

Etats électroniques localisés dans a-Si1-xCx:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence.

Kamila Rerbal

▶ **To cite this version:**

Kamila Rerbal. Etats électroniques localisés dans a-Si1-xCx:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2004. Français. NNT : . pastel-00000809

HAL Id: pastel-00000809
https://pastel.hal.science/pastel-00000809

Submitted on 21 Jul 2010

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

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

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par
Kamila RERBAL

Sujet

Etats électroniques localisés dans a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et poreux: Spectroscopie IR et photoluminescence

Soutenue le 4 juin 2004 devant le jury composé de:

R. ROMESTAIN	**Président**
E. BUSTARRET	**Rapporteur**
R. MEAUDRE	**Rapporteur**
J.-N. CHAZALVIEL	**Directeur de thèse**
I. SOLOMON	**Examinateur**
R. B. WEHRSPOHN	**Examinateur**

à la mémoire de mon père

à ma mère

à mes frère et sœurs

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique algérien puis par le CNRS a été effectué au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée. Il a été dirigé par Monsieur Jean-Noël Chazalviel, Directeur de Recherches au CNRS, Monsieur Ionel Solomon, Directeur de Recherches émérite au CNRS et Monsieur François Ozanam, Directeur de Recherches au CNRS, qui ont suivi attentivement et activement la progression de mon travail. Je les remercie vivement de la confiance qu'ils m'ont témoignée et de leur encadrement, à la fois constructif et instructif.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Robert Romestain, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble de l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur Robert Maudre, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon et Monsieur Etienne Bustarret, Chargé de Recherches au CNRS à l'Institut National Polytechnique de Grenoble pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et leur suis particulièrement reconnaissante de l'intérêt qu'ils lui ont accordé.

Mes remerciements vont à Monsieur Ralf Wehrspohn, Professeur à l'Université de Paderborn qui a bien voulu s'intéresser à ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Michel Rosso, Directeur de Recherches au CNRS, Directeur du laboratoire et Madame Claudine Hermann , Professeur à l'Ecole Polytechnique qui ont toujours été attentifs et à l'écoute afin que le travail au laboratoire se fasse dans les meilleures conditions.

Mes remerciements chaleureux vont à Fetah pour sa lecture attentive de mon manuscrit de thèse, pour son aide précieuse, son soutien constant et tous ses conseils.

J'ai particulièrement apprécié le climat accueillant et l'ambiance générale de travail au sein du Laboratoire qui ont rendu l'ensemble de mon séjour très agréable. Sans exception, je remercie toutes les personnes du laboratoire.

Une humoriste pose la question à Claude Sarraute: 'Claude, votre mari est à la comédie ?' Claude répond spontanément : 'Non, il est à l'Académie'
Et l'humoriste qui rajoute: 'Alors là, ça ne doit pas être drôle tous les jours la vie chez vous !'
Eh bien, je peux vous dire que la vie au laboratoire avec Monsieur Ionel Solomon, membre de l'Académie des Sciences, c'est tous les jours très drôle! Tant de fois j'ai rigolé aux larmes, sans manquer un seul jour d'apprendre une multitude de choses. C'est un vrai plaisir de travailler avec lui.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale ---- 11

Première partie: Le silicium amorphe hydrogéné et ses alliages carbonés ---- 15

I/ Propriétés de a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H ---- 15

1-Structure amorphe et transition de l'état cristallin à l'état amorphe ---- 15

2-Propriétés optiques ---- 19

3- Propriétés de transport ---- 22

4- Dynamique des photoporteurs ---- 24

4-1 la thermalisation ---- 25

4-2 la recombinaison non radiative ---- 25

4-3 la recombinaison radiative ---- 27

II/ Elaboration des échantillons ---- 29

1-Préparation des couches minces de a-Si:H et de a-$Si_{1-x}C_x$:H par PECVD ---- 29

2-Propriétés des échantillons ---- 30

Deuxième partie: Absorption infrarouge photomodulée dans a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H ---- 35

I/ Dispositif expérimental ---- 36

II/ Mécanisme d'absorption infrarouge photomodulée ---- 39

III/ Résultats des mesures ---- 41

IV/ Discussion ---- 45

V/ Théorie ---- 49

Troisième partie: Electroluminescence de a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H massif ---- 61

I/ Etude et caractérisation des diodes électroluminescentes de a-$Si_{1-x}C_x$:H ---- 63

1- Structure des diodes ---- 63

2- Principe de fonctionnement ---- 64

3- Caractérisation des diodes de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif ---- 65

3-1- Régime de faible injection ---- 65

3-2- Régime de forte injection ---- 66

a- Régime SCLC ---- 67

b- Régime d'injection de deux types de porteurs de charge ---- 70

II/ Electroluminescence des diodes de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif ——— 74

III/Tentative d'électroluminescence des diodes de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux ——— 78

Quatrième partie: Photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et poreux ——— 81

I/ a-$Si_{1-x}C_x$:H massif - photoluminescence à température ambiante ——— 81

1- Processus de luminescence dans a-Si:H massif ——— 81

1-1- Le spectre de luminescence ——— 83

1-1-1- Modèle de Street ——— 83

1-1-2 Modèle de Dunstan et Boulitrop ——— 83

1-2- Le rendement quantique de luminescence ——— 84

2- Processus de luminescence dans a-$Si_{1-x}C_x$:H massif ——— 87

3- Dispositif expérimental de photoluminescence ——— 87

4- Résultats de photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et discussion ——— 89

II/ a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux - photoluminescence à température ambiante ——— 93

1- Electrochimie des couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H ——— 93

1-1- Préparation des films poreux de a-$Si_{1-x}C_x$:H ——— 93

1-2- Résultats et discussion ——— 98

III/ Effet de la température sur la luminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et poreux ——— 108

1- Résultats de photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif ——— 108

2- Comportement de la luminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux ——— 116

Conclusion générale ——— 121

Annexes ——— 125

Références bibliographiques ——— 133

Introduction générale

Introduction générale

La ligne directrice de ce travail concerne l'étude détaillée des porteurs localisés dans le silicium amorphe hydrogéné et ses alliages carbonés.

Nous présentons en première partie de ce travail quelques généralités sur la structure amorphe. Nous insisterons sur certaines différences entre structure cristalline et amorphe, dans le but de mieux comprendre l'origine des porteurs localisés dans les matériaux amorphes. Ces porteurs déterminent un grand nombre de propriétés du matériau, et c'est la raison pour laquelle ce travail se consacre particulièrement à leur étude. Nos échantillons étant élaborés par PECVD, nous présentons le principe général de cette méthode qui offre non seulement la possibilité de déposer des couches minces à basse température mais aussi de faire des dépôts sur des substrats en grande surface. Dans le domaine d'application du silicium amorphe, cette technique de dépôt est très utilisée, notamment pour la fabrication de matrices de transistors en couches minces pour écrans d'affichage. Pour notre part, nous l'avons utilisée pour l'élaboration des alliages carbonés du silicium amorphe hydrogéné. Ce sont des matériaux qui présentent des propriétés de luminescence les rendant prometteurs pour les applications d'électroluminescence en grande surface.

L'absorption infrarouge des porteurs photoinduits dans des couches minces de silicium amorphe hydrogéné et de ses alliages carbonés permet de sonder sélectivement les états localisés du matériau. Ce phénomène est étudié en détail dans la deuxième partie de cette thèse. Grâce à la technique de spectroscopie infrarouge photomodulée, associée à la spectroscopie par transformée de Fourier. Cette association nous a permis d'étendre le domaine exploré vers les faibles énergies pour sonder le peuplement des états localisés. L'analyse des résultats a montré qu'il est alors possible de mesurer deux paramètres importants dans l'étude des matériaux amorphes à savoir, la largeur de la queue de bande de valence et celle de la queue de bande de conduction. En comparaison avec les autres méthodes spectroscopiques traditionnelles, l'absorption infrarouge photomodulée s'avère, à notre connaissance, la seule technique qui permet de mesurer ces deux paramètres directement et *séparément.*

Les propriétés de luminescence des alliages carbonés permettent d'envisager leur utilisation dans le domaine de l'affichage en grande surface. Les structures à base de semi-conducteurs (III-V) présentent des rendements d'électroluminescence élevés mais sont peu adaptés aux applications en grande surface. Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l'électroluminescence de structures à base de a-Si:H et de ses alliages carbonés [1-3] mais le

rendement de luminescence dans le visible de ces matériaux demeure insuffisant. Des structures élaborées à partir du silicium cristallin poreux ont été étudiées d'une manière intensive ces dix dernières années afin de pouvoir les utiliser comme dispositifs électroluminescents [4-6]. Dans ce cas, l'efficacité et la stabilité de l'électroluminescence restent relativement faibles pour d'éventuelles applications mais sont considérablement augmentées par rapport au matériau massif. Dans notre cas, la situation initiale semble plus favorable (en termes de rendement de luminescence du matériau massif). Nous avons donc tenté d'explorer la possibilité d'introduire le matériau amorphe comme couche active tout en utilisant la commodité du dépôt plasma pour réaliser les électrodes injectrices à gap variable. L'électroluminescence de telles structures est étudiée en troisième partie de ce travail, ainsi que les possibilités d'amélioration des rendements en rendant (comme pour le silicium cristallin) la couche poreuse.

La difficulté des problèmes posés par l'électroluminescence (problèmes combinés d'injection, de transport et de recombinaison des porteurs) nous a conduit à approfondir davantage l'un de ces aspects. Ainsi, en quatrième partie de cette thèse, nous étudions en détail les propriétés de photoluminescence du silicium amorphe carboné hydrogéné et leur évolution lorsque le matériau est rendu poreux par anodisation dans l'acide fluorhydrique. Nous parvenons ainsi à expliquer pourquoi la luminescence de ces couches poreuses est décalée vers le bleu. D'autre part, nous arrivons à préciser le principal facteur limitant la recombinaison radiative dans le matériau, en exploitant notamment les grandeurs caractéristiques des états localisés mesurées dans la deuxième partie de cette thèse.

Première partie : Le silicium amorphe hydrogéné et ses alliages carbonés

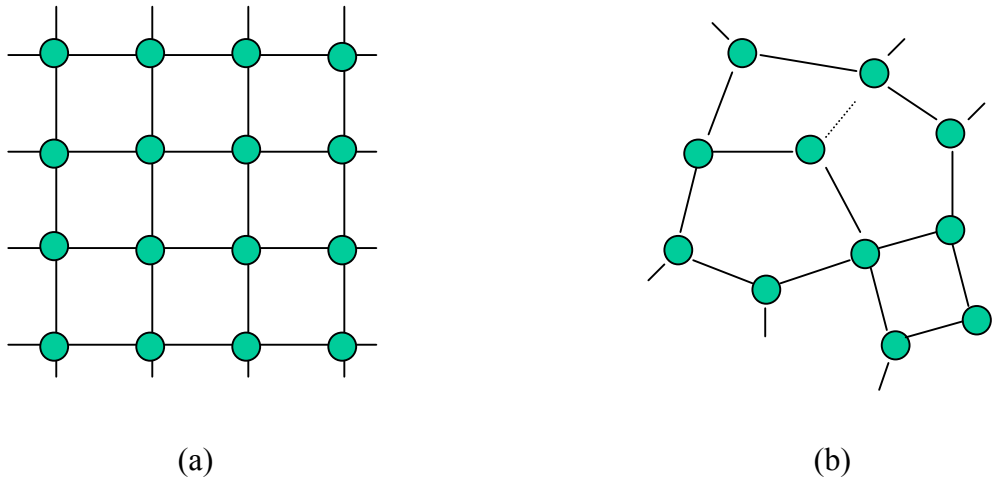
Première partie: Le silicium amorphe hydrogéné et ses alliages carbonés

I/ Propriétés du silicium amorphe hydrogéné et de ses alliages carbonés

1-Structure amorphe et transition de l'état cristallin à l'état amorphe

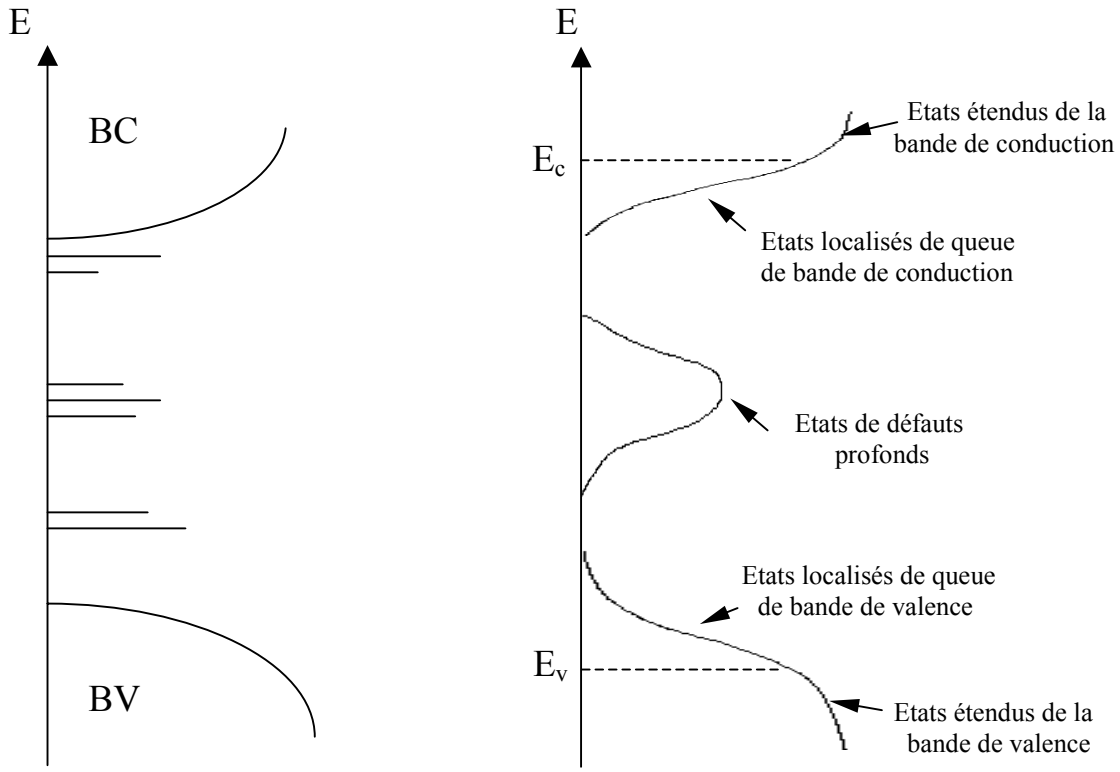
Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch. Les différents types de défauts que nous pouvons rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans les bandes interdites. Pour ce qui est de la structure amorphe, les atomes sont disposés de façon non périodique. L'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction. Comme le schématise la figure I-1(b), la structure peut être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. La présence de liaisons pendantes dans une telle structure crée des états de défauts profonds dans la bande interdite. Quant au désordre et aux distorsions des angles entre les liaisons, ils sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau (figure I-2(b)). La figure I-2 montre le passage de l'état cristallin, caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées, séparées par une bande interdite pouvant contenir des états discrets (en faible nombre, associés aux défauts ponctuels ou impuretés du matériau) à l'état amorphe, caractérisé par une densité d'états qui chute quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction.

Il est à noter que dans les matériaux amorphes, le désordre de structure rend le dopage difficile. Avec les matériaux amorphes hydrogénés, l'hydrogène vient saturer les liaisons pendantes et abaisse la densité des états profonds d'une manière considérable. Il entraîne alors une meilleure efficacité du dopage. Déposés à 250°C, nos échantillons contiennent jusqu'à 10% d'atomes d'hydrogène, voire davantage lorsqu'ils sont carbonés.



(a) (b)

Figure I-1: Vue schématique de l'arrangement atomique dans la structure : (a) cristalline, (b) amorphe (les distorsions de la structure sont exagérées sur le dessin).



(a) **(b)**

Figure I-2: Distribution de densité d'états dans la structure cristalline (a) et la structure amorphe (b).

Dans le cristal, un électron est en interaction aussi bien avec tous les autres électrons qu'avec les noyaux. Nous supposons que toutes les interactions sont représentées correctement par une énergie potentielle périodique avec la périodicité du cristal. Les fonctions d'onde associées aux états de valence et de conduction ne sont plus localisées au voisinage immédiat des atomes du cristal : les électrons sont dans des états étendus et ont une probabilité de présence non nulle sur tout le cristal. Autrement dit, un électron périphérique de ce cristal est décrit par une onde de Bloch. Nous ne pouvons pas l'affecter à un atome particulier et seul son vecteur d'onde associé importe : nous parlons d'électron délocalisé. Les fonctions d'onde correspondantes sont bien connues :

$$\Psi_{nk}(\mathrm{r}) = \mathrm{u}_{nk}(\mathrm{r})\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}.\mathbf{r}} \qquad \text{(I-1)}$$

où n est un indice de bande et $u_{nk}(r)$ la partie périodique de la fonction de Bloch.

Au voisinage d'un extremum d'énergie, l'énergie correspondante s'écrit :

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} + E_n(0) \qquad \text{(I-2)}$$

où m_n^* est la masse effective.

Voyons maintenant la nature des états énergétiques dans la structure amorphe. Pour cela, nous nous basons sur la théorie d'Anderson [1]. Du fait du désordre, le potentiel vu par les électrons est aléatoire. La fonction de Bloch est remplacée par l'expression :

$$\varphi(r) = \sum_j A_j \Phi(r - R_j) \qquad \text{(I-3)}$$

où A_j est une fonction d'amplitude et de phase aléatoire et Φ une fonction d'onde centrée sur chaque atome.

Quand l'amplitude du potentiel devient importante, un électron d'énergie voisine du bord de bande se trouve piégé par les variations du potentiel. Les états propres deviennent localisés et sont décrits par la fonction enveloppe $\exp(-\beta r)$ (figure I-3) où β^{-1} représente le rayon de localisation. Ainsi, dans les matériaux amorphes, et comme nous l'indiquons sur la figure I-2(b), il existe des états localisés et des états étendus. Ils sont séparés en énergie par ce qui est appelé le seuil de mobilité $E_m = E_v$ (ou E_c) pour la bande de valence (ou la bande de conduction).

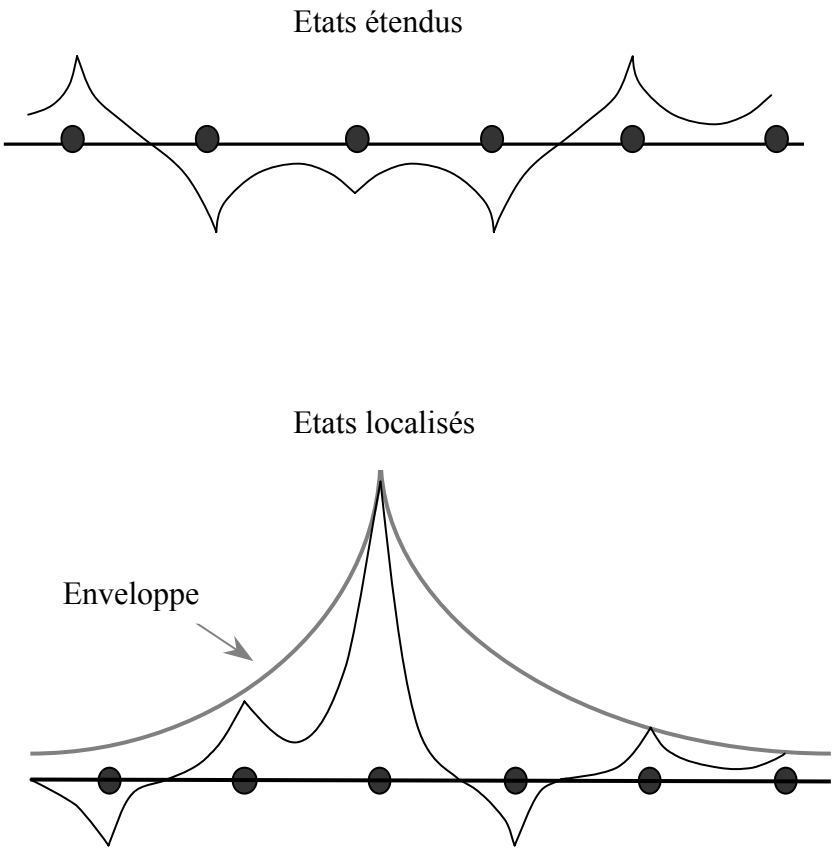


Figure I-3: Représentation schématique des fonctions d'onde dans la structure amorphe.

2-Propriétés optiques

Le coefficient d'absorption α du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H, représenté sur la figure I-4 en fonction de l'énergie de photon, montre trois régions bien distinctes :

- une région A de forte absorption ($\alpha > 10^4$ cm^{-1});
- une région intermédiaire B où l'absorption varie exponentiellement avec l'énergie;
- une région C de faible absorption ($\alpha < 10^2$ cm^{-1}).

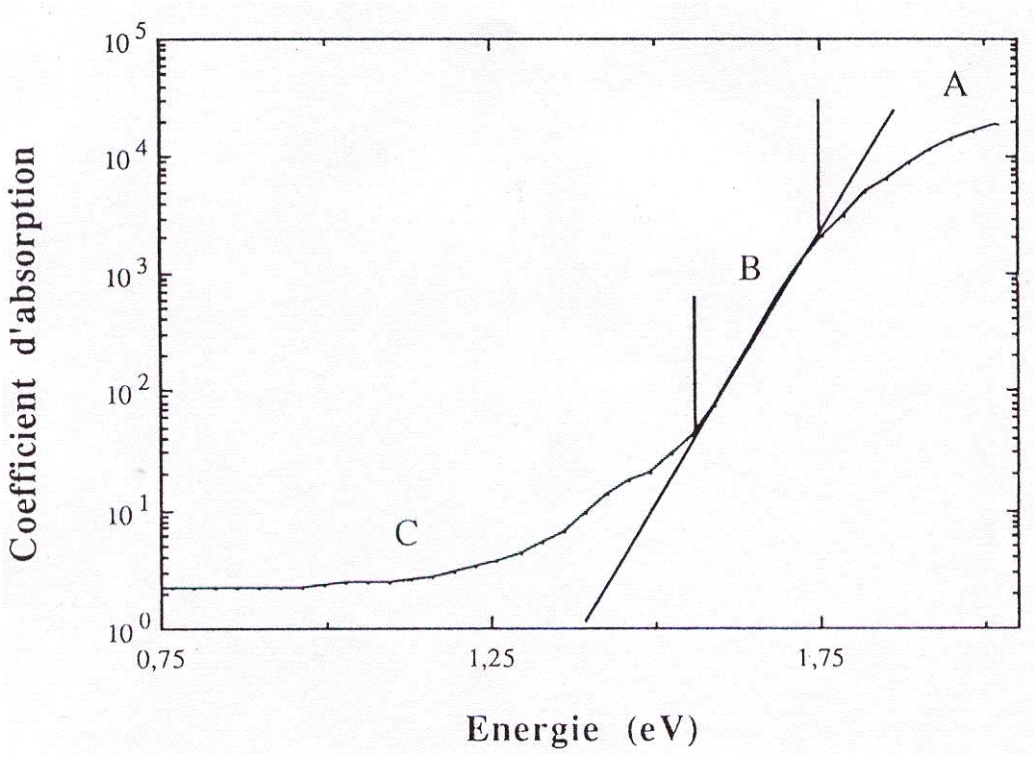


Figure I-4: Coefficient d'absorption en cm^{-1} en fonction de l'énergie [2].

Pour décrire les variations de α de a-Si:H dans la région A (figure I-5), Tauc [3] propose l'équation suivante :

$$\alpha \propto \frac{(E - E_g)^m}{E} \qquad \text{(I-4)}$$

E étant l'énergie du photon, E_g le gap de Tauc et $m = 2$.

L'extrapolation donne 1,7 eV comme valeur de E_g. Ceci correspond à la frontière entre les états étendus et les états localisés.

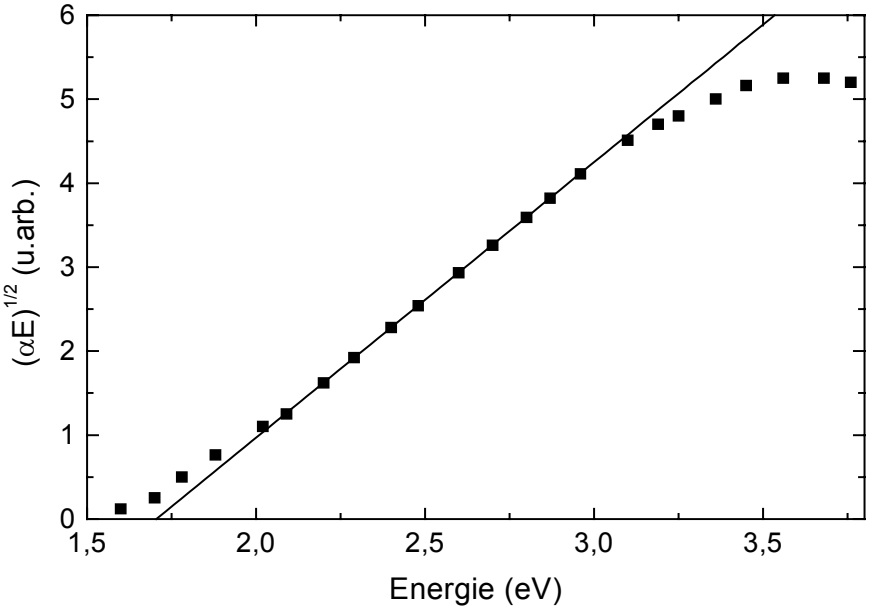


Figure I-5: Variation de α sous une forme permettant, par extrapolation, d'extraire la valeur du gap [2.]

Le gap défini par $E_{04} = E(\alpha=10^4\ cm^{-1})$ est appelé gap otique. Nous l'avons évalué à partir des mesures de transmission optique pour des couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H dont le taux de carbone varie entre 0% et 20% (cf. p.91).

Dans la région B, la variation du coefficient d'absorption de a-Si:H suit une loi exponentielle :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_U}\right) \qquad \text{(I-5)}$$

E_U est appelée énergie d'Urbach. La mesure des variations de α dans cette région permet d'extraire le paramètre E_U lié aux largeurs W_v et W_c de la queue des bandes de valence et de conduction, respectivement. Cependant, la queue de bande de valence étant plus large que la queue de bande de conduction, la mesure de E_U permet d'estimer plutôt W_v . Nous allons voir dans la deuxième partie de cette thèse que notre méthode de mesure d'absorption infrarouge photomodulée est plus puissante que les autres méthodes optiques traditionnelles, dans le sens où elle permet d'extraire *séparément* les valeurs des largeurs de queue de bande de valence W_v et de queue de bande de conduction W_c.

L'absorption dans la région C dépend de la pureté et des conditions de préparation du matériau amorphe. Elle implique des transitions entre les états localisés mais les valeurs de α dans ce domaine d'énergie sont très faibles, ce qui rend les mesures optiques directes difficiles, notamment en raison des pertes de lumière par diffusion.

3- Propriétés de transport

En 1975, Spear et LeComber [4] montrent que a-Si:H peut être dopé. Ils publient les premiers résultats de mesure de la conductivité σ de a-Si:H, que nous représentons sur la figure I-6. En 1977, en faisant une étude de σ en fonction de la température, ils montrent que quel que soit le type et le niveau de dopage, le niveau de Fermi reste dans les états localisés sans jamais atteindre le seuil de mobilité. La conduction métallique n'est donc pas possible. De plus, l'importance de la diffusion inélastiquedans a-Si:H rend ce matériau plus résistif que le silicium cristallin. La queue de bande de valence étant plus large que celle de conduction, le niveau de Fermi peut être plus proche du seuil de mobilité des états de conduction que de celui des états de valence. Quand le matériau est de type p, la conductivité est plus faible comme il est montré sur la figure I-6.
Dans a-Si:H :

i- A température ambiante, la conduction se fait par activation thermique des photoporteurs dans les états étendus et ceci à partir du niveau de Fermi.

ii- La conduction est nulle à T=0 K dans la queue de bande de conduction. A température intermédiaire, elle est possible par saut d'un site à l'autre (hopping).

iii- Quand la densité d'états au niveau de Fermi est assez grande, la conduction est faible mais non négligeable et se fait par processus tunnel. Dans ce cas, au niveau de Fermi, la conductivité dépend peu de la température.

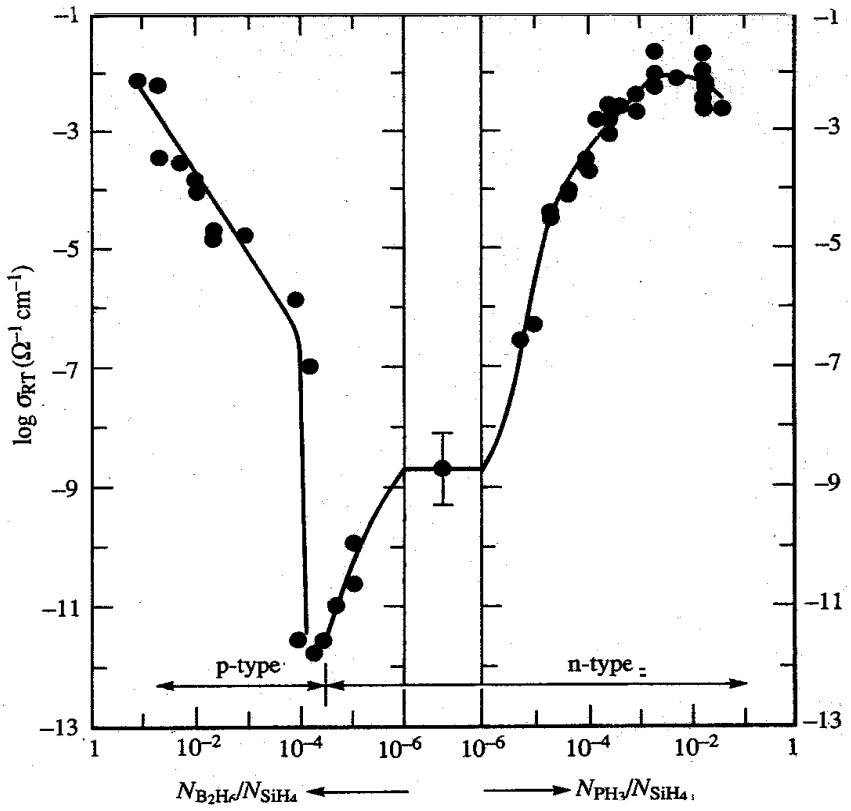


Figure I-6: Variation de la conductivité en fonction de la concentration en dopants dans a-Si:H à 300 K [4].

