut être réécrite comme suit :

$$V_{tot} = \frac{1.12}{\rho_{amo}} at_{Si} \quad (II.51)$$

Après le recuit thermique, le volume de la phase cristalline (V_{cry}) tel que déterminé à partir des mesures Raman est :

$$V_{cry} = \frac{71.66}{100} V_{tot} \quad (II.52)$$

Sachant que :

$$V_{cry} = \frac{at_{cry}}{\rho_{cry}} \quad (II.53)$$

Où at_{cry} est le nombre d'atomes de silicium cristallisé dans l'échantillon. Ainsi, en combinant les équations II.52 et 53, nous obtenons :

$$at_{cry} = \frac{71.66}{100} \cdot \rho_{cry} \cdot V_{tot} \quad (II.54)$$

La substitution de l'équation II.51 dans l'équation II.54 donne la fraction d'atomes de silicium cristallisés :

$$at_{cry} = \frac{71.66(1.12)}{100 \cdot \rho_{amo}} \cdot \rho_{cry} \cdot at_{Si} \quad (II.55)$$

La fraction d'atomes de silicium dans la phase cristallisée est calculée à partir de l'équation II.55 et est égale à 82%. Par conséquent, les 18% restants d'atomes de silicium dans la phase amorphe sont probablement aptes à se combiner avec les atomes d'azote disponibles avant le recuit (on suppose que le nombre d'atomes d'azote reste constant dans le film mince). La composition de la matrice amorphe devient ainsi $SiN_{0.66}$. Cette valeur traduit le désordre structural dans la matrice amorphe, en d'autres termes des queues de bandes profondes. En réalité, cette composition varie tout au long de la matrice amorphe. En effet, les images de microscopie électronique à transmission ont montré que le SiN_x contenait une teneur en silicium qui varie le long du film [36]. La composition du SiN_x varie donc du silicium amorphe au nitrure de silicium Si_3N_4 . Ainsi l'énergie de T_{auc} (le gap optique) se déplace de 1.56 eV (largeur de bande interdite du silicium amorphe) à 5 eV (bande interdite de Si_3N_4). A partir de la littérature [37], la composition du $SiN_{0.66}$ permet d'avoir un gap optique de $E_T = 2.21$ eV et une énergie d'Urbach $E_U = 0.16$ eV.

III.4. Détermination de la taille des cristallites par la diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction de l'échantillon SiN_x est illustré sur la figure II.15 et les mesures ont été effectuées en mode 2θ le long l'intervalle $[25^\circ, 80^\circ]$ par un pas de 0.03° par 10s [17].

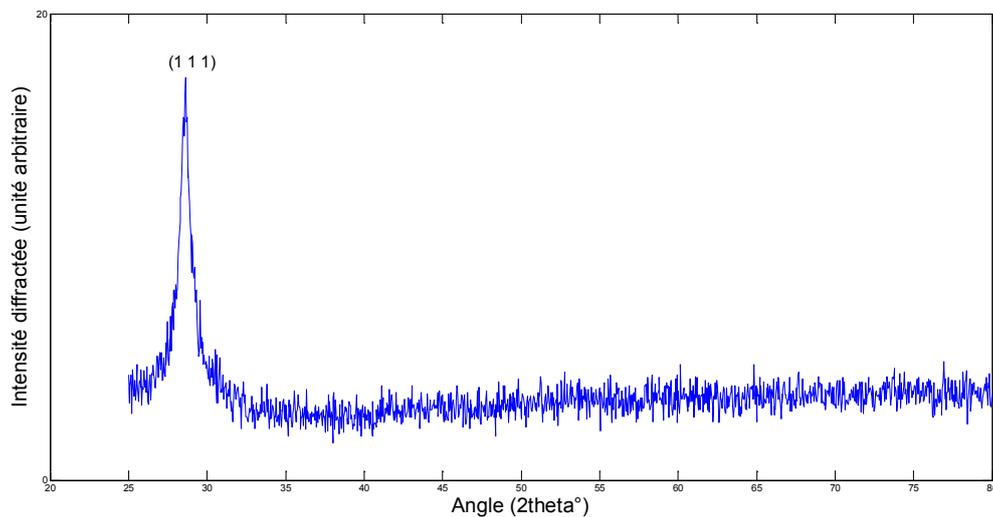


Figure II.15: Spectre de diffraction du film SiN_x ($x = 0.12$) [17].

III.4.1. Direction cristalline

Pour indexer un diagramme de diffraction, il faut associer les indices (hkl) à l'angle de diffraction. La loi de Bragg s'écrit $2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda$, 2θ étant l'angle de diffraction, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ la longueur d'onde du rayonnement X (dans ce cas l'anti cathode est en cuivre de raie K_α), et d_{hkl} la distance interréticulaire caractérisant la famille de plans (hkl) du réseau.

$$\text{On a : } 2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \Leftrightarrow 2\frac{2\pi}{d_{hkl}^*}\sin\theta = \lambda$$

En rappelant que $d_{hkl}^* = \left\| h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right\|$, et que dans un système cubique $a^* = b^* = c^*$, $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$, on obtient :

$$\frac{2a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\sin\theta = \lambda \tag{II.56}$$

L'angle de diffraction $\theta = 14.32^\circ$ de la raie $(h k l)$ recherché est obtenu à partir du spectre de diffraction.

La substitution des valeurs (θ, a, λ) dans l'équation précédente permet de trouver la valeur de $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ correspondante à la direction de cristallisation. Dans ce cas, la majorité des nanoparticules se cristallisent sous la direction $(1 1 1)$

III.4.2. Le rayon moyen

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine $2 - 200 \text{ nm}$. Dans de nombreux cas, cette méthode est simple et rapide à mettre en œuvre. Elle s'écrit :

$$d_{hkl} = \lambda / [\beta \cos(\theta/2)] \quad (\text{II.57})$$

Et donne $R_{\text{moy}} = 2.70 \text{ nm}$

R_{hkl} est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans $(h k l)$;

$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde monochromatique des rayons X, dans le cas d'une anti-cathode en cuivre (raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre) ;

β est la largeur de la raie en radians. Il est préférable d'utiliser la largeur intégrale de la raie (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum) plutôt que la largeur à mi-hauteur FWHM (*full width at half maximum*) ;

2θ est l'angle de Bragg au sommet de la raie.

Pour ne pas sur-interpréter les résultats obtenus, il faut garder à l'esprit que la méthode de Scherrer suppose que :

- les imperfections du réseau (déformations, contrainte, dislocations, défauts,...) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement (ce qui n'est pas toujours le cas) ;
- la distribution des tailles n'est pas trop large ou trop hétérogène (la formule de Scherrer donne alors un poids prépondérant aux grandes tailles) ;
- l'élargissement dû à l'appareillage peut être approximé par une fonction de Gauss.

Etant données les approximations théoriques et les erreurs expérimentales, la taille obtenue ne présente, au mieux, que deux chiffres significatifs.

L'application de l'équation II.57 donne un rayon moyen des cristallites de 2.70 nm . Valeur très proche de celle calculée à partir des mesures Raman malgré qu'on est confronté principalement à trois problèmes :

- l'écart de la signature du produit par rapport à sa signature théorique ou idéale :
 - les positions en 2θ des pics d'une phase peuvent être décalées :
 - problème d'alignement du diffractomètre ;
 - problème de hauteur de la surface de l'échantillon ;
 - problème de variation des paramètres de la maille cristalline, en raison des contraintes ou produit non pur,
 - les hauteurs relatives des pics ne sont que rarement respectées :
 - orientation préférentielle ;
 - nombre de cristallites insuffisants pour avoir une bonne statistique ;
 - superposition de pics ;
 - pics noyés dans le bruit de fond
- le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions surtout avec la direction préférentielle du substrat (silicium monocristallin de direction $(1 1 1)$).

III.5. Comparaison entre les résultats des analyses structurales déduites des méthodes de caractérisation

Tableau II.1 : Récapitulatif des résultats obtenus des caractérisations.

	MEB	Mesures Raman	DRX
Rayon moyen (nm)	2.55	2.74	2.70
Ecart type (nm)	1.44	1.7	
Densité cristalline (%)	72	71.66	
Direction cristalline			(1 1 1)
Composition de la matrice amorphe		SiN _{0.66} (E _v =0.16 eV, E _T =2.21 eV)	

Le tableau ci-dessus récapitule les résultats obtenus à partir des mesures MEB, Raman, et DRX. Les rayons déduites des mesures DRX et Raman sont en bon accord. Toutefois cette valeur estimée par MEB est relativement différente. Pour la densité cristalline, l'estimation (72%) à partir des mesures MEB est assez proche de celle déduites des mesures Raman.

Cette différence peut être expliquée comme le suggère G. Faraci et al [38,39], par le fait que le décalage Raman observée peut être également lié à plusieurs autres raisons que le confinement de phonons par la réduction de taille des arrangements cristallins. Ils avancent par exemple les effets des formes aléatoires, des liaisons contraintes. D'autre part l'imagerie MEB est surfacique, ainsi elle donne un aspect sur la couche supérieure recevant le bombardement électronique et non pas au niveau du volume. En ce qui concerne la DRX, la direction cristalline du substrat agit quantitativement sur l'intensité du pic correspondant à la direction cristalline des nanoparticules.

Bien que la technique Raman ait apporté des résultats très intéressants en ce qui concerne la distribution de taille, la densité cristalline et la composition de la matrice amorphe, son utilisation de manière isolée n'est pas suffisante pour caractériser les Si-ncs. Son association avec l'imagerie MEB et la DRX est essentielle pour l'analyse des films riche en nanocristaux

IV. Spectre expérimental de la photoluminescence du film SiN_x (x = 0.12)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique particulièrement intéressante car elle est non destructive et ne requiert aucune préparation particulière de l'échantillon. Le principe de cette technique est d'exciter des électrons de la BV pour les faire passer dans la BC. Après un certain temps, ces électrons vont se relaxer et lors de la recombinaison ils émettront des photons, phonons ou électrons Auger. La spectroscopie PL s'intéresse aux photons émis.

Dans notre système [12], l'excitation de l'échantillon se fait grâce à un laser de densité de puissance 3.27 mW et émettant à 355 nm. Le rayonnement est ensuite focalisé (jusqu'à quelques nms) à l'aide d'une lentille convergente sur le cœur d'une fibre optique reliée au spectromètre. Le détecteur est composé d'une barrette CCD (pour Charge Coupled Device) et d'une partie électronique pour traiter le signal. Sa résolution en longueur d'onde est de 5 nm.

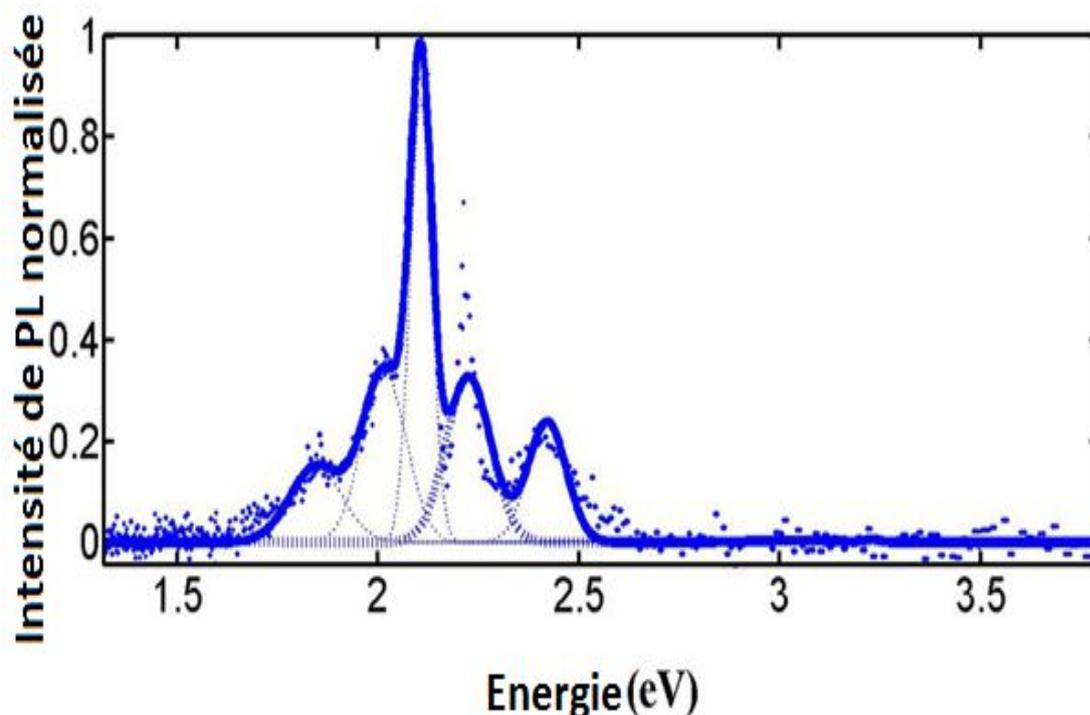


Figure II.16: spectre de la PL et ses pics de déconvolution Gaussien du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique à 1050°C pendant 1 h.

Tableau II.2 : Attribution des pics de PL obtenus expérimentalement.

Pic PL (eV)	Intensité PL relative (%)	Rayon des Si-ncs (nm)	Rayons des quanta dots amorphe (nm)	Défaut attribué
1.84	17.06	3.54	1.46	Liaison pendante d'azote
2.02	38.62	3.03	1.15	
2.10	100	2.83	1.05	
2.22	37.45	2.60	0.95	Liaison pendante du silicium
2.42	27.26	2.30	0.83	
2.87	0.06	1.86	0.67	
3.04	0.45	1.73	0.63	Défauts d'azote
3.23	0.64	1.62	0.59	

Le spectre PL expérimental de l'échantillon SiN_x ($x = 0.12$) en fonction de l'énergie des photons est représenté sur la figure II.16. Les pics ont été analysés en utilisant une déconvolution gaussienne et sont résumés dans le tableau II.2. L'échantillon exhibe une émission faible aux pics d'énergie 2.87, 3.04 et 3.23 eV, et une large contribution entre 1.60 et 2.65 eV déconvolué en cinq bandes centré à 1.84, 2.01, 2.10, 2.22 et 2.42 eV. Ces pics ont été attribués aux nanocristaux de silicium, quantum dots de silicium amorphe, les défauts d'azote et de silicium à l'interface entre le Si-nc / matrice, et la recombinaison entre les états électronique des queues de bande dans la matrice amorphe [12]. Le pic à 1.84 eV (tableau I) peut être attribué à la recombinaison entre les deux défauts d'azote N_2^0 et N_2^+ . Le pic PL à 2.22 eV peut provenir de la recombinaison radiative entre les électrons et les trous

des queues de bandes, ainsi que la liaison métastable pendantes du silicium (K^0). Deshpande et al [40] ont rapporté que le pic à 3,04 eV est dû à la recombinaison radiative entre la BC et le niveau N_2^0 et entre le niveau N_2^+ et la BV. L'intensité de ce pic est faible en raison de la faible teneur en azote dans l'échantillon. Cette teneur inhibait l'agglomération d'atomes d'azote. Les pics à 2.02 et 2.1 eV peuvent être également attribués à la recombinaison entre les états localisés des queues de bande. Enfin, nous avons attribué l'origine du décalage vers le bleu à 3.23 eV à la recombinaison entre les états des queues de bandes dans les régions de la matrice amorphe riche en azote.

V. Comparaison entre les résultats des modèles de la photoluminescence de la littérature : Application au film SiN_x ($x = 0.12$)

L'étude de la PL moyennant les modèles de la littérature à savoir, le confinement quantique, le confinement quantique et les états d'interfaces abruptes, le confinement quantique et les états d'interfaces non-abrupte, et les queues de bandes passe par l'étape de tracé des spectres PL à partir des équations II.8,15,18 et 19 respectivement. Ces équations nécessitent la connaissance des paramètres physiques E_b , E_S , E_U , E_T , r_0 , et σ .

On suppose que les cristallites de silicium présentent une distribution log-normale. L'énergie des états de surface E_S et l'énergie de liaison de l'exciton E_b sont considérées constantes avec la taille pour simplifier, et ont pour valeurs 50 et 70 meV respectivement [41-43] pour des nanocristaux de 2 – 6 nm de diamètre. Pour des nanocristallites de diamètre supérieur à 2 nm, le paramètre α prend la valeur 3 [2].

nous avons tracé les spectres PL de l'échantillon SiN_x ($x = 0.12$) selon le modèle de QCE, modèle d'états d'interface et celui de la couche environnante du Si-nc. Nous avons utilisé les valeurs de l'énergie d'Urbach et du gap optique déterminée à partir des mesures Raman (paragraphe III.2.3) pour le modèle de luminescence à partir des queues de bande.

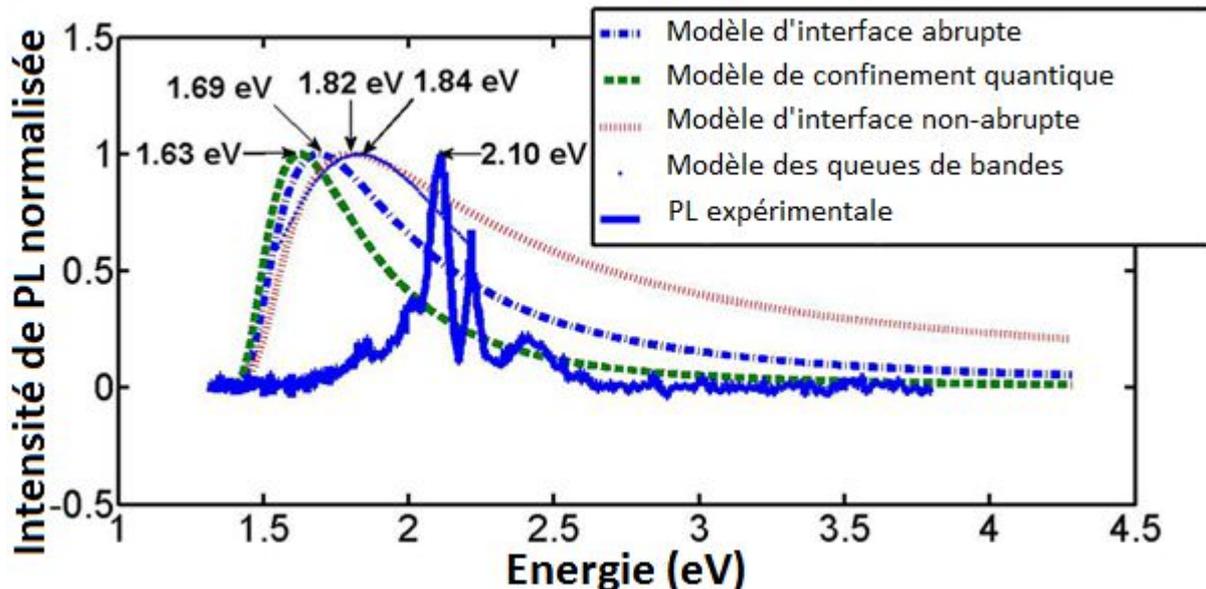


Figure II.17: Résultats expérimentaux (trait continu) et la modélisation du spectre de photoluminescence par les modèles de confinement quantique (tirés) [1], confinement quantique et états d'interface abrupte (tirés pointillé) [2], confinement quantique et états d'interface non abrupte (pointillés rouge) [3], queues de bandes (pointillés bleu) [4].

Tableau II.3 : positions et largeurs des pics de la PL.

	Position du pic (eV)	Largeur du pic (eV)	Décalage entre les deux positions (eV)
expérimental	1.84, 2.02, 2.10, 2.22, 2.42, 2.87, 3.04, 3.27	0.15, 0.12, 0.06, 0.13, 0.11, 0.24, 0.08, 0.04	
QCE	1.63	0.49	0.47
QCE + états d'interface	1.69	0.61	0.50
Couche environnante	1.82	0.80	0.28
Queues de bandes	1.84	0.75	0.26

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux simulés par les modèles proposés en littérature conduit aux courbes de la figure II.17. Le tableau ci-dessus résume les caractéristiques de la PL. Les PLs simulées présentent des pics centrés à 1.63, 1.69, 1.82, et 1.84 eV pour les modèles de QCE, QCE et états d'interface, couche environnante, et queues de bandes respectivement. La différence en énergie entre les positions du pic expérimental et simulé est considérable (≥ 0.26 eV). Le spectre expérimental présente une multitude de pics étroits et d'oscillations à l'inverse des résultats calculés dont leurs spectres possèdent un seul large pic.

Ceci montre que les modèles proposés jusqu'à présent ne s'adaptent pas au calcul de la PL. En effet, la position du pic le plus intense ainsi que la largeur à mi hauteur sont différentes que celles du spectre expérimental de la PL. Le problème des oscillations du spectre, ainsi que du décalage vers le bleu n'est pas encore résolu dans la littérature. Par conséquent, un modèle plus détaillé apparaît nécessaire pour décrire l'origine de la PL observés des films SiN_x. Le développement du modèle fera l'objet du chapitre III.

VI. Conclusion

Ce chapitre, axé sur l'étude du comportement d'un film SiN_x ($x = 0.12$) comme source de lumière suite à une excitation laser, récence dans un premier temps les différents modèles de la PL existants dans la littérature à savoir le confinement quantique, le confinement quantique et les états d'interfaces abrupte, le confinement quantique et les états d'interfaces non-abrupte, et les queues de bandes.

L'application de ces modèles a nécessité la détermination de certains paramètres physiques caractérisant le film. De ce fait, nous avons présenté les caractérisations structurales du film (MEB, Spectre Raman et DRX) pour déterminer la distribution de taille des Si-ncs, le rayon moyen des Si-ncs, la densité cristalline et l'orientation cristallographique préférentielle. Nous avons aussi proposé une nouvelle méthode qui nous a permis d'estimer la composition chimique de la matrice amorphe à partir de la densité cristalline pour les films SiN_x caractérisés par une faible teneur en azote et une forte concentration cristalline.

Les spectres PL simulés à partir des modèles de la littérature diffèrent drastiquement du spectre PL expérimental en termes de position et nombre de pics. Cela nécessite la construction d'un nouveau modèle plus complet qui permet une meilleure explication de l'origine de la PL à partir des structures à base de Si-ncs.

Référence Chapitre II

[1] L. T. Canham

« **Silicon quantum wirearray fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers** »
Applied Physics Letters, 57, 1046(1990).

[2] Md.N.Islam, and S. Kumar

« **Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures** »
J. Appl. Phys. 93, 1753 (2003).

[3] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Gsenti and F. Rocca

« **Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂** »
Phys. Rev. B 68, 085327 (2003).

[4] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert and J. H. Werner.

« **Photoluminescence from silicon nitride no quantum effect** »
J. Appl. Phys. 110, 023520 (2011).

[5] A. Rodriguez-gomez, A. Garcia-Valenzuela, E. haro-Poniatowski and J. C. Alonso-Huitron

« **Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films** »
J. Appl. Phys. 113, 233102 (2013).

[6] X. Chen, J. Zhao, G. wang and X. Shen

« **the effect of size distributions of si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of nanoclusters** »
Physics letters A. 212, 285 (1996).

[7] E.O. Kane

« **Thomas-Fermi Approach to Impure Semiconductor Band Structure** »
Phys. Rev. 131, 79 (1963).

[8] I.M. Lifshitz

« **The energy spectrum of disordered systems** »
Adv. Phys. 13, 483 (1964).

[9] C. Delerue

« **Théorie des nanostructures de silicium** »
Habilitation à diriger des recherches, Université Lille1, (1998).

[10] J. B. Khurgin, E. W. Forsythe, G. S. Tompa, and B. A. Khan

« **Influence of the size dispersion on the emission spectra of the Si nanostructures** »
Appl. Phys. Lett. 69, 1241 (1996).

- [11] A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, C. W. Pitt, and G. Rehm,
The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica
J. Appl. Phys. 79,9291 (1996).
- [12] N. Hafsi, H. Bouridah, M. R. beghoul and H. haoues
« Photoluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride fabricated by low-pressure chemical vapor deposition followed by high-temperature annealing »
J. Appl. Phys. 117, 063105 (2015).
- [13] F. Giorgis, C. Vinegoni and L. pavesi
« Optical absorption and photoluminescence properties of a-Si_{1-x}N_x:H films deposited by plasma enhanced CVD »
Physical review B. 61, 4693 (2000).
- [14] R. A. Street
« Luinescence and recombinaition in hydrogenated amorphous silicon »
Adv. Phys.303, 593 (1981).
- [15] G. Scardera
« Correlating structural and optical properties of silicon nanocrystals embedded in silicon nitride: An experimental study of quantum confinement for photovoltaic applications »
Thèse de Doctorat, University of new south wales (Sydney), (2008).
- [16] D. J. Dunstan
« Band-gap fluctuations in amorphous semiconductors »
Solid State Commun. 43, 341 (1982).
- [17] H. Haoues
« Contribution à l'étude des nanostructures semiconductrices a base de silicium »
Thèse de Doctorat. Université de Jijel, (2014).
- [18] N. Hafsi, H. Bouridah and M. R. beghoul
«Analytical Model of Photoluminecsence from silicon nanocrystals embedding in amorphous matrix »
Proceedings of The first International Conference on Nanoelectronics, Communications and Renewable Energy 2013.
- [19] P. Temple-Boyer, L. Jalabert, L. Masarotto, J. L. Alay and J. R. Morante
«Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition from silane and ammonia»
J. Vac. Sci. Technol. A 18, 2389 (2000).
- [20] P. Temple-Boyer, L. Jalabert, E. Couderc, E. Scheid, P. Fadel, and B. Rousset,
«Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low pressure chemical vapour deposition from disilane and ammonia»
Thin Solid Films 414, 13 (2002).

- [21] H. Haoues, H. Bouridah, M. R. Beghoul, F. Mansour, R. Remmouche, and P. Temple-Boyer
«Formation of silicon nanocrystals by thermal annealing of low-pressure chemical-vapor deposited amorphous SiN_x (x=0.16) thin films»
Mater. Sci. Semicond. Process. 16, 6 (2013).
- [22] A. Bouhadiche, H. Bouridah and N. Boutaoui
« Kinetic Monte Carlo simulation of low-pressure chemical vapor deposition of silicon nitride: Impact of gas flow rate and temperature on silicon cluster size and density»
Mater. Sci. Semicond. Process. 26, 555(2014).
- [23] A. Bouhadiche, H. Bouridah and N. Boutaoui
« Monte Carlo simulation of silicon nanocrystal formation in the presence of impurities in a SiN_x matrix»
Computational Materials Science. 92, 41 (2014).
- [24] Chang-Hee Cho, Baek-Hyun Kim, Sang-Kyun Kim and Seong-Ju Park
«Characterization of electronic structure of silicon nanocrystals in silicon nitride by capacitance spectroscopy»
Appl. Phys. Lett. 96, 223110 (2010).
- [25] B. M. Monroy, O. Crégut, M. Gallart, B. Hönerlage and P. Gilliot
«Optical gain observation on silicon nanocrystals embedded in silicon nitride under femtosecond pumping»
Appl. Phys. Lett. 98, 261108 (2011).
- [26] Y. Chen, H. Bu, S.W. Butler, K.L. Cunningham, S. Wang, and B. Spicer.
«Manufacturing benefits of disilane as a precursor for polycrystalline silicon films for the advanced CMOS gate electrode»
IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING. 18, 42 (2005).
- [27] D. A. G. Bruggman
«Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen»
Ann. Phys. 24, 636 (1935).
- [28] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, and C. W. Pitt
«Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters»
J. Appl. Phys. 83, 3789 (1998).
- [29] Nobuyuki Otsu
« A threshold selection method from gray-level histograms »
IEEE Trans. Sys., Man., Cyber., vol. 9 (1979) 62–66.
- [30] W. Huang, Z. Huang, H. Cheng, X. Miao, Q. Shu, S. Liu and C. Qin
«Electronic states and curved surface effect of silicon quantum dots»
Appl. Phys. Lett. 101, 171601 (2012)

- [31] W. Ke, X. Feng and Y. Huang
«The effect of Si-nanocrystal size distribution on Raman spectrum»
J. Appl. Phys. 109, 083526 (2011).
- [32] W. Wensheng, W. Tianmin, Z. Chunxi, L. Guohua, H. Hexiang, and D. Kun
«Preferred growth of nanocrystalline silicon in boron-doped nc-Si:H Films»
Vacuum. 74, 1 (2004).
- [33] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley
« The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon »
Solid state Commun. 39, 625 (1981).
- [34] G. H. Li, K. Ding, Y. Chen, H. X. Han and Z. P. Wang
« Photoluminescence and Raman scattering of silicon nanocrystals prepared by silicon ion implantation into SiO₂ films»
J. Appl. Phys. **88**, 1439 (2000).
- [35] J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Rooda, W. C. Sinke and F. Spaepen
«Density of amorphous Si»
Appl. Phys. Lett. 64, 437 (1994).
- [36] Y. Q. Wang, Y. G. Wang, L. Cao and Z. X. Cao
«High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride»
Appl. Phys. Lett. 83, 3474 (2003).
- [37] B. DRIDI REZGUI
«Etude des propriétés optiques, électriques et structurales de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique et étude de leur intégration pour des cellules photovoltaïques à haut rendement»
Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2010).
- [38] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. Pennisi and S. La Rosa
«Modified Raman confinement model for Si nanocrystals»
Phys Review B. 73, 033307 (2006).
- [39] G. Faraci, S. Gibilisco and A. Pennisi
«Quantum confinement and thermal effects on the Raman spectra of Si nanocrystals»
Phys Review B. 80, 193410 (2009).
- [40] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, and S. C. Rand
«Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition»
J. Appl. Phys. 77, 12 (1995).
- [41] M. Kumagai and T. Takagahara
«Excitonic and nonlinear-optical properties of dielectric quantum-well structures»
Physical Review B. 40, 12359 (1989).

[42] T. Takagahara and K. Takeda

«Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials»

Physical Review B. 46, 15578 (1992).

[43] M. Lannoo, C. Delerue and G. Allan

«Screening in Semiconductor Nanocrystallites and Its Consequences for Porous Silicon»

Phys. Rev. Lett. 74, 3415 (1995).

Chapitre III :

Modélisation de la photoluminescence

I. Introduction

Au vu des résultats du chapitre II relatifs aux modèles de la photoluminescence (PL) existant dans la littérature à savoir : le confinement quantique électronique [1], le confinement quantique amélioré par les états d'interfaces [2,3], les queues de bandes [4] et les interférences [5], il apparaît nécessaire de développer un nouveau modèle permettant une meilleure superposition des spectres expérimentaux et théoriques. Dans ce contexte, nous présentons dans ce chapitre un modèle basé sur les interférences constructives entre les ondes lumineuses générées lors des recombinaisons radiatives des porteurs excités optiquement. Ces ondes subissent des multiples réflexions lors de leurs trajets à l'extérieur du film. L'interface avec les Si-ncs aussi bien que celles avec le milieu d'incidence et le substrat contribuent à la réflexion des ondes lumineuses. L'existence et la position des Si-ncs ainsi que le chemin optique traversé par les ondes sont estimés à partir des calculs probabilistes du type Monte Carlo [6].

II. Problématique

Bien que le modèle d'interférence proposé par Rodriguez Gomez [5] permet la superposition des spectres PL expérimental et théorique, il n'est valable que pour les échantillons de SiN_x de faible teneur en agrégats cristalline ($\sim 12\%$) et de forte épaisseur ($> 1500 \text{ nm}$). La faible teneur en Si-ncs permet la supposition de l'homogénéité de la matrice amorphe, tandis que l'épaisseur assure les réflexions des ondes lumineuses émises par les interfaces de l'échantillon.

Le présent échantillon SiN_x ($x = 0.12$) n'a que 200 nm d'épaisseur et sa densité cristalline dépasse les 71% . Ainsi, les conditions de Rodriguez Gomez et al [5] ne sont pas réalisées et une amélioration du modèle semble nécessaire pour généraliser les calculs pour les échantillons SiN_x indépendamment de leur épaisseur et densité cristalline.

III. Modèle proposé pour calculer la photoluminescence

III.1. Description du système utilisé

La structure étudiée et schématisée sur la figure III.1, préalablement décrite dans le chapitre II est un nitrure de silicium SiN_x ($x = 0.12$) d'épaisseur homogène ($d = 200 \text{ nm}$), déposé sur un substrat de silicium monocristallin préalablement oxydé. Le recuit thermique assure la séparation de phase et la précipitation de Si-ncs sous une distribution de taille log-normal. Le nouveau film après recuit thermique est composé d'un nitrure de silicium SiN_y ($x \neq y = 0.66$) [8] d'indice de réfraction (n_2) contenant des Si-ncs d'indice de réfraction (n_3) ayant une forme sphérique dont la distribution de taille est log-normal calculée à partir des mesures Raman [8] et la répartition des Si-ncs dans l'échantillon est aléatoire prédite à partir des calculs probabiliste du type Monte Carlo. Le film est soumis, à travers le vide d'indice de réfraction (n_1), à une excitation laser suivant un angle oblique. Vu le fort désordre de la matrice, elle est supposée transparente à la fréquence d'excitation ($\lambda = 355 \text{ nm}$). Comme d'habitude, l'axe z est pris perpendiculaire aux interfaces du film.

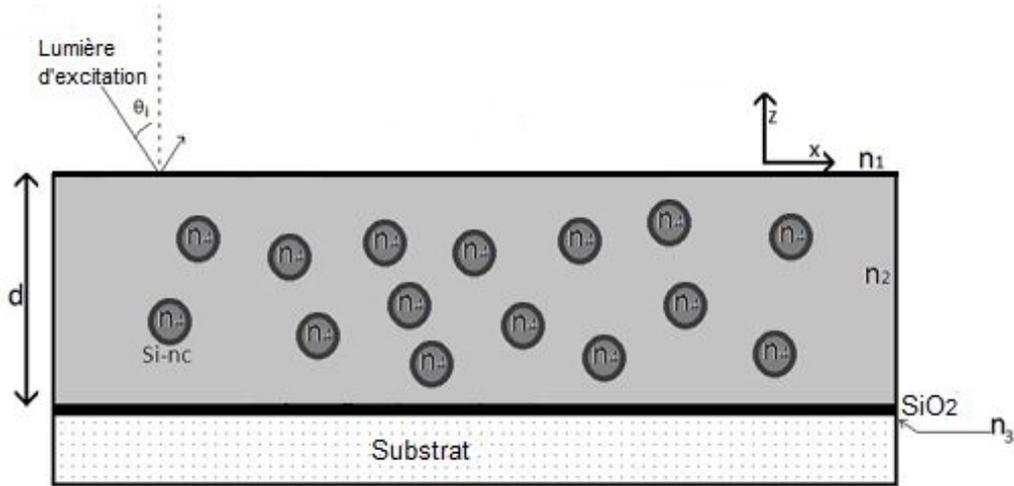


Figure III.1: Structure étudiée excitée par un laser d'intensité (I_{exc}) suivant un angle oblique (θ_i) émettant une lumière vers le milieu d'incidence. Le film est déposé sur un substrat et composé d'un ensemble de Si-ncs de forme sphérique distribués aléatoirement.

III.1.1. Energie d'excitation

Une source de confusion dans les résultats présentés dans la littérature est le choix de la longueur d'onde d'excitation [7]. La plupart des équipes choisissent des sources d'excitation dans l'UV, d'autres choisissent d'exciter dans le visible. La question alors se pose, quelle est la bonne approche ?

De manière générale, pour voir la luminescence des nanocristaux, on doit exciter un peu au dessus de leur gap optique, donc dans le visible (2-3 eV). En excitant à plus haute énergie, on risque d'exciter aussi des défauts de la matrice et d'interfaces se localisant à l'intérieur du gap. Dans cette étude nous excitons l'échantillon avec une source laser de 355 nm appartenant au proche ultra violet (UV) afin d'étudier le pouvoir radiatif de tous les éléments de l'échantillon.

La lumière d'excitation utilisée est polarisée linéairement et son champ électrique est donné par [5]:

$$E^{exc} = E_0 \exp(ik_1^{exc} \cdot r - i\omega t) \hat{e} \quad (III.1)$$

où \hat{e} est un vecteur unitaire perpendiculaire au vecteur d'onde incident k^i . L'onde excitante entre le film mince et une partie de son énergie est absorbée par les particules, qui à leur tour émettent de la lumière avec un spectre de large bande dans toutes les directions. Supposons que le vecteur d'onde incidente est dans le plan xz , ainsi :

$$k_1^{exc} = k_{x1}^{exc} \hat{a}_x - k_{z1}^{exc} \hat{a}_z \quad (III.2)$$

Où

$$k_{x1}^{exc} = k_0 n_1 \cos \theta_i \quad (III.3)$$

θ est l'angle d'incidence. En général, le champ électrique à la longueur d'onde d'excitation à l'intérieur de la couche mince est donnée par :

$$E_{ThF}^{exc} = a \exp(ik_{x1}^{exc} x - ik_{z2}^{exc} z - i\omega_{exc} t) \hat{e}_{2-} + b \exp(ik_{x1}^{exc} x + ik_{z2}^{exc} z - i\omega_{exc} t) \hat{e}_{2+} \quad (III.4)$$

Où

$$k_{z2}^{exc} = k_0(n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_i)^{1/2} \quad (III.5)$$

et n_2 est l'indice de réfraction complexe de la couche mince à la longueur d'onde d'excitation, \hat{e}_{2+} et \hat{e}_{2-} sont les vecteurs de polarisation correspondant, et :

$$a = \frac{(1+r')}{(1+r'_{23} \exp[2ik_{z2}^{exc} d])}, b = ar'_{23} \exp[2ik_{z2}^{exc} d], r' = \frac{r'_{12} + r'_{23} \exp(2ik_{z2}^{exc} d)}{1 + r'_{12} r'_{23} \exp(2ik_{z2}^{exc} d)}$$

où r'_{ab} est le coefficient de réflexion des ondes planes de polarisation linéaire pour une lumière incidente provenant d'un milieu a à l'interface du milieu b . La prime dans les coefficients de réflexion indique qu'ils doivent être évalués à la longueur d'onde d'excitation. Les coefficients de réflexion sont pour les deux polarisations s ou p de l'onde incidente.

III.1.2. Méthode Monte Carlo

Le terme méthode Monte Carlo désigne toute méthode visant à calculer une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes. Le nom de ces méthodes fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monte Carlo, et a été inventé en 1947 par N. Metropolis, dans un article publié pour la première fois en 1949 [6].

La méthode de Monte Carlo est une méthode d'approximation, au sens statistique du terme. Il n'y a pas de définition précise de ce qu'est une technique de type Monte Carlo, mais la description la plus habituelle consiste à dire que les méthodes de ce type se caractérisent par l'utilisation du hasard pour résoudre des problèmes centrés sur le calcul d'une valeur numérique. La réponse fournie sera une réponse statistique, de type « la valeur cherchée se trouve très probablement (par exemple avec une probabilité au moins égale à 0.95) dans l'intervalle de confiance $]I_1, I_2[$ ». La précision est mesurée par la taille $I_2 - I_1$ de l'intervalle de confiance. Si on utilise n points échantillonnés de manière indépendante, la méthode converge d'où son intérêt en grande dimension (parfois pour les fonctions à plusieurs dizaines de variables, la méthode de Monte Carlo est le seul moyen capable de donner une réponse en un temps raisonnable).

Malgré sa gourmandise en temps de calcul, La méthode trouve des applications en beaucoup de domaines : finances, sismologie, télécommunication, ingénierie, physique, biologie, science sociale,...

III.2. Suppositions

Le modèle de photoluminescence proposé dans ce travail [9] nécessite la prise en compte d'un ensemble de suppositions :

- La source d'excitation monochromatique ;

- L'énergie d'excitation est totalement absorbée par les Si-ncs ;
- Les Si-ncs sont de forme sphérique entourées d'une coquille dépourvue de plan réticulaire et riche en défauts radiatifs ;
- La distribution de taille des Si-nc est log-normal ;
- La répartition des Si-ncs le long de l'échantillon est aléatoire ;
- La matrice amorphe SiN_y ($x \neq y = 0.66$) est riche en défauts permettant la création de queues de bandes à l'intérieur de son gap optique ;
- Les interfaces de l'échantillon avec le milieu d'incidence et le substrat sont lisses [10] ;
- L'épaisseur de l'échantillon est homogène le long de l'échantillon [10] ;
- Chaque Si-nc se comporte comme une antenne. Sous excitation laser, il émet une lumière dans toutes les directions ;
- L'interface de l'échantillon avec le milieu d'incidence est partiellement transparente ;
- L'interface de l'échantillon avec le substrat est totalement réfléchissante ;
- Les ondes réfléchissantes provenant du même nanocrystal sont cohérentes entre elles, et s'interfèrent constructivement ;
- Le déphasage entre ces ondes réfléchissantes est arbitraire ;
- Les ondes réfléchissantes provenant des Si-ncs différents sont incohérentes entre elles.

III.3. Origine de la luminescence

Nous proposons le modèle schématisé sur la figure III.2 pour expliquer l'origine de la luminescence à partir des Si-ncs.

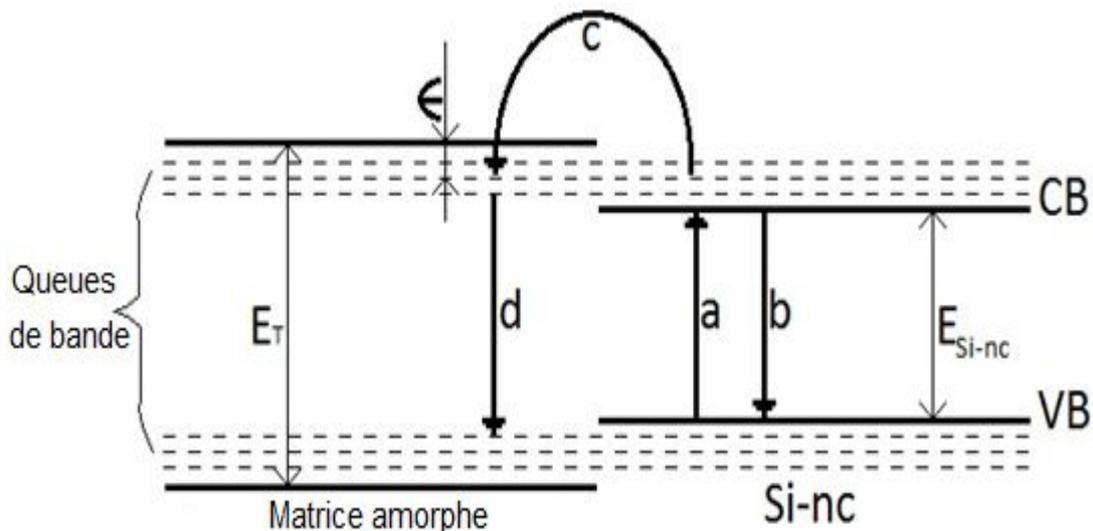


Figure III.2. Représentation schématique des différentes recombinaisons excitoniques possibles: (a) la génération de photoporteurs, (b) la recombinaison directe de photoporteurs dans le Si-nc, (c) la diffusion des photoporteurs du Si-nc vers la matrice amorphe, (d) recombinaisons radiatives des photoporteurs entre les queues de bandes de la matrice amorphe.

A partir d'une excitation laser, les photoporteurs sont générés à l'intérieur du Si-nc (a), une partie de ces photoporteurs est recombinaisonnée à l'intérieur du nanocrystal (b) émettant une lumière. La longueur d'onde de la lumière émise correspond au gap des agrégats. La deuxième partie des photoporteurs, en particulier ceux générés dans les nanocristaux de faible taille, est diffusée vers la matrice amorphe (c) et recombinaisonnée entre les queues de bandes (d) composés d'empilement de niveaux d'énergie localisés formés à partir de défauts.

A partir des mesures Raman, nous avons pu déterminer dans le chapitre II le gap optique, ainsi que la largeur des queues de bandes représentée par l'énergie d'Urbach de la matrice amorphe.

La taille des Si-ncs permettant le chevauchement des niveaux d'énergie au dessus de la BC du Si-nc et les niveaux localisés des queues de bandes au-dessous de la BC de la matrice amorphe est calculée comme suit :

$$r = \left(\frac{C}{E_{nc} - E_{Gbulk}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (III.6)$$

Où E_{Gbulk} est l'énergie de gap du Si en sa forme massif, n et C sont des constantes de dimension appropriée dépendent de la méthode de calcul utilisée [11]

Le gap optique de la matrice amorphe est de 2.21 eV, la largeur des queues de bandes est de 0.16 eV. On suppose que les queues de bandes sont symétrique [12]. Ainsi, la la partie du gap optique de la matrice amorphe dépourvu d'états localisés a une largeur de 1.89 eV. Lorsque le gap des nanoparticules dépasse cette énergie, les photoporteurs peuvent diffuser vers la matrice amorphe et recombinaisonner par la suite. Le rayon correspondant à cette énergie est de 2.13 nm. Une grande partie de nanocristaux se précipitent sous ce rayon et même les agrégats d'interface courbée permettant la déformation des liaisons et par la suite la création d'états localisés (curved surface) comme postulé par Huang et al [13].

Les deux phénomènes de luminescence se concurrencent avec des probabilités de recombinaison radiative données par :

$$P_{am} = \left(1 - \exp\left(-\frac{E_T - E}{2E_U}\right) \right)^N \quad (III.7)$$

$$P_{Si-nc} = r^{-3} \quad (III.8)$$

Pour les recombinaisons à l'intérieur de la matrice amorphe [4] et les Si-ncs (Force d'oscillateur [2,14]) respectivement. Leur variation avec l'énergie est présentée sur la figure III.3.

On peut observer clairement la dominance des recombinaisons à l'intérieur de la matrice amorphe. Ceci nous a conduit à négliger les recombinaisons à l'intérieur du Si-nc et de supposer que l'intensité lumineuse émise à partir d'un Si-nc est proportionnelle aux : nombre d'états optiquement active à l'intérieur du Si-nc ($N_S \sim r^3 = \left(\frac{C}{E_{Si-nc} - E_g} \right)^{3/n}$), les états

excitables des queues de bandes et la probabilité d'émission radiative de la matrice amorphe comme :

$$S(E_T - \epsilon) = \left(\frac{c}{E_T - \epsilon - E_g} \right)^{-3/n} \left(\exp \left(-\frac{\epsilon}{2E_U} \right) \right) \left(1 - \exp \left(-\frac{\epsilon}{2E_U} \right) \right)^N \quad (\text{III.9})$$

La thermalisation est autorisée entre $N + 1$ états voisins, et la PL pourrait se produire à partir du plus faible niveau d'énergie (ϵ) en dessous du gap optique.

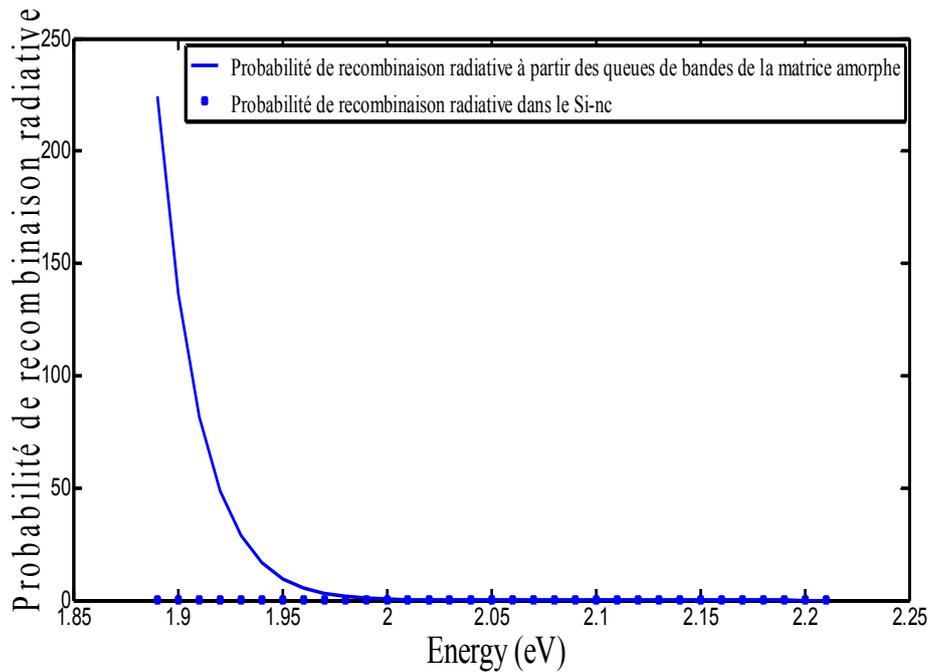


Figure III.3: Probabilité de recombinaison radiative : entre les queues de bandes de la matrice amorphe (trait continu), à l'intérieur du Si-nc (trait discontinu).

En même temps, un phénomène inverse se déroule, les photoporteurs sont générés dans la matrice amorphe, diffusés vers le Si-ncs et ainsi recombinaison. Ce modèle proposé par Rodriguez et al [15] est valable pour les échantillons de faible teneur en agrégats cristallins. Ainsi, la probabilité de génération de photoporteurs au niveau de la matrice amorphe est plus élevée qu'au niveau des nanocristaux. Ce qui n'est pas le cas pour notre échantillon ayant une densité cristalline dépassant les 71% [8].

III.4. Construction du modèle

Nous avons mentionné en problématique la nécessité de construire un nouveau modèle théorique susceptible de prédire la PL pour les échantillons SiN_x indépendamment de leur épaisseur et leur teneur en cristallites.