4-Dynamique des photoporteurs

L'excitation lumineuse du matériau amorphe avec une énergie supérieure au gap se traduit par le passage d'un électron d'un état étendu de la bande de valence vers un état étendu de la bande de conduction. La recombinaison, consécutive à l'absorption, est la transition de cet électron à partir de l'état excité vers l'état fondamental. Comme l'illustre la figure I-7, ce retour à l'équilibre débute par une thermalisation et aboutit à une recombinaison radiative ou non radiative. Nous allons expliquer ces trois processus et nous insisterons plus particulièrement sur le cas des transitions qui mettent en jeu des états électroniques localisés, puisque ce sont des transitions de ce type qui interviennent dans les matériaux qui nous intéressent, à savoir a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H.

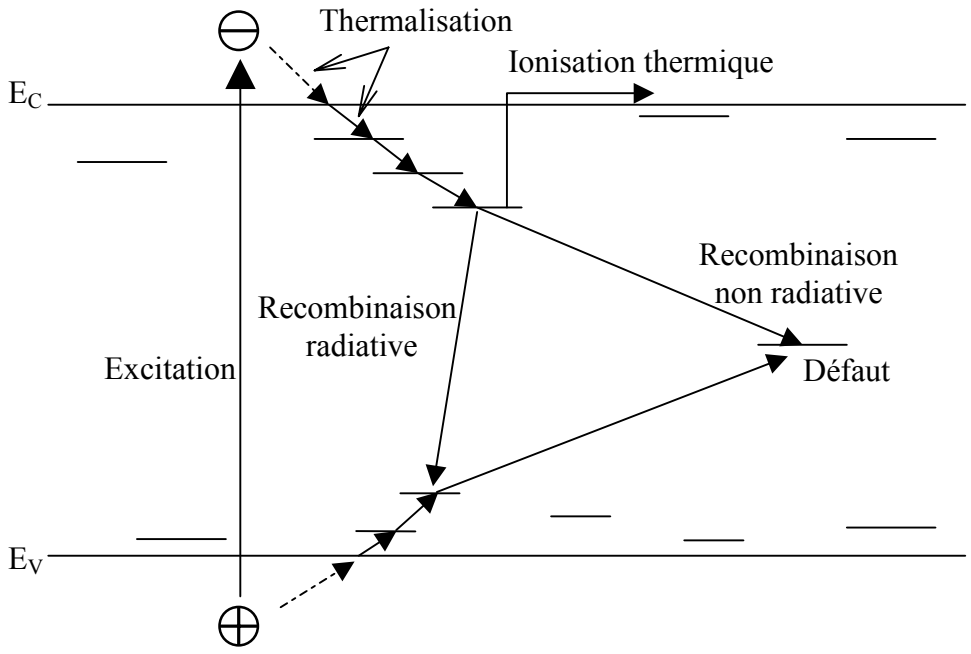


Figure I-7: Schéma des mécanismes de thermalisation et de recombinaison des électrons et des trous dans un matériau amorphe [2].

4-1 la thermalisation

C'est la perte de l'énergie excédentaire des photoporteurs au sein des bandes puis dans les queues de bandes. Dans les états étendus, elle se fait par émission de phonons, en un temps extrêmement court, de l'ordre de 10^{-13} s. Dans les états localisés, le processus est plus long. L'énergie reste transférée au réseau, mais les transitions se font soit par effet tunnel soit par piégeages multiples. A haute température, l'excitation thermique devient importante et les porteurs peuvent être ré-excités dans des états étendus au-delà du seuil de mobilité avant d'être re-capturés par un état localisé. A basse température, la thermalisation ne se fait plus que par effet tunnel, et d'autant plus lentement que l'on se rapproche du milieu du gap, puisque les états sont de plus en plus localisés et de moins en moins nombreux. La vitesse de thermalisation dépend de la température comme suit :

$$\frac{dE}{dt} = \omega_0 \, kT \exp(-E/kT) \qquad \text{(I-6)}$$

où l'énergie est comptée positivement en allant vers le milieu du gap et où $\omega_0 \approx 10^{12}$ s^{-1} est une fréquence d'essai (fréquence caractéristique de phonons).

Après avoir relaxé leur énergie par thermalisation, les porteurs photoexcités se recombinent soit radiativement soit non radiativement.

4-2 la recombinaison non radiative

A basse température, Street [5] montre que pour une densité de défauts dans a-Si:H supérieure à 10^{17} cm^{-3}, l'intensité de luminescence décroît rapidement et devient indétectable pour des densités de défauts supérieures à $10^{18}cm^{-3}$. Ceci est dû à la recombinaison non radiative des électrons sur les défauts, qui se produit par processus tunnel. La vitesse de recombinaison non radiative est donnée par :

$$P_{nr} = \omega_0 \exp\left(-\frac{2R}{R_0}\right) \qquad \text{(I-7)}$$

où R est la distance de l'électron au défaut et R_0 est le rayon de Bohr de l'électron localisé dans un état de queue de bande.

Ainsi le processus non radiatif est d'autant plus probable que l'électron est proche du défaut. Nous pouvons introduire une sphère de rayon R_c centrée sur le défaut et telle que si $R<R_c$ l'électron se recombine de façon non radiative [6,7]. R_c est donné par :

$$R_c = (R_0/2) \ln (\omega_0 \tau_r) \qquad \text{(I-8)}$$

où τ_r est le temps de recombinaison radiative.
Pour R_0=10Å, $\tau_r=10^{-3}$s et $\omega_0=10^{12}$Hz, $R_c\approx$100Å [2].

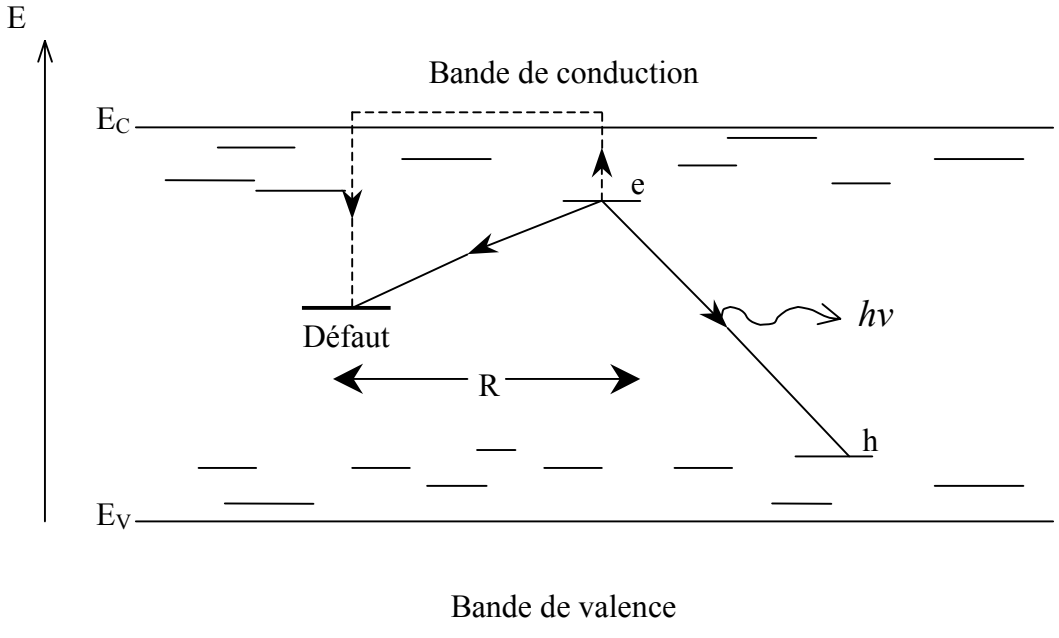


Figure I-8: Schéma des mécanismes de recombinaison radiative ou non radiative sur les défauts dans un matériau amorphe, via le processus tunnel (trait plein) ou par excitation thermique (pointillés) [2].

En considérant une distribution spatiale aléatoire des défauts, l'efficacité quantique de la luminescence décroît avec l'accroissement de la densité de défauts N_d comme :

$$\eta_L = \exp\left(-\left(\frac{4\pi}{3}\right)N_d R_c^3\right) \qquad \text{(I-9)}$$

A haute température, l'excitation thermique devient importante et les porteurs photoexcités peuvent être ré-excités dans les états étendus au-delà du seuil de mobilité et par la suite subir des mécanismes de recombinaison différents. La recombinaison non radiative se produit sur des centres profonds que les photoporteurs finissent par atteindre après diffusion via les états délocalisés (figure I-8, en pointillés). La vitesse de capture dépend de la section efficace de capture σ_c donnée par :

$$\sigma_c = \frac{1}{\tau_F \upsilon_c N_d} \qquad \text{(I-10)}$$

τ_F étant le temps de vie des porteurs libres et υ_c leur vitesse.

4-3 la recombinaison radiative

A basse température, elle se fait par effet tunnel entre les états localisés. Si un électron et un trou sont localisés sur des sites différents, séparés par une distance *r*, le temps de recombinaison radiative est donné par :

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{2r}{r_0}\right) \qquad \text{(I-11)}$$

où r_0 est le rayon de localisation et $\tau_0 \approx 10^{-8}$ s [6].

La vitesse de recombinaison dépend du fait que la paire électron-trou est corrélée ou distribuée aléatoirement. A basse température, l'énergie thermique étant insuffisante pour dissocier la paire électron-trou, la recombinaison des paires corrélées est dominante. A température élevée, la diffusion supprime préférentiellement les paires lentes, la distribution des temps de vie est moins large et l'intensité de luminescence plus faible.

II/ Elaboration des échantillons

1- Préparation des couches minces de a-Si:H et de ses alliages carbonés par PECVD

Nos couches minces de a-Si:H et de ses alliages carbonés a-$Si_{1-x}C_x$:H sont déposées sur différents substrats (silicium cristallin, inox ou verre) par décomposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) en "régime basse puissance" [8]. Les dépôts sont fait à 250 °C, sous une pression de 40 mTorr et avec un flux des gaz de 2 L/h. L'intérêt du régime basse puissance, où la densité de puissance radiofréquence est de 0,15 Wcm^{-2}, se trouve dans le fait que la chimie du dépôt est séparée de la chimie du plasma et que le méthane n'est décomposé que lors de collisions avec les radicaux SiH_x durant les dépôts des couches a-$Si_{1-x}C_x$:H.

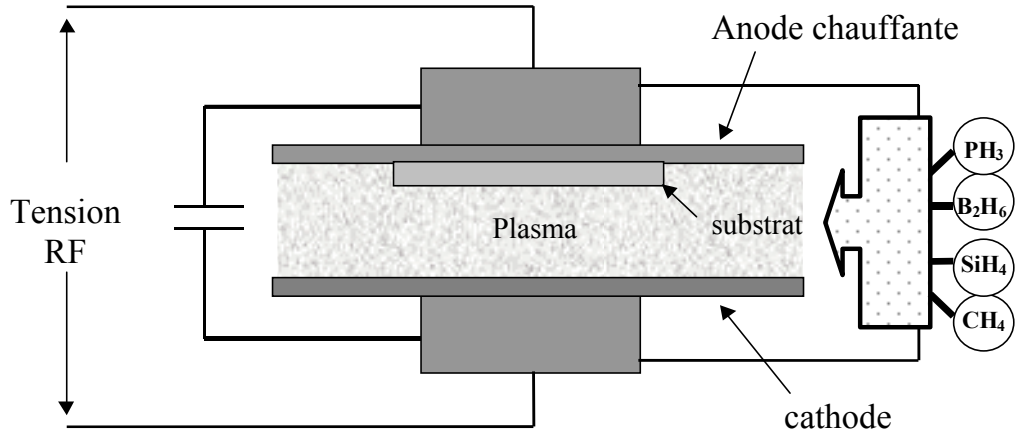


Figure I-9: Schéma de principe d'un réacteur de décomposition plasma utilisé dans la méthode de dépôt par PECVD.

Nous plaçons notre substrat sur l'anode chauffante (figure I-9). La chambre est évacuée et nous y faisons ensuite circuler les gaz précurseurs, puis le plasma est créé en imposant une tension radiofréquence entre l'anode et la cathode, distantes de 3,8 cm. Au sein du plasma, les électrons sont suffisamment énergétiques pour briser les liaisons moléculaires des gaz, libérant ainsi des espèces chimiques réactives qui vont se greffer sur le substrat. Des couches minces de 1µm d'épaisseur sont ainsi déposées en une heure environ.

2- Propriétés des échantillons

Nos couches minces de a-Si:H et de a-$Si_{1-x}C_x$:H sont bien contrôlées. En particulier, nous réalisons un alliage silicium-carbone où le carbone est exclusivement sous forme sp^3. La teneur en carbone dans nos couches est limitée à 40% (des couches de teneur en carbone de 100% peuvent être déposées en régime haute puissance) [8].

La teneur en hydrogène de nos couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H, mesurée par RMN du proton, est de 3 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone. La figure I-10 montre que l'incorporation du carbone dans nos couches avec des teneurs en carbone allant jusqu'à 20%, se fait bien sous forme de groupements méthyle -CH_3.

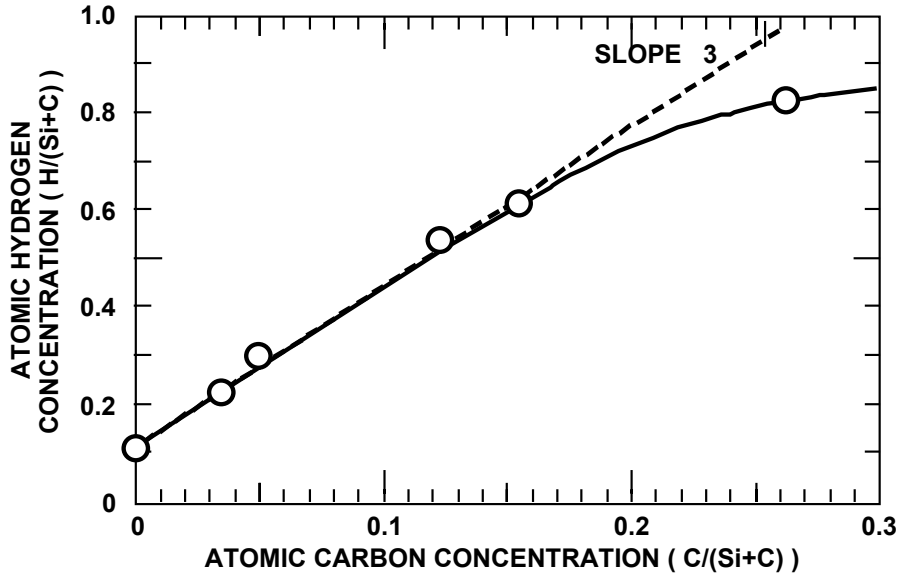


Figure I-10: Teneur d'hydrogène dans nos couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H en fonction du taux de carbone [9].

Nos couches de a-Si:H non dopé, déposées par PECVD, sont de type "device-grade" où la densité d'états au niveau de Fermi est inférieure à 10^{16} $cm^{-3}eV^{-1}$ [10] et, comme il est montré sur la figure I-11, celles de a-$Si_{1-x}C_x$:H ont un taux de défauts assez faible tant que le taux de carbone reste inférieur à 7%. Nous avons mesuré la résistivité de nos échantillons dopés au

bore, en fonction du taux de carbone et du niveau de dopage. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure I-12.

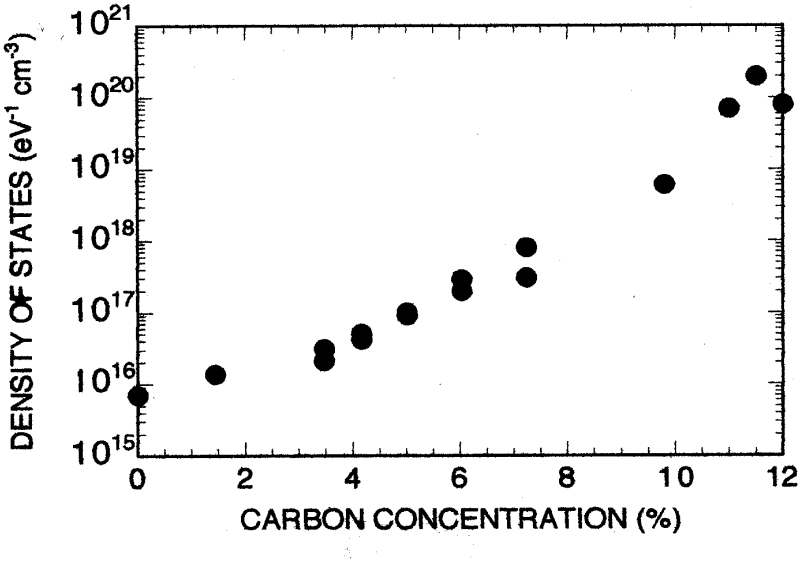


Figure I-11: Densité d'états au niveau de Fermi mesurée par SCLC [11].

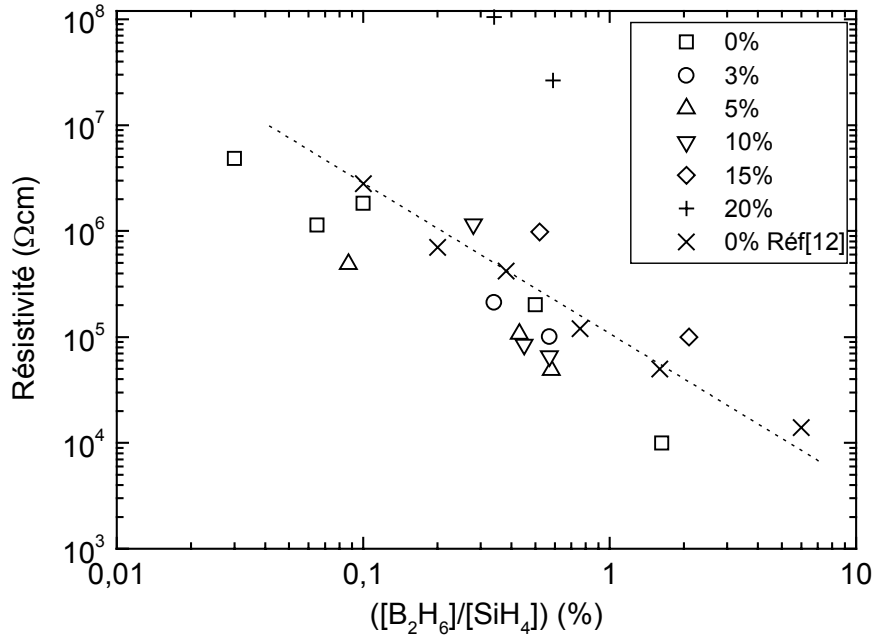


Figure I-12: Variation de la résistivité de a-$Si_{1-x}C_x$:H de type p, en fonction du niveau de dopage et pour différents taux de carbone.

Deuxième partie : Absorption infrarouge photomodulée dans a-Si :H et ses alliages carbonés

Deuxième partie: Absorption infrarouge photomodulée (AIRP) dans a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H

Nous avons vu dans la première partie de cette thèse que, dans les semi-conducteurs amorphes, l'énergie d'Urbach E_U est liée à la largeur de queue de bande de valence W_v et à celle de queue de bande de conduction W_c. Ce paramètre est déterminé habituellement par mesures optiques traditionnelles, permettant d'estimer W_v. Dans le but d'effectuer des mesures séparées de W_v et W_c, nous utilisons la technique de spectroscopie infrarouge photomodulée associée à la spectroscopie par transformée de Fourier. Cette technique donne des informations directes sur la localisation des états électroniques en ce sens que nous pouvons sonder le peuplement des états de queue de bande en détectant la variation relative de l'intensité du signal transmis. Ceci nous permet de mesurer d'une manière directe W_c et W_v dans a-Si:H et ses alliages carbonés a-$Si_{1-x}C_x$:H.

I/ Dispositif expérimental

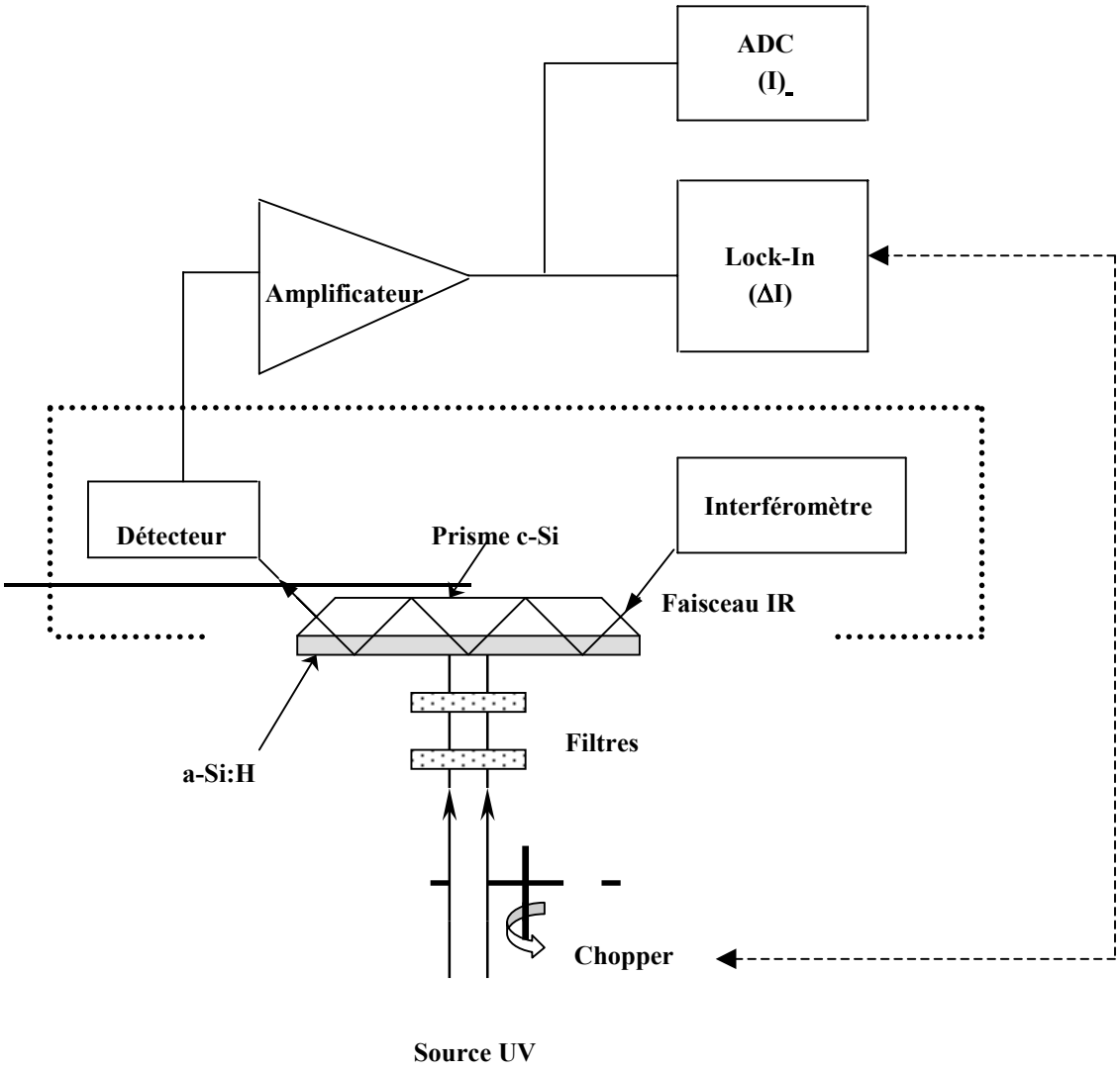


Figure II-1 Schéma du dispositif expérimental permettant la mesure d'absorption infrarouge photomodulée.

Comme le montre la figure II-1, le dispositif expérimental permettant la mesure d'absorption infrarouge photomodulée (AIRP) comprend deux parties : la partie spectromètre infrarouge et la partie relative au traitement du signal. Les couches minces de a-Si:H et de a-$Si_{1-x}C_x$:H que nous allons mesurer sont déposées par PECVD, sur un prisme de silicium cristallin. Ce prisme est utilisé en géométrie ATR (réflexion totale atténuée), afin d'assurer une haute sensibilité de mesure grâce aux réflexions multiples [1]. Dans un premier temps, nous avons utilisé comme excitation la lumière UV d'une lampe à arc de mercure filtrée et limitée à la bande (300-500 nm) et modulée au moyen d'un hacheur de faisceau mécanique (chopper). La fréquence de modulation peut être choisie entre 100 Hz et 1 kHz. Afin d'empêcher la lumière rouge de la source excitatrice d'arriver sur l'échantillon et de photomoduler l'absorption du substrat de silicium cristallin (la couche amorphe étant peu absorbante dans le rouge), des filtres Schott BG28, BG38 et une cuve de largeur 1 cm remplie d'une solution à 13,78 g / 10 cm^3 de nitrate de cuivre ont été utilisés. Nous avons par la suite irradié nos échantillons avec de la lumière provenant d'une matrice de diodes bleues de type OTL 470 A-5-10-66-E et de marque OptoTechnologie (www.optotech.com). Ces diodes, dont la longueur d'onde d'émission est de l'ordre de 470 nm, sont alimentées par un courant modulé en carrés. Ceci nous a permis de supprimer le chopper et de nous affranchir des inconvénients produits par l'utilisation des filtres.

Le rapport signal/bruit ayant été amélioré par l'utilisation des diodes bleues, tous les résultats que nous présentons dans ce travail sont la réponse à l'excitation par la lumière provenant de ces diodes. Un faisceau infrarouge arrive sur l'une des faces biseautées du prisme de silicium cristallin et explore la surface illuminée de a-Si:H dans une géométrie de réflexion totale, avec un angle de 45° par rapport à la normale. La faible différence d'indice de réfraction entre le silicium cristallin et le film amorphe déposé sur ce dernier fait que la réflexion totale a lieu à la surface externe de la couche amorphe. Le rayon infrarouge effectue plusieurs réflexions tout au long de la couche a-Si:H. Le faisceau transmis est ensuite focalisé sur un détecteur $Hg_{1-x}Cd_xTe$ refroidi à l'azote liquide. L'absorption infrarouge des porteurs photoexcités par la lumière des diodes bleues produit des variations du signal infrarouge transmis au travers du prisme. L'excitation étant modulée, la transmission infrarouge et donc le signal de sortie du détecteur possèdent aussi une composante modulée à la même fréquence.

Les variations du signal transmis sont détectées et isolées au moyen d'un amplificateur à détection synchrone (lock-in) dont le signal de sortie est converti sous forme numérique. La possibilité de combiner détection synchrone et spectroscopie à transformée de Fourier nous

est fournie grâce à l'utilisation d'un interféromètre à balayage très lent (quelques μ/s), spécialement construit au laboratoire [1]. Nous enregistrons la variation relative $\Delta I/I$, où I est le signal transmis continu (enregistré à l'entrée de l'amplificateur à détection synchrone). La largeur de l'échantillon est choisie de façon à avoir 10 réflexions sur la face portant la couche amorphe, multipliant ainsi la contribution du signal photomodulé par un facteur égal à 10, ce qui augmente la sensibilité de nos mesures. Les résultats que nous allons présenter sont obtenus après accumulation de 25 spectres afin d'augmenter le rapport signal/bruit. L'acquisition de chacun de ces 25 spectres se fait en 30 secondes environ avec une résolution de 16 cm^{-1}.

II/ Mécanisme d'absorption infrarouge photomodulée (AIRP)

La méthode d'absorption photoinduite, déjà utilisée à plus haute énergie (au-delà de 0,6 eV), a permis d'étudier les transitions entre les états localisés profonds situés près du quasi niveau de Fermi et les états étendus dans a-Si:H [2-4]. Dans ce qui suit, nous allons montrer que cette méthode peut être étendue à des énergies inférieures à 0,6 eV. Nous pourrons ainsi sonder directement les états de queue de bande.

La création de photoporteurs peut amener diverses absorptions photoinduites. Nous sommes en présence d'états délocalisés, d'états localisés dans les queues de bandes et d'états fortement localisés au milieu de la bande interdite. A priori, toutes les transitions entre deux de ces réservoirs sont envisageables, car toutes peuvent en principe être photomodulées, les populations de tous ces réservoirs pouvant être modifiées par l'éclairement. Si les états délocalisés sont peuplés de façon appréciable par la lumière, nous pouvons nous attendre à une absorption de type Drude (porteurs libres). Compte tenu de la gamme spectrale accessible à notre expérience (énergie inférieure à 0,6 eV), seules les transitions entre états assez proches en énergie sont détectables. Ainsi, les transitions entre les états délocalisés de valence et de conduction ne nous sont pas expérimentalement accessibles (elles ont lieu dans le visible). Les transitions entre les états localisés ayant une section efficace très faible, n'interviennent vraisemblablement pas non plus. Les transitions qui nous intéressent sont donc celles entre les états localisés et les états délocalisés. Cependant, parmi ces dernières, celles faisant intervenir les états localisés profonds situés au milieu de la bande interdite ne nous sont pas accessibles non plus, puisqu'elles ont lieu à une énergie supérieure à 0,6 eV. Enfin, puisque les porteurs libres relaxent rapidement vers les queues de bandes et ensuite plus lentement vers les états du milieu de la bande interdite, nous pouvons raisonnablement penser que la contribution principale au signal photomodulé provient des transitions entre la queue de bande de conduction ou de valence et la bande la plus proche. Si tel est le cas, l'intensité du signal doit être proportionnelle à la population photoinduite dans les queues de bande.