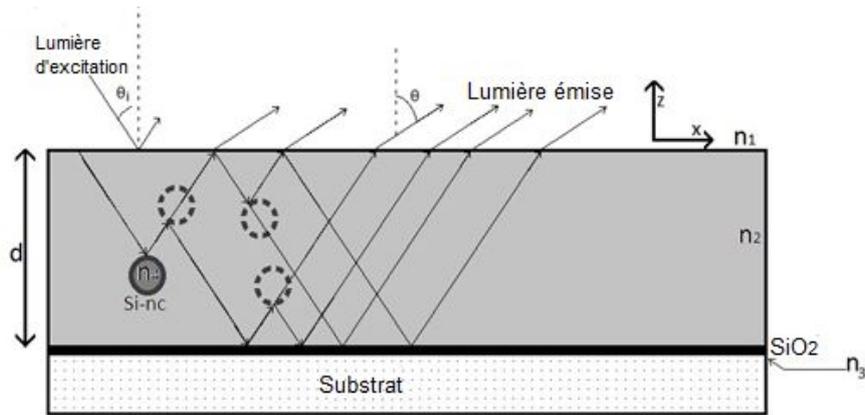
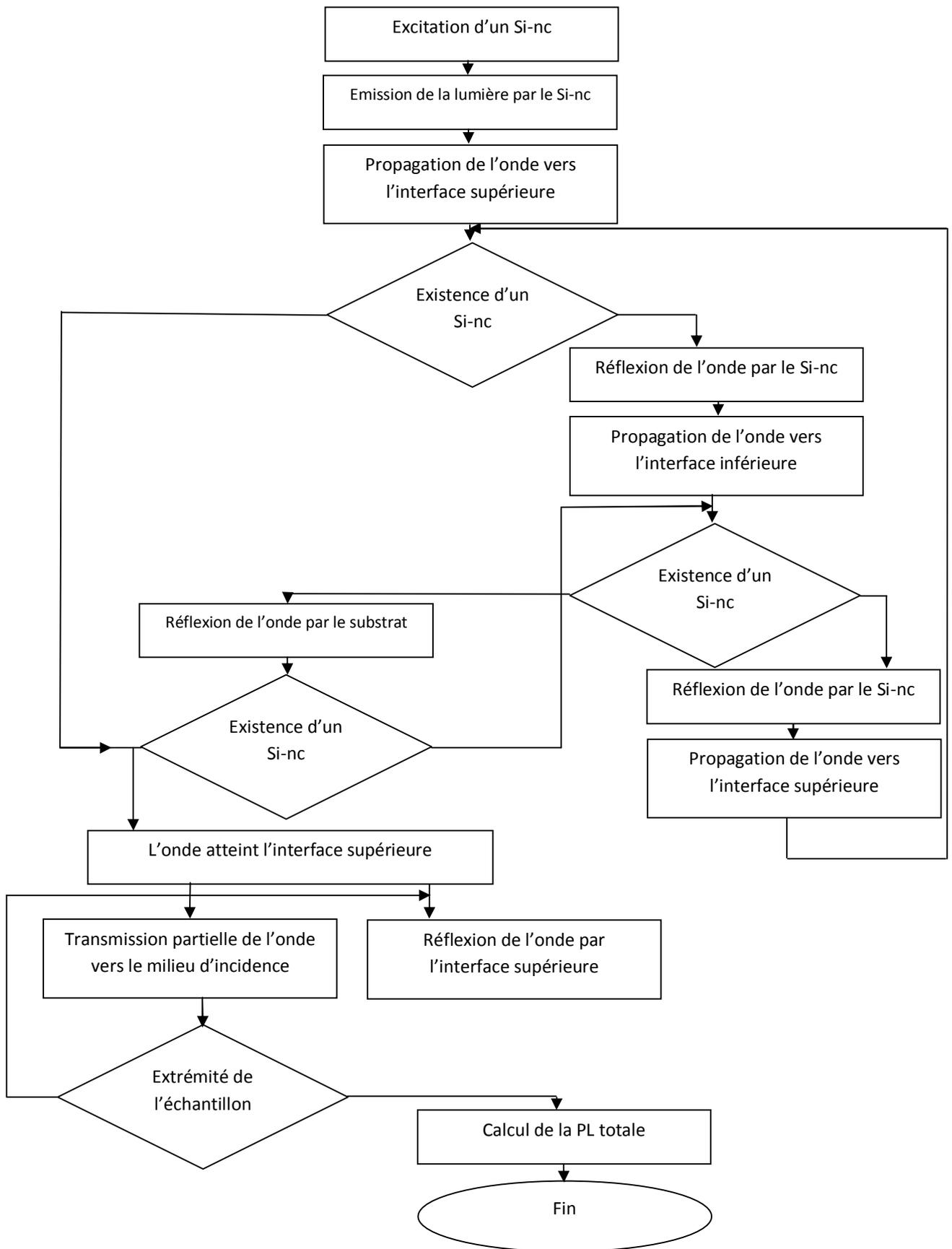


Figure III.4: Film étudié excité par un laser d'intensité (I_{exc}) suivant un angle oblique (θ_i) émettant une lumière vers le milieu d'incidence. L'onde rayonnée par chaque Si-nc est soumise à des multiples réflexions.

Motivé par le travail de Rodriguez-Gomez et al [5], on suppose que les Si-ncs absorbent le rayonnement laser de la source d'excitation et réémettent une lumière. Lors du trajet de cette lumière vers le milieu d'incidence : elle peut l'atteindre et être transmise partiellement, ou rencontrer un Si-nc et être réfléchi. L'onde réfléchi à partir de la surface supérieure ou du Si-nc est dirigée maintenant vers le substrat : elle peut l'atteindre et être réfléchi séculairement, ou encore heurter un Si-nc et être réfléchi. L'onde réfléchi à partir du substrat ou du Si-nc prend à présent la direction du milieu d'incidence et est exposée aux mêmes phénomènes de réflexions de la première onde générée (figure III.4). En d'autres termes l'échantillon est assimilé à un guide d'onde, il permet la transmission des ondes sans perte d'énergie. Cette boucle est répétée autant de fois le long de l'échantillon. La PL récoltée à partir d'un Si-nc est la somme de toutes les ondes transmises venant de multiples réflexions à l'intérieur de l'échantillon (les ondes réfléchies venant d'un même Si-nc sont cohérentes entre elles : donc elles peuvent s'interférer constructivement). La PL totale est l'intégral sur tous l'échantillon de la photoluminescence issue d'un Si-nc. Notons que deux ondes issues de deux Si-ncs différents ne sont pas cohérentes entre elles même s'ils ont la même taille.

L'organigramme III.1 résume le parcours des ondes à partir de la génération jusqu'à la transmission au milieu d'incidence. En effet, chaque Si-nc excité, émet une onde plane se propageant vers le milieu d'incidence. Cette onde peut soit atteindre l'interface supérieure et être transmise partiellement vers le milieu d'incidence ou rencontrer un Si-nc. Dans les deux cas une partie de cette onde est réfléchi changeant de direction. L'onde se dirigeant vers le milieu inférieur peut aussi atteindre le substrat ou rencontrer un Si-nc. Cette onde est réfléchi une seconde fois et se dirige maintenant vers le milieu d'incidence. Lors du trajet de cette onde vers l'interface supérieure, elle est sujette aux mêmes suppositions que la première onde. L'existence et la position des Si-ncs sont estimées à partir des calculs Monte Carlo.



Organigramme III.1 : Trajet des ondes à partir de la génération jusqu'à la transmission au milieu d'incidence.

IV. Simulation du modèle

Pour construire le spectre de luminescence d'un Si-nc, on considère d'abord la $n^{\text{ème}}$ particule incorporée dans une matrice amorphe illimitée d'indice de réfraction n_2 . Elle absorbe l'énergie de l'onde incidente et émet de la lumière à une autre longueur. Le champ électrique rayonné par la $n^{\text{ème}}$ particule à la fréquence ω peut être exprimé en fonction de la fonction de Green dyadique du champ électrique \vec{G} des ondes monochromatiques dans le milieu entourant les particules et l'excès de courant J_{ind}^n induit à la fréquence ω au sein de la particule :

$$E_n^{lum}(r; \omega) = i\omega\mu_0 \int_V d^3r' \vec{G}(r, r'; \omega) \cdot J_n^{ind}(r'; \omega) \quad (\text{III.10})$$

Avec

$$J_n^{lum}(r; \omega) = j(\omega)\delta(r' - r_n)S(\omega)|E_{ThF}^{exc}(r_n)| \quad (\text{III.11})$$

Où r_n est la position de la particule, $S(\omega)$ est une fonction d'émission spectrale normalisée des Si-ncs excités avec une lumière de fréquence λ_{exc} . On suppose que les courants induits des ondes luminescentes sont proportionnels au champ d'excitation à la position de la particule luminescente $|E_{ThF}^{exc}(r_n)|$. La fonction vectorielle $j(\omega)$ dans l'équation III.11 possède une amplitude unitaire, elle est sans dimension et tient compte de la polarisation de la lumière réémise. La fonction de Green dyadique peut être développée en un spectre d'ondes planes dans les demi-espaces supérieur et inférieur de la particule. Ainsi, la fonction de Green est exprimée par :

$$\vec{G}(r, r') = \frac{i}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{(\vec{T} - \hat{k}_\pm \hat{k}_\pm)}{k_z} \exp[ik_\pm \cdot (r - r')] \quad (\text{III.12})$$

Où $k_\pm = k_x \hat{a}_x + k_y \hat{a}_y \pm k_z \hat{a}_z$ et $k_z = (k_0^2 n_2^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$. Les signes plus et moins sont utilisés pour $z > z'$ et $z < z'$ respectivement. l'intégral sur d^3r' de l'équation III.10 après le remplacement de la fonction de Green nous donne :

$$E_n^{lum}(r; \omega) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{(\vec{T} - \hat{k}_+ \hat{k}_+)}{k_z} \cdot j(\omega) \exp[ik_+ \cdot (r - r_n)] S(\omega) |E_{ThF}^{exc}(r_n)| \quad (\text{III.13})$$

Pour $z > z_n$ et

$$E_n^{lum}(r; \omega) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{(\vec{T} - \hat{k}_- \hat{k}_-)}{k_z} \cdot j(\omega) \exp[ik_- \cdot (r - r_n)] S(\omega) |E_{ThF}^{exc}(r_n)| \quad (\text{III.14})$$

Pour $z < z_n$. Ce sont les champs rayonnés en dessous et en dessus du $n^{\text{ème}}$ Si-nc.

Les interfaces à $z = 0$ et $z = -d$ sont prises en compte par le modèle. Une onde plane à l'intérieur du noyau dans l'équation III.13 de vecteur d'onde k_+ et de polarisation $(\vec{T} - \hat{k}_+ \hat{k}_+)$ donne de multiples réflexions à la rencontre d'une interface (matrice/milieu d'incidence, matrice/substrat, matrice/Si-nc). A chaque réflexion avec l'interface supérieure, l'onde est partiellement transmise au milieu d'incidence. Toutes les ondes planes transmises au milieu d'incidence dans une direction particulière issues de

multiples réflexions du rayonnement de la même particule s'additionnent de façon cohérente.

Notons qu'à chaque réflexion d'onde de vecteur d'onde k_+ de polarisation $(\vec{I} - \hat{k}_+ \hat{k}_+).j(\omega)$ avec les surfaces supérieures, une onde de vecteur d'onde k_- et de polarisation $\pm(\vec{I} - \hat{k}_- \hat{k}_-).j(\omega)$ est générée, où les signes plus (+) et moins (-) sont pour les polarisations s et p, respectivement. Et à chaque fois qu'une onde de vecteur d'onde k_- et de polarisation $(\vec{I} - \hat{k}_- \hat{k}_-).j(\omega)$ est réfléchiée par les surfaces inférieures, une onde de vecteur d'onde k_+ et de polarisation $(\vec{I} - \hat{k}_+ \hat{k}_+).j(\omega)$ est générée. Les coefficients de réflexion correspondants sont les coefficients de réflexion de Fresnel standards connus en littérature et sont définis au chapitre précédent. r_{21} pour l'interface matrice/milieu d'incidence ($z = 0$), r_{23} pour l'interface matrice/substrat ($z = d$), et r_{24} pour l'interface matrice/Si-nc.

Ajoutons à la première onde rayonnante l'ensemble de ses multiples réflexions :

$$U \sim [\exp[-ik_{z2}z_n] + \exp[-ik_{z2}z_n] \cdot \prod_{repeat}^{P_2=1} U_1 U_2 U_3 U_4 + \dots] \cdot |t_{21}^s|^2 \quad (III.15)$$

Où

$U_1 = [r_{21}^s \exp(ik_{z2}d)]^{1-P_1}$ Représente un facteur de l'onde générée qui a pu atteindre le milieu d'incidence lorsque $P_1 = 0$;

$U_2 = [r_{24}^s \exp(ik_{z2}z_i)]^{P_1}$ Représente un facteur de l'onde réfléchiée par le Si-nc à la position z_i lorsque $P_1 = 1$;

$U_3 = [r_{23}^s \exp(ik_{z2}d)]^{(1-P_2)P_1}$ Représente un facteur de l'onde réfléchiée qui a pu atteindre le substrat lorsque $P_2 = 1$;

$U_4 = [r_{24}^s \exp(ik_{z2}z_j)]^{P_1 P_2}$ Représente un facteur de l'onde réfléchiée par le Si-nc à la position z_j lorsque $P_2 = 1$.

r_{24} est le coefficient de réflexion de Fresnel (donné par l'équation II.22) pour une lumière incidente de la matrice amorphe vers le Si-nc. P_1 et P_2 sont des générateurs de nombre aléatoire composés de 0 et 1.

$$P_1 = \begin{cases} 1 & \text{l'onde rayonnée heurte un Si - nc à la position } z_i \text{ lorsque elle se propage} \\ & \text{vers l'interface supérieure} \\ 0 & \text{l'onde rayonnée atteint l'interface avec le milieu d'incidence} \end{cases}$$

$$P_2 = \begin{cases} 1 & \text{l'onde rayonnée heurte un Si - nc à la position } z_j \text{ lorsque elle se propage} \\ & \text{vers l'interface inférieure} \\ 0 & \text{l'onde rayonnée atteint l'interface avec le substrat} \end{cases}$$

Notre ignorance de répartition des Si-ncs le long de la direction z (nous connaissons seulement la fraction cristalline qui vaut 71.66% [8]) nous a conduit à la proposition de calcul Metropolis Monte Carlo [6] pour le choix des valeurs générées par P_1 et P_2 .

Lorsqu'une onde générée se propage vers l'interface supérieure, elle peut soit l'atteindre $P_1 = 0$ et être partiellement transmise au milieu d'incidence, ou encore

rencontrer un Si-nc à la position z_i ($P_1 = 1$). Dans les deux cas elle sera réfléchi et prene la direction du substrat, et comme au premier cas elle peut atteindre le substrat changeant de direction ou rencontrer un Si-nc à la position z_j ($P_2 = 1$). Cette boucle est répétée autant de fois jusqu'à ce que l'onde trouve le milieu d'incidence pour être partiellement transmise. Ainsi, la PL totale est la somme de toutes les ondes transmises issues d'un Si-nc déterminé et est donnée par :

$$E_n^{lum}(r; \omega) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{(\vec{r}-k_1k_1)}{k_z} \cdot j(\omega) \times U \times t_{21} \exp[ik_1 \cdot r] \cdot S(\omega) |E_{ThF}^{exc}(r_n)| \quad (III.16)$$

Où $k_x = k_0 n_1 \sin\theta \cos\phi$ et $k_y = k_0 n_1 \sin\theta \sin\phi$, θ et ϕ sont les angles d'observations en coordonnées sphériques.

Une fois que le champ lointain ayant l'intensité de luminescence se révèle, $I_n^{lum} = \frac{1}{2} (k_1/\omega\mu_0) |E_n^{lum}|^2$. Si l'on suppose que la polarisation de la lumière émise est aléatoire la moyenne entre les résultats de polarisation s et p est considérée.

$$I_n^{lum}(r, \theta, \phi; \omega; z_n) = \frac{1}{2} (k_1/\omega\mu_0) \left(\frac{\omega\mu_0 k_1}{4\pi r} \right)^2 \times \cos^2\theta Q(d, n_1, n_2, n_3, n_4, \omega, z_n) S^2(\omega) I_{exc}(z_n) \quad (III.17)$$

Avec $I_{exc}(z_n) = |E_{ThF}^{exc}(r_n)|^2$ et

$$Q(d, n_1, n_2, n_3, n_4, \omega, z_n) = U^2 \cdot t_{21}^2 \quad (III.18)$$

L'intensité totale de luminescence le long d'une direction déterminée d'observation (dans la zone lointaine) est obtenue en multipliant la dernière équation par la densité de particules luminescentes (ρ), et en intégrant sur $dx_n dy_n dz_n$ sur le volume du film éclairé par une source extérieure. La zone éclairée est supposée être grande mais finie et est notée A. Etant donné au champ lointain, l'intensité ne dépend pas de la position latérale des particules ainsi l'intégral sur $dx_n dy_n$ donne le facteur A et on obtient :

$$I(r, \theta, \phi; \omega) = \rho A \int_{-d}^0 dz_n I_n^{lum}(r, \theta, \phi; \omega; z_n) \quad (III.19)$$

Le remplacement des équations III.15 et 18 dans l'équation III.19, le changement de variable $z = z_n$, et la définition de la constante expérimentale $D = A \frac{1}{2} (k_1/\omega\mu_0) (\omega\mu_0 k_1/4\pi r)^2$ donnent :

$$I_\omega(\theta) = \rho D \cos^2\theta S^2(\omega) \int_0^d U(d, n_1, n_2, n_3, n_4, z) |\exp[ik_{z2}z]|^2 I_{exc}(z) dz \quad (III.20)$$

IV.1. Détermination des paramètres

Dans le but de calculer le spectre PL obtenu à partir de l'équation III.20, nous allons tout d'abord évaluer la dispersion de l'indice de réfraction complexe n_c des Si-ncs, la matrice amorphe, et le substrat tel que:

$$n_c = n_j + ik_j \quad (III.21)$$

Où n_j est la partie réelle de l'indice de réfraction obtenu à partir des équations de Sellmeier, tandis que la partie imaginaire k_j est le coefficient d'extinction du matériau déduit dans la littérature à partir des spectres d'absorption.

a. Dispersion de l'indice de réfraction du substrat

La dispersion de l'indice de réfraction de la couche de silicium oxydé déposée sur le substrat est donnée par [16]:

$$n_L^2 - 1 = \frac{0.6961663\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0684043^2} + \frac{0.4079426\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1162414^2} + \frac{0.8974794\lambda^2}{\lambda^2 - 9.896161^2} \quad (III.22)$$

Et est schématisée sur la figure III.5

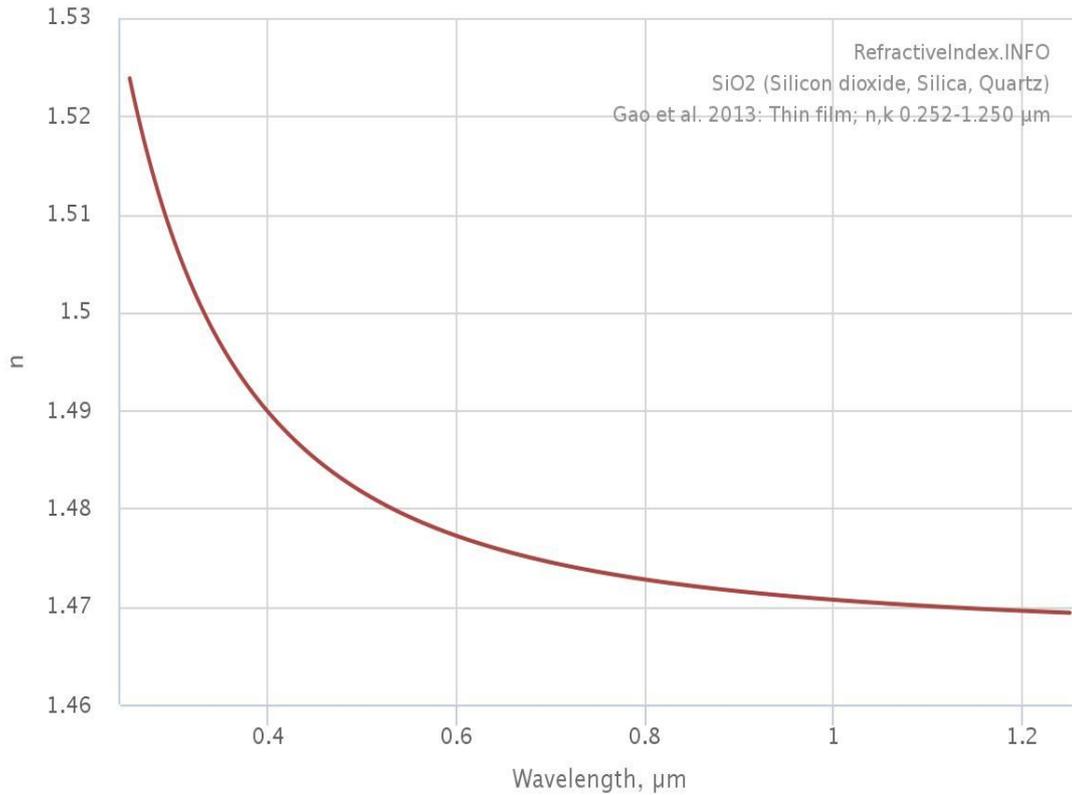


Figure III.5: Dispersion de l'indice de réfraction réel de l'oxyde silicium [17].

Le coefficient d'extinction k_{SiO_2} de la couche de silicium oxydé est évalué 0.03 à 355 nm (longueur d'onde d'excitation), et 0.04 à la longueur d'onde générée (dans le visible).

b. Dispersion de l'indice de réfraction des Si-ncs

La dispersion de l'indice de réfraction complexe du silicium est donnée par [18]:

$$n_{Si}^2 = 11.67316 + \frac{1}{\lambda^2} + \frac{0.004482633}{\lambda^2 - 1.108205^2} + ik_{Si} \quad (III.23)$$

Et est schématisée sur la figure III.6.

Le coefficient d'extinction k_{Si} du silicium est de 2,9 à la longueur d'onde d'excitation et de 0,01 autour de la longueur générée [19]. La valeur élevée du coefficient d'extinction à la longueur d'excitation explique la forte absorption de l'onde incidente par les agrégats de silicium.

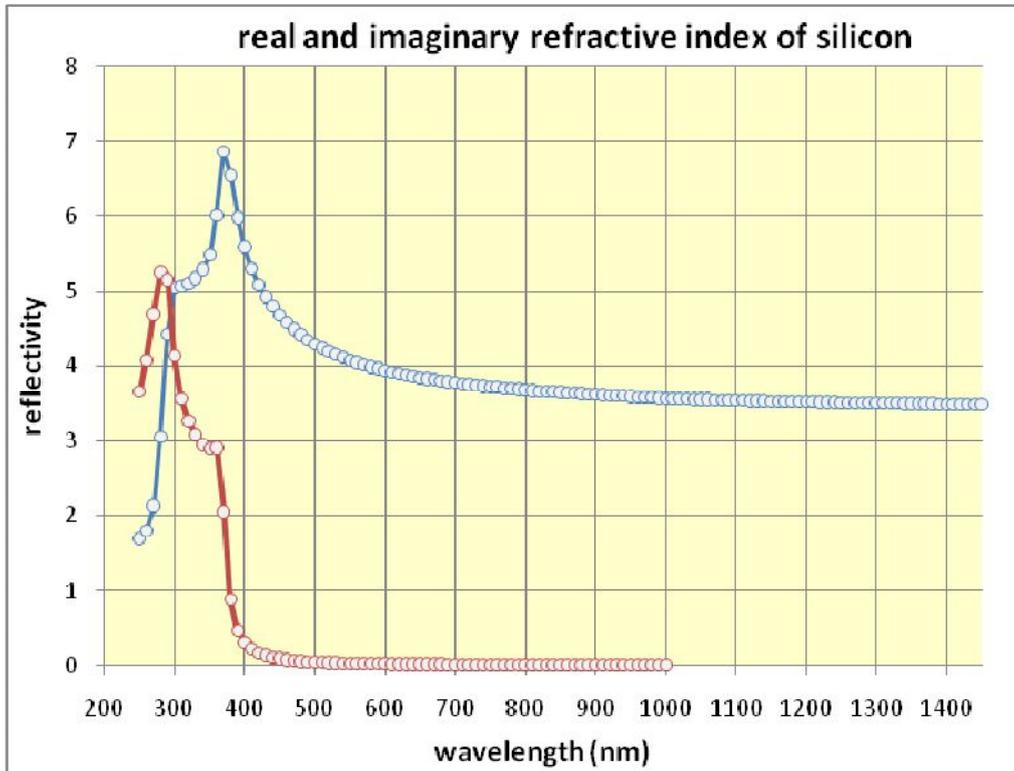


Figure III.6: Dispersion des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du silicium [18].

c. Dispersion de l'indice de réfraction de la matrice amorphe

La dispersion de l'indice de réfraction de la matrice amorphe (la composition de la matrice amorphe est SiN_y ($y = 0.66$)[8]) après le traitement thermique sera calculé comme suit :

Pour la partie réelle, nous allons utiliser l'équation de Sellmeier à un seul terme développée par DiDomingo et al [20] ayant l'avantage de la simplicité

$$\frac{1}{n^2-1} = -\frac{A}{\lambda^2} + B \quad (III.24)$$

A est la tangente de la courbe $(n^2 - 1)^{-1}$ en fonction de λ^{-1} en $10^{-16}m^2$ traduit la dispersion, et B sa limite quand $\lambda = \infty$.

A et B sont facilement calculés numériquement, en supposant que les différents pics présents dans le spectre PL expérimental sont originaires d'interférence entre les ondes transmises issues de multiple réflexions dans le film [5]. Ainsi, en l'utilisation la relation connue entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde associée $n = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2d(\lambda_2 - \lambda_1)}$ conduit à:

$$\frac{1}{n^2-1} = -\frac{5846.4}{\lambda^2} + 9.659336 \quad (III.25)$$

Selon Rodriguez-Gomez et al [5], la réflexion des ondes émises est entre les interfaces de l'échantillon avec le substrat et le milieu d'incidence séparée par une distance d qui représente l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, nous avons proposé que la réflexion puisse se produire aussi des Si-ncs et ainsi nous proposons de remplacer l'épaisseur d par la distance parcourue par les ondes avant de gagner l'interface avec le milieu d'incidence. En utilisant une analyse Monte Carlo, nous évaluons cette distance comme la moyenne de tous les trajets possibles d'une onde rayonnée. Avant d'être transmise au milieu d'incidence, la moyenne des distances parcourues calculées est de 4592 nm.

Le second terme de l'équation III.21 peut être calculé à partir de la relation suivante [21]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III.26})$$

Où α est le coefficient d'absorption normalisé donné par [22]:

$$\alpha = \exp\left(\frac{hc-E_g\lambda}{E_U\lambda}\right) \quad (\text{III.27})$$

Où $E_U = 0.16 \text{ eV}$ et $E_g = 2.21 \text{ eV}$ sont respectivement l'énergie d'Urbach et le gap optique de la matrice amorphe calculés au chapitre II [8].

Le remplacement de l'équation III.27 dans l'équation III.26 donne :

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \exp\left(\frac{hc-E_g\lambda}{E_U\lambda}\right) \quad (\text{III.28})$$

V. Calcul de la photoluminescence

La figure III.7 présente les spectres PL expérimental et simulé de l'échantillon SiN_x après recuit thermique. Comme illustré sur cette figure III.7, le spectre PL simulé comprend six pics centrés à 1.80, 2.00, 2.12, 2.20, 2.40 et 2.88 eV dont le plus intense est celui situé à 2.12 eV. La position de ces pics diffère légèrement de ceux trouvés expérimentalement. Cette légère différence peut être attribuée à la supposition que l'angle de réflexion est constant le long des interfaces (les interfaces de la matrice amorphe avec les Si-ncs, le substrat et le milieu d'incidence ne sont pas rigoureusement plane [23] ce qui cause des diffusions de surface), aussi à la nature intrinsèque de la matrice amorphe, probablement en raison de la présence des agrégats de silicium amorphe [24] (l'onde sera réfractée et non réfléchi lorsqu'elle rencontre un agrégat de silicium amorphe). Nous attribuons la différence d'intensité entre les spectres PL expérimental et simulé à la nature radiative de la matrice amorphe [12]. La matrice amorphe $SiN_{0.66}$ comprend plusieurs sources radiatives comme la recombinaison entre deux défauts d'azote N_2^0 et N_4^+ , la recombinaison entre la BC et le centre N_2^0 , la recombinaison entre le niveau N_4^+ et la BV, et le centre de la liaison pendante K^0 .

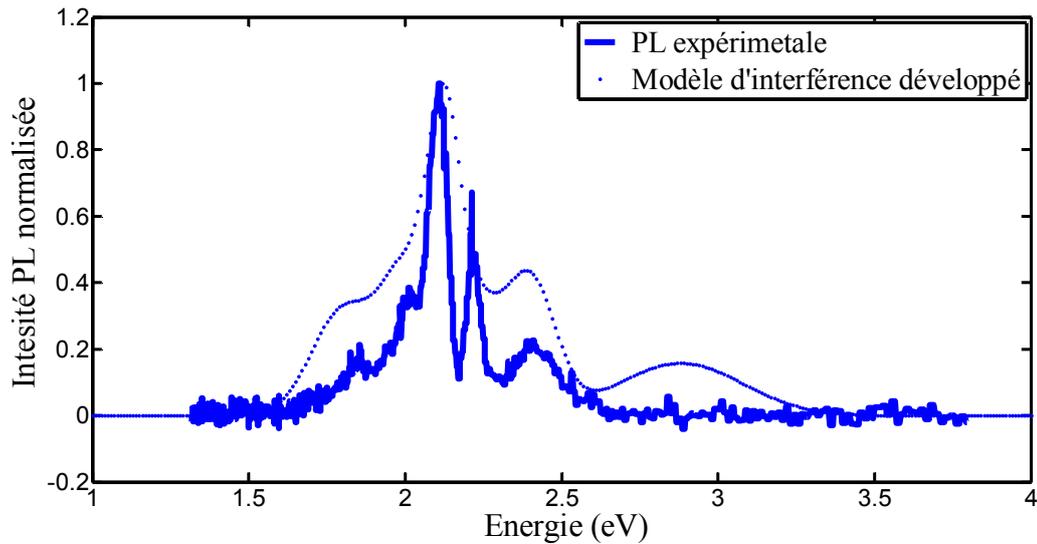


Figure III.7: Les spectres PL expérimental (trait continu) et simulé (pointillé) de l'échantillon SiN_x ($x = 0.16$) après recuit thermique. Dans ce cas, l'onde rayonnée est soumise à des multiples réflexions avec les interfaces : supérieure (milieu d'incidence), inférieure (substrat), et les Si-ncs. La distance parcourue par l'onde rayonnée est de 4592 nm.

L'effet d'interférence permet la superposition avec précision des deux spectres PL expérimental et simulé. En outre, l'introduction de la réflexion par les Si-ncs change quantitativement la distance parcourue par les ondes rayonnées avant d'atteindre le milieu d'incidence.

Les considérations et améliorations prises en compte dans le modèle proposé par rapport aux modèles de la littérature à savoir :

- la génération des excitons se fait à l'intérieur des Si-ncs ;
- la recombinaison des photoporteurs aura lieu dans la zone qui enveloppe les Si-ncs riche en défauts radiatifs dont les états électroniques forment des queues de bandes à l'intérieur du gap optique de la matrice amorphe;
- les ondes générées par les recombinaisons radiatives subissent des multiples réflexions lors de rencontre d'interfaces ($\text{SiN}_x/\text{substrat}$, $\text{SiN}_x/\text{milieu d'incidence}$ et $\text{SiN}_x/\text{Si-nc}$);
- les ondes réfléchies issues d'une même source (Si-nc et sa coque) sont cohérentes entre elles et interfèrent constructivement ;
- chaque onde lumineuse traverse un chemin optique déduit des calculs Monte Carlo

permettent un meilleur accord entre les spectres PL théorique et expérimental en termes de :

- Position du pic le plus intense ;
- Le nombre de pics,

et ainsi la généralisation du modèle pour tout type d'échantillon constitué d'une matrice de nitrure de silicium contenant des Si-ncs quelque soient la densité cristalline et l'épaisseur du film.

VI. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons développé un modèle théorique traitant la modélisation de la photoluminescence des couches minces de nitrure de silicium contenant des nanocristaux de silicium. L'application directe du modèle d'interférence proposé par Rodriguez-Gomez et al [5] sur le film de nitrure de silicium de haute teneur en silicium empêche l'apparition des oscillations observées sur le spectre PL expérimental. A base des calculs Monte Carlo, nous avons développé le modèle en ajustant la distance parcourue par l'onde rayonnée avant d'atteindre l'interface supérieure et prenant en compte la contribution de la réflexion à partir des agrégats de silicium. Le comparant aux modèles existant de la littérature, ce modèle permet une meilleure simulation de la PL en termes de position et nombre des pics présents dans le spectre PL. En effet, Le modèle proposé permet la prédiction du spectre PL à partir des films de nitrure de silicium intégrant des Si-ncs. Les films sont des surfaces lisses et une épaisseur uniforme le long des dimensions latérales.

Référence Chapitre III

- [1] L. T. Canham
« **Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers** »
Applied Physics Letters, 57, 1046 (1990).
- [2] Md.N.Islam, and S. Kumar
« **Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures** »
J. Appl. Phys. 93, 1753 (2003) .
- [3] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grsentì and F. Rocca
« **Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂** »
Phys. Rev. B 68, 085327 (2003).
- [4] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng, H. P. Strunk, M. B. Schubert and J. H. Werner.
« **Photoluminescence from silicon nitride no quantum effect** »
J. Appl. Phys. 110, 023520 (2011).
- [5] A. Rodriguez-Gomez, A. Garcia-Valenzuela, E. haro-Poniatowski and J. C. Alonso-Huitron
« **Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films** »
J. Appl. Phys. 113, 233102 (2013).
- [6] Metropoli., and S. Ulam.
« **The Monte Carlo Method** »
Journal of the American Statistical Association. 44,247 (1949) 335-341.
- [7] F. Trojanek, K. Zdek, K. Neudert and al
« **Superlinear photoluminescence in silicon nanocrystals: The role of excitation wavelengt** »
Journal of luminescence. 121, 263 (2006).
- [8] N. Hafsi, H. Bouridah, M. R. beghoul and H. haoues
« **Photoluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride fabricated by low-pressure chemical vapor deposition followed by high-temperature annealing** »
J. Appl. Phys. 117, 063105 (2015).
- [9] N. Hafsi, H. Bouridah and N. Boutaoui
« **Effect of the reflection by the silicon aggregates on the photoluminescence from silicon nitride film embedded silicon nanocrystals** »
Materials Science in Semiconductor Processing. Available online 13 August 2016,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.08.002>.

- [10] Y. Chen, H. Bu, S.W. Butler, K.L. Cunningham, S. Wang, and B. Spicer.
« **Manufacturing benefits of disilane as a precursor for polycrystalline silicon films for the advanced CMOS gate electrode** »
IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING. 18, 42 (2005).
- [11] C. Delerue
« **Théorie des nanostructures de silicium** »
Habilitation à diriger des recherches, Université Lille1 (1998).
- [12] P. Boulitrop and D. J. Dunstan
« **Phonon interactions in the tail states of a-Si:H** »
Phys. Rev. B 28, 5923 (1983).
- [13] W. Huang, Z. Huang, H. Cheng, X.Miao, Q. Shu, S. Liu and C.Qin
« **Electronic states and curved surface effect of silicon quantum dots** »
Applied Physics Letters, 101, 171601(2012).
- [14] J. B. Khurgin, E. W. Forsythe, G. S. Tompa, and B. A. Khan
« **Influence of the size dispersion on the emission spectra of the Si Nanostructures** »
Applied Physics Letters, 69, 1241(1996).
- [15] A. Rodriguez, J.Arenas and J.C.Alonso
« **Photoluminescence mechanisms in silicon quantum dots embedded in nanometric chlorinated-silicon nitride films** »
Journal of Luminescence 132, 2386 (2012).
- [16] H. Malitson
« **Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica** »
Journal of the Optical Society of America. 55 (1965) 1205-1209.
- [16] 26 L. Gao, F. Lemarchand, M. Lequime.
« **Refractive index determination of SiO₂ layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs** »
J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public. 8, 13010 (2013).
- [17] D. Chandler-Horowitz and P. M. Amirtharaj
« **High-accuracy, midinfrared (450cm⁻¹≤ω≤4000cm⁻¹) refractive index values of silicon** »
J. Appl. Phys. 97 (2005) 123526.
- [18] M. A Green, M. J Keevers
« **Optical properties of intrinsic silicon at 300 K** »
Progress in Photovoltaics.3 (1995) 189-192.
- [19] M. DiDomenico and, S.H. Wemple
« **Oxygen-Octahedra Ferroelectrics. I. Theory of Electro-optical and Nonlinear optical Effects** »
J. Appl. Phys. 40 (1969) 720.

[20] K. Boubaker

« **A physical explanation to the controversial Urbach tailing universality** »

The European Physical Journal Plus. 126 (2011) 1-4.

[21] V. SA-Yakanit, and H. R. Glyde

« **Urbach Tails and Disorder** »

Comments Cond. Mat. Phys. 13, 35 (1987).

[22] P. Temple-Boyer, L. Jalabert, and L. Masarotto, J. L. Alay and J. R. Morante

« **Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition from silane and ammonia** »

J. Vac. Sci. Technol. A 18,5 (2000).

[23] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong and S. J. Park

« **Quantum Confinement in Amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride** »

Phys. Rev. Lett. 86, 1355 (2001).

Chapitre IV :

Etude Théorique De L'électroluminescence Du Silicium Nanocristallin

I. Introduction

Si l'excitation optique offre un rendement quantique permettant de détecter un signal de luminescence, l'électroluminescence (EL) reste difficile à obtenir, et d'importants progrès restent à faire dans la compréhension à la fois des propriétés d'injection de porteurs dans la couche et des mécanismes de transport électrique, afin d'augmenter le signal d'EL.

Ce chapitre est basé sur l'étude du comportement d'un dispositif électroluminescent à base des films contenant des Si-ncs.

Dans un premier temps, nous révisons les différentes origines possibles de l'électroluminescence cités dans la littérature.

La deuxième partie abordera les mécanismes de transports de porteurs de charges dans les dispositifs électroluminescents à base des nanocristaux de silicium.

La partie finale du chapitre sera consacrée à l'investigation de l'électroluminescence (EL) à partir d'un dispositif électroluminescent à base de Si-ncs et à l'analyse des spectres EL en termes de position, largeur à mi-hauteur et intensité du pic EL en fonction des caractéristique du dispositif à savoir : les électrodes, la distribution de taille du film actif (film contenant les Si-ncs) ainsi que son épaisseur et la tension de polarisation. Un cas réel d'un dispositif électroluminescent pris de la littérature sera modélisé.

II. Electroluminescence

L'électroluminescence (EL) est une méthode qui caractérise la capacité d'émission de la lumière d'un matériau dont la source d'excitation est un courant externe. Le principe de l'expérience d'électroluminescence est similaire à celui de la photoluminescence (figure IV.1) excepté la partie excitatrice. La source de lumière est remplacée par une alimentation contrôlable de courant et de tension. Cette différence de mécanisme d'excitation entraîne une différence dans l'élaboration des échantillons. Pour la photoluminescence, on peut utiliser directement un échantillon sans traitement post dépôt, mais l'électroluminescence demande une élaboration beaucoup plus sophistiquée.

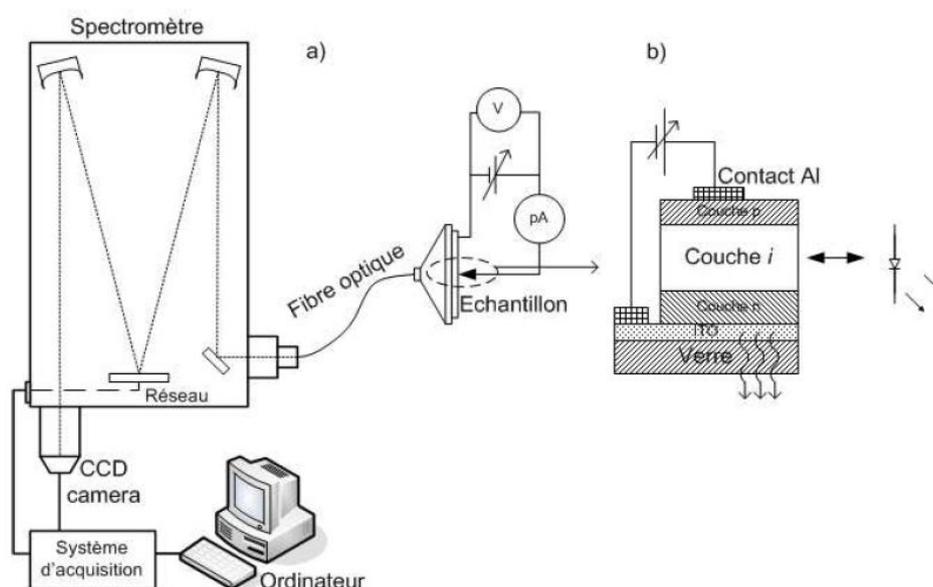


Figure IV.1: Schéma expérimental de l'électroluminescence

III. Origine de l'Electroluminescence

La luminescence dans le SiN_x a été l'objet de très nombreuses études en PL et en deuxième position en EL. Plusieurs origines à l'EL ont été recensées. Ces origines sont les défauts dans le nitrure, les Si-ncs, la recombinaison électron-trou dans le substrat de silicium ou de plasmons de surfaces de l'électrode métallique polarisée positivement :

III.1. Electroluminescence dûe aux défauts dans la matrice

Lorsque le substrat utilisé est du silicium dopé p, l'EL peut provenir de l'injection de trous depuis le substrat et d'électrons depuis le métal vers les défauts qui servent de centre de recombinaison radiative. Les Si-ncs servent à favoriser l'augmentation de l'injection de porteur car les échantillons à nanoparticules sont plus conducteurs. Si l'échantillon ne contient qu'un seul défaut le pic d'EL ne se décalera ni avec la tension, ni avec la température de recuit. Ceci est observé par plusieurs auteurs [5]. Chen et al [6] ont observé pour une structure Al-Si-ncs/nitrure-oxide d'indium-étain(ITO) un spectre EL (figure IV.2) dont la déconvolution révelent deux gaussiennes centrées à 2.7 et 3.0 eV. Ces deux pics sont calculés théoriquement [7], vérifiés expérimentalement [8] et sont attribués aux transitions électroniques $\equiv \text{Si} \rightarrow \text{N}^-$ et $\text{Si}^0 \rightarrow E_v$.

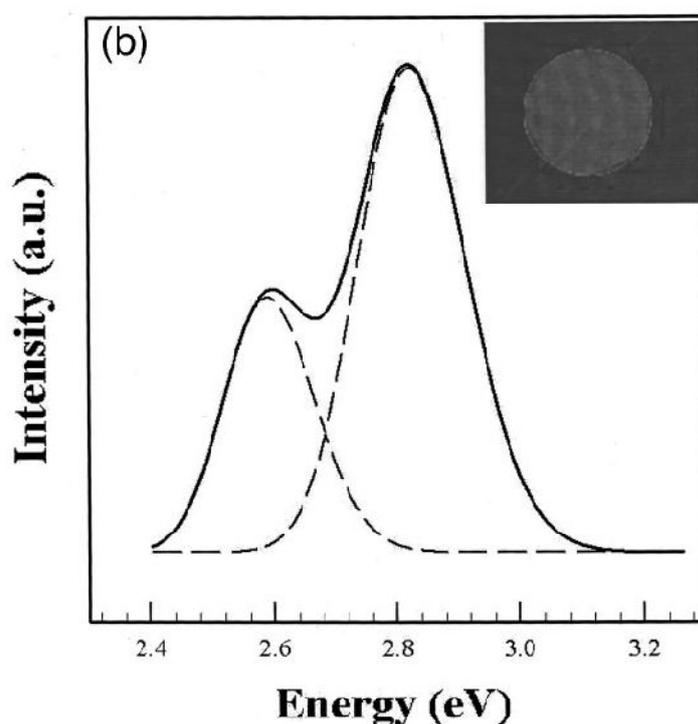


Figure IV.2 : Spectre d'électroluminescence d'une structure Al-Si/Silicon nitride-ITO [6]

III.2. Recombinaison électron-trou dans les Si-ncs

L'électroluminescence est attribuée aux Si-ncs car L'EL a les mêmes caractéristiques de la PL [9]: même largeur à mi hauteur, une dépendance de l'intensité avec l'angle d'observation, et le phénomène de scintillement de l'intensité. Le mécanisme mis en jeu est

l'ionisation par impact créant la paire électron-trou. En comparant les efficacités de PL et d'EL issues de la littérature [10], on peut déduire que l'excitation par impact peut être aussi efficace que la photoexcitation, à condition d'optimiser le nombre de grains luminescents et de diminuer les fuites de courant, ce qui relance l'intérêt de ce matériau pour l'optoélectronique. Cho et al [10] ont obtenu l'EL à partir d'une structure de Si-ncs encapsulés dans une matrice de nitrure de silicium obtenue par PECVD de 50 nm d'épaisseur où les spectres PL et EL s'accordent (figure IV.3)

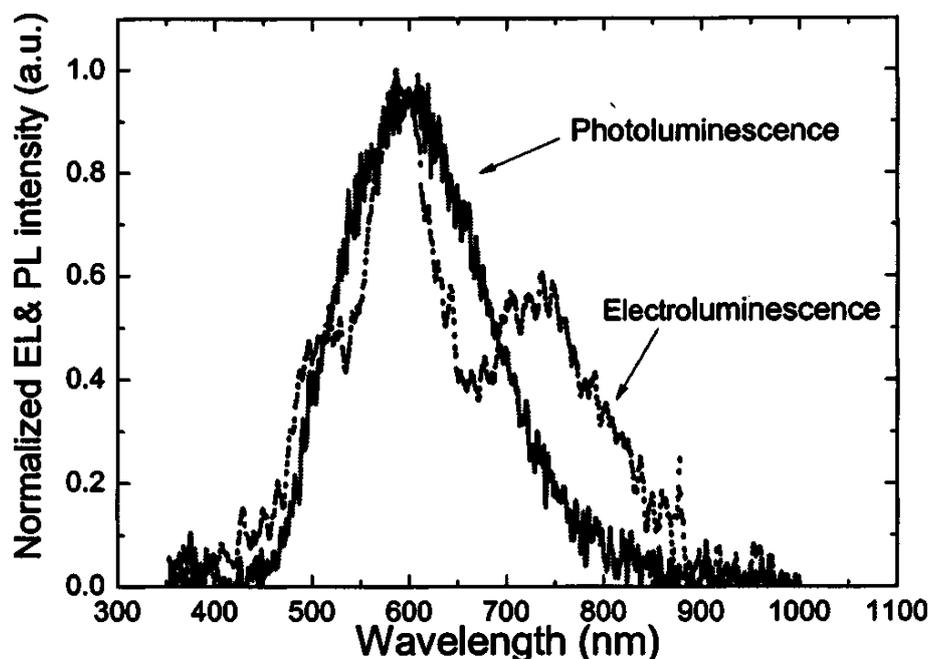


Figure IV.3 : Comparaison entre les spectres EL et PL du dispositif proposé par Cho et al [10]. Le spectre EL a été mesuré avec une polarisation en sens direct avec un courant de 70 mA et le spectre PL a été mesuré avec une puissance laser de 35 mW.

De la Torre et al [11] ont également obtenu l'EL à partir des structures à base de Si-ncs. Ils constatent que le maximum d'EL s'accorde avec la PL d'où une origine de l'EL attribuée aux Si-ncs. Ils proposent un mécanisme où les porteurs injectés sont directement piégés par les défauts en surface du grain et se recombinent avec une énergie plus faible que le gap du Si-nc.

III.3. Recombinaison électron-trou dans le substrat

La luminescence dont l'énergie correspond à l'énergie de gap du silicium a été observée par Lin et al [12,13] sur des structures MOS. L'EL a été obtenue sur substrat p ou n pour différentes orientations cristallographiques du substrat. La luminescence est observée en tension directe (figure I.4). La longueur d'onde d'émission ne varie pas avec la tension, elle vaut 1100 nm soit le gap du silicium. Ils attribuent l'apparition de l'EL au confinement des trous à l'interface substrat/film qui entraîne une relaxation des règles de section.

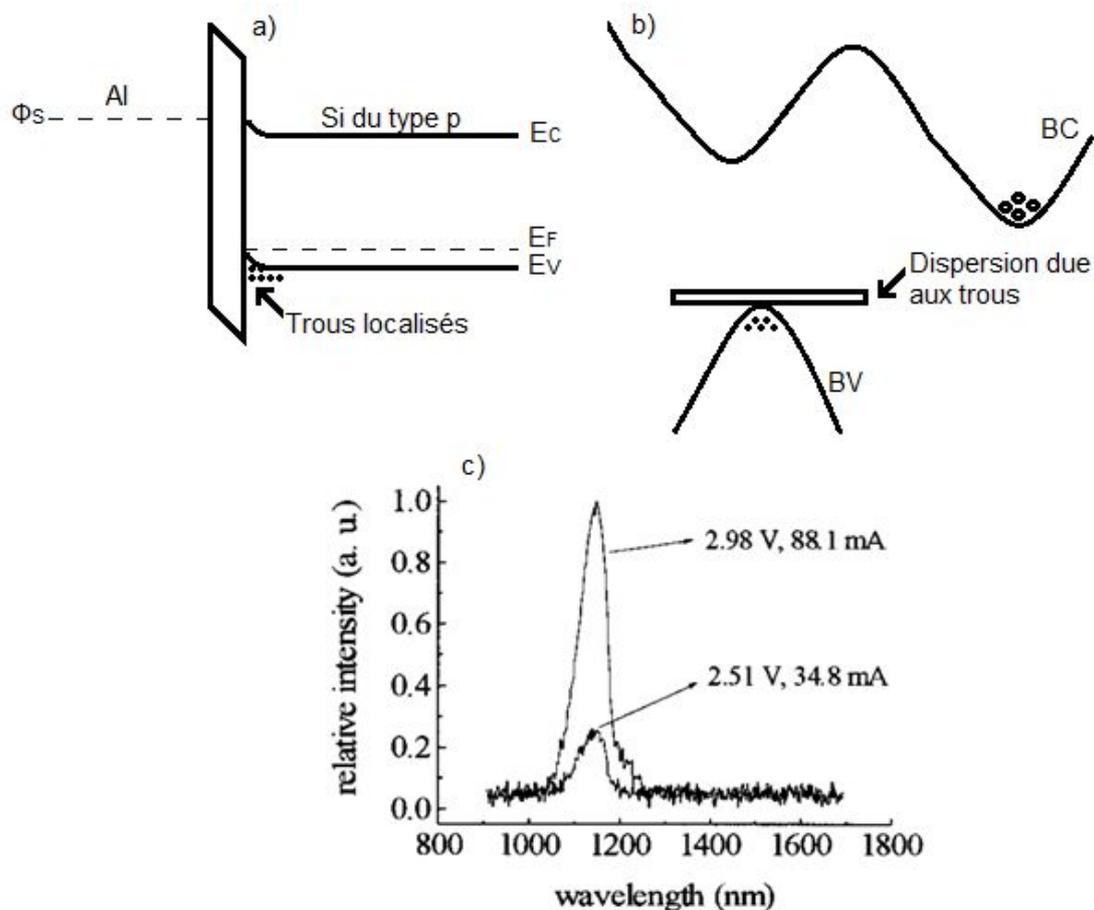


Figure IV.4 : Recombinaison électron-trou dans le cas d'un substrat de silicium p [12] : a) les trous sont localisés dans la zone d'accumulation dans le substrat de Si de type p, b) le diagramme de bandes dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} montre l'incertitude en k des trous due à leur localisation dans l'espace réel, c) spectres d'EL à 1100 nm pour deux tensions de polarisation.