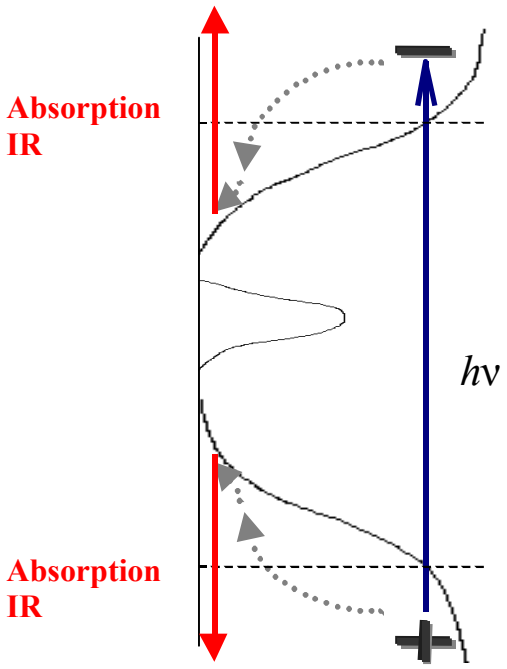


Figure II-2: Schéma représentant le mécanisme d'absorption infrarouge photomodulée.

Ainsi, et comme il est montré sur la figure II-2, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence photogénérés par la lumière bleue ($h\nu$) relaxent et peuplent les queues de bandes de conduction et de valence. Si ces porteurs localisés résident suffisamment longtemps dans les queues de bande, ils vont absorber la lumière infrarouge pour passer de ces états de plus basse énergie vers des états délocalisés adjacents. L'analyse du spectre d'absorption photomodulée permet, comme nous allons le montrer plus loin, de sonder les états de queues de bandes et d'étudier leur peuplement.

III/ Résultats des mesures

Après avoir rappelé le mécanisme d'absorption infrarouge photomodulée, dans ce qui suit, nous présentons et analysons les résultats de nos mesures.

Sur la figure II-3, nous représentons le spectre d'AIRP de deux échantillons de a-Si:H, l'un dopé au bore (type p) et l'autre au phosphore (type n). Pour les deux types de dopage, le spectre d'AIRP est large. Il montre la signature d'une transition impliquant des porteurs localisés, car le signal photomodulé décroît à basse énergie. En effet, si nous avions été en présence seulement de porteurs libres, nous aurions trouvé un signal décroissant lentement quand l'énergie des photons IR augmente (absorption de type Drude) [5]. Si la forme des spectres d'AIRP reste inchangée pour des échantillons ayant des niveaux de dopage différents (figure II-4, pour le cas du type n), nous remarquons que celle-ci change avec le type de dopage. Cette observation suggère que ces deux formes spectrales sont à associer aux queues des bandes de conduction et de valence respectivement. Si nous pouvons justifier cette intuition, la méthode devrait nous permettre, en fonction du type de dopage, de sonder la queue de bande de conduction ou de valence séparément.

La figure II-3 montre aussi que, pour les échantillons de type p, la position du maximum du signal se situe au-delà de l'énergie maximum accessible dans notre arrangement (0,62 eV environ), alors que pour les échantillons de type n, ce maximum se situe autour de 0,35 eV. Sur les figures, nous avons interrompu nos spectres autour de 2000 cm^{-1}, valeurs pour lesquelles la forte absorption vibrationnelle des liaisons SiH rend impossible toute mesure ($I \approx 0$). Nous n'avons pas jugé utile de représenter le signal correspondant aux échantillons non dopés car il est très faible. Des mesures préliminaires d'absorption optique photoinduite, effectuées sur du a-Si:H non intentionnellement dopé, ont aussi révélé un signal faible, détectable seulement à basse température [6].

Pour toutes nos mesures, nous avons varié la fréquence de modulation de la lumière excitatrice entre 200 Hz et 1,5 kHz et nous n'avons noté aucun changement significatif du signal d'AIRP.

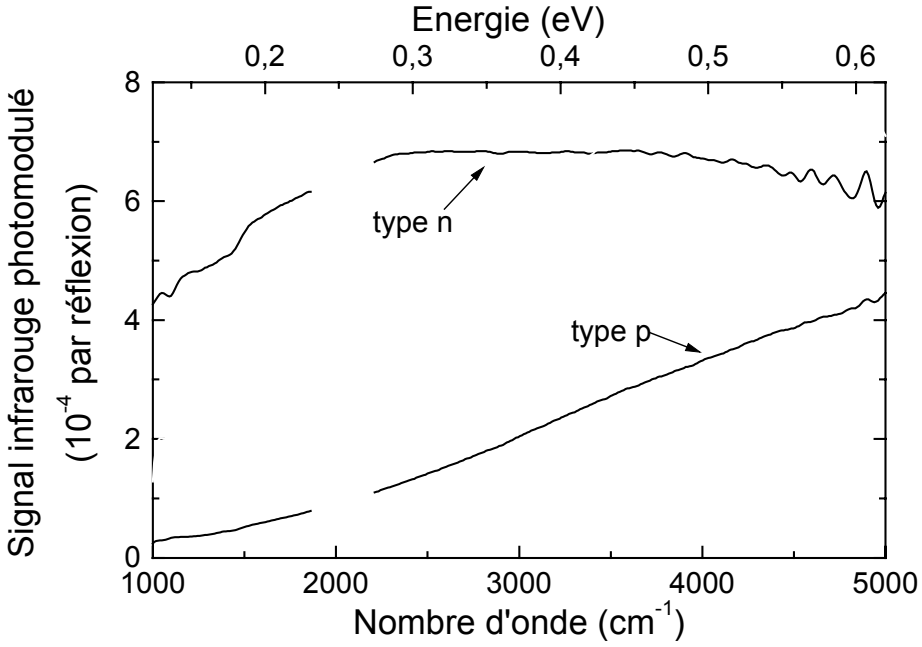


Figure II-3: Spectre d'absorption infrarouge photomodulée de deux échantillons de a-Si:H de type n ($[PH_3]/[SiH_4]$=0,025%) et de type p ($[B_2H_6]/[SiH_4]$=0,03%).

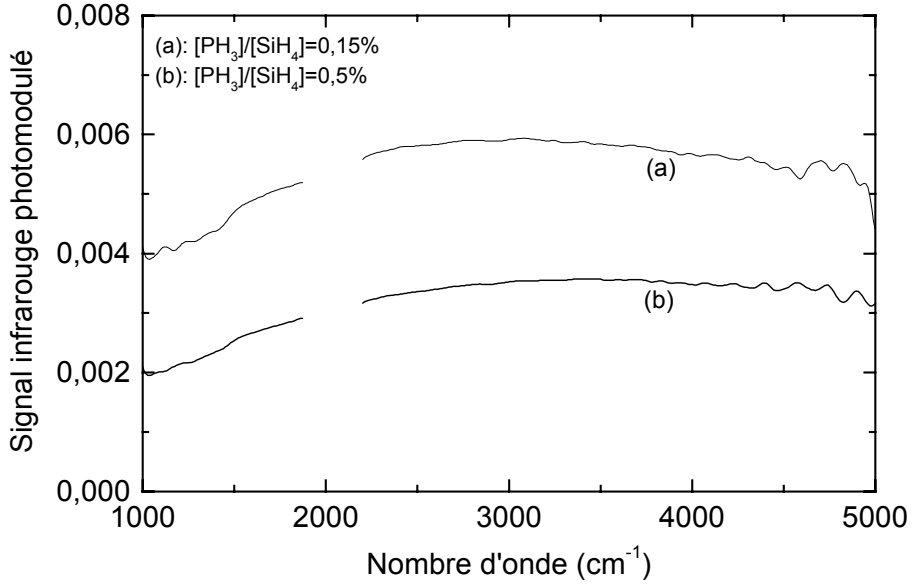


Figure II-4: Spectre d'absorption infrarouge photomodulée de deux échantillons de a-Si:H de type n et de niveau de dopage différent.

Nous avons également effectué la même mesure sur des couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H de différents taux de carbone. La figure II-5 montre le spectre d'AIRP de deux échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H de type n et dont le pourcentage de carbone est de 3% pour l'un et de 7% pour l'autre. La forme générale du spectre de ces deux échantillons est semblable à celle de ceux de a-Si:H de type n. Toutefois, le maximum du signal se décale vers les hautes énergies quand le pourcentage de carbone dans les échantillons augmente. Nous ne présentons pas ici les résultats des mesures effectuées sur des échantillons dont le taux de carbone est supérieur à 7%, puisque l'énergie du maximum du signal se positionne au-delà des limites de notre gamme spectrale.

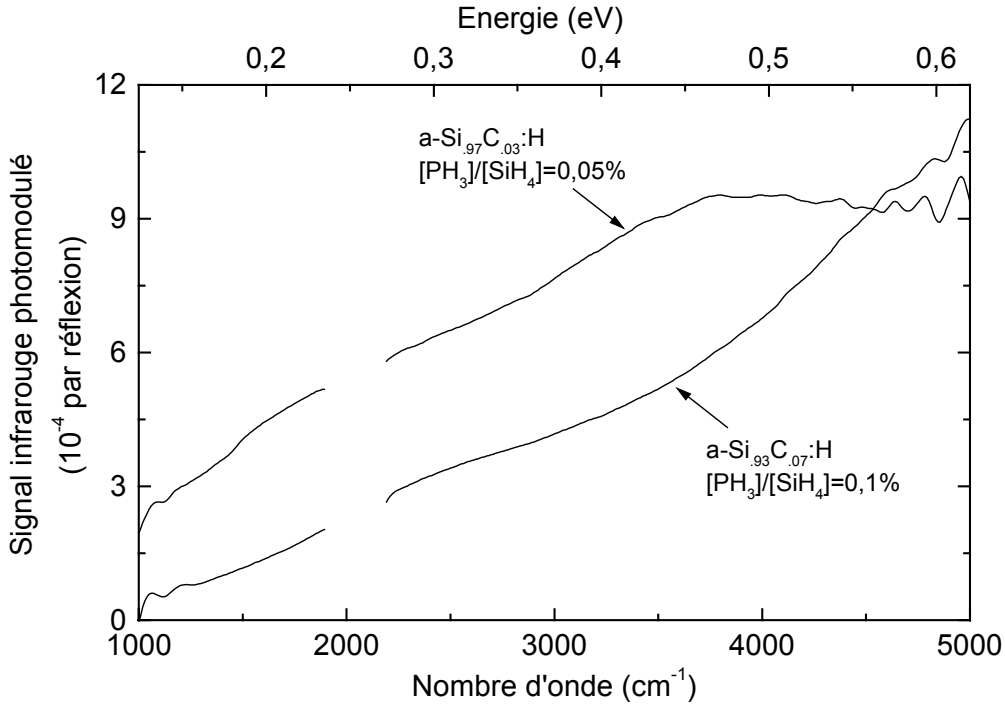


Figure II-5: Spectre d'absorption infrarouge photomodulée de deux échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H de type n et dont le taux de carbone est de 3% et 7%.

La figure II-6 montre la variation du maximum du signal photomodulé en fonction de la racine carrée de la concentration en dopant, pour les échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H, à différents taux de carbone. Le choix de l'abscisse est motivé par le fait que l'efficacité de dopage dans les matériaux amorphes varie comme la racine carrée de la concentration en dopants [7]. Nous

constatons que dans tous les cas, le signal augmente et passe par un maximum avant de décroître. Cette décroissance est plus rapide pour le type p que pour le type n. Ainsi, pour que le signal ne soit pas trop faible, en d'autres termes pour pouvoir peupler d'une manière efficace les queues de bandes, un dopage modéré est nécessaire. Par ailleurs, le signal des échantillons carbonés est plus grand que celui de a-Si:H et le niveau de dopage donnant le maximum de signal est plus élevé pour a-$Si_{1-x}C_x$:H que pour a-Si:H.

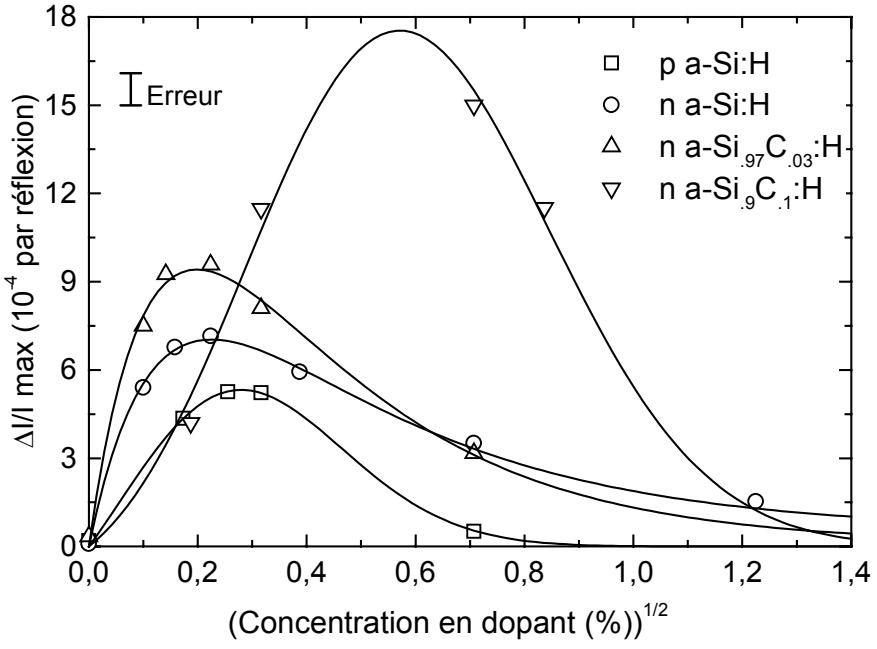


Figure II-6: Variation du maximum du signal d'absorption infrarouge photomodulée en fonction de la racine carrée de la concentration en dopant pour des échantillons de a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H et pour un taux de carbone de 3% et 10 %. L'erreur, représentée en haut à gauche de la figure, donne une estimation sur le rapport signal/bruit. Les courbes en trait plein sont tracées uniquement dans le but de mieux voir la variation du signal.

IV/ Discussion

Dans cette partie, nous voulons expliciter l'idée de base permettant d'expliquer les résultats que nous venons d'exposer, avant de développer une théorie complète.

Rappelons que le signal IR mesuré est associé à une transition des états localisés d'une queue de bande vers la bande d'états délocalisés la plus proche. Pour pouvoir observer une telle transition, il faut donc que la queue de bande soit peuplée efficacement, c'est-à-dire que le temps de résidence des photoporteurs dans la queue de bande pendant leur relaxation soit suffisamment long. Considérons d'abord le cas de a-Si:H non dopé. Les états de milieu de gap comprennent un grand nombre d'états pleins et d'états vides. Les photoporteurs sont piégés rapidement dans ces états. En régime stationnaire, la population des photoporteurs dans les queues de bandes est très faible et le signal est quasiment nul.

Dans le cas où le matériau est dopé et comme le montre la figure II-7 pour le type n (la situation est symétrique pour le type p), le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction et les états de milieu de gap sont essentiellement pleins. Les photo-trous sont piégés très rapidement et ne contribuent pas au signal mesuré. Les photo-électrons disposent d'un faible nombre d'états inoccupés pour se piéger dans les états de milieu de gap. Ils ont donc *un temps de vie suffisamment long* pour pouvoir se thermaliser, peupler les états de queue de bande de conduction puis absorber la lumière infrarouge afin d'accéder aux états délocalisés adjacents. Le signal photomodulé sonde alors sélectivement la queue de bande de conduction de largeur W_c. Le maximum du signal est lié à la largeur de cette queue de bande (d'une manière que le calcul devra déterminer). Nous savons que W_c est inférieure à W_v, ce qui semble en accord avec le fait que le maximum du signal photomodulé se situe à plus haute énergie dans le cas du type p. Par ailleurs, quand le niveau de dopage au phosphore ou au bore augmente dans le matériau amorphe, le signal d'AIRP augmente dans un premier temps. Ceci est en accord avec les résultats publiés par Street [8] montrant que le temps de recombinaison dans a-Si:H augmente avec le niveau de dopage. Cet effet est dû à la diminution du nombre d'états inoccupés disponibles pour piéger les photoélectrons en milieu de gap, à cause de la remontée du niveau de Fermi associée au dopage. Cependant, dans un deuxième temps quand le dopage augmente davantage, la densité des états de milieu de gap augmente [9]. Le temps de vie des photo-porteurs diminue, ce qui réduit la population des états de queue de bande, produisant une diminution de l'intensité du signal photomodulé. Ainsi, un dopage modéré, suffisant pour faire bouger le niveau de Fermi, s'avère optimum pour peupler efficacement les queues de bande.

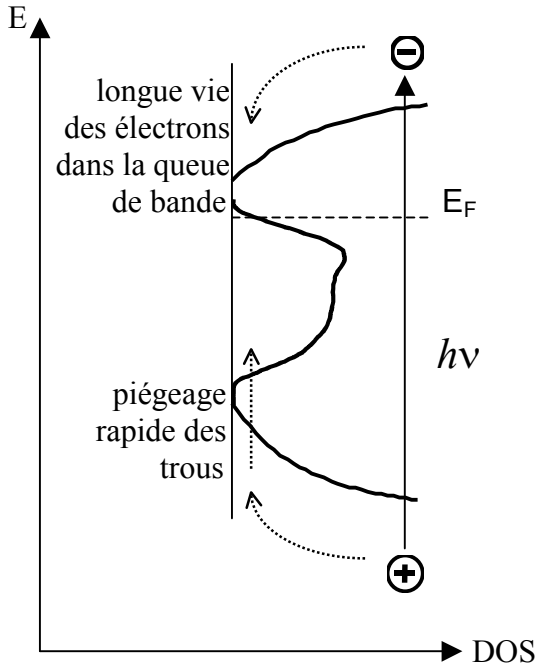


Figure II-7: Représentation schématique des processus de thermalisation, de piégeage et de recombinaison, suivant l'excitation des photoporteurs dans le cas du matériau amorphe de type n.

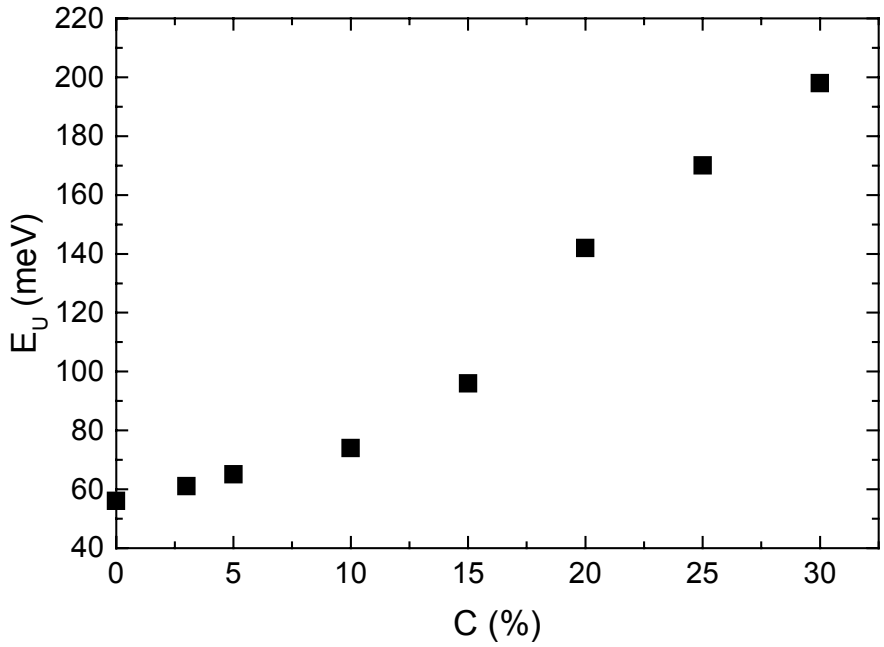


Figure II-8: Variation de E_U mesuré par photospectrométrie, en fonction du taux de carbone dans a-$Si_{1-x}C_x$:H [10].

Dans le cas de a-$Si_{1-x}C_x$:H, le déplacement du maximum du signal photomodulé vers les grandes énergies montre que la largeur de la queue de bande de conduction augmente avec le taux de carbone. Sachant que E_U croît avec le pourcentage de carbone dans a-$Si_{1-x}C_x$:H (figure II-8), nous pouvons conclure que l'incorporation du carbone dans nos échantillons affecte aussi bien la bande de conduction que la bande de valence.

Nous avons fait des mesures d'AIRP en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice. Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure II-9. Ils montrent qu'à forte intensité lumineuse, un processus limite le signal AIRP donc, par voie de conséquence, il limite aussi la population des photoporteurs dans les queues de bande. Discutons maintenant les processus susceptibles de limiter le temps de vie des porteurs dans les queues de bandes, réduisant leur peuplement. Puisque nos échantillons sont dopés, la recombinaison radiative des porteurs photogénérés est exclue (ces échantillons sont absolument non luminescents, même à basse température). De plus, le temps de réponse à l'excitation modulée est trop court pour être compatible avec un processus de recombinaison radiative. Sur la figure II-9, le comportement non linéaire du signal en fonction de l'intensité (au-delà de 2×10^{16} photons $cm^{-2}s^{-1}$), nous amène à dire que la relaxation des photoporteurs dans les queues de bandes est suivie d'une recombinaison bimoléculaire (ou multimoléculaire), particulièrement efficace quand la densité des porteurs photogénérés devient importante. Ce comportement est en accord avec la littérature [8]. Il est compatible avec la réponse rapide du signal infrarouge à la photomodulation. En effet, nous n'avons noté ni une dépendance en fréquence, ni une variation appréciable de phase dans le signal quand la fréquence de modulation atteint 1500 Hz. En fait, quand le rapport signal/bruit est grand, nous avons toutefois noté quelques indications d'un temps de recombinaison plus grand à faible intensité (la phase varie de ~10° à 1 kHz, ce qui, dans le cadre d'une réponse linéaire, correspondrait à un temps de vie d'environ 30 μs).

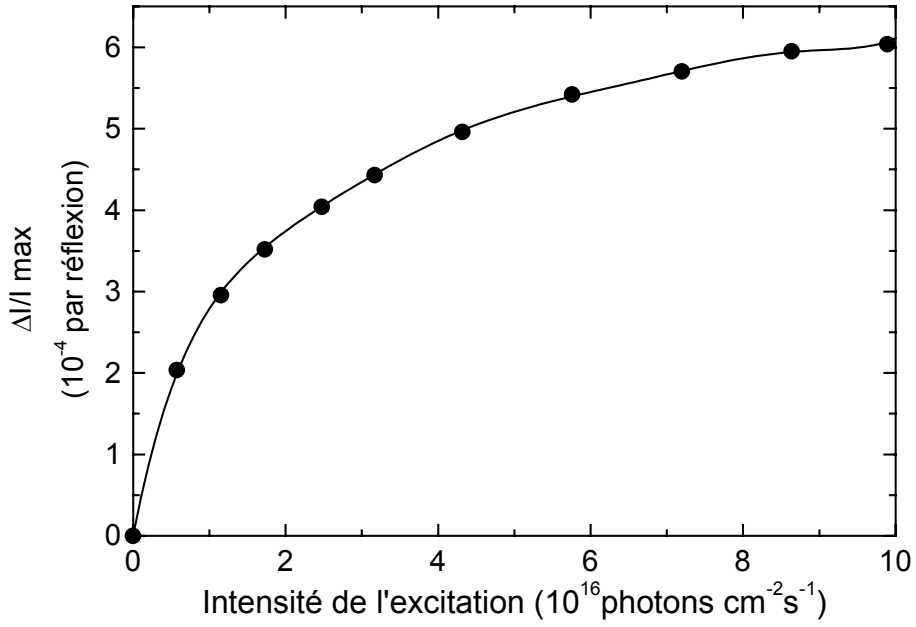


Figure II-9: Variation du maximum du signal photomodulé en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice pour l'échantillon de a-Si:H de type n ($[PH_3]/[SiH_4]$=0,01%).

V/ Théorie

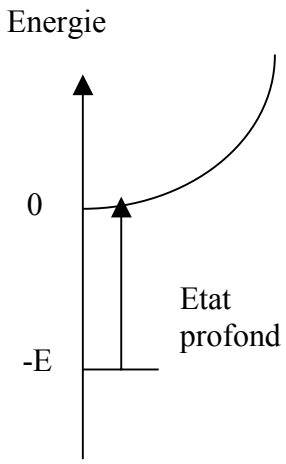
Pour analyser quantitativement les résultats, nous avons élaboré un modèle qui décrit le mécanisme d'AIRP des porteurs dans les états localisés et qui permet d'extraire la largeur de la queue des bandes de conduction et de valence.

L'absorption infrarouge correspond à la transition des queues de bandes vers les états étendus avec l'énergie de photon $h\nu$. Elle dépend de la section efficace σ des photoporteurs dans les états localisés ainsi que de leur distribution. En prenant l'origine des énergies au niveau du seuil de mobilité de chaque bande, le spectre théorique d'AIRP est donné par :

$$\alpha(h\nu) = \int_0^{E_g/2} D_{v/c}^{occ}(E)\,\sigma(h\nu,E)\,dE \qquad \text{(II-1)}$$

E est l'énergie de liaison du photoporteur localisé dans la queue de bande et $D_{v/c}^{occ}(E)$ est la densité des états occupés dans la queue de bande. L'indice v (c) est relatif à la bande de valence (de conduction).

Le choix de σ se porte sur l'expression développée par G. Lucovsky et qui a été utilisée à l'origine pour l'étude des centres profonds dans les semi-conducteurs cristallins [11]. Dans ce modèle, l'état localisé est représenté par une fonction d'onde associée à un puits de Dirac et l'état délocalisé par une onde plane (figure ci-contre). L'expression de Lucovsky s'écrit :



$$\sigma(h\nu,E) = \frac{1}{n}\left(\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_0}\right)^2 \frac{16\pi e^2\hbar}{3m^*c}\,\frac{E^{1/2}(h\nu-E)^{3/2}}{(h\nu)^3} \qquad \text{(II-2)}$$

n = 3,4 est l'indice de réfraction de a-Si:H, $\left(\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_0}\right)$ = 1 est le facteur de champ effectif et E est l'énergie de liaison de l'état considéré.

La figure II-10 montre la variation de σ en fonction de $h\nu$. Nous remarquons que σ est nul pour $h\nu < E$. Elle atteint sa valeur maximale pour $h\nu = 2E$.

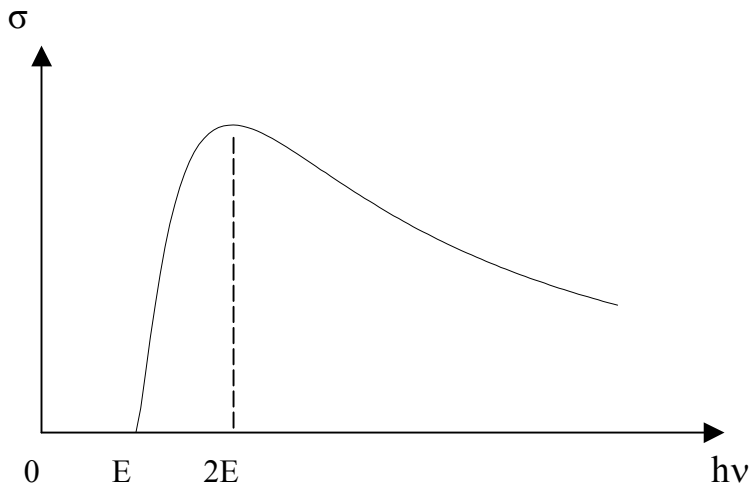


Figure II-10: Section efficace de photoionisation de Lucovsky.

Ce modèle de Lucovsky, et en particulier la dépendance énergétique dans l'équation (II-2), a déjà été utilisé par Hirabayashi et Morigaki [3] pour ajuster leurs mesures d'absorption photo-induite à plus haute énergie.

Dans l'équation (II-2), σ est calculée dans le cas de bandes paraboliques. Afin d'adapter l'expression de σ aux matériaux amorphes, il faut donc a priori corriger l'équation (II-2). Qualitativement, le passage d'un solide cristallin à un solide amorphe peut être décrit par la transformation des états de bas de bande (associés à l'ordre à grande distance) en états localisés de queue de bande. Empiriquement, cette transformation peut être simulée par une relation entre l'énergie dans l'état amorphe E_{am} et l'énergie dans l'état cristallin E_{cr} du type :

$$E_{cr} = W_{c,v}\ \mathrm{Log}\,(\mathrm{e}^{\frac{E_{am}}{W_{c,v}}} + 1) \qquad \text{(II-3)}$$

Sur l'équation (II-3), nous pouvons voir qu'à haute énergie $E_{am} \approx E_{cr}$. Cependant, les états de bas de bande de l'état cristallin ($E_{cr} \rightarrow 0$) correspondent à des états localisés profonds des queues de bande ($E_{am} \rightarrow -\infty$) (voir annexe).

L'expression de σ a été corrigée au moyen de l'expression (II-3) et le résultat est donné en annexe (Eq (V-5)). Cette expression corrigée est représentée en pointillés sur la figure II-11. La figure montre que le désordre n'affecte pas la section efficace des photoporteurs d'une manière significative. Nous avons finalement utilisé l'expression donnée par Lucovsky (Eq (II-2)) en incluant, dans un paramètre multiplicatif ajustable, le facteur $\frac{1}{n}\left(\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_0}\right)^2 \frac{16\pi e^2\hbar}{3m^* c}$.