III.4. Excitation radiative des plasmons de surface

Dimaria et al [14] sont les précurseurs de l'étude de l'EL de films d'oxyde de silicium à base de Si-ncs. Ils suggèrent que l'EL est originaire de l'excitation de plasmons à la surface de l'électrode polarisée positivement. Les plasmons de surface sont des oscillations collectives d'électrons localisées à l'interface d'un métal avec un isolant [15]. Ceux-ci peuvent être excités par des électrons ou des ondes électromagnétiques. La luminescence provenant d'un métal a déjà été observée par McCarthy et lampe [16,17] qui ont étudié le couplage photon-plasmon de surface pour la luminescence de jonctions tunnel. Lorsqu'un électron passe par effet tunnel à travers une jonction, il arrive avec une énergie supérieure au niveau de Fermi. Sa thermalisation entraîne l'excitation de plasmons de surface, qui pourront émettre des photons lors de leur désexcitation. Le couplage plasmon-photon est possible lorsque l'électrode présente une rugosité qui permet la conservation de la quantité de mouvement.

IV. Mécanisme de conduction

Dans les systèmes métal-isolant-semiconducteur (MIS) la conductivité peut s'expliquer par deux mécanismes [18], le premier est une conduction contrôlée à l'interface électrode-isolant et donc limitée par l'injection de porteurs, le deuxième est une conduction contrôlée par le volume de l'isolant. Dans le cas d'une conductivité contrôlée par l'injection on identifie le régime Tunnel qui comprend les mécanismes Tunnel Direct (I), Fowler-Nordheim (II) et le régime d'Emission Thermoïonique (III) tandis que dans le cas d'une conductivité contrôlée par le volume du diélectrique on distingue les régimes Poole-Frenkel (IV) et Hopping (V), chacun de ces régimes est illustré sur la figure IV.5 suivante :

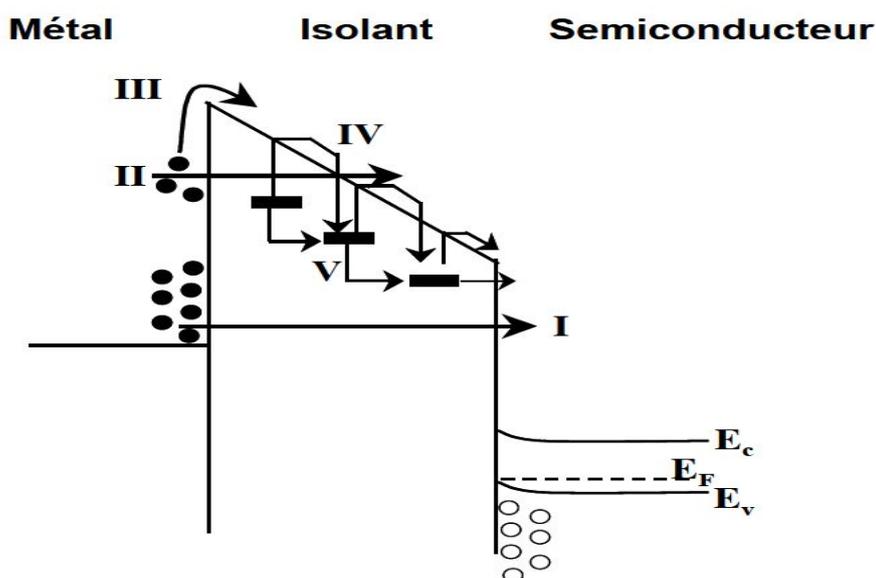


Figure IV.5 : Principaux modes de conduction présents dans un système Métal-isolant-semiconducteur

IV.1. Emission thermoïonique assistée par effet de champ (relation Richardson-Schottky)

Le problème d'une différence de potentiel abrupte est qu'elle entraîne un champ électrique $E_{iso}(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$ infini. Elle n'a donc pas de réalité physique [19,20]. En réalité, le potentiel croît lentement en raison de la force image. Lorsque l'électron s'échappe du métal pour aller dans l'isolant, la surface devient polarisée et exerce sur l'électron une force attractive $\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x^2}$ avec ϵ_r la constante diélectrique et x la distance de l'électron à la surface de l'électrode. L'énergie potentielle de l'électron due à la force image est :

$$\phi_{im} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} \quad (IV.1)$$

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

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

En ce qui concerne la singularité en $x = 0$, Schottky a supposé que la force image intervenait pour x supérieur à une valeur critique x_0 et qu'en dessous de cette valeur, la force image est constante (ligne AB sur la figure IV.6)

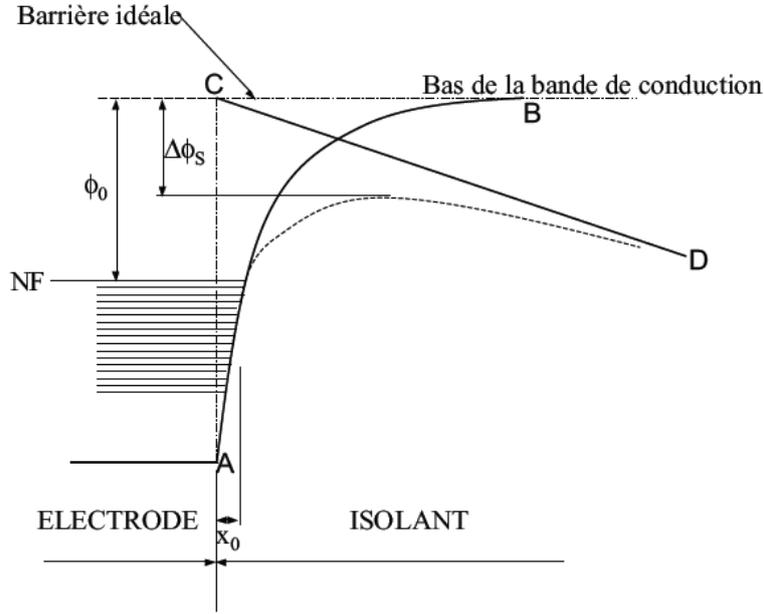


Figure IV.6 : Effet de la force image et du champ électrique sur la hauteur de la barrière à l'interface

En présence d'un champ, celui-ci interagit avec la force image, ce qui a pour effet de diminuer la hauteur de barrière. La ligne CD de la figure IV.6 représente le potentiel dû à un champ uniforme qui entraîne la forme du potentiel illustrée par la courbe en pointillés. Sous le champ, le potentiel devient :

$$\phi(x) = \phi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eE_{iso}x \quad (IV.3)$$

Cette équation a un minimum en $x_m = \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r F}$. On obtient une diminution de la barrière de :

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

Alors le courant est régi par la loi de Richardson-Schottky [20] :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\frac{\beta_{RS}E_{iso}^{1/2}}{kT} \quad (IV.5)$$

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

IV.2. Courant Fowler-Nordheim (F-N)

Ce processus de conduction, proposé pour la première fois par Fowler et Nordheim [21], considère que les électrons transitent par effet tunnel de la BC de l'électrode (métal) vers la BC de l'isolant de la même façon que les trous peuvent transiter de la BV du SC vers la BV du diélectrique. L'expression qui établit la variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée est donnée par :

$$J_{FN}(E_{iso}) = \frac{q^2}{16 \times \pi \times h \times \phi_b} \times E_{iso}^2 \times \exp \left[\frac{-4 \times \sqrt{m_{iso} \times (\phi_b \times q)^{3/2}}}{3 \times q \times h \times E_{iso}} \right] \quad (IV.6)$$

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

IV.3. Courant Poole-Frenkel

Le processus Poole-Frenkel [22] considère que la conduction se fait par des porteurs excités thermiquement depuis les pièges vers la BC (ou la BV dans les cas des trous), l'excitation thermique étant favorisée par le champ électrique appliqué sur l'isolant. L'expression qui décrit ce type de conduction :

$$J_{PF}(E_{iso}) = E_{iso} \times A_{PF} \times \exp \left(\frac{\beta_{PF}(\alpha) \times \sqrt{E_{iso}}}{k_b \times T} \right) \text{ avec } \beta_{PF}(\alpha) = \sqrt{\frac{q}{(\varepsilon_{iso} \times \pi \times \alpha)}} \quad (IV.7)$$

Où ε_{iso} correspond à la permittivité de l'isolant. A_{PF} une constante de proportionnalité et α est un paramètre lié à la distance entre pièges. Ainsi, si le tracé de la courbe $\ln(J/E_{iso})$ en fonction de $E_{iso}^{1/2}$ donne une ligne droite dont la pente permet de calculer le paramètre α ; on peut déterminer la distance moyenne entre les pièges.

IV.4. Courant Hopping

Le mode de conduction du type Hopping [23] considère à la différence du processus Poole-Frenkel un mode de transport entre pièges par effet tunnel au lieu de l'excitation thermique hors des pièges vers la BC de l'isolant. L'expression pour ce type de conduction est donnée par :

$$J_{Ho}(E_{iso}) = E_{iso} \times \frac{q^2 \times n}{k_b \times T \times \tau_0} \times \exp \left[\frac{(d/2) \times E_{iso}}{k_b \times T} \right] \quad (IV.8)$$

Où n représente la densité d'électrons libres dans l'isolant, τ_0 la constante de temps dans l'isolant et le paramètre d la distance entre pièges. La pente calculée à partir de la droite résultante du graphisme $\ln(J/E_{iso})$ permet l'obtention de la valeur de d .

V. Dispositifs électroluminescents dans la littérature

Le premier essai d'obtention d'un dispositif électroluminescent utilisant le SP comme matériau de base a été rapporté en 1991 par Richeter et al [24]. Pour la fabrication du dispositif, une couche de SP de $75 \mu m$ d'épaisseur a été préparée sur un substrat type N légèrement dopé et une couche métallique d'or comme contact supérieur. Une autre approche fut proposée par Bassous et al [1] en 1992. Une jonction PN de SP présentant une tension de seuil d'EL de $0.7 V$ à une densité de courant de $12.5 mA/cm^2$ avait été fabriquée. Pourtant, le rendement externe de ces premiers dispositifs était très faible (entre 10^{-5} et $10^{-3}\%$) ce qui ne permettait pas d'envisager leur intégration dans un circuit. En 1993 un rendement de $\sim 10^{-2}\%$ a été publié par Steiner et al [25] sur une diode P⁺N⁻ de SP contenant une région macro-poreuse et une autre meso-poreuse. Deux ans plus tard, en

1995, Loni et al [26] réalisait une diode avec un rendement $> 0.1\%$ et une tension de seuil d'EL entre 4 et 6 V. En 2000, Gelloz et al [27] ont pu l'obtention d'une diode électroluminescente caractérisée par un rendement externe dépassant 1% et un seuil d'EL inférieure à 5 V.

Le tableau ci-dessous récapitule les performances des structures électroluminescentes réalisées jusqu'à 2000 [2,27] :

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

Tableau IV.1: Comparaison entre les performances des LEDs à base de SP réalisées jusqu'à 2000 [2,27,49]

Le gros handicap des LEDs à base de SP est leur structure poreuse. En effet, celle-ci supportant très mal les traitements post-anodisation chimique ou thermique inhérentes à la fabrication microélectronique. Ainsi, l'utilisation de structures fabriqués à partir de Si-ncs encapsulés dans une matrice isolante (SiO_2 , ou SiN_x) semble être un remède pour ce problème. A la différence du SP, les structures à base de Si-ncs immergées dans une matrice isolante les rend quasiment insensibles aux traitements chimiques ou thermique et donc compatible pour les procédés technologiques de la microélectronique.

En 2005, Chen et al [6] ont observé une visible électroluminescence à partir d'un film composé de Si-ncs intégrés dans une matrice amorphe de nitrure de silicium. Le film initial Si-ncs/ SiN_x a été déposé par évaporation de silicium dans un plasma d'azote à couplage inductif. Le dispositif électroluminescent a été fabriqué en déposant sur le film Si-ncs/ SiN_x

une cathode de Ca/Ag et une anode d'oxyde d'indium-étain (ou *oxyde d'indium dopé à l'étain* ou ITO pour l'appellation anglaise : *Indium tin oxide*. C'est un mélange d'oxyde d'indium(III) (In_2O_3) et d'oxyde d'étain (IV) (SnO_2), dans la proportion massique typique de 90 % du premier et 10 % du second. Ce composé est incolore et transparent en couches minces, de jaunâtre à gris sous forme massive). Par effet tunnel, les électrons et les trous ont été respectivement injectés à partir de la cathode et l'anode vers les Si-ncs à travers le gap élevé du SiN_x . La tension de seuil de déclenchement est inférieure à 10 V, et l'efficacité d'émission est de 0.16 Cd/A. Le spectre EL est composé de deux large bandes centrés à 2.5 et 2.8 eV.

La même année, Cho et al [10] ont fabriqué une LED à partir d'une couche transparente de Si-ncs encapsulés dans une matrice SiN_x déposé par PECVD. Sous polarisation directe, une électroluminescence orange avec un pic de 600 eV a été observé à la température ambiante. La position du pic EL est très similaire à celui trouvé par la PL, et l'intensité EL émise est proportionnelle à la densité de courant traversant le dispositif. Les auteurs suggèrent que l'origine de la PL est la recombinaison des paires électron-trous dans les Si-ncs. L'utilisation de la combinaison ITO/SiC de type n comme couche transparente (figure IV.7), permettent aux auteurs d'obtenir un rendement externe dépassant 1.6%.

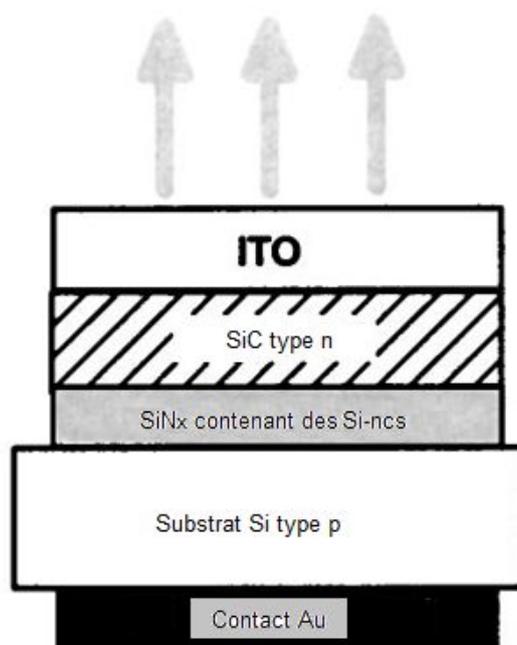


Figure IV.7 : Schéma du dispositif électroluminescent proposé par Cho et al [10].

A l'heure actuelle, les dispositifs électroluminescents émettant en courte longueur d'onde [29-31] (du bleu à l'ultra-violet) avec une largeur à mi hauteur étroite et un rendement élevé ne peuvent être obtenus qu'à base de quantum dots d'oxyde de zinc (ZnO) [29] ou nitrure de gallium (GaN) [30].

VI. Proposition d'un dispositif électroluminescent

Dans cette partie, nous proposerons un dispositif électroluminescent à partir d'un système à base de Si-ncs : sur un substrat de Si monocristallin, une couche d'ITO (cathode) est déposée suivie par une couche de SiN_x contenant des Si-ncs, enfin une cathode d'Al est vaporisée sur

la couche active (figure IV.8).Nous supposons que le dispositif proposé lors de ce chapitre possède les mêmes caractéristiques que celui étudié expérimentalement par Chen et al [6] dans le but de pouvoir comparer les résultats de simulation numérique avec ceux expérimentaux présentés dans le travail de l'auteur [6].

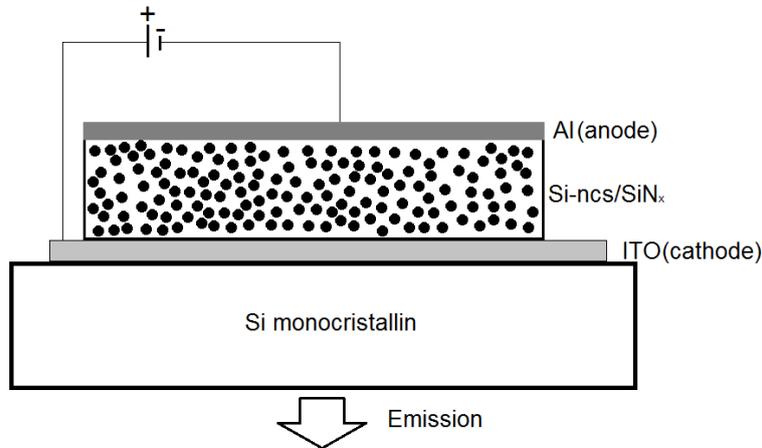


Figure IV.8 : schéma d'une LED de combinaison Al/(Si-ncs/SiNx)/ITO.

VI.1. Modèle d'électroluminescence

Dans le but de décrire l'EL, nous développons un modèle mathématique, permettant la prédiction du pic d'EL et d'en déduire son origine. Ce modèle est une extension de plusieurs approches théoriques concernant l'analyse des mécanismes de conduction [21,23].

Le modèle tenant compte à la fois d'une conduction par effet de champ et Hopping est schématisé sur la figure IV.9 et est formulé en se basant sur les hypothèses suivantes :

- L'EL est due aux recombinaisons des porteurs de charges à l'intérieur des Si-ncs ;
- Les porteurs sont injectés à partir de l'électrode métallique (Al) par effet de champ ;
- La conduction à l'intérieur du film actif est supposée entre les pièges du type Hopping.
- Les porteurs générés accélérés par le champ extérieur génèrent d'autres porteurs par impact.

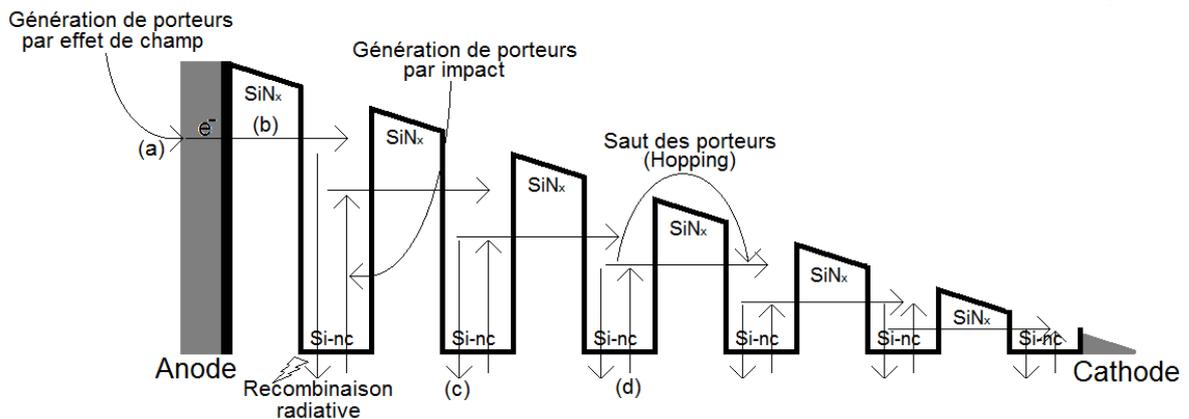


Figure IV.9 : Mécanisme d'EL. (a) Génération de porteurs par effet de champ (b) saut des porteurs d'un Si-nc à un autre (c) Recombinaison radiative à l'intérieur des Si-ncs (d) Génération par impact des porteurs de charge.

L'application d'un champ électrique entre les électrodes engendre une émission par effet de champ qui se traduit par un flux d'électrons provenant de l'anode métallique. La densité de courant correspondante est simplifiée à partir de l'équation de Fowler-Nordheim et est donnée par:

$$J_{FN} = \frac{1.54.10^{-6}E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83.10^9\phi^{3/2}}{E}\right) \quad (IV.9)$$

Ces porteurs générés à l'interface vont traverser le film en sautant d'un nanocrystal à un autre d'où l'appellation de saut à porté variable [23] (en anglais variable range Hopping dont la densité de courant est décrite par l'équation IV.8). Les porteurs vont être capturés par les Si-ncs considérés comme des pièges et par la suite vont être probablement recombinaison radiativement à l'intérieur de ces derniers donnant naissance à l'EL.

Le nombre d'états permis d'un Si-ncs est considéré proportionnel à son volume et est donné par :

$$N_{permis} \sim V_{Si-nc} = \frac{4\pi}{3}r^3 \quad (IV.10)$$

Nous proposons que l'intensité EL est proportionnelle aux nombre des porteurs dans le volume calculé à partir de l'équation IV.10 de la densité de courant du type Hopping et le nombre d'états permis des Si-ncs.

La densité de courant électrique est un débit de charges électriques à travers une surface orientée, ainsi la densité de porteurs de charges (N_p) est la densité de courant divisée par la valeur de la charge élémentaire ($q = 1.6.10^{-19}$ Coulomb) :

$$N_p = \frac{1}{q} \frac{d}{ds} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \quad (IV.11)$$

Q quantité de charges (nombre de porteurs) électriques traversant une surface ds pendant le temps dt .

Ainsi l'intensité de l'EL :

$$I_{EL} \sim E_{iso} \times \frac{q \times n}{k_b \times T \times \tau_0} \times \exp\left[\frac{(d_H/2) \times E_{iso}}{k_b \times T}\right] \times r^3 OS(r) \quad (IV.12)$$

$OS(r)$ est le pouvoir oscillateur décrit au chapitre II.

d_H est la distance entre Si-ncs calculée à partir de l'équation de D.J.Dimaria et al [23]:

$$d_H = (C_{Si-nc})^{-\frac{1}{3}} - r_0 \quad (IV.13)$$

C_{Si-nc} est la concentration volumique des Si-ncs.

Nous avons calculé la concentration volumique des Si-ncs à partir de la distribution de taille ainsi :

$$C_{Si-nc} = \frac{100}{\int \varphi(r) \frac{4\pi}{3} r^3 \delta(r+dr-r) dr} \quad (IV.14)$$

$\delta(r - r_0)$ est l'impulsion de Dirac ayant l'avantage de simplifier le calcul, $\varphi(r)$ est la distribution de taille des Si-ncs ayant une forme log-normal, et $\frac{4\pi}{3} r^3$ est le volume des Si-ncs.

Il est connu que l'impulsion de Dirac est l'élément neutre de la convolution (intégral au dénominateur) ainsi :

$$C_{Si-nc} = \frac{100}{\varphi(r) \frac{4\pi}{3} r^3} \quad (IV.15)$$

et par la suite :

$$d_H = \left(\frac{300}{4\pi r^3 \varphi(r)} \right)^{-\frac{1}{3}} - r_0 \quad (IV.16)$$

Comme déjà mentionné, la variable n présente dans l'équation IV.12 représente la densité d'électrons libres dans l'isolant. On propose que ces porteurs (N_{FN}) soient ceux générés par effet de champ à l'interface métal/isolant. Ils sont déduits à partir de l'équation de Fowler-Nordheim comme :

$$N_{FN} \sim \frac{1.54 \cdot 10^{-6} E_{FN}^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83 \cdot 10^9 \phi^{3/2}}{E_{FN}}\right) \quad (IV.17)$$

$\phi = 0.3 \text{ eV}$ est la barrière d'énergie entre l'anode en aluminium de travail de sortie 4.3 eV et la matrice en nitrure de silicium de travail de sortie 4.7 eV .

A notre avis, la valeur du champ E_{FN} est celle entre l'anode et la première rangée de Si-ncs comme illustré sur la figure IV.10

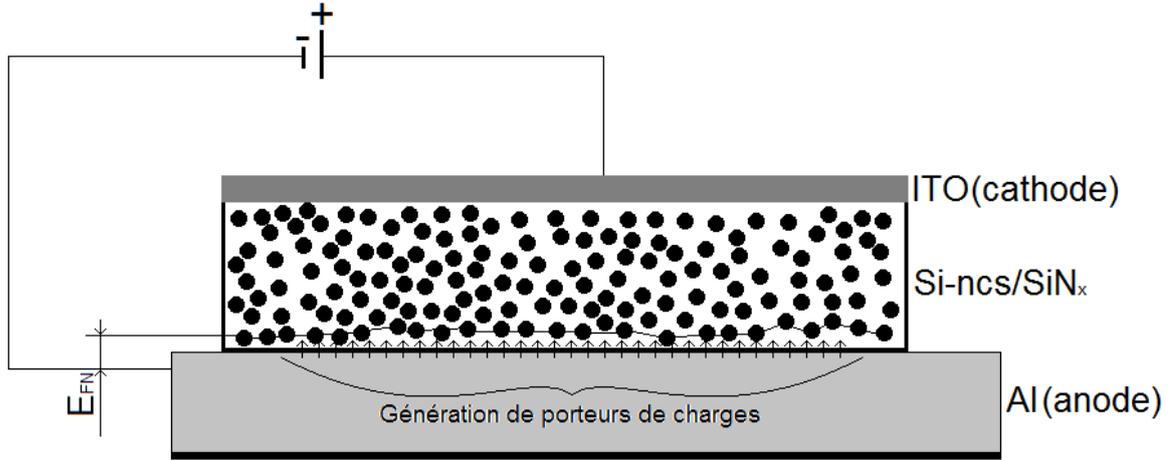


Figure IV.10 : Génération de porteurs de charges par effet de champ.

Si on suppose que la distribution du champ le long du film est linéaire cette valeur est :

$$E_{FN} = \frac{E}{N_{Si-ncV}} \quad (IV.18)$$

Où N_{Si-ncV} représente le nombre de Si-ncs le long de la direction verticale. Cette valeur est calculée à partir de l'épaisseur du film d et de la concentration volumique C_{Si-nc} :

$$N_{Si-ncV} = \frac{d}{(C_{Si-nc})^{-1/3}} \quad (IV.19)$$

La valeur de E_{FN} devient :

$$E_{FN} = \frac{E}{d} \times \left(\frac{300}{4\pi r^3 \varphi(r)}\right)^{-1/3} \quad (IV.20)$$

L'EL total est obtenue par intégration de l'équation IV.12 après le remplacement des équations IV.17 et 20 sur tout l'intervalle des tailles des Si-ncs :

$$I_{EL}(r) \sim \int E \times \left(\frac{E}{d} \times \left(\frac{300}{4\pi r^3 \varphi(r)}\right)^{-1/3}\right)^2 \times \exp\left(-\frac{1.95 \cdot 10^{10} \cdot d \cdot \phi^{3/2} \cdot (r^3 \cdot \varphi(r))^{-1/3}}{E}\right) \times \exp\left[\frac{\left(\left(\frac{300}{4\pi r^3 \varphi(r)}\right)^{-1/3} - r_0\right) \times E}{k_b \times T}\right] \times r^3 \times OS(r) \times \varphi(r) \delta\left(\Delta E - \frac{c}{r^n}\right) dL \quad (IV.21)$$

Afin de calculer l'intensité EL en fonction de l'énergie, l'impulsion de Dirac [32-34] qui est l'élément neutre de la convolution est utilisée. L'EL devient :

$$I_{EL} \sim E \times \left(\frac{E}{d} \times \left(\frac{300}{4\pi r^3 \varphi(r)} \right)^{-\frac{1}{3}} \right)^2 \times \exp \left(- \frac{1.95.10^{10}.d.\phi^{3/2}.(r^3.\varphi(r))^{-\frac{1}{3}}}{E} \right) \times \exp \left[\frac{\left(\left(\frac{300}{4.\pi.r^3.\varphi(r)} \right)^{-\frac{1}{3}} - r_0 \right) \times E}{k_b \times T} \right] \times r^{3-\alpha} \times \varphi(r) \quad (IV.22)$$

Cette expression est une nouvelle contribution à l'étude de l'EL des structures contenant des Si-ncs. En effet, elle nous permet de prédire l'EL à partir des caractéristiques du film actif à savoir l'épaisseur, la densité cristalline et la distribution de taille des Si-ncs ainsi que la tension de polarisation appliqué aux bornes des électrodes. Nous espérons que cette approche alimente d'autres investigations focalisant le calcul de l'EL.

VI.2. Simulation de l'électroluminescence

Dans cette partie, une simulation de l'EL est réalisée pour vérifier l'influence des différentes variables présentes en équation IV.22 sur la forme du spectre EL, à savoir :

- Anode en aluminium de travail de sortie 4.3 eV ;
- L'affinité électronique du silicium est 4.05 eV ;
- Le film actif est un nitrure de silicium présenté dans le travail de Chen et al [6] dont l'image TEM est illustré sur la figure IV.11;

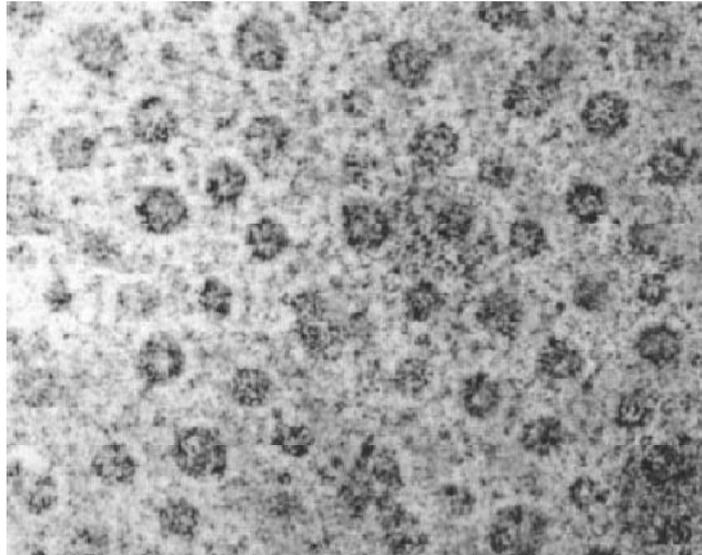


Figure IV.11 : Image MET du film SiN_x[6]

- La distribution de taille du film est du type log-normal (figure IV.12.b) avec un rayon moyen $r_0 = 1.2 \text{ nm}$, et un écart type $\sigma = 0.6 \text{ nm}$ obtenue à partir de l'image binarisée illustrée sur la figure IV.12.a ;

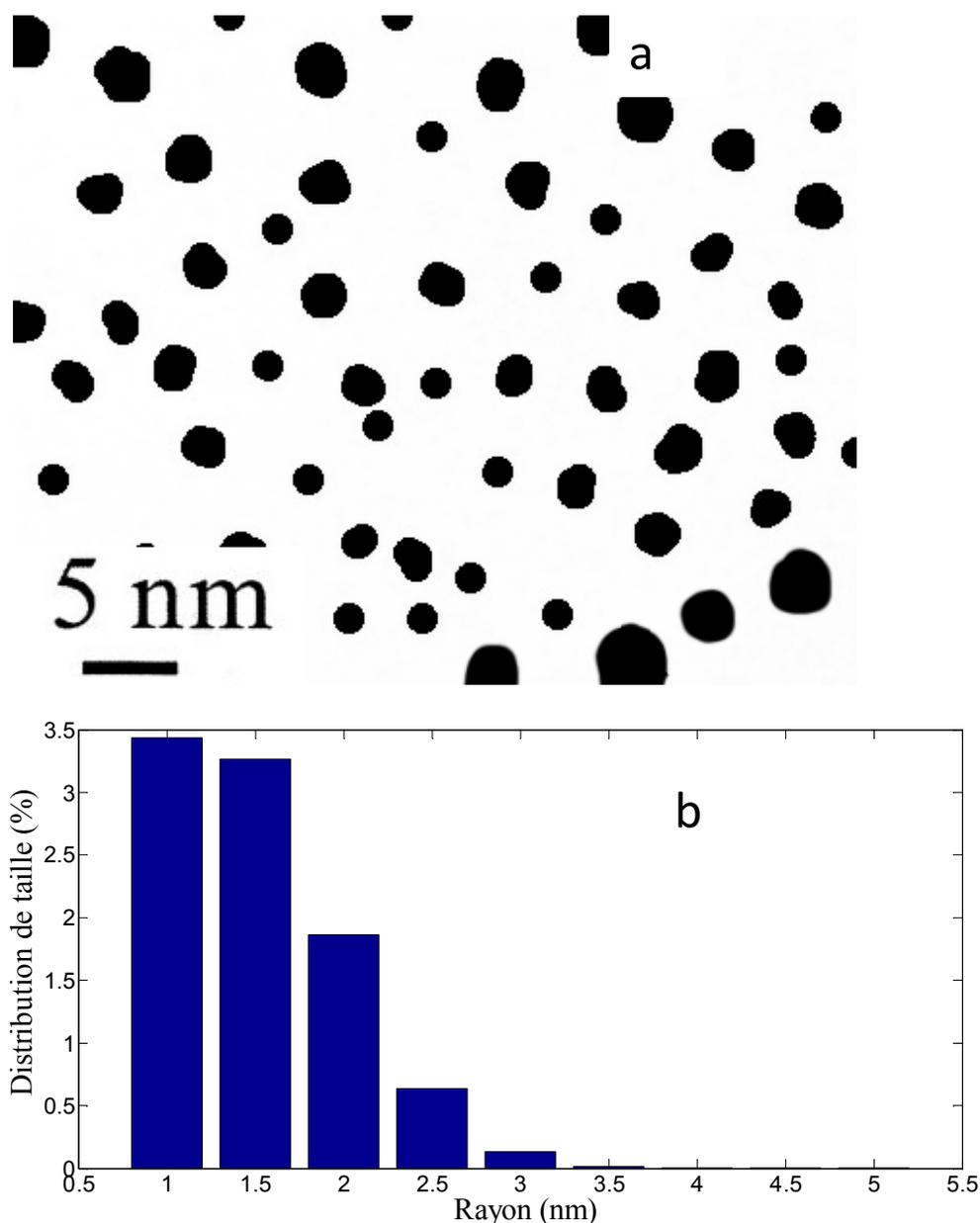


Figure IV.12 : a) Binarisation de l'image MET du film SiNx[6] et b) Distribution de taille du film actif

- L'épaisseur du film actif est $d = 20 \text{ nm}$ [6];
- L'exposant du pouvoir oscillateur est $\alpha = 3$ [32];
- La tension de polarisation est $E = 5 \text{ V}$.

La figure IV.13 présente le spectre EL simulé à partir du modèle proposé du dispositif schématisé sur la figure IV.8. Comme illustré sur la figure IV.13, le spectre EL simulé comprend un seul pic de largeur à mi hauteur FWHM = 1.18 eV et centré à 2.75 eV. Cette luminescence attribuée au confinement quantique est centrée à quasiment la même position du pic le plus intense de l'EL mesurée expérimentalement par Chen et al [6] illustrée sur la figure IV.2. Nous attribuons cette différence à la supposition que la luminescence est due uniquement à la recombinaison radiative à l'intérieur des Si-ncs. La matrice amorphe contribue ainsi à la luminescence par le piégeage des porteurs par les défauts radiatifs

(comme la recombinaison entre les deux défauts d'azote N_2^0 et N_4^+ , la recombinaison entre la BC et le centre N_2^0 , la recombinaison entre le niveau N_4^+ et la BV, et le centre de la liaison pendante K^0 .) et aussi entre les queues de bandes.

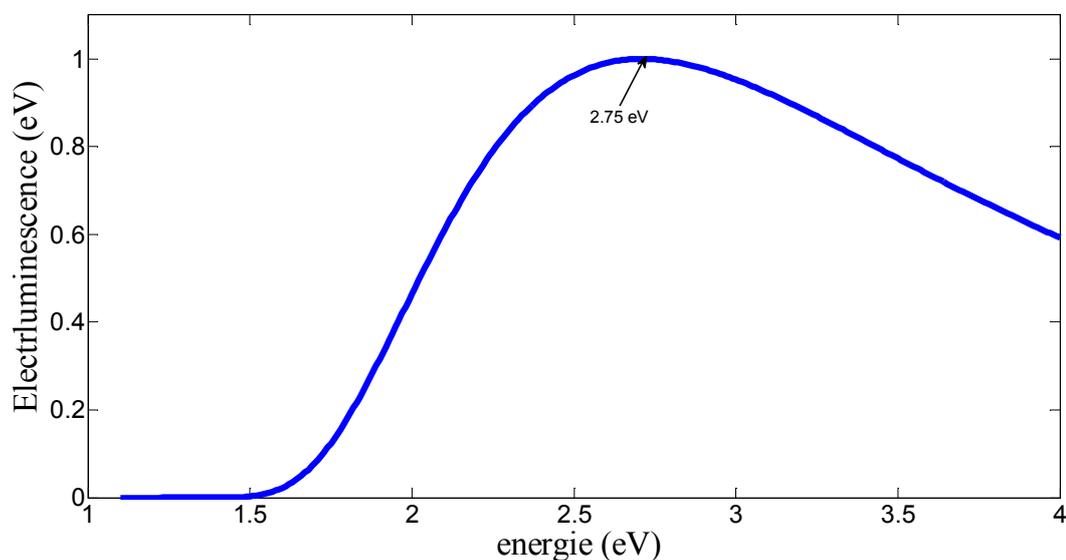


Figure IV.13: Intensité normalisée de l'électroluminescence du dispositif Al/SiN_x/ITO d'épaisseur 20 nm et polarisé à 5 V

La position du pic EL calculée à partir du modèle diffère légèrement du pic le plus intense de la PL centré à 3.0 eV et mesuré par Chen et al [6] pour le même échantillon (figure IV.14). Nous attribuons cette légère différence au type de particule contribuant à la luminescence. En effet Wu et al [35] considèrent que les nanocristaux se divisent en deux catégories dont l'une est optiquement active et l'autre est électriquement active. Les nanocristaux optiquement actifs (NCi) sont de faible taille et physiquement isolés, cependant les nanocristaux électriquement actifs (NCc) sont plus large et interconnecté ou à proximité d'autres nanocristaux. Les auteurs [35] attribuent l'EL aux NCc du fait que la tension de polarisation injecte les porteurs entre les électrodes à travers les clusters cristallins formés de NCc (les NCi ne sont pas concernés par le processus de recombinaison radiative). Toutefois, lors de l'excitation optique les deux types de nanocristaux contribuent à la luminescence et la largeur du gap élevé des NCi décale la luminescence vers les courtes longueurs d'ondes. L'absence des recombinaisons radiatives à partir des NCi lors de l'excitation électrique conduit à une EL centrée à une énergie plus basse que celle de la PL.

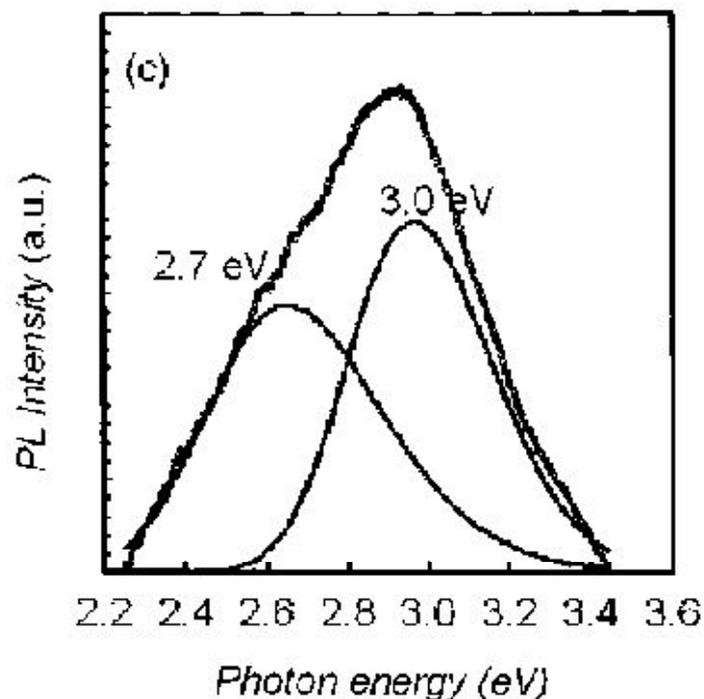


Figure IV.14 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon SiN_x utilisé comme film actif du dispositif électroluminescent [6]

Nous étudierons dans ce qui suit l'effet des différents paramètres sur la forme du spectre de l'électroluminescence

a. Effet de la distribution de taille

Au vu des résultats du paragraphe précédent, il est à noter que le spectre d'EL des dispositifs électroluminescents en terme de distribution de taille, affecte d'une manière significative l'intensité, la largeur à mi hauteur et la position du pic EL.

Les figures IV.15-17 ci-dessous représentent respectivement la variation de la position, de la largeur à mi-hauteur et de l'intensité du pic EL en fonction de la distribution de taille des Si-ncs dans le film actif.

En effet, il est bien connu que la distribution de taille influe considérablement sur la luminescence par l'effet du confinement quantique [9,10]. Comme illustré sur la figure IV.15, les distributions étroites centrées à des faibles rayons de Si-ncs conduisent à un décalage du pic EL vers les courtes longueurs d'onde ainsi que son rétrécissement (figure IV.16). En revanche, l'intensité EL est maximale pour les distributions étroites (figure IV.16).

Un compromis des résultats issus des tracés ci-dessous, nous permet de choisir les caractéristiques intrinsèques du film actif afin d'obtenir un dispositif électroluminescent intense émettant en bleu. Nous proposons un dépôt de cluster pour la réalisation du film actif afin de maîtriser la distribution de taille des Si-ncs.

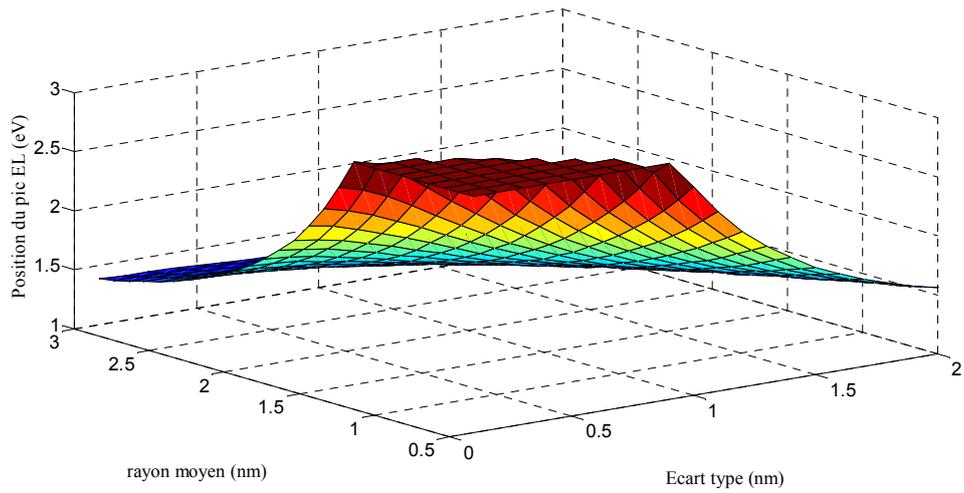


Figure IV.15 : Effet du rayon moyen et de la variance sur la position du pic EL

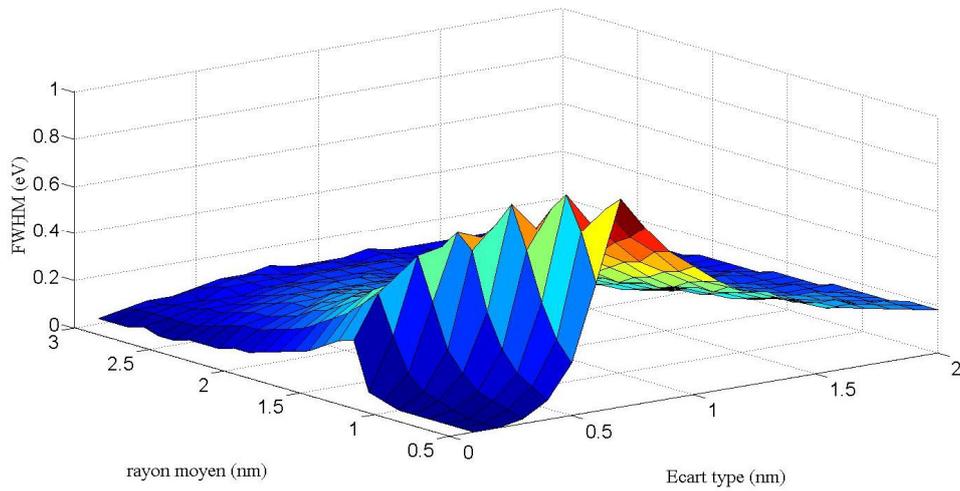


Figure IV.16 : Effet du rayon moyen et de la variance sur la largeur à mi hauteur du pic EL

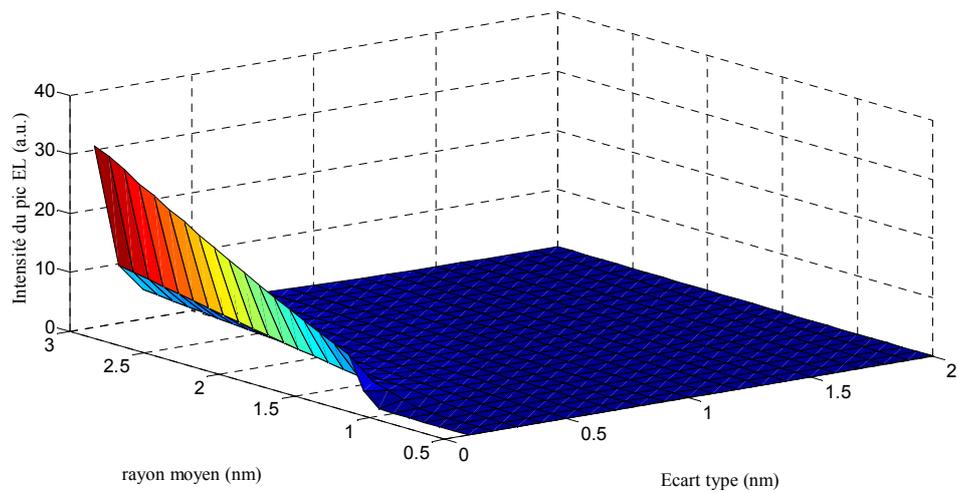


Figure IV.17 : Effet du rayon moyen et de la variance sur l'intensité du pic EL

b. Effet de la tension de polarisation

La figure IV.18 montre un élargissement du pic EL ainsi que sa largeur avec l'augmentation de la tension de polarisation. La forte tension de polarisation favorise le saut des porteurs d'un Si-nc à un autre et par la suite la probabilité qu'un porteur se trouve à l'intérieur d'un Si-nc de faible dimension (large bande interdite, large affinité électronique et par la suite barrière de potentiel considérable) est comparable à celle retrouvée à l'intérieur d'un Si-nc de dimension quelconque, Sachant que le rendement d'émission croît inversement avec la dimension des Si-ncs, l'émission à courte longueur d'onde est ainsi améliorée par l'augmentation de la tension de polarisation.

La gaussienne schématisée en figure IV.19 montre l'influence de la tension de polarisation sur l'intensité EL. Nous attribuons l'accroissement de l'intensité EL le long de l'intervalle $[0.1V, 27V]$ à la diminution de la barrière de potentiel entre l'anode et la matrice et ceci favorise l'injection des porteurs vers le film actif participant ainsi à la luminescence par recombinaison de ces derniers ou de ceux générés par impact des porteurs accélérés par la tension de polarisation. Au-delà de $27V$, nous observons une diminution de l'intensité EL. Ce déclin est peut être attribué au faible temps de passage des porteurs de l'anode vers la cathode par rapport au temps de recombinaison radiative suite au fort champ électrique appliqué.