La formule que nous allons utiliser est donc la suivante :

$$\sigma(h\nu,E) \propto \frac{E^{1/2}(h\nu - E)^{3/2}}{(h\nu)^3} \qquad \text{(II-4)}$$

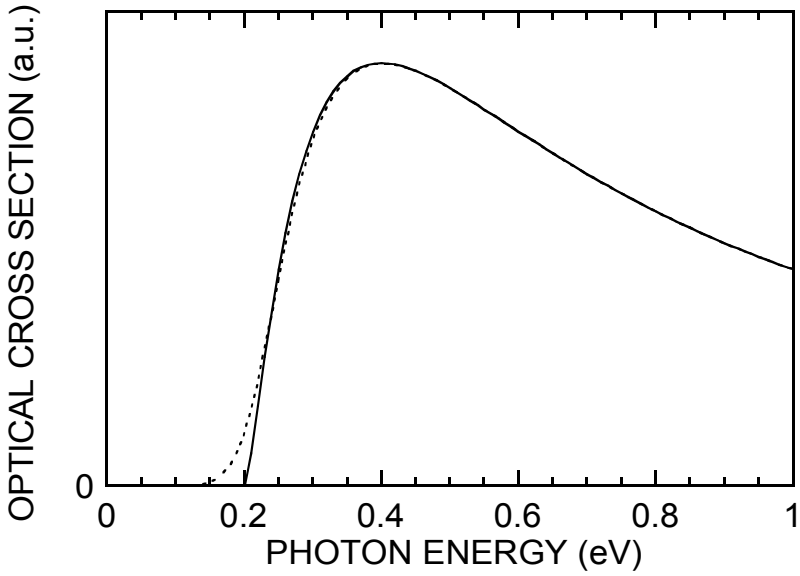


Figure II-11: Section efficace d'ionisation dans le cas des matériaux cristallin (en trait plein) et amorphe (en pointillés).
Dans les deux cas, *E* est pris comme étant égal à 0,2 eV.
W_c vaut 0,03 eV dans le cas de l'amorphe.

Pour calculer le spectre d'AIRP, il nous reste à déterminer la distribution des états occupés dans la queue de bande qui nous intéresse, à savoir la bande de conduction. Le même raisonnement peut être appliqué à la bande de valence.

Comme première idée simple, nous supposons que tous les porteurs relaxent dans l'état de plus basse énergie (état fondamental) accessible avant recombinaison. La distribution de probabilité de cet état a été calculée par Dunstan et Boulitrop [12].

$$f_0(E) = D_0 V \, e^{-E/W_c} \, e^{-D_0 V W_c \, e^{-E/W_c}} \qquad \text{(II-5)}$$

où D_0 est la densité d'états au seuil de mobilité de la bande de conduction, V est le volume exploré par les photoporteurs avant de se recombiner et E est l'énergie de liaison (E>0) de l'état localisé. Nous avons représenté cette distribution de probabilité sur la figure II-12.

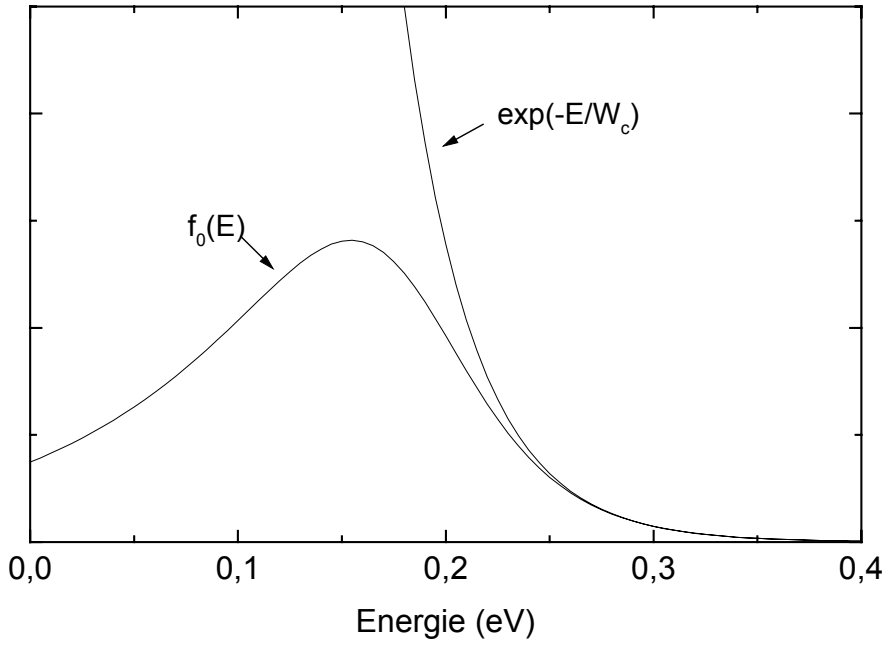


Figure II-12: Représentation de la fonction de distribution $f_0(E)$ (Eq (II-5)).
L'énergie est comptée positivement du bord de bande vers le gap.

Considérons la distribution de l'état de plus basse énergie de la queue de bande de conduction $f_0(E)$ et supposons que l'électron photocréé relaxe dans cet état avant de se recombiner. Si, durant tout ce temps de vie τ, l'électron parcourt une distance R ayant pour origine le point où le porteur a été photocréé, l'absorption infrarouge a lieu durant ce parcours et la densité d'états localisés occupés est $f_0(E)$. R est le rayon de la sphère de volume V.

En partant de ce raisonnement et en utilisant l'équation (II-5), l'ajustement des spectres d'AIRP des échantillons de a-Si:H de type n ne reproduit pas bien l'expérience aux basses énergies. Nous en déduisons néanmoins une valeur de la largeur de queue de bande de conduction $W_c = 28 \pm 5$ meV [13].

Le mauvais accord n'est pas surprenant car cette théorie est valable à basse température seulement. A température ordinaire, nous devrions considérer les états de plus hautes énergies. Nous avons donc étendu nos calculs aux n états excités de plus basse énergie et nous avons trouvé la distribution de probabilité de ces états (l'indice n repère l'état, l'indice zéro correspondant à l'état fondamental) :

$$f_n(E) = f_0(E)\,\frac{(D_0 V W_c \mathrm{e}^{-E/W_c})^n}{n!} \qquad \text{(II-6)}$$

Nous avons procédé ensuite à un calcul plus élaboré où nous avons fait intervenir la contribution de ces différents états excités, avec une pondération statistique de type Boltzmann, faisant intervenir la température.

Dans un premier temps, nous avons pris un facteur *B* constant pour chaque état :

$$B_i = \frac{\mathrm{e}^{\frac{E_i^{\max}}{kT}}}{\sum_j \mathrm{e}^{\frac{E_j^{\max}}{kT}}} \qquad \text{(II-7)}$$

où $E_i^{\max}$ est l'énergie correspondant au maximum de distribution de probabilité du $i^{\text{ème}}$ état excité.

Puis dans une approche plus réaliste, nous avons utilisé une pondération dépendant de l'énergie :

$$B_i(E) = \frac{\mathrm{e}^{\frac{E}{kT}}}{\mathrm{e}^{\frac{E}{kT}} + \sum_{j\neq i} \mathrm{e}^{\frac{E_j^{\max}}{kT}}} \qquad \text{(II-8)}$$

La distribution de probabilité des états occupés *f*(*E*) s'écrit alors :

$$f(E) = f_0(E) \sum_n \frac{\left(D_0 V W_c \, e^{-E/W_c}\right)^n}{n!} B_n(E) \qquad \text{(II-9)}$$

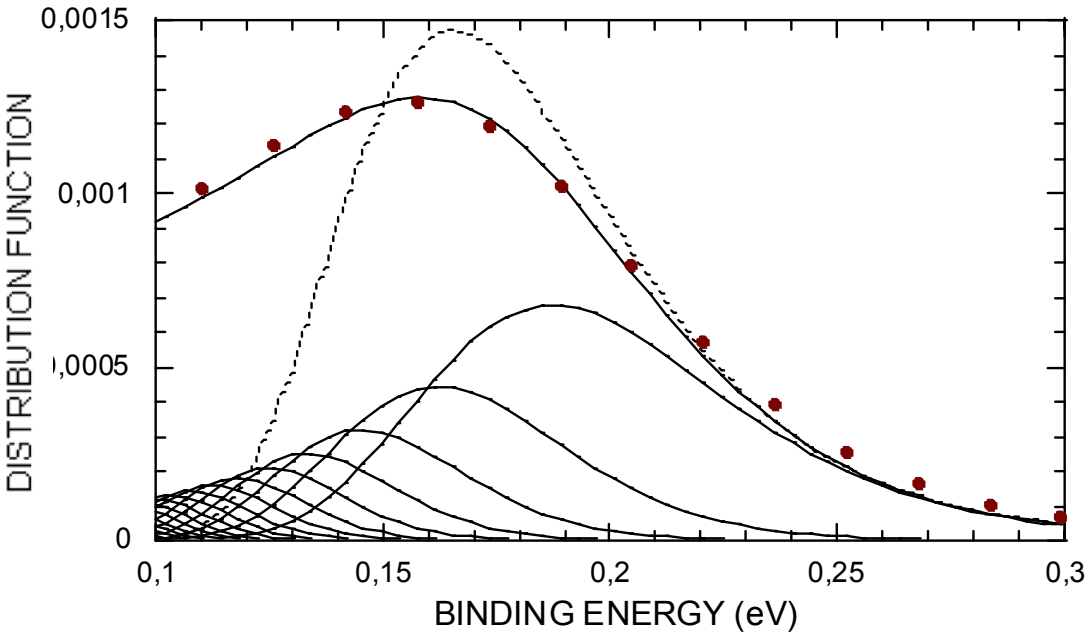


Figure II-13: Représentation de la fonction de distribution des 17 états de plus basse énergie [Eq (II-6), pour *n*=0 à 16 avec W_c=34 meV], pondérée par le facteur de Boltzmann [Eq (II-8)], et de leur somme [Eq (II-9)]. La courbe en pointillés est la distribution de l'état fondamental donnée par Dunstan et Boulitrop (II-5). Les points représentent la fonction de distribution d'états occupés [Eq (II-10)] calculée pour W_c=34 meV *et* E_d= 0,18 eV. Notons que les expressions (II-9) et (II-10) donnent des résultats très proches.

Sur la figure II-13, nous représentons la distribution de probabilité des 17 états de plus basse énergie dans le volume *V*.

Le résultat du calcul reproduit bien les spectres d'AIRP sur toute la gamme spectrale. L'expression (II-9) revient à tenir compte explicitement du quasi-équilibre qui s'instaure dans les queues de bande, lorsque les photoporteurs y résident suffisamment longtemps. Nous pouvons tenir compte du même phénomène en définissant la fonction $f(E)$ à partir de l'approximation classique d'une énergie de démarcation E_d définie comme suit : un électron photocréé ayant une énergie $E > E_d$ est ré-émis dans la bande de conduction, au-delà du seuil de mobilité. Si cet électron se trouve à un niveau plus bas que celui d'énergie E_d, il reste piégé dans les états localisés jusqu'à ce qu'il se recombine. Soient $W_r = \omega_0 \exp(-E/kT)$ la probabilité pour qu'un électron photocréé soit ré-émis dans la bande de conduction, ω_0 étant la fréquence d'essai et W_p la probabilité pour que cet électron soit piégé dans les états de milieu de gap. Si G est le taux de génération, la population d'un état d'énergie E est telle que: $G/(W_p+W_r) \propto 1/[1+\exp(E_d - E)/kT]$. Ainsi, E_d est une énergie qui, à la manière d'un quasi-niveau de Fermi, caractérise l'occupation de la queue de bande.

Nos calculs vont donc finalement être développés dans cette approche en utilisant comme densité d'états occupés l'expression suivante (très proche en pratique de l'expression (II-9)), comme il est montré sur la figure II-13) :

$$D_c^{occ}(E) = D_{0c} \exp\left[\frac{-E}{W_c}\right] \times \left[\frac{1}{1+\exp\left[(E_d - E)/kT\right]}\right] \qquad \text{(II-10)}$$

E est l'énergie de l'état localisé et D_{0c} est la densité d'états au seuil de mobilité de la bande de conduction.

En prenant E_d et W_c comme paramètres ajustables, nous présentons sur la figure II-14 le résultat de l'ajustement par moindres carrés non linéaires du spectre d'AIRP de a-Si:H de type n, où $[PH_3]/[SiH_4] = 0{,}15\%$. La courbe théorique (en trait plein) décrit assez bien la totalité du spectre expérimental pour une valeur de $E_d = 0{,}27$ eV et pour $W_c = 29 \pm 2$ meV [14].

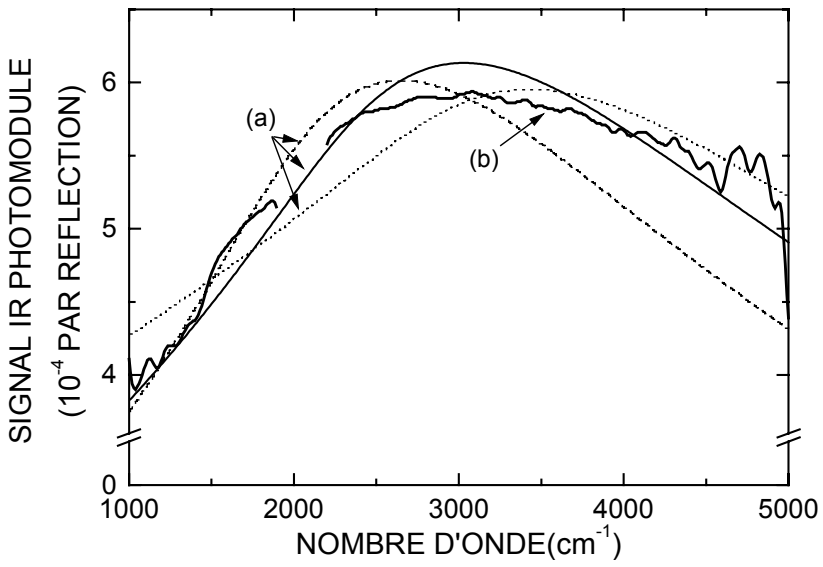


Figure II-14: **(a) Spectres théoriques et (b) spectre d'AIRP d'une couche de a-Si:H de type n avec [PH_3]/[SiH_4]=0,15%, obtenu pour une fréquence de modulation de la lumière excitatrice (Φ=8.10^{16} photons cm^{-2} s^{-1}) égale à 1 kHz. La courbe théorique qui ajuste le mieux le spectre d'AIRP a été calculée pour E_d=0,27 eV et W_c=29 meV (trait plein). La courbe en tirets a été calculée pour W_c = 31 meV et celle en pointillés pour W_c = 27 meV. Les valeurs de E_d qui en résultent sont de 0,22 eV et 0,33 eV respectivement.**

Ainsi, à partir d'une analyse quantitative de nos spectres d'AIRP, nous pouvons mesurer directement la largeur de la queue de bande de conduction de a-Si:H, paramètre qu'il n'est pas facile d'évaluer directement à partir des mesures d'absorption des états de milieu de gap et des mesures de temps de vol [15-16]. Nous pouvons voir sur la figure II-14 que la sensibilité de notre ajustement à W_c permet de déterminer ce paramètre avec une précision inférieure à 2 meV.

Comme déjà énoncé, nous constatons que l'énergie du maximum du signal d'AIRP varie comme celle de la largeur de la queue de bande de conduction, mais que cette dernière est plus petite d'un facteur 10. Ce facteur vient en partie de la forme de la section efficace d'ionisation dont le maximum se situe à $h\nu=2E$. De plus, comme nous pouvons déjà le voir sur l'équation (II-10), cette énergie est plus sensible aux variations de E_d que de W_c.

Par ailleurs, nous avons tenté d'appliquer notre modèle aux échantillons carbonés a-$Si_{1-x}C_x$:H. L'ajustement des spectres d'AIRP ne reproduit pas l'expérience aussi bien que dans le cas de a-Si:H. En effet, la forme du spectre semble regrouper deux contributions, l'une semblable à celle de a-Si:H et l'autre dont le centre se situe au-delà de 4000 cm^{-1} (voir figure II-5).

Cependant, l'ajustement est acceptable jusqu'à 7% de carbone et nous permet de déterminer une valeur de W_c égale à 32.5 meV et 39.5 meV quand le taux de carbone est de 3% et 7% respectivement.

Troisième partie : Electroluminescence de a-Si:H et ses alliages carbonés massifs

Troisième partie : Electroluminescence de a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H massifs

L'électroluminescence résulte de la recombinaison radiative d'une paire électron-trou, où les électrons sont injectés électriquement à une extrémité de la structure et les trous à l'autre extrémité.

Le silicium cristallin massif ayant un gap indirect, la réalisation de diodes électroluminescentes (LED) efficaces semble impossible à partir de ce matériau. Cependant, avec l'utilisation du silicium cristallin poreux, cette perspective s'avère possible. En effet, les premières diodes électroluminescentes à partir du silicium cristallin poreux ont été réalisées dès la découverte de la PL de ce dernier, mais avec un rendement quantique trop faible (inférieur à 10^{-3} %) pour d'éventuelles applications [1]. L'amélioration du rendement d'électroluminescence a été rendue possible grâce à la coexistence de différentes structures poreuses. Steiner a obtenu de l'électroluminescence à partir d'une couche nanoporeuse sur n-Si, prise en sandwich entre une couche mésoporeuse obtenue sur du silicium de type p^+ et une couche macroporeuse sur le substrat de silicium de type n [2]. Il obtient un rendement quantique de l'ordre de 0,01%. En utilisant la même géométrie que celle de Steiner, Lalic et al. [3] puis Nishimura et al. [4] ont obtenu des rendements d'électroluminescence de 0,16% et 0,8% respectivement. Cependant, ils n'ont pas pu remédier au problème de l'instabilité de l'électroluminescence. Un rendement quantique supérieur à 1% a été obtenu par Koshida et al. [5] en protégeant la couche poreuse par de l'oxyde de silicium. Très récemment, Gelloz et al. ont pu améliorer de façon significative l'efficacité et la stabilité de l'électroluminescence en déposant un film de carbone amorphe entre l'électrode semi-transparente et le silicium poreux [6].

Le silicium amorphe n'ayant pas les mêmes règles de sélection que le silicium cristallin pour les transitions optiques, il est possible d'imaginer des diodes électroluminescentes efficaces à partir de a-Si:H massif. Une émission dans l'infrarouge de jonctions p-i-n à base de a-Si:H a été observée dès 1976, à basse température [7]. D'autres études réalisées par différents groupes ont mené à la réalisation de structures électroluminescentes avec un bon rendement quantique pour d'éventuelles applications [8,9].

Afin de comprendre le phénomène d'électroluminescence, il est essentiel de bien maîtriser les problèmes d'injection et les processus de recombinaison. Pour cela, nous allons tout d'abord étudier les courbes (I-V) des structures p-i-n, en fonction du taux de carbone et de l'épaisseur *d* de la couche intrinsèque. Les mesures sont faites en régime continu à faible

polarisation avec des tensions de polarisation allant jusqu'à 2V (régime de faible injection), puis en impulsions pour des tensions de polarisation allant jusqu'à 20 V (régime de forte injection).

Nous nous intéresserons ensuite à l'étude de l'électroluminescence de ces jonctions p-i-n massives dont nous espérons pouvoir améliorer ensuite le rendement d'électroluminescence en utilisant le matériau poreux comme couche active.

I/ Etude et caractérisation de diodes électroluminescentes de a-$Si_{1-x}C_x$:H

1- La structure des diodes

Tout au long de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux structures p-i-n représentées sur la figure III-1. Elles sont constituées d'un substrat commercial formé d'une lame de verre sur laquelle est déposée une couche de SnO_2 de résistance par carré $R_{\square}$=30 Ω.

Le substrat est d'abord nettoyé dans un mélange sulfochromique, rincé à l'eau distillée , puis séché par un souffle d'azote sec. Ensuite, nous déposons par dessus, par PECVD, une première couche de 250 Å d'épaisseur de a-$Si_{1-x}C_x$:H dopé (([B_2H_6]/[SiH_4])=0,75%), puis une couche de a-$Si_{1-x}C_x$:H intrinsèque d'épaisseur comprise entre 500 Å et 8000 Å et enfin, une dernière couche d'environ 300 Å d'épaisseur de a-$Si_{1-x}C_x$:H dopé (([PH_3]/[SiH_4])= 0,25%). Le taux de carbone de tous nos échantillons est de 0%, 3% ou 5%. A leur sortie du réacteur de dépôt, nous déposons sur les échantillons (à $P=10^{-5}$ Torr) soit de l'aluminium par évaporation, soit de l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) par pulvérisation cathodique. Ce dépôt est fait à travers un masque qui nous permet d'avoir 40 pastilles de 2 mm de diamètre sur une surface de 6 cm^2.

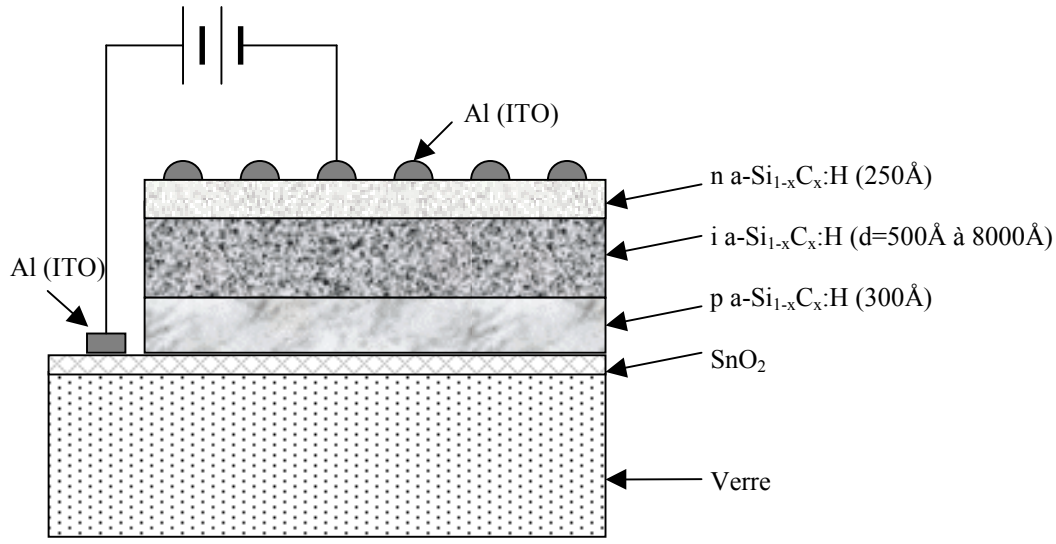


Figure III-1: Jonction p-i-n à base de a-$Si_{1-x}C_x$:H polarisée en direct.

2- Principe de fonctionnement

Une diode électroluminescente fonctionne par recombinaison de porteurs de charge excités électriquement. Sous polarisation, les porteurs de charge sont injectés dans la jonction (injection d'électrons à partir de la cathode et de trous à partir de l'anode (figure III-2)). Les porteurs de charge migrent sous l'effet du champ électrique et se déplacent vers l'électrode opposée. Dans le cas où les deux porteurs de signe opposé se rencontrent, il peut y avoir formation d'une paire électron-trou par attraction coulombienne. La désexcitation de cette paire, pour un retour du système à son niveau fondamental, peut se faire de manière radiative en émettant un photon.

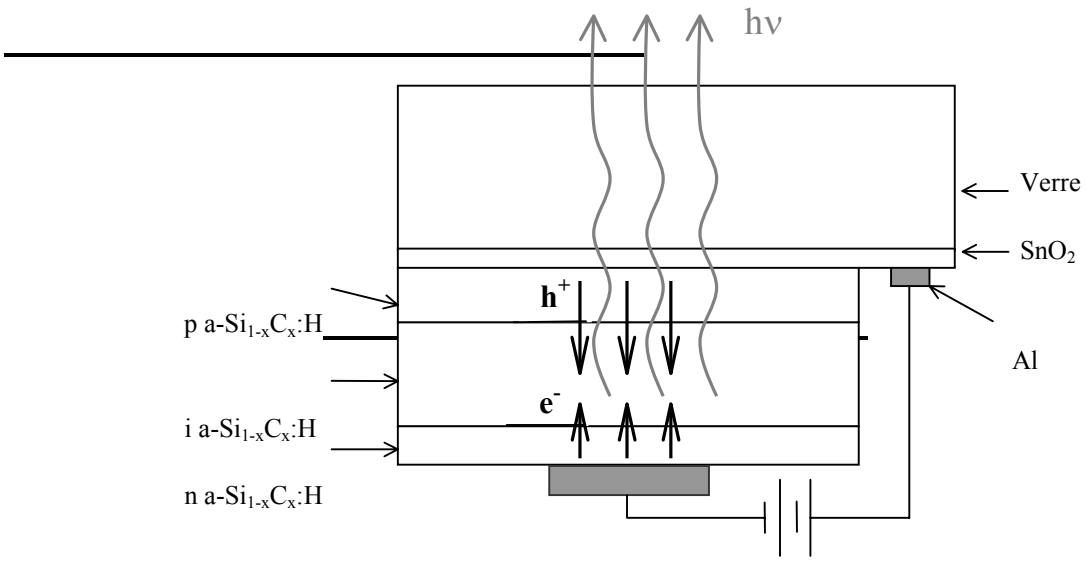


Figure III-2: Diode électroluminescente: luminescence de la couche active.

3- Caractérisation des diodes de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif

3-1- Régime de faible injection

Les courbes (I-V) en régime continu (faible injection) de trois échantillons, de taux de carbone différents et de même épaisseur de couche intrinsèque, sont représentées sur la figure III-3.

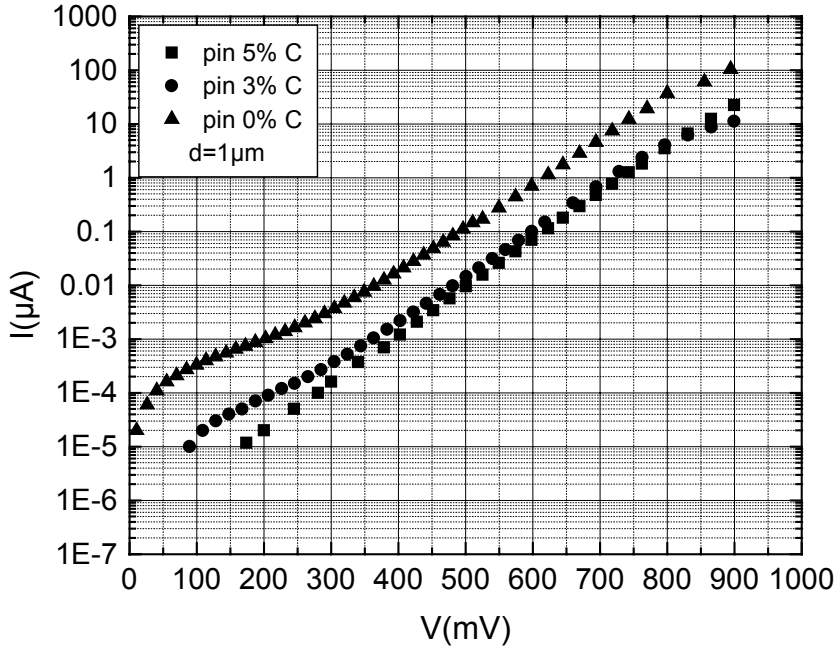


Figure III-3: Courbes (I-V) en régime de faible injection de trois jonctions p-i-n dont le taux de carbone est de 0%, 3%, 5% et pour une épaisseur *d* =1 µm de la couche intrinsèque.

Nos courbes répondent bien à la relation empirique modélisant la caractéristique courant-tension d'une diode :

$$I = I_s(e^{\frac{eV}{nkT}} - 1) \qquad \text{(III-1)}$$

Pour tous nos échantillons, quels que soient leur taux de carbone et l'épaisseur de la couche intrinsèque (nous n'avons représenté que trois d'entre eux sur la figure III-3), le courant de saturation I_s, grandeur dépendant de la concentration des porteurs de charge libres et de leur mobilité, est de l'ordre du pA (de 0,5 pA à 7 pA). Le facteur d'idéalité n, paramètre empirique dépendant de la nature de nos couches amorphes est, quant à lui, de l'ordre de 2. Cette valeur indique bien la présence du processus de recombinaison des porteurs dans la région intrinsèque. Ces valeurs de n et I_s confirment la bonne qualité de nos structures du point de vue injection des porteurs. Cependant, ces mesures ne donnent en aucun cas des indications sur la qualité de nos couches amorphes, à savoir sur la valeur de la densité d'états. Ceci nécessite d'autres mesures de transport [10,11].

Par ailleurs, certains de nos échantillons présentent une résistance série R_s pour des tensions de polarisation V>0,8 V. Cette résistance, de l'ordre de quelques centaines d'Ohm, variant d'une pastille à une autre au sein d'un même échantillon, est liée à la qualité du contact ohmique sur la couche amorphe de type p. Il apparaît aussi sur quelques-unes de nos courbes (I-V) une résistance parallèle $R_{//}$, à faible polarisation (V<0,3V), de l'ordre de grandeur du MΩ. La valeur de cette résistance peut être augmentée d'une manière importante en augmentant l'épaisseur de la couche amorphe de type n. D'autre part, nous constatons que pour obtenir une valeur de courant donnée, il faut imposer des tensions d'autant plus grandes que le taux de carbone est grand. Ainsi, pour un courant de 2×10^{-5} μA, V = 10,8 mV, 110 mV et 200 mV pour des taux de carbone de 0%, 3% et 5% respectivement. L'accroissement du gap avec l'augmentation de la concentration de carbone nécessite donc l'application d'une tension de polarisation plus grande.

3-2 Régime de forte injection

Les caractéristiques courant-tension de nos échantillons étant déterminées, l'étude de l'électroluminescence de nos structures p-i-n nécessite une polarisation à plus haute tension. La tension de polarisation pouvant aller jusqu'à 20 V, il est important de protéger nos échantillons par application d'un signal en impulsions. La durée des impulsions est de 50 μs et la fréquence de répétition est de 1 kHz .

Au-delà d'une tension de polarisation de 2 V, l'équation (III-1) n'est plus vérifiée. En fonction de la nature du matériau (valeur de la densité d'états) et de l'épaisseur de la couche intrinsèque, nous pouvons nous retrouver dans l'un des deux régimes suivants :

a- Régime SCLC (space-charge limited current)

L'une des limitations que peuvent rencontrer certaines diodes est le phénomène de limitation par la charge d'espace : si l'injection est trop efficace, c'est-à-dire si le nombre de porteurs injectés est plus grand que le nombre de porteurs thermo-générés, la densité de charge dans la couche semiconductrice peut devenir suffisamment élevée pour défavoriser l'injection. Tous les porteurs piégés dans le gap créent une charge qui aura tendance à repousser ceux que nous continuons à injecter. Quand le temps de transit des porteurs en excès est trop long pour permettre à la charge de relaxer, les porteurs injectés domineront les porteurs générés thermiquement [12]

Une couche de semi-conducteur d'épaisseur L en régime SCLC (injection d'électrons dans la bande de conduction) est schématisée sur la figure III-4.

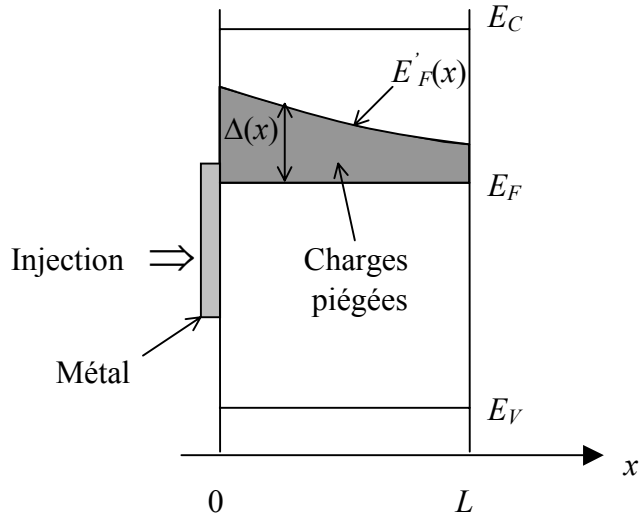


Figure III-4: Injection des électrons dans une couche mince d'un semi-conducteur amorphe d'épaisseur *L*. E_F est le niveau de Fermi à l'équilibre, $E'_F(x)$ est le quasi niveau de Fermi et $\Delta(x)=E'_F(x)-E_F$. Tous les états qui se trouvent dans l'intervalle énergétique $\Delta(x)$ sont occupés par les charges piégées.

Nous considérons que toutes les charges piégées adoptent une distribution d'équilibre au sein de la bande dans laquelle elles ont été injectées, c'est-à-dire que nous pouvons définir un quasi-niveau de Fermi E'_F . Soit n_t la densité volumique de ces charges.

A l'équilibre, la concentration de porteurs libres dans le matériau est :

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \qquad \text{(III-2)}$$

N_c est la densité d'états équivalente de la bande de conduction.

La distribution d'équilibre des porteurs piégés dans la région de charge d'espace s'écrit quant à elle:

$$\frac{\mathrm{d}n_{t,0}}{\mathrm{d}E_t} = \frac{N_t}{1+\exp\left(\frac{E_t - E_F}{k_B T}\right)} \qquad \text{(III-3)}$$

où E_t est l'énergie du porteur piégé et N_t la densité d'états de pièges.

Hors équilibre, la distribution de porteurs piégés devient:

$$\frac{\mathrm{d}n_t}{\mathrm{d}E_t} = \frac{N_t}{1+\exp\left(\frac{E_t - E'_F}{k_B T}\right)} \qquad \text{(III-4)}$$

et la concentration de porteurs libres est:

$$n = N_c \exp\left(\frac{E'_F - E_c}{k_B T}\right) \qquad \text{(III-5)}$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(\frac{E'_F - E_F}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \qquad \text{(III-6)}$$

Pour simplifier le calcul, nous appliquons une approximation de température nulle à la distribution de Fermi, ce qui conduit à :

$$n_t(x) = \int_0^{\Delta} N_t(E)\, d(E) \qquad \text{(III-7)}$$

où $N_t(E)$ est la densité d'états des défauts dans le matériau.

Dans ce qui suit, nous allons faire un raisonnement en valeurs moyennes. Des calculs plus exacts ont abouti aux mêmes résultats [11].
En partant des relations liant la quantité de charges injectées dans un condensateur plan de capacité C, dont la distance entre les deux plaques est L et entre lesquelles est appliquée une tension V, la densité totale par unité de surface de charges injectées est:

$$Q = (\rho_t + \rho_f)\, L = -\, C\, V \qquad \text{(III-8)}$$

ρ_f et ρ_t sont respectivement les concentrations volumiques des charges libres et piégées.

A partir des équations (III-2) et (III-7), en supposant N_t constant entre E_F et E'_F et sachant que $\rho_f = -\, e\, n$ et $\rho_t = -\, e\, n_t$, nous obtenons :

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(\frac{-\rho_t}{e N_t k_B T}\right) \qquad \text{(III-9)}$$

or

$$J = n\, e\, \mu\, \mathcal{E} = n\, e\, \mu\, \frac{V}{L} \qquad \text{(III-10)}$$

où $\mathcal{E}$ est le champ électrique.

Le régime SCLC est atteint lorsque $|\rho_t| >> e\, n_0$. Nous pouvons alors en déduire :

$$J = \frac{\sigma V}{L} \exp\left(\frac{V}{V_c}\right) \qquad \text{(III-11)}$$

avec :

$$V_c = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} k_B T\, N_t(E_F)\, L^2 \qquad \text{(III-12)}$$

$N_t(E_F)$ étant la densité d'états des défauts au niveau de Fermi et σ la conductivité de l'échantillon (à l'équilibre).

b- Régime d'injection de deux types de porteurs de charge

A plus fort potentiel, la concentration de porteurs injectés peut devenir plus grande que celle des porteurs piégés et nous pouvons injecter simultanément les deux types de porteurs. Dans le cas où les électrons et les trous sont injectés simultanément, nous assistons à la création de deux zones de charge d'espace comme l'illustre la figure ci-dessous :

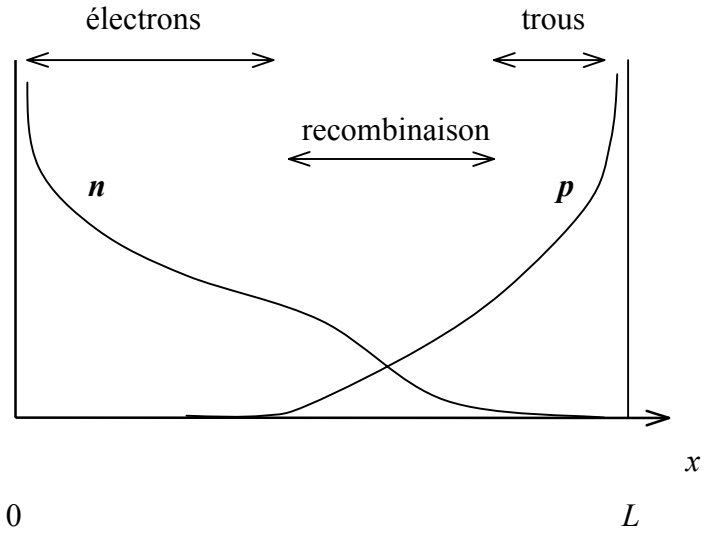


Figure III-5: Injection de deux types de porteurs et création de deux régions SCLC [13].

Deux cas alors se présentent :

Si le temps de transit τ_t des porteurs est plus grand que leur temps de vie τ_r, la recombinaison se passe dans une région située entre les deux régions SCLC (figure III-5). Une de ces deux régions domine généralement. Le système sera donc gouverné par l'une de ces deux régions SCLC et nous nous retrouvons donc dans le cas d'une injection d'un seul type de porteur de charge.

Sachant que :

$$v = \mu \mathcal{E} = \mu \frac{V}{L} = \frac{L}{\tau_t} \qquad \text{(III-13)}$$

v étant la vitesse des porteurs.

$$\tau_t = \frac{L^2}{\mu V} \qquad \text{(III-14)}$$

or, en négligeant les porteurs piégés,

$$Q = C\,V \sim \varepsilon\varepsilon_0 \frac{V}{L} \qquad \text{(III-15)}$$

et

$$J \sim \frac{Q}{\tau_t} \qquad \text{(III-16)}$$

nous en déduisons l'expression de *J* donnée par la loi de Child [13]

$$J \sim \varepsilon\,\varepsilon_0\,\mu \frac{V^2}{L^3} \qquad \text{(III-17)}$$

Si le temps de transit des porteurs est très petit devant le temps de recombinaison, les électrons et les trous peuvent se déplacer dans la couche avant de se recombiner. Ce régime assez complexe ne peut être atteint facilement, vu qu'il nécessite un peuplement plus important des états de bande que des états dans le gap.

L'expression du courant s'écrit dans ce cas [13] :

$$J \sim \varepsilon\,\varepsilon_0\,\mu_n \mu_p \tau_r \frac{V^3}{L^5} \qquad \text{(III-18)}$$

Les courbes (I-V) en régime de forte injection pour une épaisseur de couche intrinsèque sont représentées sur la figure III-6.

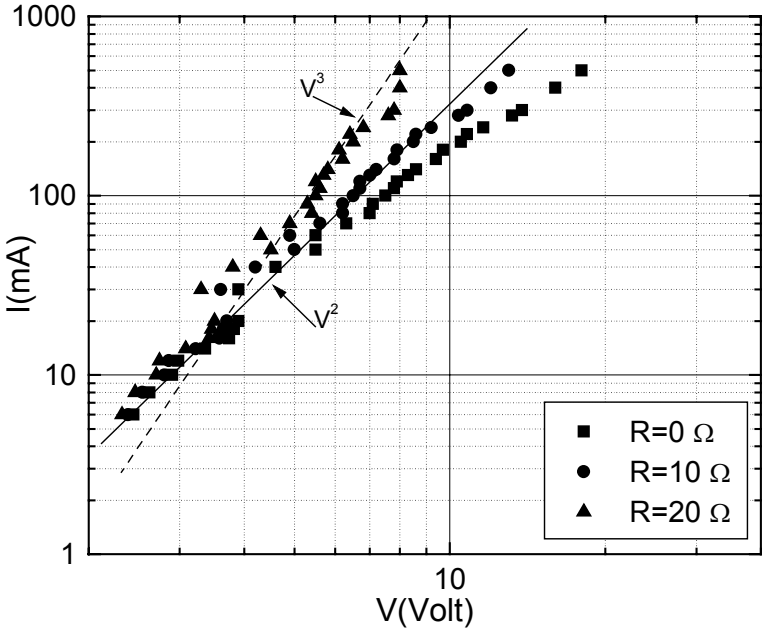


Figure III-6: Courbes (I-V) en régime de forte injection d'une jonction p-i-n a-$Si_{.95}C_{.05}$:H, d'épaisseur de couche intrinsèque d = 4000 Å.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III-6, la caractéristique mesurée n'obéit pas tout à fait à une loi de puissance. En corrigeant la caractéristique de la jonction avec une résistance série de 10 Ω, le courant varie approximativement comme le carré de la tension. Mais en corrigeant pour une résistance de 20 Ω, cette variation se rapproche d'une dépendance en puissance trois. Il nous est ainsi difficile de dire comment se fait l'injection et si elle est limitée par une ou deux régions SCLC. Ceci est vrai pour tous nos échantillons quels que soient leur taux de carbone et l'épaisseur de leur couche intrinsèque *d*.

Par ailleurs, nous avons préparé des structures pour lesquelles $d < 500$ Å, dans le but de réduire le temps de transit des porteurs injectés. Cependant, il nous est toujours difficile d'affirmer que *J* suit une variation en V^2 ou V^3.

II- Electroluminescence des diodes de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif

L'électroluminescence est basée sur le même principe que la photoluminescence. Dans ce dernier cas, tant que les porteurs sont piégés dans les queues de bande, ils peuvent se recombiner radiativement ; mais s'ils s'échappent de leur piège, nous pouvons les considérer comme perdus.

Pour la PL, la création des paires électron-trou en interaction coulombienne rend leur recombinaison radiative très probable. Pour ce qui est de l'EL, les porteurs sont injectés de part et d'autre de la jonction. La probabilité de former dans ce cas des paires électron-trou en interaction coulombienne est plus faible. L'intensité d'EL est de ce fait plus faible que celle de la PL. Il est donc évident que dans le processus de l'EL, l'injection des charges et la répartition des porteurs de charge dans la diode sont déterminantes pour le rendement de la diode.

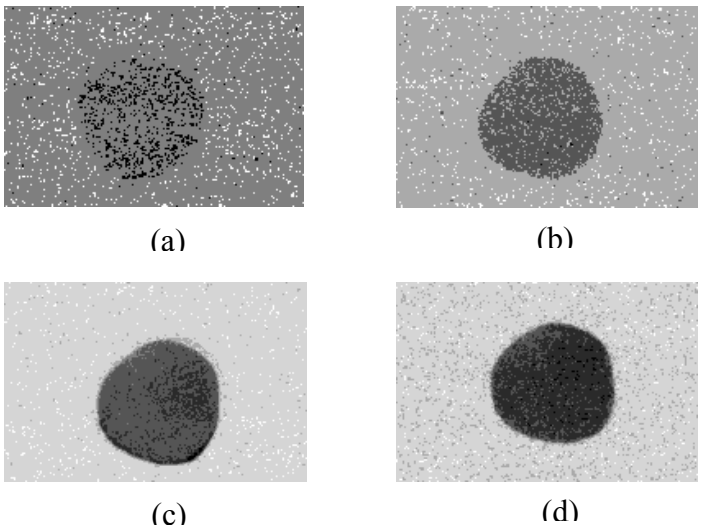


Figure III-7: Images de l'électroluminescence de 4 diodes où la concentration en carbone est ((a), (b)) 0% et ((c), (d)) 5% et l'épaisseur de la couche intrinsèque est ((a), (c)) 1000 Å et ((b), (d)) 2000 Å. Dans tous les cas, le courant de polarisation est de 20 mA.

L'intensité du signal d'électroluminescence est mesurée à température ambiante grâce à une caméra à large ouverture optique et moyennée pendant une dizaine de secondes. Les données sont ensuite traitées grâce au logiciel Scion Image qui permet également de soustraire une image prise en l'absence d'excitation. La figure III-7 montre des images de l'électroluminescence de 4 diodes de taux de carbone et d'épaisseur de la couche intrinsèque différents. Nous pouvons voir que ces échantillons présentent une électroluminescence faible

mais homogène, en particulier sans 'point chaud'. Comme il est montré sur la figure III-8 dans le cas d'une structure p-i-n à 5% de taux de carbone, le signal d'EL apparaît pour un courant de l'ordre de quelques mA. Ce signal croît linéairement avec le courant et ceci, quelle que soit la valeur de l'épaisseur *d* de la couche intrinsèque. Cette variation est vérifiée aussi bien pour des échantillons non carbonés que pour ceux dont le taux de carbone est de 3%. Cela indique que la recombinaison d'une fraction constante de porteurs injectés se fait d'une manière radiative, produisant la luminescence [14]. Par ailleurs, quel que soit le taux de carbone des couches, l'intensité d'EL est la plus grande pour *d* = 2000Å, comme il est montré sur les figures III-9 et III-10.

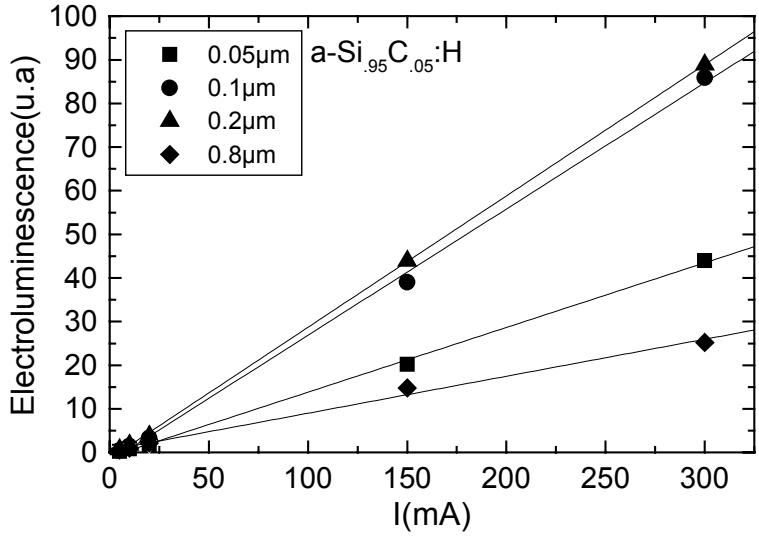


Figure III-8: Variation de l'intensité d'électroluminescence des diodes carbonées a-$Si_{.95}C_{.05}$:H en fonction de l' intensité du courant de polarisation, pour différentes épaisseurs de la couche intrinsèque.

Sur la figure III-9, nous présentons la variation de l'intensité d'EL en fonction de l'épaisseur *d* de la couche intrinsèque. Plus le courant augmente et plus la concentration de porteurs injectés est grande. Le peuplement des états localisés est plus efficace, le taux de recombinaison radiative augmente et le signal d'EL est de ce fait plus intense. Cependant, pour un courant de polarisation constant et quelle que soit la concentration en carbone de nos échantillons, le signal d'EL augmente avec l'épaisseur *d* de la couche intrinsèque pour atteindre une valeur maximale à $d \approx 2000$ Å (voir aussi figure III-7). Quand $d > 2000$ Å, l'intensité de l'EL décroît pour la raison suivante : quand l'épaisseur de la couche intrinsèque

augmente, le temps de transit τ_t des porteurs injectés augmente. Si τ_t devient plus grand que le temps de recombinaison des porteurs, ces derniers vont voir leur probabilité d'être piégés augmenter au fur et à mesure que *d* augmente. Ceci produit une diminution progressive de l'intensité d'EL.

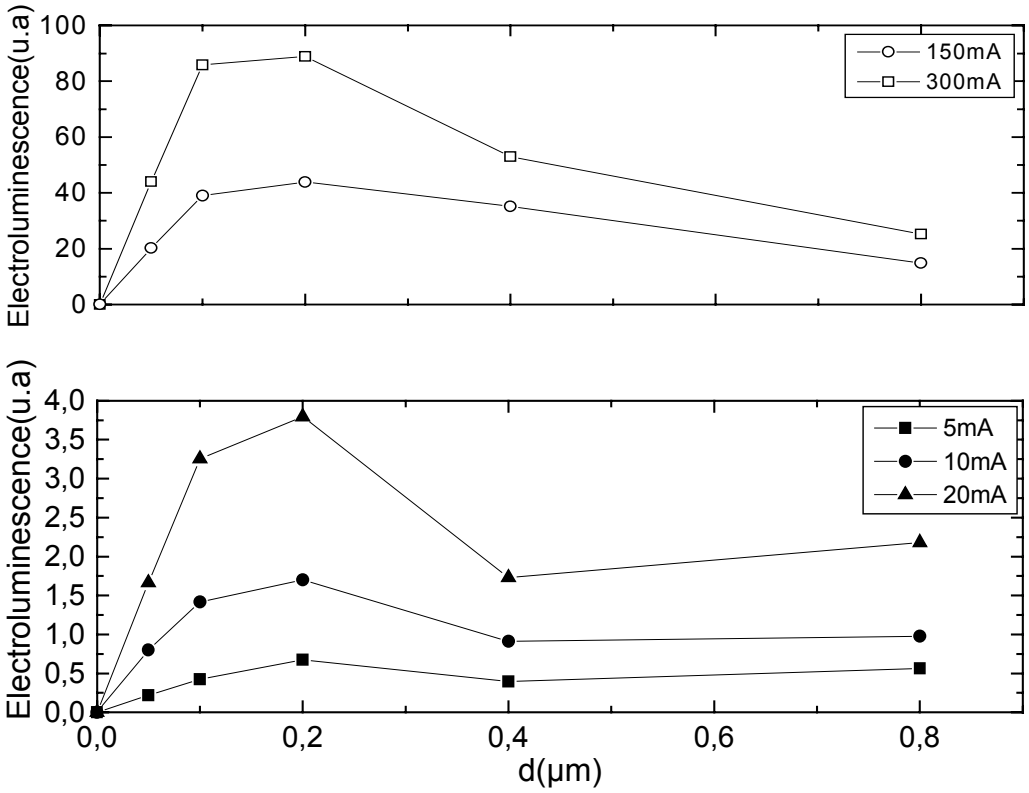


Figure III-9: Variation de l'intensité d'électroluminescence en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque des diodes carbonées a-$Si_{.95}C_{.05}$:H et pour différentes intensités de courant de polarisation.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III-10, l'intensité d'EL augmente avec le taux de carbone. Sachant que l'accroissement de ce taux de carbone élargit les queues de bandes du matériau, la densité d'états localisés devient plus grande. Ceci augmente la probabilité de recombinaison des porteurs qui sont de plus en plus nombreux à peupler ces états. Cependant, nous avons noté une chute importante du signal d'EL pour des diodes dont le taux de carbone est de 7% et plus. En effet, pour ces échantillons, la densité d'états au niveau de Fermi est suffisamment grande pour que les porteurs injectés soient piégés sur les défauts. Dans ce cas, le signal d'EL décroît rapidement.

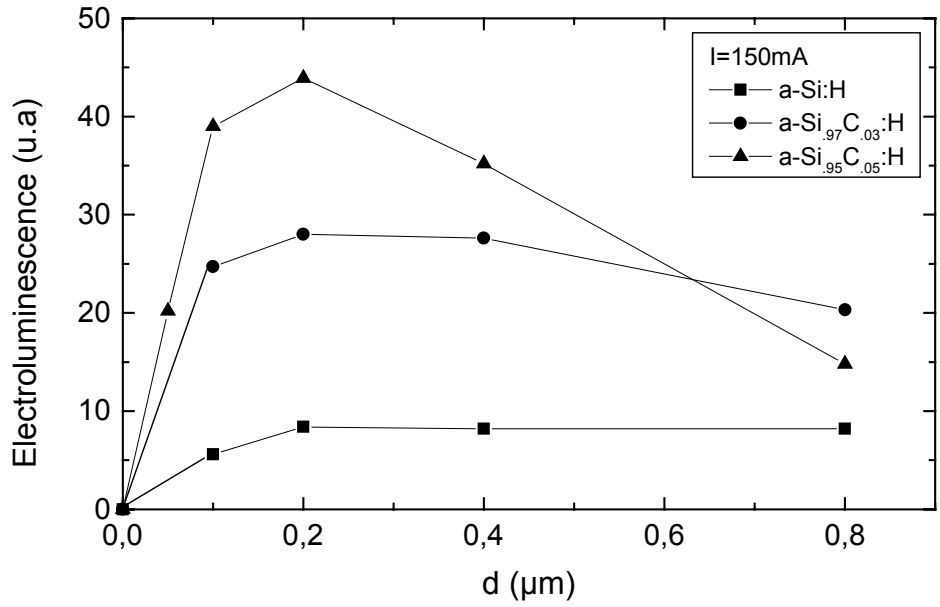


Figure III-10: Variation de l'intensité d'électroluminescence de trois échantillons dont le taux de carbone est 0%, 3% et 5%, en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque et pour un courant d'excitation constant.

Une bonne efficacité de l'électroluminescence suppose une injection facile et équilibrée des 2 types de porteurs ainsi que leur recombinaison dans un emplacement adapté de la structure (par exemple loin des centres de recombinaison non-radiative). Pour un taux de carbone et une épaisseur de la couche intrinsèque optimales, la difficulté que nous avons eue à injecter les porteurs dans la structure a fait que le rendement d'électroluminescence de nos diodes ne dépasse pas 0,01%. Hamakawa et al. [15] ont amélioré l'injection des porteurs dans les diodes carbonées en insérant un isolant aux interfaces p/i et i/p (par exemple a-SiN:H dont le gap est égal à 5 eV). Le champ électrique appliqué se concentre alors sur les couches isolantes, ce qui accélère les porteurs de charges injectés et augmente leur concentration. Nous avons quant à nous testé une autre approche, basée sur la mise en œuvre de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux.

III- Tentative d'electroluminescence de diodes de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux

Le rendement d'électroluminescence des diodes massives étant inférieur à 0,01%, nous avons espéré l'améliorer en rendant poreuse la couche active (les procédures de préparation des films poreux sont décrites dans la dernière partie de cette thèse).
La coexistence de structures différentes de mésoporeux, nanoporeux et macroporeux dans les diodes électroluminescentes réalisées à partir du silicium cristallin poreux nécessite toute une technologie de fabrication [2-4,16]. Ces structures sont difficiles à obtenir sur de l'amorphe où la morphologie des couches est bien moins facilement pilotable. Ceci demande toute une étude et ne peut faire l'objet que d'un projet de plus grande ampleur. De plus, le mécanisme d'injection des porteurs est compliqué et demande aussi une étude spécifique. Dès le début, nous nous sommes heurtés à un problème majeur: la mauvaise qualité du contact entre la couche poreuse et l'électrode injectrice. En effet, en raison de la rugosité de la surface du film poreux à l'échelle nanométrique, le contact est discontinu et l'injection des porteurs est donc mauvaise. Pour remédier à ce problème dans le cas de l'électroluminescence du silicium poreux cristallin, N. Koshida et al. [17] ont introduit un polymère dans les pores et récemment, B. Gelloz et al. sont arrivés à améliorer le rendement d'électroluminescence en protégeant la couche poreuse par du carbone amorphe [6]. Pour notre part, nous avons protégé notre couche poreuse en déposant par dessus une mince couche de a-$Si_{1-x}C_x$:H mais sans obtenir d'amélioration probante.

A ce stade, pour découpler les difficultés et s'affranchir de ces problèmes d'injection, nous avons donc choisi d'étudier en détail la photoluminescence du matériau. Le but de cette étude est double. Il s'agit d'abord de vérifier dans quelle mesure l'utilisation d'une couche de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreuse permet effectivement d'améliorer la recombinaison radiative dans le matériau, ce qui justifierait les efforts à entreprendre pour améliorer l'injection. Il s'agit aussi d'identifier quels sont les facteurs limitant la recombinaison radiative dans le matériau. Cette étude constitue la dernière partie de cette thèse.

Quatrième partie : Photoluminescence de a-Si:H et ses alliages carbonés massifs et poreux.

Quatrième partie: La photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et poreux

I/ a-$Si_{1-x}C_x$:H massif : photoluminescence à température ambiante

1- Processus de luminescence dans a-Si:H massif

Afin de mieux développer notre discussion sur les aspects qui caractérisent la luminescence de notre matériau a-$Si_{1-x}C_x$:H, nous allons rappeler les résultats importants des différents travaux sur la luminescence de a-Si:H.

Nous avons vu dans la première partie de cette thèse que les mesures d'absorption optique ont montré que le silicium amorphe possède un gap optique de l'ordre de 1,75 eV . D'autre part, la bande d'émission de luminescence de ce matériau est située à environ 1,4 eV. Dans ce qui suit, nous allons rappeler les raisons invoquées pour expliquer cette différence d'énergie et discuter d'autres aspects caractérisant la bande d'émission, à savoir le déplacement du maximum de luminescence et l'évolution de sa largeur à mi-hauteur en fonction du taux de carbone.

Deux modèles expliquent l'écart énergétique entre les bandes d'émission et d'absorption :

1- Street [1] parle d'un déplacement de Stokes produit par un effet de relaxation de la configuration atomique dans l'état excité. A cause de cette relaxation impliquant l'interaction électron-phonon, les photoporteurs cèdent irréversiblement de l'énergie au réseau avant de se recombiner.

2- Boulitrop [2] explique ce déplacement par la thermalisation des porteurs photoexcités dans les bandes, puis dans la queue de ces mêmes bandes, sans aucun effet de relaxation de ces états.

Après excitation et création de photoporteurs, la recombinaison radiative peut se faire de diverses façons : à partir d'états étendus ou localisés vers des états étendus, des états localisés ou des états de milieu de gap. Comme le montre la figure IV-1, les transitions responsables de ce signal de photoluminescence sont des transitions entre les états localisés des queues de bandes de conduction et de valence pour les raisons suivantes :

1- la gamme d'énergie de cette bande de luminescence correspond bien aux transitions des états localisés dans la queue de bande de conduction vers ceux de la queue de bande de valence.

2- l'intensité de luminescence est plus grande dans les couches où la densité de défauts est faible; la PL n'est donc pas due à des transitions radiatives sur des défauts.