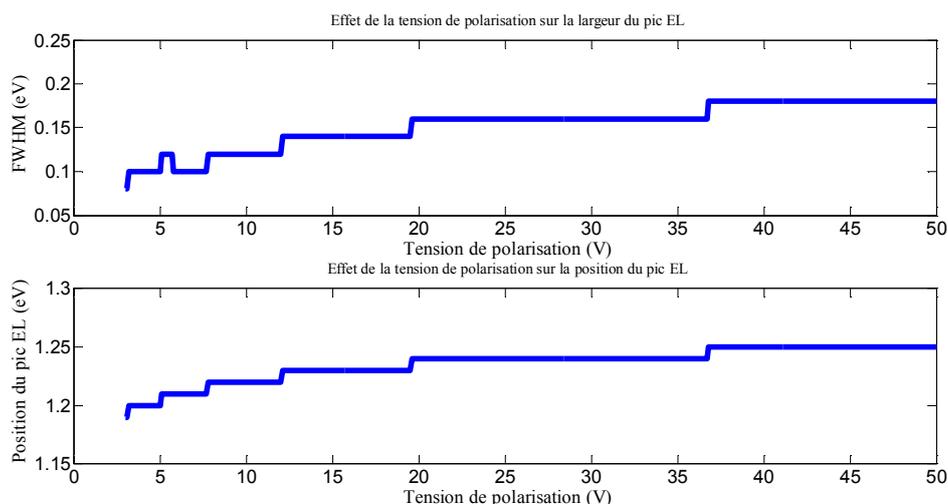


Figure IV.18 : Effet de la tension de polarisation sur la position et la largeur du pic EL

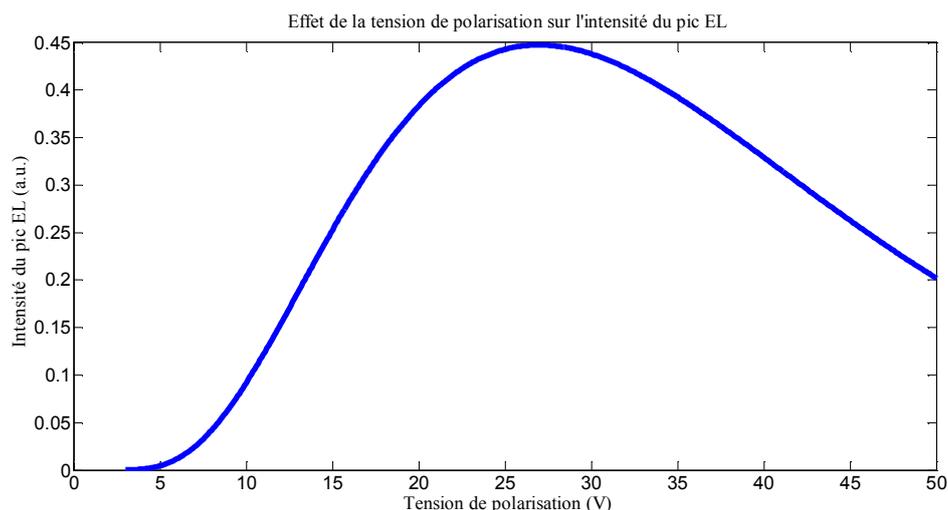


Figure IV.19 : Effet de la tension de polarisation sur l'intensité du pic EL

c. Effet de la nature de l'électrode

Afin de mieux cerner le comportement de l'anode sur l'injection des porteurs, nous avons tracé les valeurs de la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité du pic EL pour différentes barrière de potentiel. Les figures IV.20 et 21 ci-dessous montrent respectivement la variation de la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité du pic EL en fonction de la barrière de potentiel entre l'anode et la matrice amorphe. Nous observons une baisse de la valeur de l'intensité suivie par un décalage vers l'infra rouge du pic EL. Nous attribuons ce décroissement au déclin des porteurs injectés à partir de l'anode arrivant à la matrice par effet tunnel [36]. Les porteurs ne peuvent traverser la barrière s'ils ont une énergie dépassant la barrière de potentiel. L'aluminium, l'or par exemple permettent l'obtention de faible barrière parce que leur travail de sortie 4.3 et 4.7 eV respectivement très proche de l'affinité électronique du nitrure de silicium 4.7 eV.

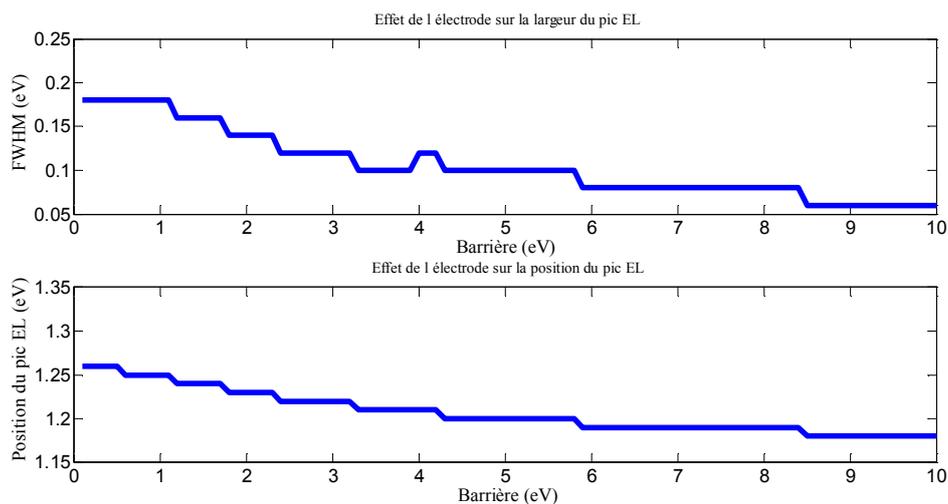


Figure IV.20 : Effet de la nature de l'électrode sur la position et la largeur du pic EL

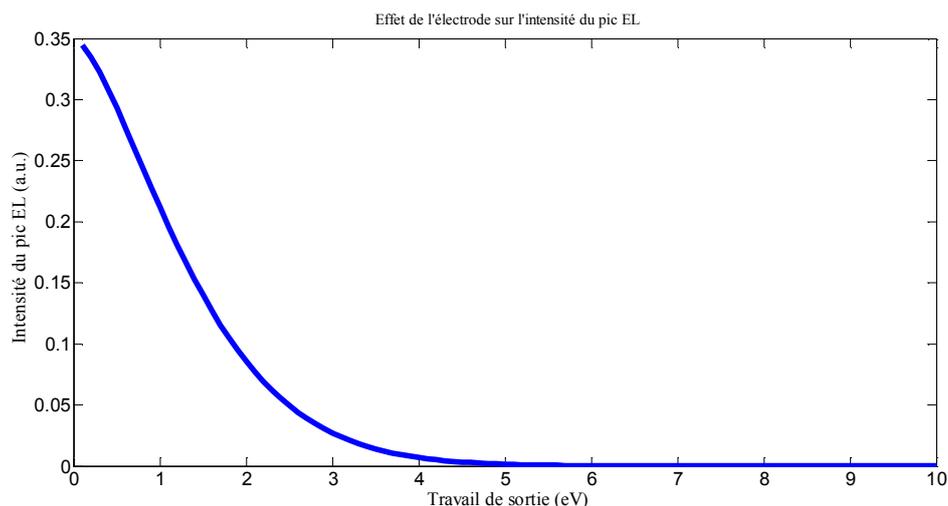


Figure IV.21 : Effet de la nature de l'électrode sur l'intensité du pic EL

d. Effet de l'épaisseur du film actif

L'effet de l'épaisseur du film actif s'est manifesté par une diminution de la position (figure IV.22.a), de la largeur à mi-hauteur (figure IV.22.b) et de l'intensité du pic EL (figure IV.23) quand elle augmente. Nous affectons cet abaissement à la diminution des porteurs voir leurs disparition le long du film avant d'atteindre la cathode transparente (en ITO). La disparition des porteurs est supposée, soit radiative (par recombinaison à l'intérieur des Si-ncs ou les défauts radiatifs de la matrice SiN_x [35]) ou non radiatif (par le piégeage des porteurs au centres non radiatifs [35]).

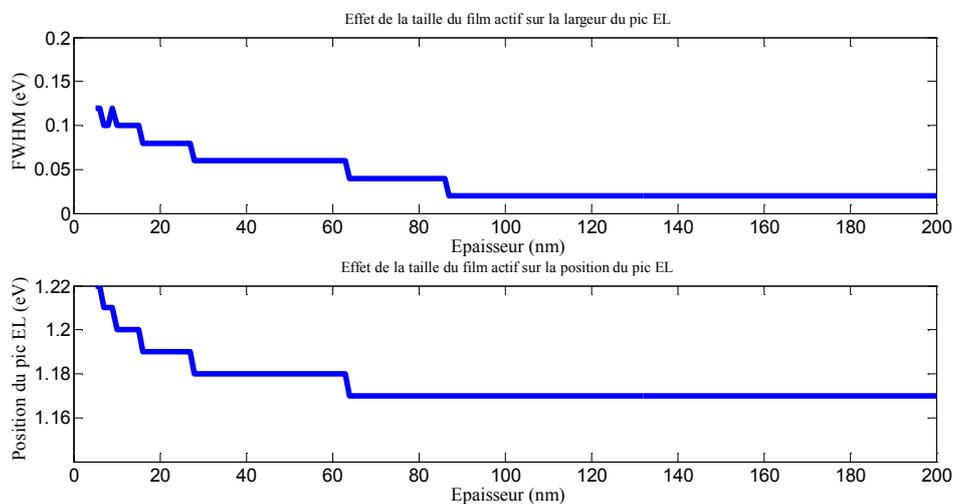


Figure IV.22 : Effet de la taille du film sur la position et la largeur du pic EL

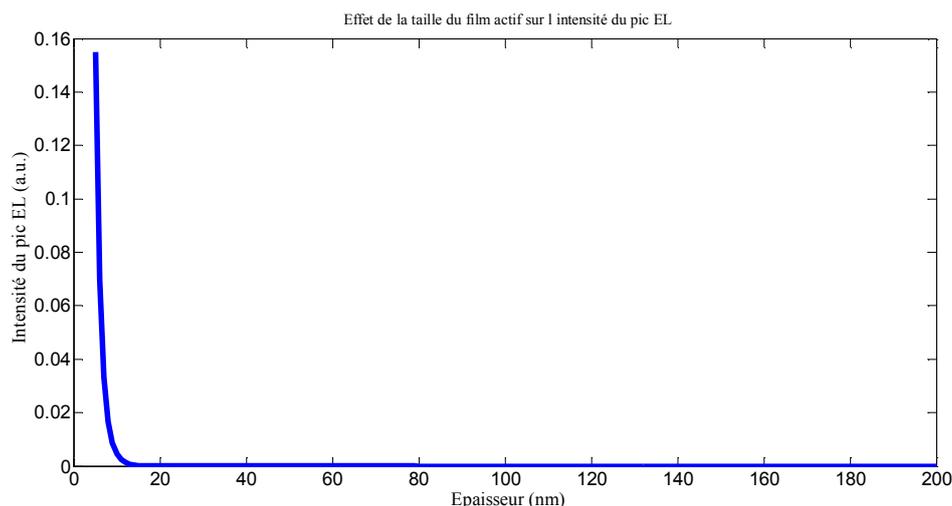


Figure IV.23 : Effet de la taille du film sur l'intensité du pic EL

Bien que les résultats issus du modèle soient en bon accord avec les résultats de la littérature, il reste à réaliser un dispositif électroluminescent pour permettre la comparaison des résultats en termes de type de conduction et mesure de l'électroluminescence.

Notons enfin qu'un nouveau modèle qui tient en compte la recombinaison au niveau des défauts de l'interface des Si-ncs et la matrice ainsi que la diffusion de surface semble nécessaire pour que l'étude de ces dispositifs soit complète.

VII. Conclusion

A l'heure actuelle, la communauté scientifique cherche des dispositifs électroluminescents performants à base de structures contenant des Si-ncs. C'est pour cette raison qu'il s'avère très critique que les dispositifs contenant des nanocristaux hors le silicium n'est pas compatible en technologie CMOS. Au cours de ce chapitre nous avons étudié le comportement d'un dispositif électroluminescent, pris de la littérature, composé d'une couche en ITO déposé sur un substrat, suivie par un film actif et enfin une anode en aluminium. L'épaisseur du film actif est de 20 nm et la tension de polarisation est 5 V . Un modèle est proposé pour le calcul de l'électroluminescence de ce dispositif en supposant que l'injection des porteurs se fait par processus du type Fowler-Nordheim. Suite à l'application d'un champ électrique, les porteurs vont traverser le film actif en sautant d'un Si-nc à un autre (Conduction du type Hopping) créant ainsi d'autres porteurs de charges par impact. Les porteurs générés par les deux phénomènes peuvent être piégés à l'intérieur des Si-ncs et par la suite se recombiner radiativement donnant naissance à l'EL. Nous avons optimisé les paramètres permettant l'obtention d'un dispositif électroluminescent par l'analyse de la variation de la position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité du spectre EL en fonction de la distribution de taille des Si-ncs et l'épaisseur du film actif, la tension de polarisation et le type de l'électrode. Les résultats ont montré qu'une distribution de taille sélective centré à un rayon de Si-nc inférieur à 1 nm permettent l'émission en bleu si l'épaisseur du film n'est pas assez large. L'injection des porteurs optimale est obtenue pour des tensions de polarisation inférieures à 27 V et des électrodes dont le travail de sortie est proches de celui du nitrure de silicium.

La validité du présent modèle nécessite la réalisation du dispositif proposé afin de comparer les résultats de simulation avec les caractéristiques du dispositif électroluminescent en termes d'électroluminescence et des mécanismes de conduction.

Référence Chapitre IV

[1] E. Bassous, M. Freeman, J. M. Habout, S. S. Ler, V. P. Kesan, P. Munguia, S. F. Pesarcik and B. L. Williams

« **Light emission from silicon** »

MRS Proceeding. 256, 23 (1992).

[2] J. De La Tores Y Ramos

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

Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2003).

[3] B. Gelloz and N. Koshida

« **Electroluminescence with high and stable quantum efficiency and low threshold voltage from anodically oxidized thin porous silicon diode** »

J. Appl. Phys. 38, 7 (2000).

[4] L. Pavesi

« **Will silicon be photonic material of the third millennium ?** »

J. Phys. Cond. Matt. 15, R1169 (2003).

[5] X. M. Wu, L. J. Zhuge, N. Y. Tang, C. N. Ye, Z. Y. Ning, W. G. Yao, Y. M. Dong and Y. H. Yu

« **Strong green electroluminescence from silicon based oxide films** »

Surface and coating technology. 154, 82 (2002).

[6] L.Y. Chen, W.H. Chen, and F. C. Hong

« **Visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon nitride matrix** »

Appl. Phys. Lett. 86, 193506 (2005).

[7] J. Robertson and M. J. Powell

« **Gap states in silicon nitride** »

Appl. Phys. Lett. 44, 415 (1984).

[8] C. M. Mo, L. Zhang, C. Xie and T. Wang

« **Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids** »

J. Appl. Phys. 73, 5185 (1993).

[9] J. Valenta, N. Lalic and L. Linnros

« **Electroluminescence of single silicon nanocrystals** »

Appl. Phys. Lett. 84, 1459 (2004).

[10] K. S. Cho, N. M. Park, T. Y Kim, K. H Kim, G. Y. Sung, and J. H. Shin

« **High efficiency visible electroluminescence from silicon nanocrystals embedded in silicon nitride using a transparent doping layer** »

Appl. Phys. Lett. 86, 071909 (2005).

[11] J. De La Torre, A. Souifi, A. Poncet, C. Busseret, M. Lemiti, G. Bremond, G. Guillot, O. Gonzalez, B. Garrido, J. R. Morante and C. Bonafos

« **Optical properties of silicon nanocrystal LEDs** »

Physica E. 16, 326 (2003).

[12] C. F. Lin, C. W. Liu, M. J. Chen, M. H. Lee and I. C. Lin

« **Electroluminescence at Si band gap energy based on metal–oxide–silicon structures** »

J. Appl. Phys. 87, 8793 (2000).

[13] S. T. Chang, K. F. Chen, C. R. Shie, C. W. Liu, M. J. Chen and C. F. Lin

« **The band-edge light emission from the metal-oxide-silicon tunneling diode on (110) substrates** »

Solid state Electronics. 46, 1113 (2002).

[14] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, J. A. Cutro and S. D. Brorson

« **Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands** »

J. Appl. Phys. 56, 401 (1984).

[15] D. Courjon and C. Bainier

« **Le champ proche optique : théorie et applications** »

Edition Springer Science & Business Media (2001).

[16] S. L. McCarthy and J. lambe

« **Enhancement of light emission from metal-insulator-metal tunnel junctions** »

Appl. Phys. Lett. 30, 427 (1977).

[17] S. L. McCarthy and J. lambe

« **LEIT effect in metal-insulator-semiconductor tunnel junctions** »

Appl. Phys. Lett. 33, 858 (1978).

[18] P. Hesto

« **Instabilities in silicon devices** »

Edition Elsevier Science, Amsterdam (1986).

[19] W. Schottky

« **Überden Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomsonschen Bildkraft, auf die Elektronenemission der Metalle** »

Zeitschrift für Physik. 15, 872 (1914).

[20] J. G. Simmons

« **Electronic conduction through thin insulating films** »

Edition London, Methuen (1967).

[21] R. H. Fowler and L. W. Nordheim

« **Electron Emission in Intense Electric Fields** »

Proc. Roy. Soc. A119, 173 (1928).

[22] J. Frenkel

« **On pre-breakdown phenomena in insulators and electronics semiconductors** »

Phys. Rev. 54, 6571 (1938).

[23] D. J. DiMaria, D. W. Dong, C. Falcony et al

« **Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films** »

J. Appl. Phys. 54, 5801 (1983).

[24] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski and al

« **Current-induced light emission from a porous silicon device** »

IEEE Electron Device Lett. 12, 692 (1991).

[25] P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang

« **Light emitting porous silicon diode with an increased electroluminescence quantum efficiency** »

Appl. Phys. Lett. 62, 2700 (1993).

[26] A. Loni, A. J. Simons, T. I. Cox and al

« **Electroluminescent porous silicon device with an external quantum efficiency greater than 0.1% under CW operation** »

Electron Lett. 31, 1288 (1995).

[27] B. Gelloz and N. Koshida

« **Electroluminescence with high and stable quantum efficiency and low threshold voltage from anodically oxidized thin porous silicon diode** »

J. Appl. Phys. 88, 4319 (2000).

[28] L. T. Canham, T. I. Cox, A. Loni and al

« **Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology** »

Appl. Surf. Sci. 102, 436 (1996)

[29] X. Mo, H. Long, H. Wang, S. Li, Z. Chen, J. Wan, Y. Feng, Y. Liu, Y. Ouyang, and G. Fang

« **Enhanced ultraviolet electroluminescence and spectral narrowing from ZnO quantum dots/GaN heterojunction diodes by using high-k HfO₂ electron blocking layer** »

Appl. Phys. Lett. 105, 063505 (2014).

[30] J. Verma, S. M. Islam, V. Protasenko, P. K. Kandaswamy, H. Xing, and D. Jena

« **Tunnel-injection quantum dot deep-ultraviolet light-emitting diodes with polarization-induced doping in III-nitride heterostructures** »

Appl. Phys. Lett. 104, 021105 (2014).

[31] Y. Xin, K. Nishio, and Saitow

« **White-blue electroluminescence from a Si quantum dot hybrid light-emitting diode** »

Appl. Phys. Lett. 106, 201102 (2015).

[32] Md.N.Islam, and S. Kumar

« **Influence of surface states on the photoluminescence from silicon nanostructures** »

J. Appl. Phys. 93, 1753 (2003) .

[34] X. Chen, J. Zhao, G. Wang and X. Shen

« **The effect of size distributions of Si nanoclusters on photoluminescence from ensembles of Si nanoclusters** »

Phys. Lett A. 212, 285 (1996).

[35] 35 L. Wu, B. Puthen-Veetil, K. Nomoto, X. Hao, X. Jia, Z. Lin, T. C. Yang, T. Zhang, S. Gutsch, G. Conibeer and I. Perez-Wurfl

« **Temperature dependent electroluminescence from all-Si-nanocrystal p-i-n diodes grown on dielectric substrates** »

J. Appl. Phys. 119, 063102 (2016).

[26] O. Jambois

« **Elaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée** »

Thèse de Doctorat, Université H. Poincaré (Nancy 1), (2006).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons mené dans cette thèse concerne l'étude et la modélisation des structures à base de nanocristaux de silicium comme source de lumière. Nous nous sommes intéressés aux propriétés d'émissions de lumière de ces films excités optiquement (Photoluminescence) ou électriquement (Electroluminescence).

La miniaturisation de composants dans la microélectronique est confrontée à des problèmes importants puisque selon les prédictions d'ici une dizaine d'années les longueurs des connexions dépasseront les 90 km dans une seule puce et la transmission de l'information se heurtera aux problèmes de déphasage des signaux et de dissipation de chaleur. C'est pour ces raisons que plusieurs propositions ont été envisagées afin de pouvoir surmonter ces problèmes. Parmi ces propositions, la microphotonique basée 100 % sur le silicium semble être particulièrement attractive. Dans le cadre du développement d'une photonique basée complètement en silicium la plupart de dispositifs photoniques ont déjà été démontrés tels que des guides d'onde optiques avec des pertes très faibles, des modulateurs et commutateurs optiques très rapides ainsi que des filtres optiques accordables. Le problème majeur reste à l'heure actuelle l'obtention d'une source de lumière efficace à base de silicium. A ce jour, la littérature propose un éventail de possibilités pour transformer le silicium en un matériau émetteur de lumière performant. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail présenté dans cette thèse. La motivation de nos recherches est d'étudier les potentialités émissives des films minces de nitrure de silicium contenant des nanocristaux de silicium visant à leurs intégrations dans la photonique intégrée. Une grande partie de notre travail est axée sur la modélisation de leur émission de lumière suite à une excitation optique ou électrique.

L'étude bibliographique réalisée dans le premier chapitre, nous a montré que la miniaturisation des dimensions du silicium à des tailles nanométriques et son intégration dans une matrice diélectrique permettent d'améliorer ses performances d'émission de lumière et d'ouvrir la voie vers une photonique intégrée à base de silicium.

Dans un premier temps, nous avons réscencé les modèles de photoluminescence existants dans la littérature à savoir : le modèle de confinement quantique, le modèle de confinement quantique et les états d'interfaces (abrupte ou non), le modèle des queues de bandes et le modèle d'interférence. Les modèles cités nécessitent la connaissance de certains paramètres physique caractérisant le système en question. Notre travail est centré essentiellement sur l'étude de la luminescence d'un film mince de nitrure de silicium SiN_x ($x = 0.12$) déposé par LPCVD suivie par un recuit thermique à haute température à 1050°C . Les propriétés structurale sont déterminé par : l'imagerie MEB, diffraction de rayons X et mesures Raman. Par le biais de l'algorithme de binarisation d'OTSU nous avons pu déterminer la distribution de taille des nanocristaux et de leur épaisseur ainsi que la densité cristalline dans le film à partir de d'image MEB. Tant aux mesures Raman, nous avons proposé un modèle pour l'estimation de la composition de la matrice amorphe à partir de la densité cristalline (trouvée SiN_y ($x \neq y = 0.66$)) et par la suite la détermination de l'énergie d'Urbach ($E_U = 0.16\text{ eV}$) et le gap optique ($E_T = 2.21\text{ eV}$) de la matrice amorphe. La caractérisation structurale a été complétée par la diffraction des rayons X dans le but d'extraire la direction cristalline préférentielle.

Nous avons déduit que la valeur du rayon moyen des Si-ncs, calculé par les trois méthodes de caractérisation, est quasiment la même.

La troisième partie du second chapitre était consacrée à la modélisation de la photoluminescence à partir du film SiN_x ($x = 0.12$) en supposant comme origine de la luminescence : le confinement quantique, le confinement quantique avec les états d'interfaces abruptes, le confinement quantique avec les états d'interfaces non abruptes et les queues de bandes de la matrice amorphe. Les résultats de simulation de la PL révèlent une différence entre les spectres PL expérimental et modélisé en termes de nombre de pic et la position du pic le plus intense. Le spectre PL expérimental comporte plusieurs pics centrés à 1.84, 2.01, 2.10, 2.22, 2.42, 2.87, 3.04 et 3.23 eV ayant pour origines : le confinement quantique, les défauts de la matrice et les queues de bandes. Tandis que les spectres PL modélisés sont caractérisés par un seul pic décalé du pic le plus intense observé expérimentalement. Ceci nous a permis de conclure qu'un nouveau modèle est nécessaire pour mieux comprendre l'origine de la photoluminescence.

Motivé par le modèle d'interférence, destiné au calcul de la PL des films SiN_x de forte teneur en azote et d'épaisseur dépassant 1000 nm, nous avons pu développer les calculs dans le but de généraliser le modèle pour qu'il puisse être valable aux films SiN_x quelques soient leurs teneur en azote et leurs épaisseurs. En effet, nous avons considéré les réflexions des ondes lumineuses, générés par chaque Si-nc, non seulement avec les interfaces du film avec le milieu d'incidence et le substrat mais aussi avec les autres Si-ncs. La distribution aléatoire des Si-ncs dans le film nous a conduit à l'utilisation des calculs probabilistes du type Monte Carlo pour prédire d'une part l'existence d'un Si-nc dans le chemin de l'onde et d'autre part sa position. Les résultats de simulation étaient encourageants d'un point de vue nombre des pics du spectre PL et leurs positions centrées à 1.80, 2.00, 2.12, 2.20, 2.40 et 2.88 eV.

Afin d'étudier l'électroluminescence, nous avons proposé au dernier chapitre un dispositif électroluminescent composé de deux électrodes dont l'anode est en ITO. Les électrodes sont séparées par un film SiN_x . Nous avons ensuite simulé l'électroluminescence en supposant la génération des porteurs à partir de la cathode du type Fowler-Nordheim et leurs transport dans le film du type Hopping. Les porteurs générés créent par impact ionique d'autres porteurs dans les Si-ncs dont leurs recombinaisons est radiative. Les résultats de simulation ont montré une corrélation entre le spectre EL théorique et les spectres EL de la littérature. Cependant, la position du pic EL est légèrement décalée des spectres expérimentaux. Nous avons complété les simulations par une investigation de l'EL en fonction des paramètres intrinsèque et extrinsèque du dispositif en termes de : type de la cathode, distribution de la taille et épaisseur du film SiN_x et la tension de polarisation. Un meilleur rendement (émission intense et de courte longueur d'onde) est obtenu pour des tensions de polarisation inférieures à 27 V et pour des films contenant des Si-ncs de distribution de taille sélective centrée à des rayon de l'ordre de 1 nm. Un cas réel a été simulé dans ce chapitre et les résultats ont permis la validation du modèle.