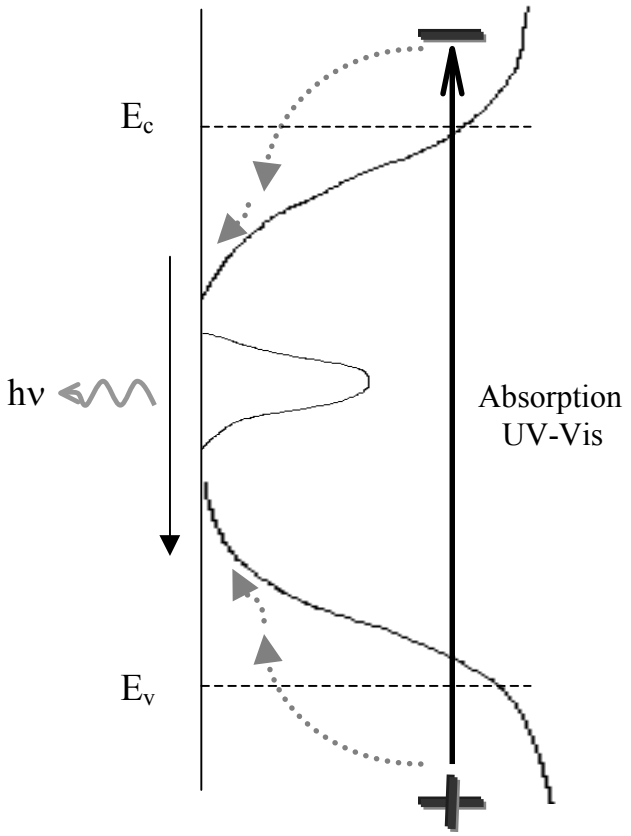


Figure IV-1: Schéma énergie/densité d'états dans a-Si:H intrinsèque.

1-1- Le spectre de luminescence

Dans un semi-conducteur intrinsèque à l'équilibre thermodynamique et pour une énergie de photons donnée, le nombre de photons émis est égal au nombre de photons absorbés. Le spectre de luminescence peut être déduit de l'absorption par la relation de Van Roosbroeck-Shockley [3]:

$$P_r(\nu)\,d(\nu) = \frac{\alpha(\nu) 8\pi \nu^2 n^2}{c^2[\exp(h\nu/k_B T)-1]} d\nu \qquad \text{(IV-1)}$$

P_r est le taux de recombinaison radiative, α est le coefficient d'absorption, ν est la fréquence des photons et n l'indice de réfraction du semi-conducteur.

1-1-1 Modèle de Street [1,4]

Street a comparé les valeurs de α évaluées au maximum de la bande de photoluminescence (1,4 eV) à partir de la relation de Van Roosbroeck-Shockley (de l'ordre de 10^2 cm^{-1}) à celles mesurées directement à cette énergie (beaucoup plus faibles). Il conclut que la différence entre ces deux valeurs de α peut s'expliquer uniquement par un déplacement de Stokes (de l'ordre de 0,4 eV) imputable à des changements de configuration locale dans l'état excité. Il suggère également que l'élargissement du spectre de photoluminescence est dû au désordre induit par cette réorganisation et associé à ce déplacement de Stokes.

1-1-2 Modèle de Dunstan et Boulitrop [5,6]

Dunstan et Boulitrop proposent que la position et la largeur de la bande de photoluminescence dans a-Si:H sont déterminées par la forme des queues de bandes. Aucun effet dynamique de relaxation dû à la réorganisation de ces états n'est pris en compte. Reprenons l'expression de la distribution de probabilité de l'état le plus profond accessible avant recombinaison (expression (II-5)) :

$$f_0(E) = D_0\, V\, e^{-E/W_c}\, e^{-D_0 V W_c e^{-E/W_c}} \qquad \text{(IV-2)}$$

Dans le présent cadre, pour une bande donnée, l'énergie E est comptée positivement lorsque nous nous rapprochons du centre de la bande interdite. La forme du spectre de photoluminescence correspond à la convolution des densités d'états profonds dans chaque bande et l'énergie moyenne de PL s'écrit :

$$E_{PL} = E_g \text{ (gap de mobilité) - } E_{max}^{valence} - E_{max}^{conduction} \qquad \text{(IV-3)}$$

où $E_{max}^{valence}$ et $E_{max}^{conduction}$ représentent, respectivement les énergies de liaison de l'état le plus profond accessible dans les queues de bande de valence et de bande de conduction.

Dunstan et Boulitrop ont montré que leur modèle reproduit bien les spectres expérimentaux de luminescence dans a-Si:H. Cependant la pente du flanc à basse énergie du spectre de photoluminescence est différente de celle du bord d'absorption. D'après le modèle, elle devrait être sensiblement la même. Searle et Jackson [7] ont en effet montré que dans les alliages de a-SiN:H, où l'enrichissement en N s'accompagne d'un accroissement du gap optique et d'un élargissement du bord d'absorption, la bande de luminescence se déplace vers les hautes énergies et sa largeur augmente. Ils ont suggéré que c'est le désordre qui détermine la position et la largeur de la bande de photoluminescence.

1-2- Le rendement quantique de luminescence

La compétition entre les taux de recombinaison radiative et non radiative contrôle le rendement quantique :

$$\eta_L = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \qquad \text{(IV-4)}$$

le temps de vie est :

$$\tau = \frac{1}{P_r + P_{nr}} \qquad \text{(IV-5)}$$

η_L est grand à basse température, à faible intensité excitatrice et pour un matériau à faible densité de défauts. η_L tend vers une valeur nulle (extinction) quand la température augmente. Les mécanismes non radiatifs tels que l'effet Auger et la recombinaison sur les états de surface sont présents mais non dominants.

L'accroissement de la mobilité des porteurs est la première raison de l'extinction de la photoluminescence à température ambiante. Dans ce cas, les porteurs localisés dans les queues de bande ont une probabilité accrue d'être capturés par un centre de recombinaison non radiatif, ce qui pénalise la luminescence. Cet effet peut devenir important car le temps radiatif moyen est long, de l'ordre de 10^{-3} s. Dans ce cas, le rendement quantique varie comme [8,9] :

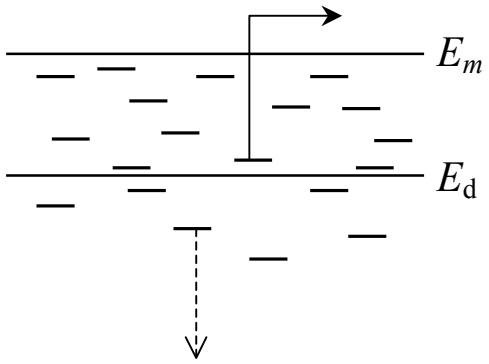
$$\left(\frac{1}{\eta_L} - 1\right)^{-1} = \eta_0 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \qquad \text{(IV-6)}$$

où T_0 est une température caractéristique de la luminescence. Dans a-Si:H, T_0 est de l'ordre de 25 K et augmente avec le taux de carbone dans a-$Si_{1-x}C_x$:H. Ceci produit une augmentation du rendement de la luminescence à température ambiante dans les alliages carbonés de a-Si:H [10]. Cette dépendance de η_L avec la température peut être associée à la distribution exponentielle des états de queue de bandes. Les porteurs photoexcités dont l'énergie de liaison dans la queue de bande est inférieure à une énergie de démarcation E_d (cf. la deuxième partie de cette thèse), sont supposés se recombiner non radiativement. L'énergie de démarcation est donnée par :

$$E_d = kT \ln(\omega_0 \tau_r) \qquad \text{(IV-7)}$$

ω_0 est une fréquence de phonons (nécessaires à la thermalisation), T est la température et τ_r est le temps de recombinaison radiative.

En effet, après thermalisation, les porteurs photoexcités avec une énergie telle que $E_{exc}>E_d$ peuvent être réémis dans des états délocalisés, se déplacer par excitation thermique et être capturés par un centre de recombinaison non radiative (défaut). Les porteurs pour lesquels $E_{exc}< E_d$ restent piégés dans les états localisés et se recombinent radiativement (le raisonnement est fait par rapport aux électrons).



Classiquement [4], nous relions donc le rendement de luminescence η_L à l'étirement des bandes caractérisé par l'énergie d'Urbach E_U. Nous écrivons que η_L est donné par la fraction des porteurs plus profonds que E_d dans une bande caractérisée par E_U, soit :

$$\eta_L \approx \exp\left(\frac{-E_d}{E_U}\right) \qquad \text{(IV-8)}$$

Lorsque η_L est suffisamment petit, cette expression (IV-8) est la même que celle donnée par l'équation (IV-6) à condition de poser :

$$T_0 = \frac{E_U}{k \ln(\omega_0 \tau_r)} \qquad \text{(IV-9)}$$

soit

$$kT_0 \approx \frac{1}{20} E_U \qquad \text{(IV-10)}$$

Nos résultats nous amèneront à réviser quelque peu cette approche.

2- Processus de luminescence dans a-$Si_{1-x}C_x$:H massif

Les études de photoluminescence sur les alliages a-$Si_{1-x}C_x$:H menées par Sussman et Ogden [11] puis par par Liedtke et al. [12] ont montré d'une part, que lorsque la concentration *x* en carbone augmente, le gap optique des couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H augmente et que d'autre part, le seuil d'absorption s'élargit. Simultanément, le spectre de luminescence se déplace vers les hautes énergies en s'élargissant. Tout comme a-Si:H, a-$Si_{1-x}C_x$:H dopé au bore ou au phosphore ne luminesce pas. En effet, le dopage crée des centres de recombinaison non radiative qui éteignent la luminescence du matériau [13]. Par ailleurs, les couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H intrinsèque luminescent à température ambiante et l'intensité de la luminescence augmente avec la concentration en carbone (S. Liedtke et al. [10]). Ces auteurs montrent aussi que les mécanismes de photoluminescence changent de nature pour des valeurs de *x* supérieures à 0,5, par modification de la microstructure de l'alliage. Ainsi, l'émission proviendrait, pour de fortes concentrations en carbone, d'entités formées d'amas isolés de carbone en configuration sp^2.

Tessler et Solomon [14] expliquent le processus de recombinaison dans les alliages a-$Si_{1-x}C_x$:H à basse température comme suit :

Pour les faibles concentrations en carbone, les comportements sont semblables à ceux dans les couches de a-Si:H, c'est-à-dire ils suggèrent un processus de recombinaison par effet tunnel. L'interprétation des résultats s'appuie sur le modèle de Dunstan et Boulitrop [6], en se basant sur le désordre croissant dans le matériau. Pour les fortes concentrations en carbone, le comportement est différent : à cause du caractère très localisé des fonctions d'onde, l'électron et le trou de la paire excitée ressentent une interaction coulombienne renforcée, ce qui a pour conséquence des mécanismes de recombinaison de type excitonique (analogues à ceux intervenant dans la luminescence moléculaire).

3- Dispositif expérimental de photoluminescence

Le montage expérimental de photoluminescence est représenté sur la figure IV-2. La source excitatrice est une diode électroluminescente dont l'émission est centrée sur la longueur d'onde λ=470 nm et de puissance 6 mW. Le faisceau incident passe par un filtre Schott BG28 avant d'être dirigé directement sur l'échantillon qu'il illumine sur un diamètre de 3 mm. Le signal de photoluminescence est collecté par une première lentille (∅ 5 cm, f=10 cm), puis focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre par une deuxième

lentille (∅ 5 cm, f=20 cm). Entre les deux lentilles, un filtre Schott OG570 supprime la lumière bleue susceptible de provenir des réflexions sur l'échantillon. La largeur de la fente d'entrée du monochromateur (0,5 mm dans notre cas) fixe la résolution spectrale qui est de 5 nm.

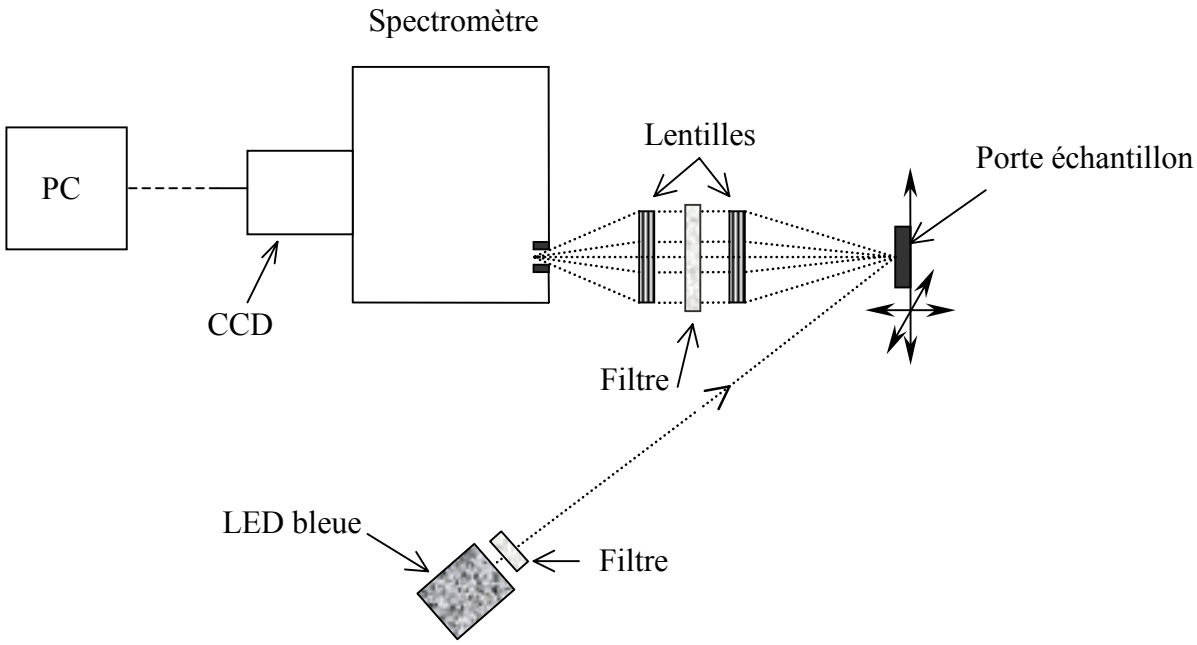


Figure IV-2: Schéma du dispositif de photoluminescence

Le signal émis par l'échantillon est analysé par un spectromètre (275 mm de focale, 150 traits/mm soit une résolution de 0,1 nm pour une ouverture de la fente de 10 µm). Le signal est ensuite envoyé sur un détecteur refroidi CCD (1024×256 pixels (OMA4 de EG&G)). Les données sont transférées vers un micro ordinateur, pour une acquisition instantanée du spectre de photoluminescence.

Tous les spectres de photoluminescence que nous allons exploiter sont des spectres normalisés, c'est-à-dire que le spectre mesuré est corrigé par la fonction de réponse du système optique (spectromètre et système de détection). La sensibilité spectrale du système est calibrée (en énergie) par une lampe tungstène à T=3300 K.

4- Résultats de photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et discussion

La figure IV-3 montre le spectre brut de photoluminescence (trait plein) de l'échantillon a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H. Celui-ci présente des franges d'interférences de Perot-Fabry dues aux réflexions multiples cohérentes de la lumière émise dans la couche. Pour obtenir le spectre de photoluminescence (tiretés), nous allons éliminer les franges d'interférences dans le spectre brut. Nous modélisons le spectre comme une gaussienne modulée par un terme d'interférences incluant une dispersion quadratique de l'indice (voir annexe2). Nous utilisons donc un ajustement basé sur l'expression :

$$I_{lum} = \left\{ m_1 \exp\left(-\left(E - m_2\right)^2 / m_3 \right) \right\} \left\{ 1 + m_4 \sin\left(m_5 \left(1 + E^2 / m_7^2 \right) \left(E - m_6 \right) \right) \right\} \qquad \text{(IV-11)}$$

L'expression (IV-11) reproduit l'ensemble du spectre brut de photoluminescence pour des valeurs de m_i (i=1,7) différentes d'un échantillon à l'autre. Une fois l'ajustement fait, le spectre de photoluminescence est assimilé à la gaussienne figurant dans l'expression (IV-11) où m_1 est l'intensité maximum du signal de photoluminescence et m_2 son énergie moyenne. Ce traitement sera fait sur tous les spectres de photoluminescence que nous allons présenter par la suite.

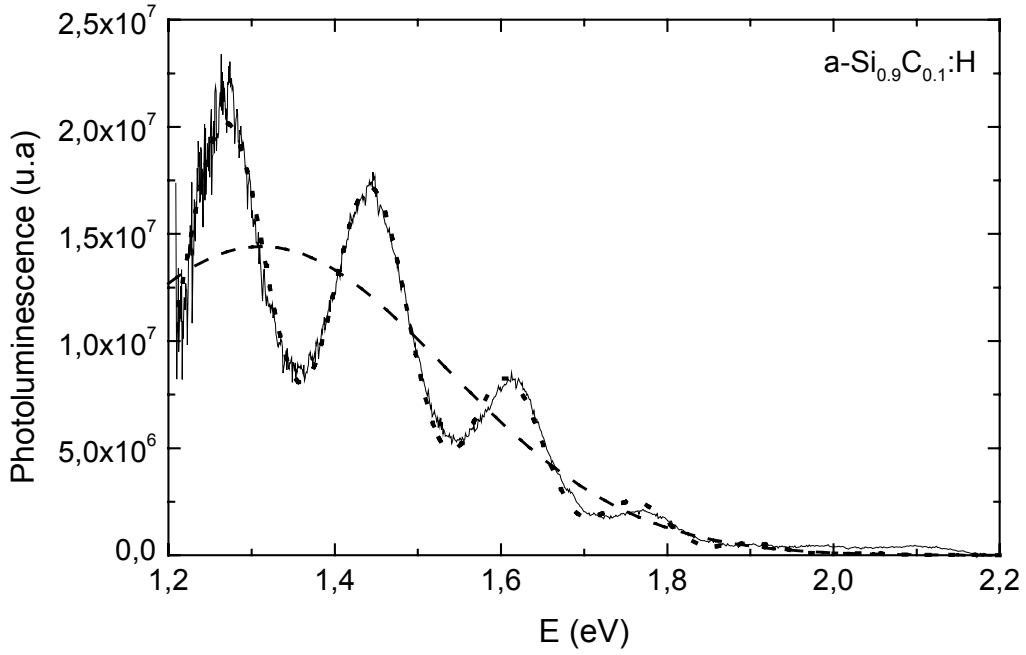


Figure IV-3: Spectre brut de photoluminescence de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H (trait plein), spectre de photoluminescence déduit à partir de l'ajustement du spectre brut (Eq (IV-11))(pointillés) et spectre de photoluminescence après élimination des interférences (tiretés).

La photoluminescence de plusieurs échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif non dopé et dont le taux de carbone varie de 3% à 33,5% a été mesurée, à température ambiante. Les spectres (normalisés à l'unité) sont représentés sur la figure IV-4. Sachant que le gap optique des couches a-$Si_{1-x}C_x$:H augmente avec le taux de carbone dans le matériau (tableau IV-1), la figure IV-4 montre bien le déplacement des spectres vers les hautes énergies quand *x* augmente. L'énergie de photoluminescence passe ainsi de 1,25 eV à 2,07 eV quand la concentration de carbone varie entre 3% et 35,5%. L'incorporation du carbone élargit les queues de bandes du matériau, ce qui produit un élargissement des spectres de photoluminescence. Ainsi, la largeur à mi-hauteur augmente d'un facteur 2 quand le taux de carbone passe de 3% à 35,5%.

x	0,00	0,012	0,03	0,1	0,15	0,20
E_{04}(eV)	1,95	2,03	2,06	2,24	2,44	2,56

Tableau IV-1: Valeurs du gap optique obtenues à partir des spectres de transmission optique pour des couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H dont le taux de carbone varie entre 0% et 20%.

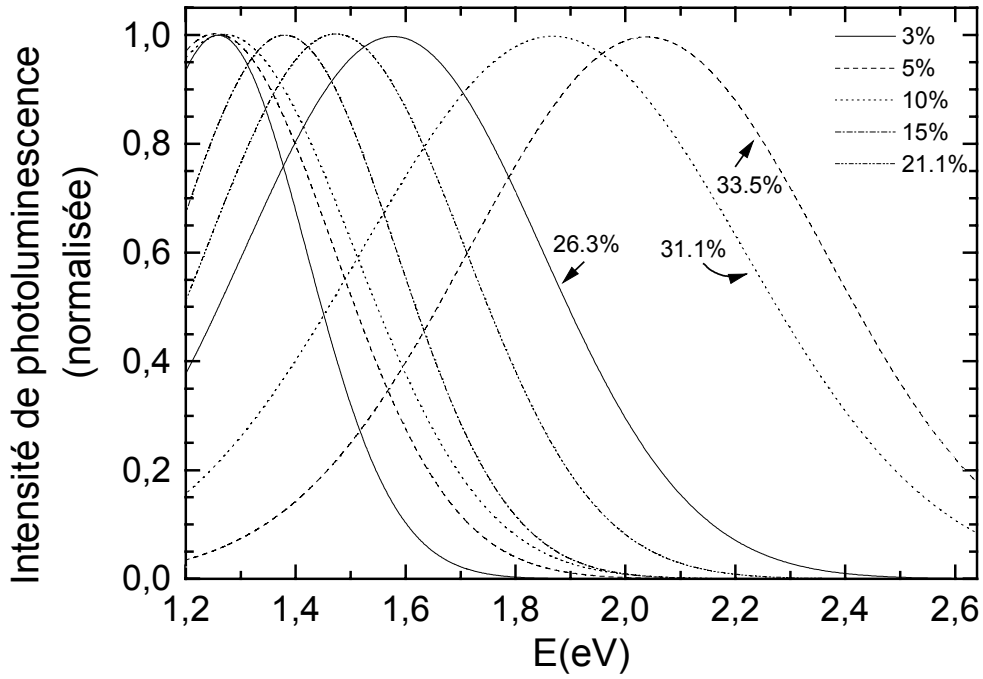


Figure IV-4 : Spectres de photoluminescence à température ambiante d'échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H non dopés pour des taux de carbone variant de 3% à 33,5%.

La densité d'états au niveau de Fermi est particulièrement grande pour des taux de carbone allant au-delà de 30% et d'autre part, nous sommes limités par l'énergie d'excitation (E=2,63 eV). Ces deux raisons ne nous ont pas permis d'étudier les échantillons dont le taux de carbone dépasse 33,5%. Par ailleurs, tous les échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif que nous

avons étudiés sont intentionnellement non dopés car le dopage augmente considérablement la concentration des centres non-radiatifs dans a-Si:H et ses alliages carbonés, rendant ces matériaux non luminescents.

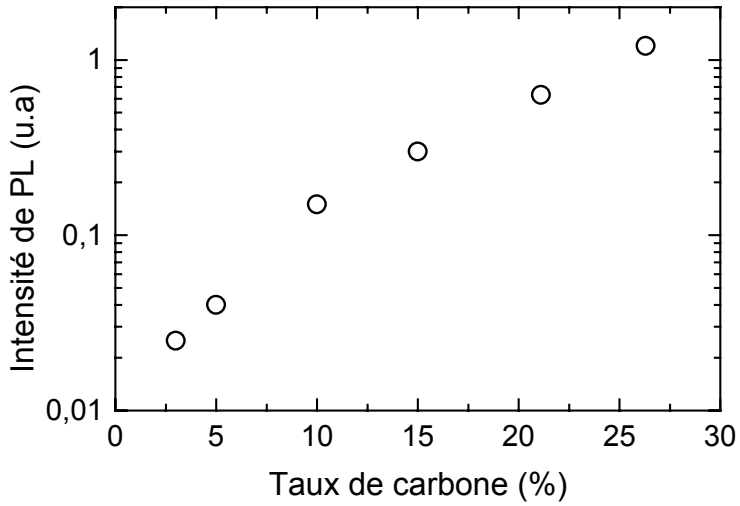


Figure IV-5: Variation de l'intensité de PL, à température ambiante, d'échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H dont le taux de carbone varie de 3% à 26,3%.

La figure IV-5 montre la variation de l'intensité de photoluminescence d'échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H en fonction de leur concentration en carbone. Cette intensité croît considérablement avec l'incorporation de carbone dans le matériau et varie de 0,025 à 1,2 en unités arbitraires quand le taux de carbone passe de 3% à 26,3%. En effet, en raison de l'élargissement des queues de bandes avec l'incorporation de carbone dans le matériau, la localisation des paires électrons-trous photoexcités est plus forte, ce qui augmente le taux de recombinaison radiative.

Le dispositif de PL que nous avons utilisé nous a permis de mesurer d'une façon reproductible les intensités de PL. Par ailleurs, nous avons effectué des mesures sur des échantillons non dopés en fonction de la température (résultats montrés plus loin). Pour la détermination du rendement quantique de PL de ces échantillons, nous supposons comme L. Tessler et al. [14], que le rendement de PL dans a-Si:H à 77 K est de 10%. Nous estimons ainsi que, le rendement quantique de nos échantillons, à température ambiante, augmente avec le taux de carbone et est compris approximativement entre 0,01% et 0,1%.

II/ a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux – photoluminescence à température ambiante

1- Electrochimie des couches de a-$Si_{1-x}C_x$:H

Des expériences ont montré que les propriétés de luminescence de a-Si:H sont renforcées lorsque le matériau est rendu poreux, par anodisation dans l'acide fluorhydrique. Cet effet a été étudié en détail par R. Wehrspohn [14], qui attribue l'accroissement du rendement de photoluminescence de a-Si:H poreux à la localisation topologique des photoporteurs par la structure poreuse. Toutefois, les matériaux carbonés sont plus intéressants pour les applications puisque la luminescence, qui se situe dans le proche infrarouge pour a-Si:H, se déplace vers le visible lorsque le pourcentage de carbone augmente. Nous nous sommes donc attachés à étudier ces effets dans les matériaux carbonés rendus poreux par traitement électrochimique.

1-1 Préparation de films poreux de a-$Si_{1-x}C_x$:H

Le silicium cristallin poreux a été très largement étudié ces dix dernières années [16-24]. La dissolution électrochimique (anodisation) du silicium se fait dans une solution aqueuse ou alcoolique d'acide fluorhydrique (HF). La porosité du film obtenu, son épaisseur et la morphologie des pores dépendent des propriétés du matériau massif de départ (niveau de dopage, type de dopage et orientation cristallographique). Elles dépendent aussi des conditions d'anodisation (temps d'anodisation, concentration de l'électrolyte, intensité du courant d'anodisation et éventuellement intensité de l'éclairement de l'échantillon durant la porosification). Bustarret et al. [25-27] ont réussi à rendre poreux le silicium amorphe hydrogéné de type p. Le matériau amorphe étant beaucoup plus résistif que le cristallin, ils ont ensuite utilisé des conditions particulières et surtout un matériau très dopé. R. Wehrspohn et al. [15,30] ont fait une étude détaillée des conditions de formation de la structure poreuse dans a-Si:H, et ont réussi à obtenir des couches poreuses à partir d'un matériau plus représentatif de ceux utilisés habituellement.

Pour notre part, les échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H sont préparés par dépôt de couches de 1 μm de matériau amorphe, dopées au bore (($[B_2H_6]/[SiH_4]$)=0,75%), sur un substrat de silicium cristallin ou d'inox. Pendant les 3 premières minutes de dépôt, le niveau de dopage en bore est plus élevé pour assurer le contact ohmique (couche p^+ de 500 Å d'épaisseur).

Avant le dépôt sur substrat c-Si, nous déposons sur sa face arrière, par évaporation, un contact ohmique (Au + 1% Al évaporés pendant le refroidissement du substrat, chauffé à 600 °C). Ce substrat de c-Si est ensuite nettoyé dans un mélange sulfochromique pour dégraisser l'échantillon, puis rincé dans de l'eau distillée avant de le tremper quelques secondes dans une solution de HF à 15%. Quant au substrat d'inox, il est nettoyé dans 3 solutions successives :

- Eau distillée (20 volumes) + détergent basique TFD4 (1 volume), à 100 °C
- Eau distillée seule à 100 °C, pour rincer le TFD4.
- Eau distillée (20 volumes) + 2 volumes de la solution : [eau distillée (20 volumes) + HNO_3 (4 volumes) + HF à 50% (0.5 volumes)] (durant 1min).

Les substrats de c-Si et d'inox sont rincés ensuite une dernière fois puis séchés par un souffle d'azote sec. Les couches poreuses sont préparées dans la cellule en Téflon à trois électrodes représentée sur la figure IV-6. Le substrat est relié au pôle positif de l'alimentation. Seule la face avant est en contact avec l'électrolyte, constitué de HF concentré à 50% et mélangé éventuellement à de l'éthanol. Un joint torique délimite la surface anodisée (le diamètre de nos couches poreuses est de 10 mm) et isole de la solution HF tout le reste du substrat. Le courant est appliqué grâce à la contre électrode en platine. Le potentiel d'anodisation est mesuré par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl dans KCl saturé), qui reste en contact avec l'électrolyte par l'intermédiaire d'un pont rempli d'un gel de KCl. L'anodisation se fait en maintenant la densité de courant constante à 10 mA/cm^2 (conditions galvanostatiques), durant quelques dizaines de secondes.

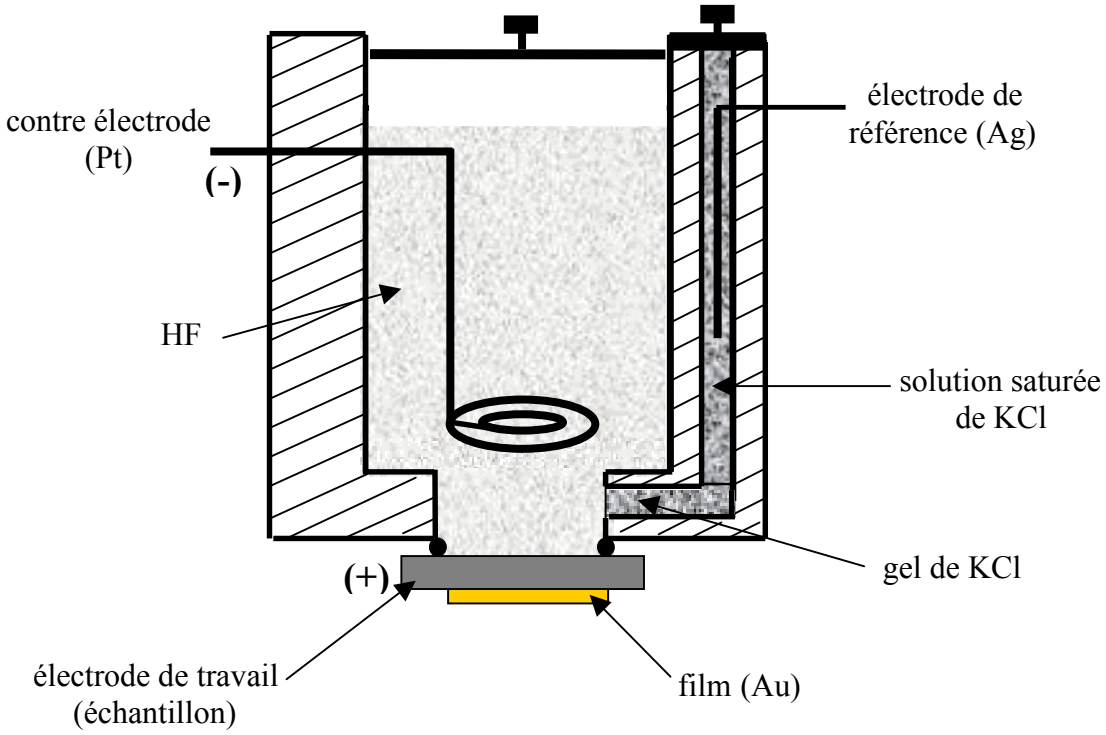


Figure IV-6: Cellule utilisée pour l'anodisation.

Dans l'électrolyte, les ions en solution sont principalement H^+, F^- et HF_2^-. Au potentiel de repos (absence d'un courant électrique), le silicium ne se dissout pas, ou très peu dans HF. Ceci est dû au fait qu'une couche de passivation par l'hydrogène est immédiatement créée sur la surface (liaisons Si-H). La dissolution du silicium n'est possible que s'il y a un apport de trous (h^+) issus du matériau. En effet, au contact de l'électrolyte, les atomes de silicium présents à la surface du substrat sont couverts de liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface oxyde les atomes de surface et favorise la formation de liaisons Si-F. Le bilan de dissolution peut s'écrire suivant la réaction chimique du type :

$$Si + h^+ + 6HF \rightarrow e^- + SiF_6^{2-} + 4H^+ + H_2 \qquad (1)$$

C'est en attaquant directement les liaisons Si-Si que les ions fluorures participent à la libération des atomes de silicium de la matrice.

La figure IV-7 montre la variation de la tension d'anodisation V_a en fonction du temps d'anodisation pour une couche poreuse formée à partir d'un substrat de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H et anodisé dans 50%HF, à 10 mA/cm^2, durant 250 s. La figure montre trois régions bien distinctes et rappelle la variation typique de V_a avec le temps d'anodisation pour a-Si:H [15]. La région A où V_a décroît linéairement avec le temps d'anodisation correspond à la formation du film poreux. La chute de tension est plus rapide dans la région B qui correspond à la formation de macropores à croissance rapide. Le processus de dissolution du substrat p^+ débute dans la région C, où le potentiel demeure constant.

Des couches poreuses de a-$Si_{1-x}C_x$:H ont ainsi pu être formées avec des taux de carbone *x* variant de 0% à 20%. Pour des temps d'anodisation variant de 30 s à 50 s, l'épaisseur de ces couches est comprise entre 0,1 µm et 0,4 µm. Une vue au MEB d'une coupe latérale d'une couche de a-$Si_{1-x}C_x$:H d'environ 1 µm d'épaisseur, déposée sur c-Si et anodisée dans 50% HF, à 10 mA/cm^2, durant 30 s, est montrée sur la figure IV-8. Cependant, bien que le processus de formation du film poreux soit le même pour c-Si, a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H, dans le cas du matériau amorphe, l'épaisseur de la couche poreuse ne dépasse jamais 0,4 µm quelles que soient les conditions d'anodisation (épaisseurs plus faibles de plusieurs ordres de grandeur que les épaisseurs que nous pouvons obtenir sur c-Si). Cette limitation est due aux instabilités liées à la grande résistivité du matériau amorphe, comparée à celle de l'électrolyte [30]. Par ailleurs, il ne nous a pas été possible de réaliser des couches poreuses sur a-$Si_{1-x}C_x$:H dont le taux de carbone est supérieur à 20%. Ceci est dû vraisemblablement à la grande résistivité de notre matériau, comme le montre la figure I-12.

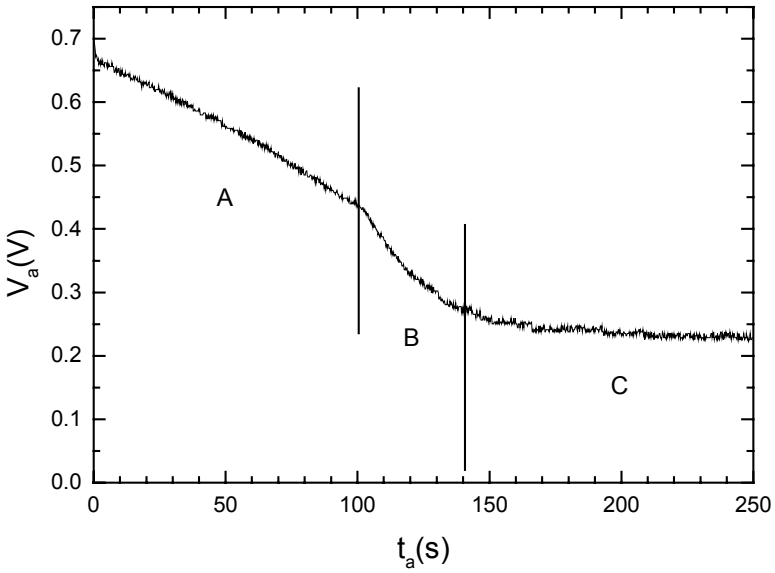


Figure IV-7: Variation du potentiel V_a (par rapport à la référence Ag/AgCl) en fonction du temps lors de l'anodisation d'une couche de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H dopée au bore, dans 50%HF à 10 mA/cm^2 durant 250 s.

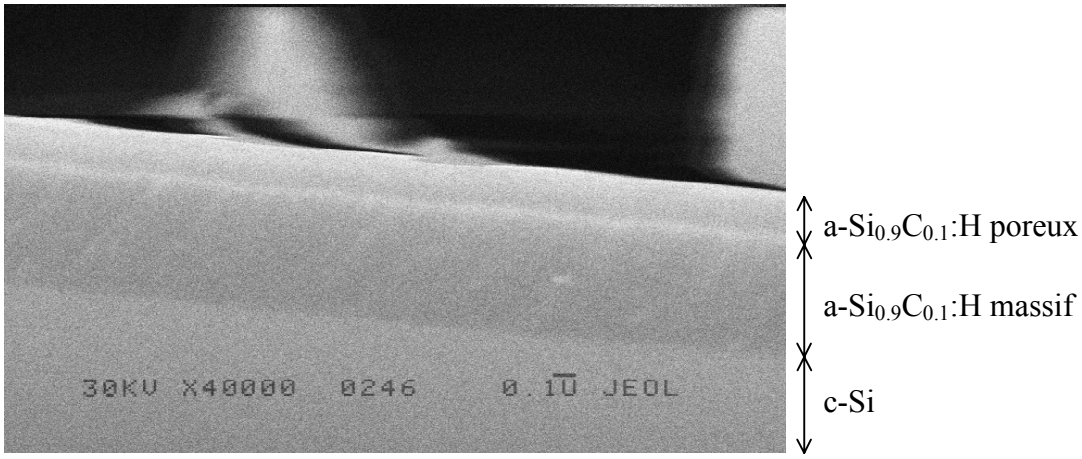


Figure IV-8: Vue au MEB d'une coupe latérale d'une couche de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H déposée sur c-Si et anodisée dans 50%HF, à 10 mA/cm^2, durant 30 s.

1-2- Résultats et discussion

Nous avons étudié les spectres de photoluminescence à température ambiante d'échantillons dopés au bore (([B_2H_6]/[SiH_4])=0,75%), avec une concentration de carbone variant de 0% à 15% et rendus poreux par traitement électrochimique. Par ailleurs et comme nous allons le voir plus loin, cette étude va nous permettre de mieux comprendre le processus de formation des couches poreuses de a-$Si_{1-x}C_x$:H.

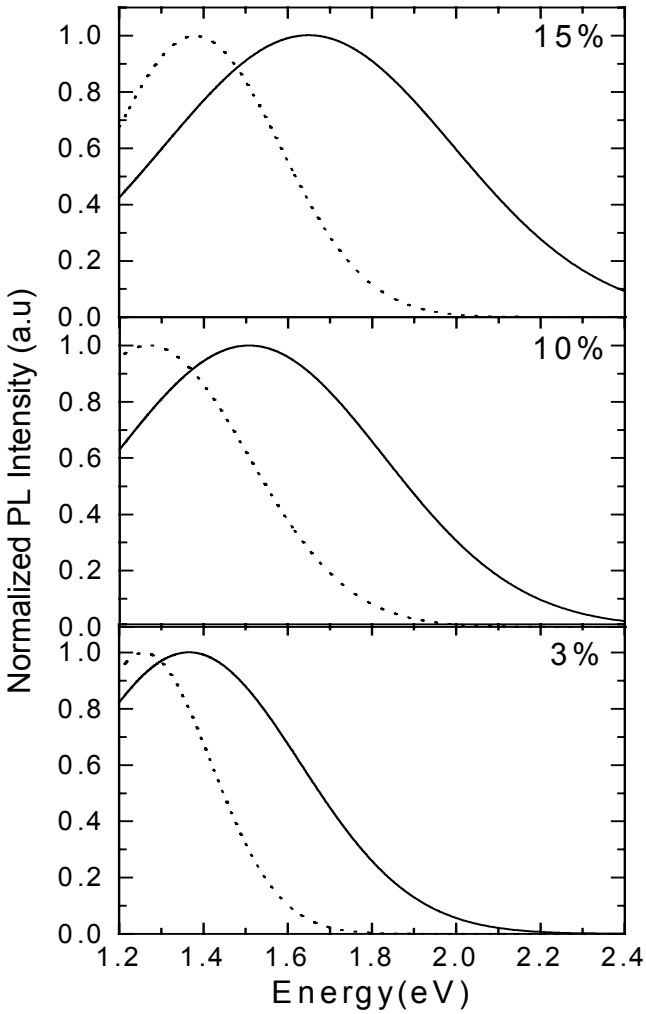


Figure IV-9: Spectres de photoluminescence des échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H (pointillés) et des films poreux correspondants (traits pleins) pour des concentrations en carbone différentes. Le rendement quantique de luminescence des échantillons non poreux est compris entre 0,01% et 0,1% et est de l'ordre de 0,1% pour les échantillons poreux.

Sur la figure IV-9, nous présentons les spectres de PL normalisés de trois échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H massifs (c'est-à-dire non poreux) non dopés et des couches poreuses de a-$Si_{1-x}C_x$:H dopées, correspondant au même taux de carbone. Comme nous l'avons déjà montré en début de ce chapitre, l'énergie de PL des échantillons massifs augmente avec le taux de carbone. Quand le matériau dopé est rendu poreux, son énergie de PL est plus grande que celle du matériau massif correspondant au même taux de carbone. Cet effet est clairement mis en évidence sur la figure IV-10, qui montre la variation de l'énergie du maximum du spectre de PL en fonction de la concentration de carbone dans les couches massives et poreuses de a-$Si_{1-x}C_x$:H. Il est bien connu que la porosité des films poreux augmente lorsque l'anodisation se fait dans un électrolyte moins concentré en HF. En porosifiant nos échantillons dans un électrolyte de 20% ou 50% HF et en maintenant le temps et le courant d'anodisation constants, nous avons constaté que l'énergie de PL croît avec la porosité des échantillons (figure IV-10). Ce comportement est en partie lié au confinement spatial dans a-Si:H [31], que nous schématisons sur la figure IV-11. Dans le silicium amorphe, quand une paire électron-trou se recombine radiativement, elle explore pendant sa durée de vie un volume donné. Dans ce cas, l'énergie du photon émis est celle correspondant aux états de plus basse énergie existant dans le volume exploré. Dans le matériau poreux, la paire électron-trou est confinée au sein d'un volume délimité par la structure poreuse. Dans ce cas, l'énergie des photons émis tend à augmenter, car le volume dans lequel la paire est confinée est plus petit que celui qu'elle explorerait dans le matériau massif et, statistiquement, les états de plus basse énergie dans ce volume sont plus énergétiques que dans le cas précédent. Néanmoins, cet effet est faible (nous pouvons l'apprécier dans le matériau non carboné sur la figure IV-10, où nous voyons en particulier que pour un échantillon rendu poreux dans un électrolyte de 50% HF, le décalage est pratiquement nul) et ne peut expliquer que des décalages de l'ordre de 100 meV. Pour les taux de carbone supérieurs ou égaux à 5%, le décalage entre matériau massif et poreux, à x donné, est manifestement plus grand. Un autre phénomène contribue donc au déplacement du spectre de PL vers les hautes énergies.

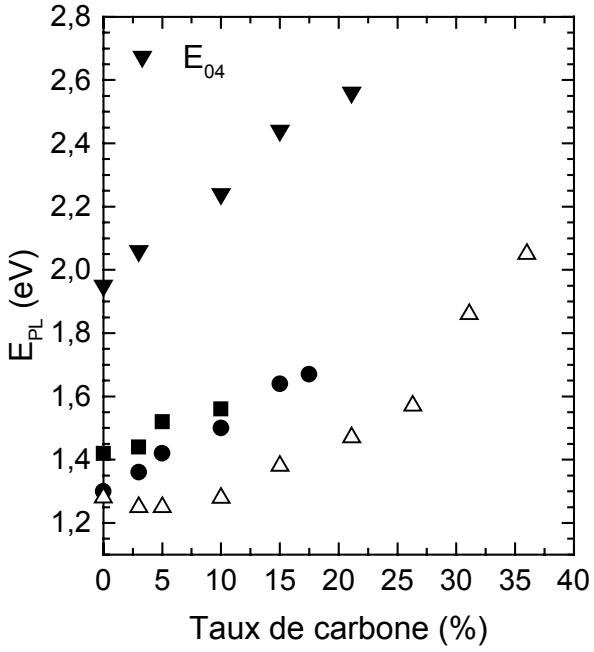


Figure IV-10: Variation de l'énergie du maximum du spectre de PL, du gap optique E_{04} en fonction de la concentration en carbone d'échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H massifs (▽) et des films poreux correspondants, formés dans 50% (●) et 20% (■) HF, ce qui conduit à des porosités différentes .

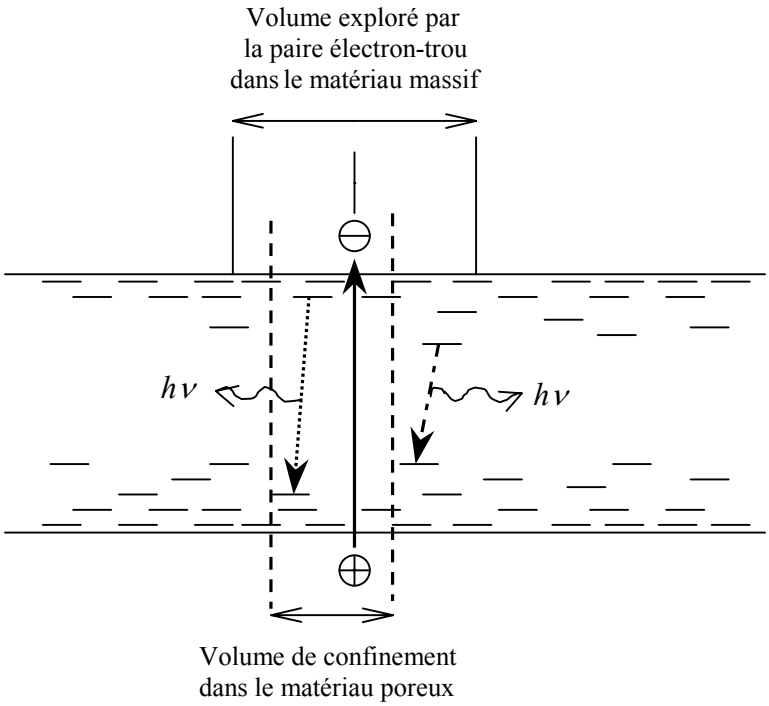


Figure IV-11: Représentation du modèle de confinement spatial dans a-Si:H. L'énergie du photon émis lors de la recombinaison radiative de la paire électron-trou dans le volume de confinement est statistiquement de plus grande énergie.

Puisque l'énergie de la photoluminescence croît avec le taux de carbone au sein du matériau, une origine plausible de cette contribution peut être la présence d'un taux de carbone plus élevé dans le poreux que dans le substrat massif de départ. Une telle situation résulterait d'une dissolution sélective du silicium durant la formation du poreux. Considérons les réactions suivantes ainsi que les potentiels électrochimiques associés, calculés par rapport à l'électrode normale à hydrogène, à partir de tables thermodynamiques [32]:

$$Si + 6HF + 4h^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + 6H^+ \qquad -0{,}92\ V_{NHE} \qquad (2)$$

$$C + 2H_2O + 4h^+ \rightarrow CO_2 + 4H^+ \qquad +0{,}207\ V_{NHE} \qquad (3)$$

$$SiC + 6HF + 4h^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + C + 6H^+ \qquad -0{,}72\ V_{NHE} \qquad (4)$$

$$SiC + 6HF + 2H_2O + 8h^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + CO_2 + 10H^+ \qquad -0{,}27\ V_{NHE} \qquad (5)$$

En comparant les équations (2) et (3), nous constatons que la dissolution du carbone est bien moins favorable que celle du silicium. Les données relatives au carbure de silicium cristallin SiC (Eqs (4) et (5)) donnent des indications sur la stabilité des liaisons Si-C qui se situe entre celle de Si-Si et C-C. De plus, nous savons que la réversibilité de toutes les réactions impliquant le carbone est très faible [33]. Ceci nous amène à dire que les liaisons Si-C, bien que peu stables du point de vue thermodynamique, sont préservées aux potentiels auxquels l'anodisation de nos échantillons est faite (0,2-0,3 V_{NHE}).

Par ailleurs, le carbone présent dans notre matériau est sous forme de groupements méthyles (c'est-à-dire de carbone sp^3 correspondant à un état électronique de valence profond par rapport à la bande de valence du silicium). En conditions anodiques, à l'issue de la diffusion des trous vers la surface de l'échantillon, nous pouvons penser que la probabilité de trouver un trou localisé au voisinage d'un groupement méthyle est donc faible [34]. La dissolution d'atomes de Si liés à ces groupements, et donc celle des atomes de carbone est faible. Si à partir des données de la figure IV-10, nous attribuons tout le décalage de la photoluminescence observé à l'enrichissement de carbone lorsque nous rendons poreux l'échantillon a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H, nous aboutissons à un taux de carbone de 20% au sein de la couche poreuse.

Nous avons analysé par spectroscopie infrarouge en transmission des échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H massifs déposés sur silicium cristallin, à l'aide d'un spectromètre FTIR Bomem

MB 100 [35]. La figure IV-12 montre trois spectres représentés en absorbance en fonction du nombre d'onde. Le premier spectre enregistré (a) correspond à a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H massif. Ce même échantillon est ensuite rendu poreux par anodisation dans 50% HF durant 30 s avec une densité de courant de 10 mA/cm^2. Le spectre (b) est enregistré immédiatement après son anodisation afin d'éviter l'oxydation de la couche poreuse au contact de l'air. Cet échantillon poreux est enfin exposé à l'air durant 200 min avant d'enregistrer le spectre (c) afin de voir l'évolution de sa surface. Nous prenons comme spectre de référence celui du silicium cristallin pour obtenir l'absorbance A_n de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H massif et le spectre de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H massif (avant anodisation) comme référence pour obtenir l'absorbance A_p de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H poreux frais. Dans le cas du poreux oxydé, le spectre du poreux frais est pris pour référence. L'interprétation des spectres est donnée dans la légende de la Fig IV-12.

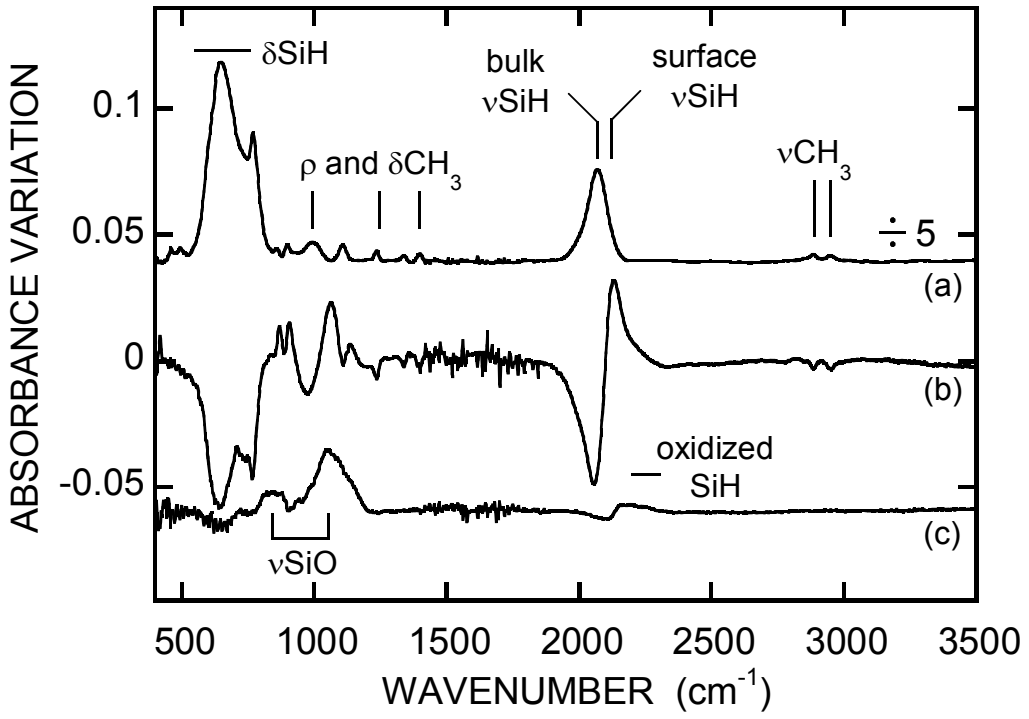


Figure IV-12: Spectres IR (après correction de la ligne de base) de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H massif (a), a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H poreux fraîchement anodisé (b) et a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H poreux après 200 min d'exposition à l'air (c).

Le spectre (a) présente une bande d'absorption (2000-2050 cm^{-1}) correspondant au mode d'élongation νSiH et une bande d'absorption (600-700 cm^{-1}) associée au mode de déformation δSiH. La présence de ces 2 bandes dans a-$Si_{1-x}C_x$:H est liée à la nature hydrogénée de nos échantillons amorphes massifs. L'incorporation du carbone lors des dépôts sous forme de groupements méthyle –CH_3 est confirmée par la présence des pics caractéristiques des 2 modes δCH_3 (1230 et 1400 cm^{-1}) et νCH_3 (2890 et 2940 cm^{-1}). L'anodisation de a-$Si_{1-x}C_x$:H se traduit par une perte d'atomes de Si et un accroissement de la surface spécifique de la couche poreuse. Ceci correspond à la présence de deux bandes de signes opposés à 2050 et 2100 cm^{-1} dans le spectre (b), associées au mode d'élongation νSiH dans le matériau massif (bande négative) et en surface (bande positive) respectivement. La présence d'une faible quantité d'oxyde dans la couche poreuse (difficilement évitée), est révélée par la bande à 1050 cm^{-1} attribuée à νSiO qui devient plus important quand la couche poreuse est laissée en contact de l'air. Le spectre (c) montre le cas où le temps d'exposition à l'air du poreux est de 200 min. Sur ce spectre, la bande à 2200 cm^{-1} (positive) et la contribution à 2100 cm^{-1} (négative) sont attribuées à l'oxydation des liaisons arrières des espèces SiH de surface.

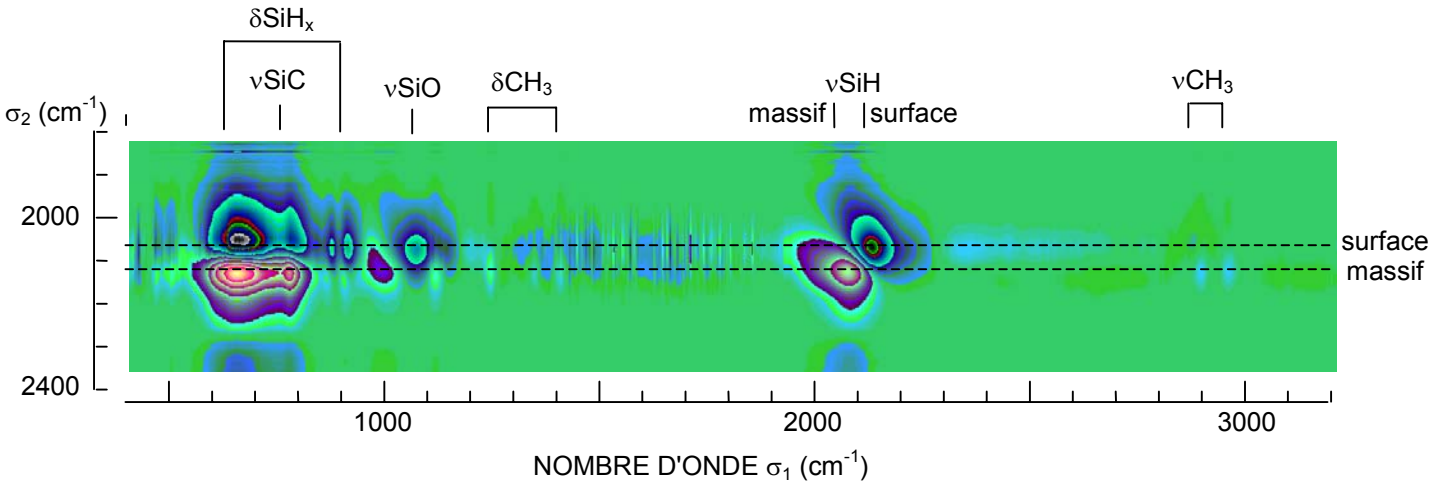


Figure IV-13: Spectres infrarouge à deux dimensions représentant la fonction $F(\sigma_1,\sigma_2) = A_n(\sigma_1)\, A_p(\sigma_2) - A_n(\sigma_2)\, A_p(\sigma_1)$.

La figure IV-13 montre le spectre IR à deux dimensions représentant la fonction $F(\sigma_1,\sigma_2) = [A_n(\sigma_1)\, A_p(\sigma_2) - A_n(\sigma_2)\, A_p(\sigma_1)]$. Cette fonction « d'anticorrélation », construite à partir des deux signaux d'absorbance A_n et A_p [36], s'annule pour $\sigma_1=\sigma_2$, et présente des pics visualisant les différences entre les deux spectres. En particulier, dans la région νSiH, nous observons deux maxima, l'un relatif aux espèces SiH_x en surface et l'autre à l'hydrogène dans a-Si:H massif. De plus, nous observons deux familles de pics s'alignant l'une sur le pic νSiH de surface et l'autre sur le pic νSiH de a-Si:H massif, ce qui indique l'origine de ces différents pics. La variation de l'intensité du signal est donnée par celle des couleurs.

Un dépouillement plus précis peut être effectué en traçant des combinaisons linéaires ($m\, A_n + A_p$). De telles combinaisons sont représentées sur la figure IV-14. Dans le spectre (a), la combinaison linéaire (m = 0,8) annule la contribution des SiH dans le massif alors que la bande relative aux CH_3 demeure. Dans le spectre (b) (m = 0,25), nous annulons la contribution CH_3 sans que la contribution SiH ne s'annule. Ceci indique que la matière enlevée contient plus d'espèces SiH que d'espèces CH_3 par comparaison au matériau massif. Ainsi, lors de la formation du poreux, il y a bien une dissolution sélective d'atomes de silicium par rapport aux atomes de carbone. Nous avons essayé de quantifier l'excès de carbone dans les couches poreuses en nous appuyant sur les valeurs de m estimées ci-dessus. La connaissance de la porosité de nos échantillons étant approximative, cette analyse serait peu fiable. Nous allons donc chercher la confirmation quantitative de l'hypothèse de la dissolution sélective du silicium par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS).

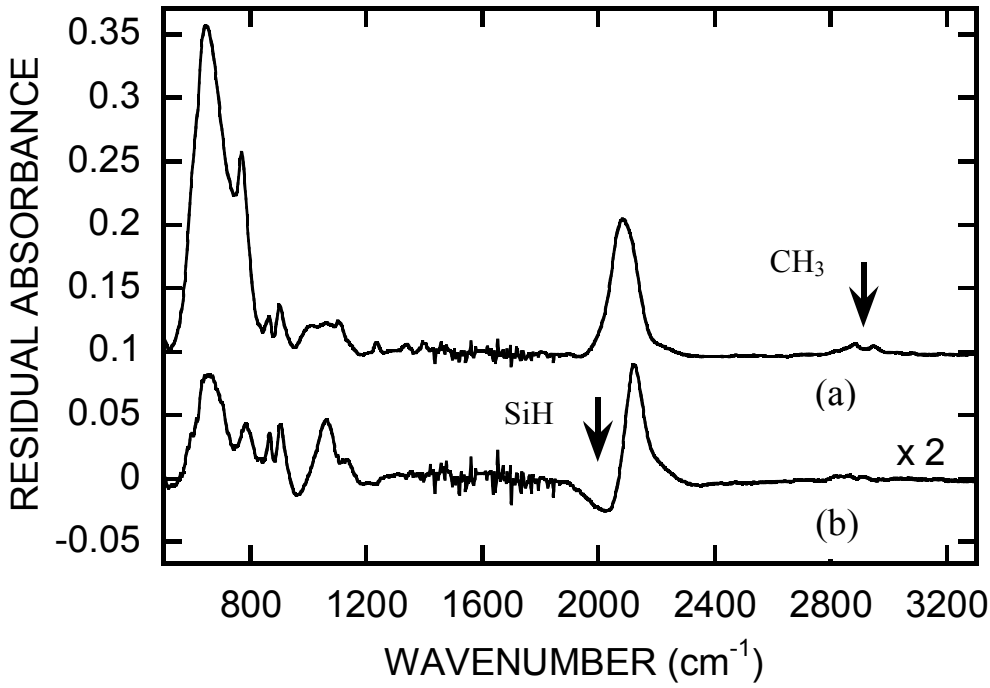


Figure IV-14: Spectres infrarouge obtenus par combinaison linéaire (*m* a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H (massif) + a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H (poreux/massif)) des spectres représentés sur la figure IV-12 où *m*=0,8 pour le spectre (a) et *m*=0,25 pour le spectre (b).