Perspectives :

- Sur le plan scientifique, une amélioration du modèle de calcul de la PL des films SiN_x contenant des si-ncs par une investigation approfondie de la diffusion des ondes en surfaces du film ainsi que la diffusion Rayleigh de l'onde lumineuse lors de la rencontre des Si-ncs

ayant en général le rayon $\sim 2.71 \text{ nm}$ très inférieure à la longueur d'onde émise (entre 350 nm et 650 nm).

- Sur le plan technologique, il serait intéressant de réaliser le dispositif proposé au quatrième chapitre et d'évaluer sa fiabilité et ses propriétés optiques.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

<i>Figure I.1 : Diagramme de bande de a) l'arséniure de galium avec gap direct et du b) silicium avec gap indirect</i>	9
<i>Figure I.2: Mécanisme de recombinaison d'une paire électron-trou dans le cas a) gap direct, b) d'un gap indirect.</i>	10
<i>Figure I.3: a) bande interdite du silicium massif, b) bas de la BC du silicium et c) vallées du silicium</i>	11
<i>Figure I.4: spectres de photoluminescence obtenus en excitant trois échantillons de SP à l'aide d'une source lumineuse ($P = 200mW$ et $\lambda = 514.5nm$). Les échantillons ont été réalisés en trempant un substrat de Si massif dans une solution d'acide fluorhydrique concentrée à 40% pendant 1h, 2h et 6h. Plus le temps d'immersion est long, plus les filaments de Si sont minces, et plus le signal de PL est intense et décalé vers les hautes énergies</i>	11
<i>Figure I.5: représentation schématique su SP. Des filaments nanométriques de silicium oxydés en surface sont séparés par des pores</i>	12
<i>Figure I.6: Différences majeurs entre le secteur de l'électronique imprimée (au quel appartient la plupart des dispositifs à nanocristaux) et le secteur de l'électronique conventionnelle</i>	13
<i>Figure I.7: Prévission en termes de chiffres d'affaires pour le marché des nanocristaux par secteur applicatif</i>	14
<i>Figure I.8: Spectre d'émission lumineuse du soleil au niveau de la mer (dégradé jaune rouge). Le gap du silicium de 1.1 eV, qui correspond à une longueur d'onde de 1130 nm, est représenté sur ce spectre. Les cellules en silicium cristallin peuvent absorber les photons qui ont une énergie égale ou supérieure à cette limite (partie jaune foncé du spectre)</i>	14
<i>Figure I.9: Confinement quantique dans une nanoparticule de silicium. Dans le silicium nanostructuré, les fonctions d'onde des porteurs de charge sont élargies et le gap du silicium devient «pseudo-direct». Dans ce cas, la recombinaison radiative d'une paire électron trou est possible, augmentant le rendement émissif du silicium de 4 à 5 ordres de grandeur.</i>	17
<i>Figure I.10: Défauts radiatifs dans le SiN_x</i>	17
<i>Figure I.11: représentation des queues de bandes dans le nitrure de silicium</i>	18
<i>Figure I.12: (a) PL expérimentale normalisée de plusieurs films de différentes teneuses en azote, (b) PL modélisée normalisée de plusieurs films avec des teneurs différentes en azote</i>	18
<i>Figure I.13: schéma des possibles recombinaisons excitoniques : (a) génération de paire électron-trou, (b) recombinaison radiative de bande à bande, (c) thermalisation des photoporteurs aux états d'interface, (d) recombinaison radiative à partir des états d'interface</i>	19
<i>Figure I.14: a) schéma de principe d'un implanteur ionique et b) processus d'implantation</i>	20
<i>Figure I.15: Réacteur CVD typique</i>	20
<i>Figure I.16: Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"</i>	21
<i>Figure I.17: Schéma de principe de l'ablation laser</i>	21
<i>Figure I.18: Procédé de dépôt du type Spark</i>	22
<i>Figure I.19: a) Schéma de principe d'un MEB et b) image MEB d'un film de SiN_x ($x = 0.16$) après un recuit thermique à 1100°C pendant 1 mn. Les parties claires de l'encadrement représentent les nanocristaux de Si.</i>	23
<i>Figure I.20: Image MET en haute résolution pour des films SiN_x avec des teneurs $x = \frac{N}{Si} =$ a) 0, b) 0.16 et c) 0.32</i>	24
<i>Figure I.21: Diagramme schématique de l'interféromètre de Michelson, configuré pour la spectroscopie FTIR</i>	25
<i>Figure I.22: Spectre d'absorbance FTIR pour des échantillons de SiN_x non recuits</i>	25
<i>Figure I.23: Diagramme des niveaux d'énergie impliqués à la spectroscopie infrarouge, la</i>	26

<i>diffusion Rayleigh et la diffusion Raman. L'épaisseur des lignes indique qualitativement l'intensité des signaux de chaque transition</i>	
<i>Figure I.24: Spectre Raman d'un échantillon de Si_xO_{1-x} recuit à différentes température</i>	27
<i>Figure I.25: a) Transitions électroniques responsables de la production de rayons X et b) Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d</i>	27
<i>Figure I.26: a) Dispositif expérimental de mesure de PL et b) Emission de photon lors de la photoluminescence</i>	28
<i>Figure I.27: a) Liaison Si-O-Si en pont pour une facette de quantum dots de silicium et sa densité d'états, b) Liaison Si-O-Si en pont pour un quantum dot de silicium courbé et sa densité d'états, c) Energie de liaison du pont Si-O-Si pour une surface courbée d'un quantum dot de silicium et d) Energie de liaison du pont Si-O-Si pour une facette d'un quantum dot de silicium</i>	30
<i>Figure I.28: Diagrammes de bandes à l'interface entre le silicium et une matrice de : (a) carbure de silicium, (b) nitrure de silicium et (c) dioxyde de silicium</i>	31
<i>Figure I.29: diagramme énergétique représentant les transitions dues aux états localisés de bord de bande dans les semiconducteurs amorphes</i>	31
<i>Figure I.30: Schéma de principe d'un Dispositif contenant un seul Si-nc pour confiner les porteurs par le blocage de Coulomb</i>	33
<i>Figure I.31: Bande interdite des nanocristaux calculée par plusieurs modèles</i>	33
<i>Figure I.32: transitions principales au sein d'un semiconducteur</i>	34
<i>Figure I.33: (a) Premier modèle proposé par Pavesi à 3 niveaux et (b) Modèle à quatre niveaux d'après L. Dal Negro pour expliquer le gain optique des nc-Si implantés</i>	35

Chapitre II

<i>Figure II.1: Schéma du modèle de luminescence des Si-ncs se basant sur le confinement quantique et les états d'interface</i>	48
<i>Figure II.2 : Spectres d'absorption de rayons X en mode TEY et PLY pour des échantillons de différentes teneurs en Si</i>	49
<i>Figure II.3: Nanocrystal entouré par une zone non cristalline d'épaisseur d</i>	50
<i>Figure II.4: Spectres PL normalisées obtenu à 77°C pour différentes stoechiometries de $\alpha-Si_{1-x}N_x \cdot H$</i>	51
<i>Figure II.5: a) Diagramme d'énergie représentant l'introduction d'états proches des bords de bandes induits par le désordre et b) densités d'états associés</i>	51
<i>Figure II.6: Représentation schématique du film excité suivant un angle d'incidence oblique et émettant une radiation lumineuse. Le processus de réflexion multiple par les interfaces est aussi représenté.</i>	53
<i>Figure II.7: rayons et angles utilisés dans la loi de Snell-Descartes</i>	55
<i>Figure II.8: Image MEB du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique</i>	56
<i>Figure II.9: Histogramme de niveau de gris de l'image MEB du film SiN_x après recuit thermique</i>	57
<i>Figure II.10: Image binarisée du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique. L'encadré présente les nanocristaux de silicium</i>	59
<i>Figure II.11: histogrammes de distribution de taille des Si-ncs à l'intérieur du film étudié après recuit thermique, (taille moyenne = 2.55 nm, et écart type = 1.44 nm)</i>	60
<i>Figure II.12: variation de l'épaisseur de l'interface des Si-ncs en fonction de leurs tailles</i>	61
<i>Figure II.13: a) Spectre Raman de l'échantillon SiN_x ($x = 0.12$) et b) la distribution de taille des Si-ncs après recuit thermique</i>	62
<i>Figure II.14 : Transition d'un électron de HOMO vers LUMO suite à une excitation optique</i>	64
<i>Figure II.15: Spectre de diffraction du film SiN_x ($x = 0.12$)</i>	66
<i>Figure II.16: spectre de la PL et ses pics de déconvolution Gaussien du film SiN_x ($x = 0.12$) après recuit thermique à 1050°C pendant 1 h</i>	69

<i>Figure II.17: Résultats expérimentaux (trait continu) et la modélisation du spectre de photoluminescence par les modèles de confinement quantique (tirés), confinement quantique et états d'interface abrupte (tirés pointillé), confinement quantique et états d'interface non abrupte (pointillés rouge), queues de bandes (pointillés bleu)</i>	70
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre III

<i>Figure III.1: Structure étudiée excitée par un laser d'intensité (I_{exc}) suivant un angle oblique (θ_i) émettant une lumière vers le milieu d'incidence. Le film est déposé sur un substrat et composé d'un ensemble de Si-ncs de forme sphérique distribués aléatoirement.</i>	79
<i>Figure III.2. Représentation schématisée des différentes recombinaisons excitoniques possibles: (a) la génération de photoporteurs, (b) la recombinaison directe de photoporteurs dans le Si-nc, (c) la diffusion des photoporteurs du Si-nc vers la matrice amorphe, (d) recombinaisons radiatives des photoporteurs entre les queues de bandes de la matrice amorphe.</i>	81
<i>Figure III.3: Probabilité de recombinaison radiative : entre les queues de bandes de la matrice amorphe (trait continu), à l'intérieur du Si-nc (trait discontinu)</i>	83
<i>Figure III.4: Film étudié excité par un laser d'intensité (I_{exc}) suivant un angle oblique (θ_i) émettant une lumière vers le milieu d'incidence. L'onde rayonnée par chaque Si-nc est soumise à des multiples réflexions.</i>	84
<i>Figure III.5: Dispersion de l'indice de réfraction réel de l'oxyde silicium</i>	89
<i>Figure III.6: Dispersion des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du silicium</i>	90
<i>Figure III.7: Les spectres PL expérimental (trait continu) et simulé (pointillé) de l'échantillon SiN_x ($x = 0.16$) après recuit thermique. Dans ce cas, l'onde rayonnée est soumise à des multiples réflexions avec les interfaces : supérieure (milieu d'incidence), inférieure (substrat), et les Si-ncs. La distance parcourue par l'onde rayonnée est de 4592 nm</i>	92

Chapitre IV

<i>Figure IV.1: Schéma expérimental de l'électroluminescence</i>	98
<i>Figure IV.2 : Spectre d'électroluminescence d'une structure Al-Si/Silicon nitride-ITO</i>	99
<i>Figure IV.3 : Comparaison entre les spectres EL et PL du dispositif proposé par Cho et al. Le spectre EL a été mesuré avec une polarisation en sens direct avec un courant de 70 mA et le spectre PL a été mesuré avec une puissance laser de 35 mW</i>	100
<i>Figure IV.4 : Recombinaison électron-trou dans le cas d'un substrat de silicium p [12] : a) les trous sont localisés dans la zone d'accumulation dans le substrat de Si de type p, b) le diagramme de bandes dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} montre l'incertitude en k des trous due à leur localisation dans l'espace réel, c) spectres d'EL à 1100 nm pour deux tensions de polarisation.</i>	101
<i>Figure IV.5 : Principaux modes de conduction présents dans un système Métal-isolant-semiconducteur</i>	102
<i>Figure IV.6 : Effet de la force image et du champ électrique sur la hauteur de la barrière à l'interface</i>	103
<i>Figure IV.7 : Schéma du dispositif électroluminescent proposé par Cho et al</i>	106
<i>Figure IV.8 : schéma d'une LED de combinaison Al/(Si-ncs/SiN_x)/ITO</i>	107
<i>Figure IV.9 : Mécanisme d'EL. (a) Génération de porteurs par effet de champ (b) saut des porteurs d'un Si-nc à un autre (c) Recombinaison radiative à l'intérieur des Si-ncs (d) Génération par impact des porteurs de charge</i>	107
<i>Figure IV.10 : Génération de porteurs de charges par effet de champ</i>	109
<i>Figure IV.11 : Image MET du film SiN_x</i>	110
<i>Figure IV.12 : a) Binarisation de l'image MET du film SiN_x[6] et b) Distribution de taille du film actif</i>	111

<i>Figure IV.13: Intensité normalisée de l'électroluminescence du dispositif Al/SiN_x/ITO d'épaisseur 20 nm et polarisé à 5 V</i>	112
<i>Figure IV.14 : Spectre de photoluminescence de l'échantillon SiN_x utilisé comme film actif du dispositif électroluminescent</i>	113
<i>Figure IV.15 : Effet du rayon moyen et de la variance sur la position du pic EL</i>	114
<i>Figure IV.16: Effet du rayon moyen et de la variance sur la largeur à mi hauteur du pic EL</i>	114
<i>Figure IV.17 : Effet du rayon moyen et de la variance sur l'intensité du pic EL</i>	114
<i>Figure IV.18 : Effet de la tension de polarisation sur la position et la largeur du pic EL</i>	115
<i>Figure IV.19 : Effet de la tension de polarisation sur l'intensité du pic EL</i>	116
<i>Figure IV.20 : Effet de la nature de l'électrode sur la position et la largeur du pic EL</i>	116
<i>Figure IV.21 : Effet de la nature de l'électrode sur l'intensité du pic EL</i>	117
<i>Figure IV.22 : Effet de la taille du film sur la position et la largeur du pic EL</i>	117
<i>Figure IV.23 : Effet de la taille du film sur l'intensité du pic EL</i>	118

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I.1 : Longueur d'onde émise par les des diodes en fonction du semiconducteur utilisé</i>	16
<i>Tableau II.1 : Récapitulatif des résultats obtenus des caractérisations</i>	68
<i>Tableau II.2 : Attribution des pics de PL obtenus expérimentalement</i>	69
<i>Tableau II.3 : positions et largeurs des pics de la PL</i>	71
<i>Tableau IV.1: Comparaison entre les performances des LEDs à base de SP réalisées jusqu'à 2000</i>	105

LISTE DES ACRONYMES

Si-nc	Nanocristaux de silicium
SP	Silicium poreux
SC	Semiconducteur
CMOS	Complementary metal oxide semiconductor
LED	Diode électroluminescente
FET	Transistor à effet de champ
SET	Transistor à un seul électron
LPCVD	Low pressure chemical vapor deposition
PECVD	Plasma Enhanced chemical vapor deposition
RBS	La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
FTIR	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
CS	Curved surface
BI	Bande interdite
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
PL	Photoluminescence
EL	Electroluminescence
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
NCC	Nanocristal connecté
NCI	Nanocristal isolé
TEY	total electron yield
PLY-XANES	photoluminescence yield on X-ray absorption near edge structure
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
CCD	Charge Coupled Devive
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
QCE	Confinement quantique électronique
UV	Ultra violet
TO	Tranverse optic
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
FWHM	Full width at half maximum
FinFET	<i>Fin Field Effect Transistor</i>
FD-SOI	<i>Fully Depleted Silicon On Insulator</i>

Abstract

This work concerns the study of the behavior of silicon nanocrystals embedded in amorphous SiN_x matrix as a light source after laser (photoluminescence) or electrical (Electroluminescence) excitation.

The photoluminescence models existing in the literature, as: Quantum confinement effect, abrupt surface states combined with quantum confinement effect, non-abrupt surfaces states combined with quantum confinement effect, band tails effect and interferences effect are studied in this work and are compared with the experimental photoluminescence. The study of the photoluminescence from structures based on silicon nanocrystals (Si-ncs) required the knowledge of several physical parameters characterizing the studied system. These parameters are extracted from the structural characterization of the film (scanning electron microscopy, Raman measurements and X-ray diffraction). Indeed, a novel method for the calculation of the chemical composition of the amorphous matrix after thermal annealing is proposed.

For the study of photoluminescence, we proposed a new model based on the interference of light waves. Indeed, following laser excitation, photocarriers are generated inside the Si-ncs by the quantum confinement effect. These photocarriers will be diffused towards the interface of the Si-ncs, characterized by its defects, and recombine radiatively delivering a plane wave. Each generated wave propagating toward the incidence medium undergoes multiple reflections at the interfaces encounter (SiN_x /incidence medium, SiN_x /Substrat and SiN_x /Si-ncs). Our approach consists in the taking into account of the reflection of the waves by the Si-nc whose the position in the amorphous matrix is estimated by the Monte Carlo method. The waves reflected from the same Si-nc and transmitted to the incidence medium will interfere constructively. The total sum of the transmitted waves builds the entire spectrum of the photoluminescence. The modeling results are in good agreement with the experimental photoluminescence in terms of positions and number of peaks.

The electroluminescence is also studied in this work by the proposition of a new model describing the phenomenon. Indeed, due to an electrical excitation, carriers are injected into the active film by a Fowler-Nordheim process, diffusion of carriers to the cathode is produced by another phenomenon called Hopping conduction resulting in the jump of the carriers of a Si-nc to another. Some carriers will be captured inside the Si-ncs and will be recombined radiatively by the quantum confinement effect giving rise to electroluminescence. A real case of an electroluminescent device, consisting of an aluminum anode and a cathode in indium tin oxide (ITO), separated by a SiN_x film containing Si-ncs, taken from the literature was simulated. The results allowed validation of the proposed model. An analysis of the EL spectra as a function of parameters of the device allowed us the selection of the physical quantities to a system emitting on short wavelength.

Keywords: Silicon nanocrystals, photoluminescence, electroluminescence, quantum confinement effect, interface states, tail bands, waves interference, Monte Carlo Method, Fowler-Nordheim conduction, hopping conduction, silicon naocrystals size distribution, amorphous matrix composition

ملخص

هذا العمل يندرج ضمن دراسة ونمذجة سلوك بلورات السليسيوم النانومترية مغلقة بمصفوفة غير متبلورة من نيثريد السيليسيوم كمصدر ضوء بعد تعرضه لإثارة ليزرية (فوتوضوئية) أو كهربائية (كهروضوئية).

درسنا في هذا العمل النماذج المعروفة حالياً لحساب فوتوضوئية بلورات السليسيوم النانومترية المتمثلة في: الحبس الكمي الإلكتروني، الحبس الكمي محسن بالمستويات الإلكترونية للأسطح البينية، ذيول الشرائط الإلكترونية وتداخل الأمواج و قارناها مع الفوتوضوئية التجريبية. دراسة فوتوضوئية بلورات السليسيوم النانومترية مغلقة بمصفوفة من نيثريد السيليسيوم استلزمت معرفة بعض خصائصها الفيزيائية. هذه الخصائص استنبطت من تقنيات تحديد الخصائص (المجهر الإلكتروني بالمسح، قياسات رامان، انعراج الأشعة السينية). في هذا الصدد، اقترحنا طريقة لحساب تركيبة المصفوفة غير البلورية بعد المعالجة الحرارية.

لدراسة الفوتوضوئية، اقترحنا نموذج جديد يستند إلى تداخل موجات الضوء. في الواقع، بعد الإثارة الليزرية، تخلق ناقلات الضوء داخل بلورات السليسيوم النانومترية عن طريق الحبس الكمي. هذه الناقلات تنتشر إلى سطح البلورة، التي تتميز بغناها بالعيوب، ثم تتحد ببث موجة مسطحة. كل موجة مولدة تتجه نحو وسط الحدوث معرضة للعديد من التعرجات عند الالتقاء بالأسطح البينية. طريقنا تأخذ بعين الاعتبار الانعكاس عن طريق البلورات النانومترية التي تنتجاً بوجودها ووضعيتها عن طريق الحساب بطريقة مونتي كارلو. الموجات المنعكسة الصادرة من نفس البلورة التي استطاعت الوصول إلى الوسط العلوي تتداخل بصورة بناءة. مجموعة الموجات التي استطاعت الوصول إلى وسط الحدوث تشكل طيف الفوتوضوئية. نتائج المحاكات متوافقة مع الفوتوضوئية التجريبية من ناحية عدد ووضعية الذرات.

اقترحنا كذلك في هذا العمل نموذج جديد يشرح ظاهرة الكهروضوئية. حيث وبعد إثارة كهربائية، حاملات الشحنة تضخ في الشريط بفعل عملية فولر-نورديهم. انتشار هذه الحاملات نحو القطب الموجب تحدث عن طريق قفز الحاملات من بلورة إلى أخرى. بعض الحاملات تتحد داخل البلورات بفعل الحبس الكمي مولدة الكهروضوئية. كما قمنا بمحاكاة جهاز كهروضوئي درس من قبل تجريبياً يتكون من قطب سالب من الألمونيوم وقطب موجب من أكسيد الليثيوم مزود بالقصدير بينهما شريط من نيثريد السليسيوم يحتوي على بلورات السليسيوم النانومترية. النتائج سمحت لنا بالتحقق من صحة النموذج المقترح. تحليل طيف الكهروضوئية بدلالة خصائص الجهاز سمح لنا بتحديد المميزات الفيزيائية لجهاز كهروضوئي يبث بموجات قصيرة.

الكلمات المفتاحية: بلورات السليسيوم النانومترية، فوتوضوئية، كهروضوئية، الحبس الكمي الإلكتروني، المستويات الإلكترونية للأسطح البينية، ذيول الشرائط، تداخل موجات الضوء، طريقة مونتي كارلو، ناقلية فولر نورديهم، الناقلية بالقفز، توزيع بلورات السليسيوم النانوية حسب حجمها، التركيبة الكيميائية لمصفوفة نيثريد السيليسيوم غير البلوري.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une étude et modélisation du comportement des nanocristaux de silicium encapsulés dans une matrice amorphe SiN_x comme source de lumière suite à une excitation laser (Photoluminescence) ou électrique (Electroluminescence).

Les modèles de photoluminescence existants dans la littérature à savoir: le confinement quantique électronique, le confinement quantique amélioré par les états d'interfaces, les queues de bandes et les interférences sont étudiés dans ce travail et sont comparés avec la photoluminescence expérimentale. L'étude de la photoluminescence à partir des structures à base de nanocristaux de silicium (Si-ncs) a nécessité la connaissance de certains paramètres physiques caractérisants le système en question. Ces paramètres sont extraits des caractérisations structurales du film (microscopie électronique à balayage, mesures Raman et diffraction de rayons X). Pour cela, une nouvelle méthode permettant le calcul de la composition chimique de la matrice amorphe après recuit thermique a été proposée.

Pour l'étude de la photoluminescence, nous avons proposé un nouveau modèle basé sur les interférences des ondes lumineuses. En effet, suite à une excitation laser, des photoporteurs sont générés à l'intérieur des Si-ncs par le confinement quantique. Ces photoporteurs vont être diffusés vers l'interface des Si-ncs, caractérisée par sa richesse en défaut, et recombiner radiativement délivrant une onde plane. Chaque onde générée se dirigeant vers le milieu d'incidence subit des multiples réflexions à la rencontre d'interface (SiN_x/Si ; $\text{SiN}_x/\text{Milieu d'incidence}$ et $\text{SiN}_x/\text{substrat}$). Notre approche consiste en la prise en compte de la réflexion par les Si-nc dont la position dans la matrice amorphe est estimée par la méthode de Monte Carlo. Les ondes ainsi réfléchies originaires du même Si-nc et transmises vers le milieu d'incidence s'interfèrent constructivement. La somme totale des ondes transmises construit le spectre total de la photoluminescence. Les résultats de modélisation sont en bon accord avec la photoluminescence expérimentale en termes de positions et nombre de pics.

L'électroluminescence est aussi étudiée dans ce travail par la proposition d'un nouveau modèle décrivant le phénomène. En effet, suite à une excitation électrique, des porteurs sont injectés dans le film actif par un processus du type Fowler-Nordheim, la diffusion des porteurs vers la cathode se produit par un autre phénomène du type Hopping se traduisant par le saut des porteurs d'un Si-nc à un autre. Certains porteurs vont être piégés à l'intérieur des Si-ncs et vont être recombinés radiativement par le confinement quantique donnant naissance à l'électroluminescence. Un cas réel d'un dispositif électroluminescent, composé d'une anode en aluminium et une cathode en oxyde d'indium-étain (ITO) séparés par un film de SiN_x contenant des Si-ncs, pris de la littérature a été simulé. Les résultats ont permis la validation du modèle proposé. Une analyse des spectres EL en fonction des paramètres du dispositif nous a permis la sélection des grandeurs physiques pour un système émettant en courte longueur d'onde.

Mots clés : Nanocristaux de silicium, photoluminescence, électroluminescence, confinement quantique, états d'interfaces, queues de bandes, interférences des ondes lumineuses, méthode Monte Carlo, Conduction Fowler-Nordheim, Conduction Hopping, distribution de taille des nanocristaux de silicium, composition de la matrice amorphe.