La spectroscopie de masse d'ions secondaires a été réalisée en utilisant un spectromètre Cameca IMS 4F. Nous avons cherché à mesurer le taux de carbone dans un échantillon poreux de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H. Cet échantillon a été anodisé dans 50% HF, à 10 mA/cm^2, durant 30s. La figure IV-15 montre les signaux d'ions secondaires de silicium, de carbone et d'oxygène en fonction de la profondeur, obtenus par bombardement de l'échantillon par des ions Cs^+, sous 10 keV, correspondant à un courant de 15 nA. Nous avons également enregistré le signal d'ions secondaires du bore et que nous ne montrons pas sur la figure IV-15, puisque nous n'avons noté aucune variation significative de ce signal en fonction de la profondeur. L'abrasion forme un cratère de 100 µm de diamètre. Cependant, l'analyse ne concerne que les ions secondaires émis au centre du cratère sur un diamètre de 5 µm, ce qui évite les effets de bord. La vitesse d'abrasion a été calibrée en mesurant la profondeur du cratère, à l'aide du profilomètre et en supposant la vitesse constante dans chaque partie (poreuse ou non poreuse) de la couche. Deux mesures ont été faites, l'une sur matériau massif seul et l'autre sur couche poreuse seule afin de mesurer séparément les deux vitesses. Les vitesses obtenues sont de 1,6 nm s^{-1} dans la partie poreuse et de 0,5 nm s^{-1} dans la partie non poreuse de la couche.

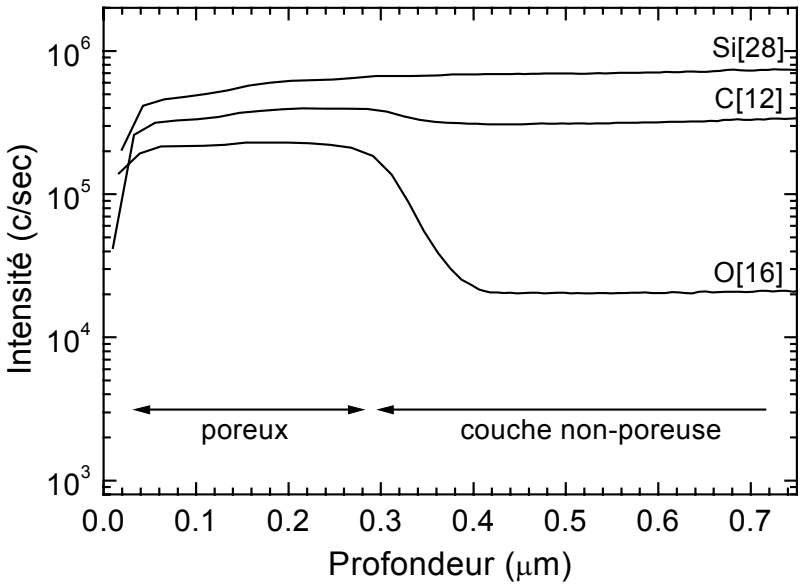


Figure IV-15: Profil en profondeur obtenu par analyse SIMS d'une couche de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H, anodisé dans 50%HF, à 10mA/cm^2, durant 30s.

L'analyse de ces données nous a permis de tracer le profil de la fraction de carbone *x*.
La concentration en carbone *x* dans le matériau a-$Si_{1-x}C_x$:H s'écrit :

$$x = \frac{S_C}{S_C + \alpha S_{Si}} \qquad \text{(IV-12)}$$

S_C et S_{Si} sont les intensités du signal SIMS d'atomes de carbone et de silicium respectivement et α un coefficient corrigeant l'efficacité d'ionisation du silicium par rapport au carbone. Nous calibrons α à partir des données enregistrées à la fin de l'abrasion, où la concentration en carbone dans le matériau (non poreux) est connue. La figure IV-16 montre la variation de *x* ainsi obtenue en fonction de la profondeur. Les résultats révèlent bien un taux de carbone plus élevé d'un facteur 1,5 environ (à comparer au facteur 2 révélé par les résultats de PL) dans le film poreux que dans la couche massive du même échantillon. L'estimation à partir de la PL semble surévaluée. Cependant, comme nous l'avons expliqué plus haut, ce décalage est attribué d'une part, à l'effet statistique du confinement spatial et d'autre part, au fait que l'analyse SIMS sonde toute la couche poreuse alors que la PL est produite à partir de la structure luminescente plus riche en carbone. Nous pouvons donc considérer que les résultats

de PL et de SIMS sont cohérents entre eux et révèlent bien une dissolution sélective du silicium par rapport au carbone au sein de la couche poreuse.

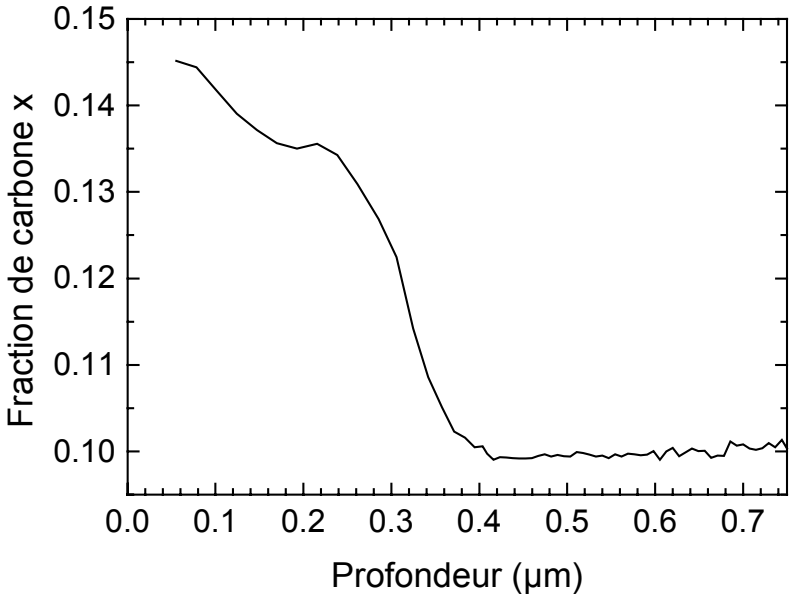


Figure IV-16: Profil en profondeur de la fraction de carbone d'une couche de a-$Si_{0.9}C_{0.1}$:H, anodisée dans 50% HF, à 10 mA/cm^2, durant 30 s

Par ailleurs, la figure IV-15 montre que la couche poreuse est substantiellement oxydée. La surface spécifique du film poreux étant grande, la couche poreuse fraîchement préparée s'est oxydée durant le temps qu'il a fallu pour la transférer dans le spectromètre SIMS. La spectroscopie IR (Fig. IV-12) montre que l'oxydation de cette couche est significative lors de son exposition à l'air durant une trentaine de minutes. Cette présence d'oxygène dans la couche poreuse peut jeter un doute sur l'analyse quantitative des expériences de SIMS. En effet, elle peut changer les rendements d'ionisation du silicium et du carbone présents dans la couche poreuse par rapport à ceux de la couche massive, ce qui affectera la fiabilité de la détermination de α et donc la quantité de carbone en excès dans la couche poreuse. Afin de contourner ce problème, nous avons effectué de nouvelles mesures SIMS en détectant les ions $SiCs^+$ et CCs^+. Cette méthode de détection est censée être très peu sensible aux effets de matrice. Les résultats obtenus sont similaires à ceux représentés sur la figure IV-15. L'excès de carbone dans la couche poreuse est donc réel et confirme bien le résultat obtenu : l'anodisation se fait par une dissolution sélective du silicium durant la formation du poreux,

contribuant au déplacement du spectre de PL de a-$Si_{1-x}C_x$:H vers les hautes énergies, lorsque le matériau est rendu poreux [34].

III/ Effet de la température sur la luminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et poreux

1- Résultats de photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif

La photoluminescence d'une série d'échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H a été mesurée en faisant varier la température de 77 K à 300 K. Comme il est montré sur la figure IV-17, l'échantillon est monté sur un support en cuivre dans une chambre placée sous vide où la pression est de 10^{-2} Torr. La température de l'échantillon peut être ramenée de 300 K à 77 K en faisant circuler un flux d'azote liquide. L'échantillon est excité au travers d'une fenêtre de SiO_2. Les conditions de mesure sont présentées à la page 88. Nous nous sommes attachés à obtenir un arrangement où les conditions de mesure (excitation, position de l'échantillon) restent identiques en changeant d'échantillon. Ceci s'est fait dans le but d'avoir des mesures reproductibles permettant la comparaison d'un échantillon à l'autre.

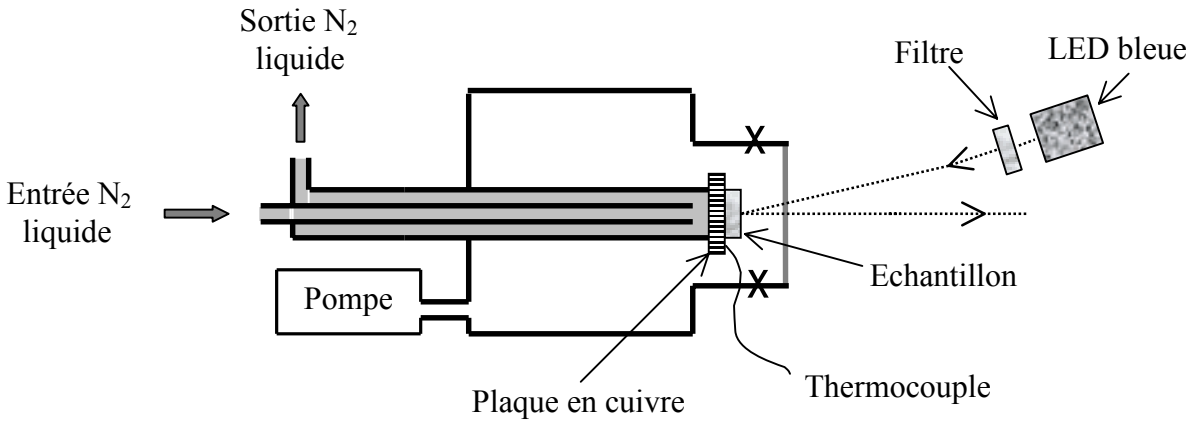


Figure IV-17: Partie relative aux mesures à basse température du dispositif de photoluminescence schématisé sur la figure IV-2.

A température ambiante, le piégeage des photoporteurs au fond des queues de bande n'est pas irréversible. Nous avons déjà discuté la variation de l'intensité de PL avec la température (cf. § 1-2 de cette partie de la thèse) : la réémission des photoporteurs vers les états étendus les

rend mobiles et permet leur capture par les centres de recombinaison non-radiative. Le rendement de luminescence donné par l'équation (IV-8) peut se mettre sous la forme :

$$\ln(\eta_L) \approx \left(\frac{-T}{T_0} \right) \qquad \text{(IV-13)}$$

nous rappelons que conventionnellement :

$$T_0 = \frac{E_U}{k \ln(\omega_0 \tau_r)} \qquad \text{(IV-14)}$$

La figure IV-18 montre la variation relative de l'intensité de PL en fonction de la température de l'échantillon. Ceci nous permet d'évaluer la température caractéristique T_0 qui n'est rien d'autre que l'inverse de la pente des courbes représentées sur la figure IV-18 dans la région linéaire, entre 100 et 250 K environ. La mesure quantitative de l'intensité de PL (rendement quantique) est très difficile à effectuer. Sur la figure IV-18, les valeurs de l'ordonnée ($\ln(I_{PL})$) sont donc définies à une constante de translation près. Les valeurs relatives entre les différents échantillons sont fiables à 20% près environ, ce qui justifie la représentation des différents échantillons sur le même graphe.

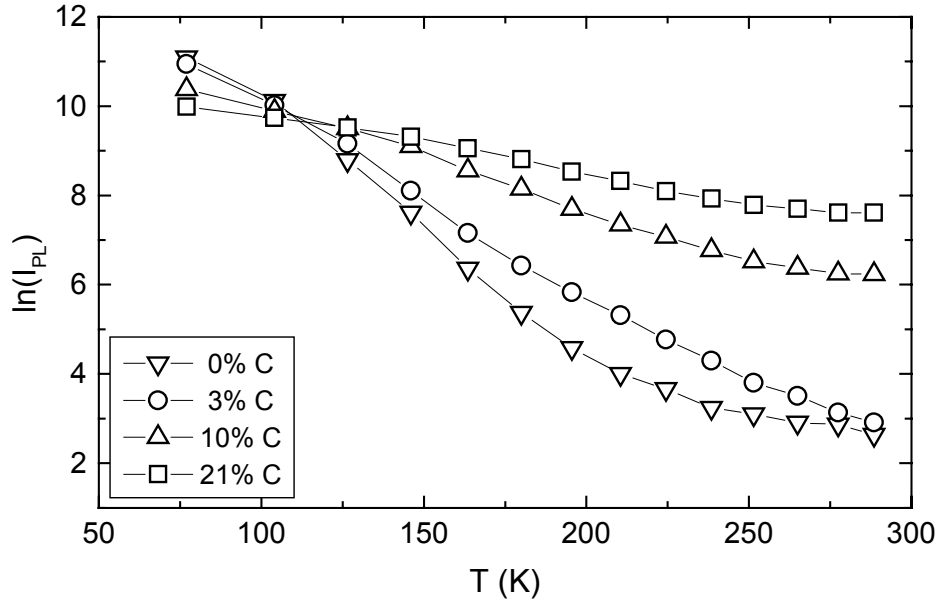


Figure IV-18: Variation relative de l'intensité de PL en fonction de la température de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif pour des taux de carbone de 0%, 3%, 10% et 21%.

Comme prévu dans la discussion (cf. § 1-2 de cette partie de la thèse et Eq (IV-13)), l'intensité de PL de a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H diminue lorsque la température augmente. Cet effet se voit clairement sur la figure IV-18. Elle montre aussi que d'un échantillon à l'autre, la pente et donc la température caractéristique T_0 varient avec le taux de carbone. La profondeur des queues de bande augmente avec la concentration en carbone du matériau, ce qui rend le piégeage plus efficace et T_0 devient alors plus grand [4]. Ceci se traduit par une diminution de la valeur de la pente.

A haute température, la luminescence semble se stabiliser pour des raisons que nous ne comprenons pas très bien. Pour les basses températures, d'après notre modèle (§ 1-2 de cette thèse), la variation linéaire de la quantité $\ln(\eta_L)$ donnée par l'équation (IV-13) devrait se poursuivre jusqu'à T=0 K. Austin et al. [37] ont noté un effet de saturation du rendement de photoluminescence pour des températures inférieures à 60 K. Ceci est dû probablement au fait qu'intervient à basse température un autre processus de transport, plus efficace que celui induit par excitation thermique des porteurs dans les bandes : la conductivité par saut (hopping). Elle est observée sur les mesures de conductivité thermique à basse température dans a-Si:H [38] et permet aux photoporteurs localisés d'atteindre les centres de recombinaison non radiative. Ce processus empêche le rendement de luminescence d'atteindre sa valeur maximale extrapolée pour T=0 K. Pour tenir compte de cet effet (stabilisation à un niveau indépendant de la température), la vitesse de recombinaison non-radiative $1/\tau_N$ serait égale à la somme des recombinaisons dues à l'effet hopping $1/\tau_h$ et à l'effet de l'excitation thermique $1/\tau_{th}$.

En posant :

$\sigma_r = 1/\tau_r$ et $\sigma_N = 1/\tau_N$

avec :

$1/\tau_N = 1/\tau_h + 1/\tau_{th} = \sigma_h + \sigma_{th}$

le rendement quantique de luminescence s'écrit alors :

$$\eta_L = \frac{\sigma_r}{\sigma_r + \sigma_N} \qquad \text{(IV-15)}$$

or

$$\sigma_{th} \propto \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \qquad \text{(IV-16)}$$

ce qui donne

$$\eta_L(T) = \frac{A}{1 + B\exp(T/T_0)} \qquad \text{(IV-17)}$$

avec $A = \dfrac{\sigma_r}{\sigma_r + \sigma_h}$ et $B = \dfrac{1}{\sigma_r + \sigma_h}$

A partir de l'équation (IV-17), $\ln(\eta_L)$ donne bien une variation en T/T_0 à haute température pour se stabiliser à basse température. Le coefficient ajustable B est lié à la valeur de la température de transition T_{tr} entre les deux régimes.

Dans le tableau (IV-2), nous représentons les valeurs des paramètres $\ln(A)$, B et T_0 pour les différentes valeurs de la concentration en carbone dans le matériau.

Taux de carbone	0%	3%	10%	21%
$\ln(A)$	11,5	11,4	11	10,45
B	0,003	0,01	0,09	0,14
T_0(K)	15	19	35	53

Tableau IV-2: Valeurs des paramètres ln(*A*), *B* et de la température caractéristique T_0 pour différentes valeurs du taux de carbone de nos échantillons, déduites en ajustant les courbes représentées sur la figure IV-18 à l'aide de l'expression donnée par l'équation (IV-15).

Sur la figure IV-19, nous montrons les ajustements à l'aide des expressions (IV-13) et (IV-17) (en pointillés et en traits pleins respectivement). Nous les avons effectués sur les résultats de PL d'échantillons dont le taux de carbone est de 0%, 3%, 10% et 21%. L'extrapolation de l'expression (IV-13) à T=0 K devrait donner un rendement quantique de luminescence égal à 1 indépendamment de l'échantillon. Toutefois, le 'volume de luminescence' ne couvre pas tout le volume de l'échantillon et peut varier suivant celui-ci. En effet, comme il a été montré par Wehrspohn et al. [15 ,31], un modèle simple de a-Si:H massif à basse température est celui d'un milieu radiatif avec des 'sphères noires' de rayon R_c (cf. p.26). Les porteurs situés à l'intérieur de ces sphères (à une distance d'un centre de recombinaison non radiative inférieure à la distance critique R_c), se recombinent en tout état de cause non radiativement. En tenant compte de ce phénomène, le rendement quantique de luminescence à température nulle devient égal à (1-ε), où ε << 1 tant que le matériau n'est pas trop défectueux. ε évalue la densité des sphères noires dans le matériau :

$$(1-\varepsilon) = \exp\left[-\frac{4}{3}\pi R_c^3 N\right] \qquad \text{(IV-18)}$$

N étant la densité de défauts.

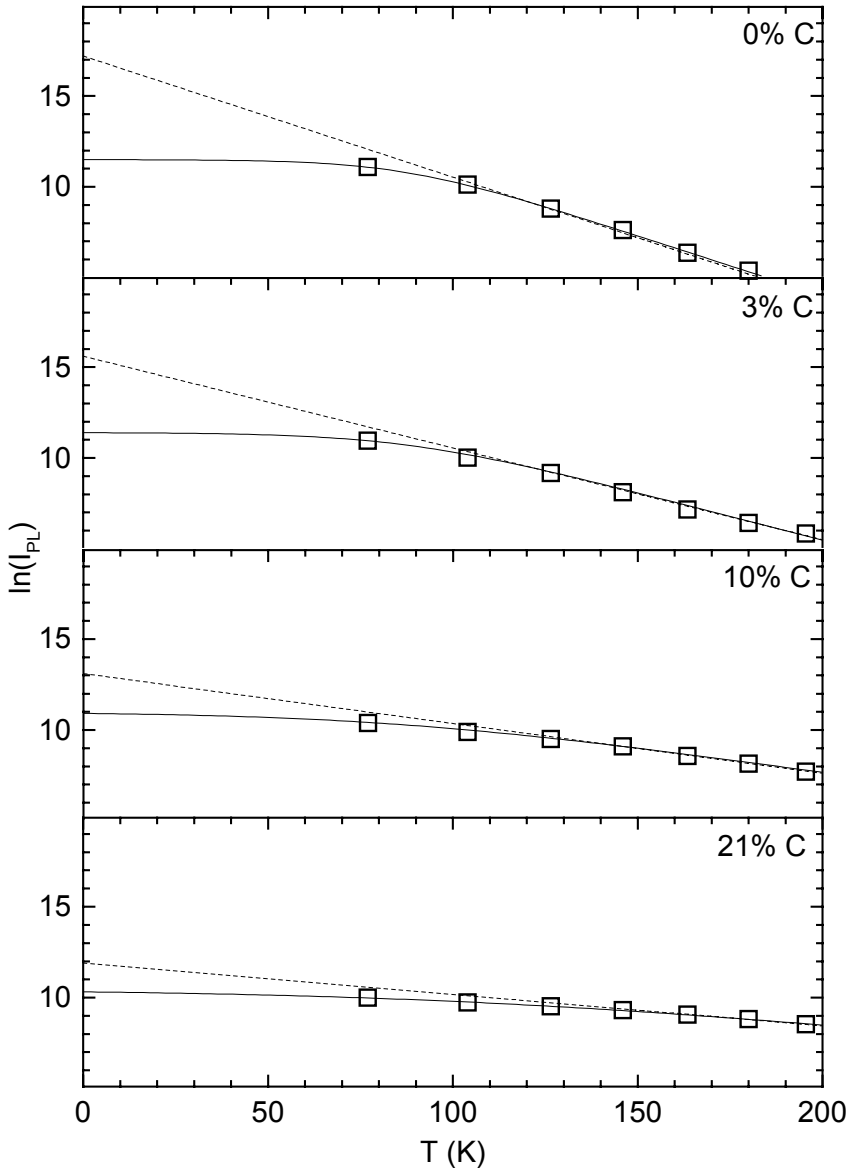


Figure IV-19: Ajustements à l'aide des expressions (IV-13) (pointillés) et (IV-17) (traits pleins) effectués sur les résultats de PL d'échantillons ayant des taux de carbone différents.

Nous savons qu'à T=0 K [4], le rendement quantique de a-Si:H pur est voisin de 1 (le 'volume de luminescence' est presque égal à 100%). Nous en déduisons alors celui des échantillons

carbonés (voir figure IV-20). De cette façon, et sans métrologie optique, nous avons pu estimer le rendement quantique de luminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H.

La figure IV-20 montre la variation à T = 0 K des rendements extrapolés à partir de l'expression (IV-13) et du rendement réel de PL (en fait extrapolé à partir de l'équation (IV-17)), en fonction du taux de carbone des échantillons. Le rendement extrapolé de PL baisse avec le taux de carbone. En effet, au fur et à mesure de l'incorporation du carbone dans a-Si:H, la concentration de défauts dans la structure amorphe augmente, ce qui augmente le taux de recombinaison non radiative. Le rendement extrapolé des matériaux carbonés chute par rapport à celui de a-Si:H d'un facteur 5 quand le taux de carbone est de 3% et d'un facteur 200 quand le taux de carbone est de 21%. Par ailleurs, le rendement réel dû à l'effet 'hopping' est de 1/300 dans le cas de a-Si:H et d'environ 1/1000 pour l'échantillon dont le taux de carbone est de 21%. Cependant, la chute du rendement dû à l'effet 'hopping' (écart entre rendement réel et rendement extrapolé) est moins prononcée quand le pourcentage de carbone augmente.

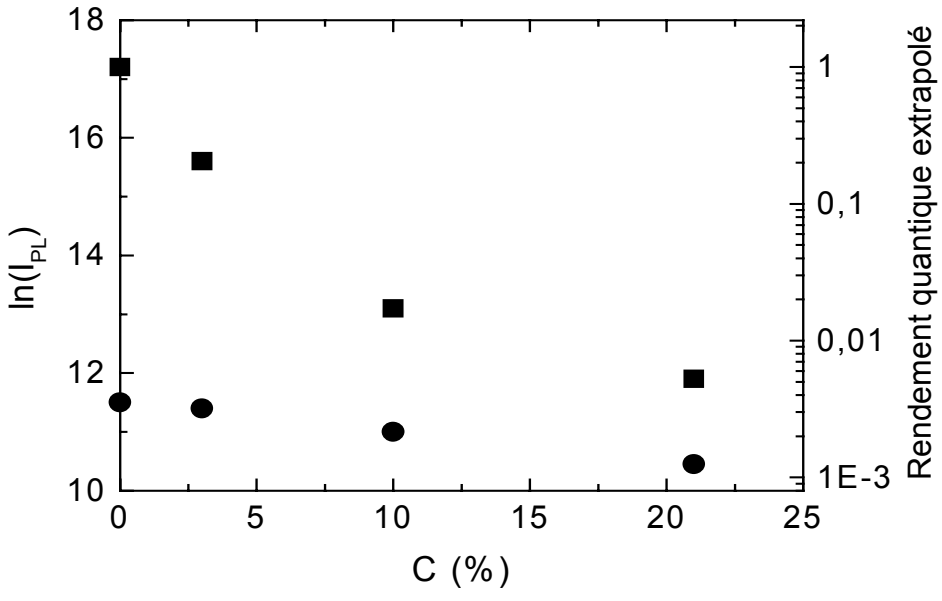


Figure IV-20: Variation des rendements extrapolés (carrés) et du rendement réel (cercles), à T=0 K de la PL, en fonction du taux de carbone.

Afin de vérifier la validité de l'équation (IV-10), nous avons tracé sur la figure IV-21 la variation de l'énergie d'Urbach E_U mesurée par spectrophotométrie [39], en fonction de T_0. La variation linéaire de pente 20 n'est pas vérifiée. Cette dernière valeur est fixée par celles de τ_r et de ω_0. Sachant que le temps de recombinaison radiative vaut 1 ms, une variation de ω_0 de 10^9 à 10^{12} Hz (valeurs expérimentales) fait que $\ln(\tau_r\omega_0)$ ne peut dépasser 21. La droite qui ajuste le mieux nos valeurs expérimentales a pour pente 32. Dans le cas de a-Si:H où T_0 vaut 15 K, la valeur du coefficient $\ln(\tau_r\omega_0)$ suggère que l'énergie qui caractérise le dépiégeage des porteurs des queues de bande et leur échappement vers les centres de recombinaison non radiative est de l'ordre de 30 meV. Il s'agit précisément de l'ordre de grandeur de la largeur de bande de conduction W_c que nous avons déterminé à partir des mesures d'absorption infrarouge photomodulée, soit 29±2 meV (cf. p.56) [40]. Ceci suggère fortement que le processus de recombinaison radiative met en jeu une paire électron-trou corrélée et qu'il est limité par l'échappement des photoélectrons de *la queue de bande de conduction*.

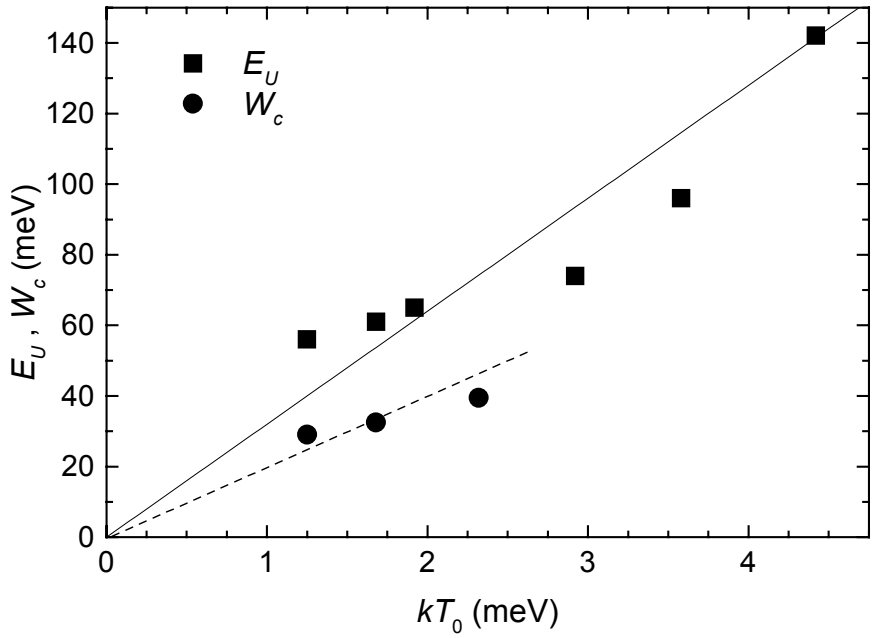


Figure IV-21 Énergie d'Urbach E_U déterminée par spectrophotométrie (valeurs tirées de la littérature [39]), et largeur de la queue de bande de conduction W_c (nos mesures) en fonction de l'énergie caractéristique de luminescence kT_0. La pente E_U (kT_0), égale à 32, excède les prévisions du modèle, alors que la pente W_c(kT_0), égale à 20, est en bon accord.

2- Comportement de la luminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux

Sur la figure IV-22 est représentée, en fonction de la température, la variation relative de l'intensité de PL de trois échantillons de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux. Ces échantillons ont des taux de carbone de 0, 3 et 10% et ont été anodisés dans 50% HF à 10 mA/cm^2, durant 35 s. La décroissance de la PL avec la température s'avère beaucoup moins prononcée pour ces échantillons que pour le matériau massif correspondant. Ce comportement a déjà été observé par Wehrspohn pour a-Si:H, et une interprétation en a été donnée.

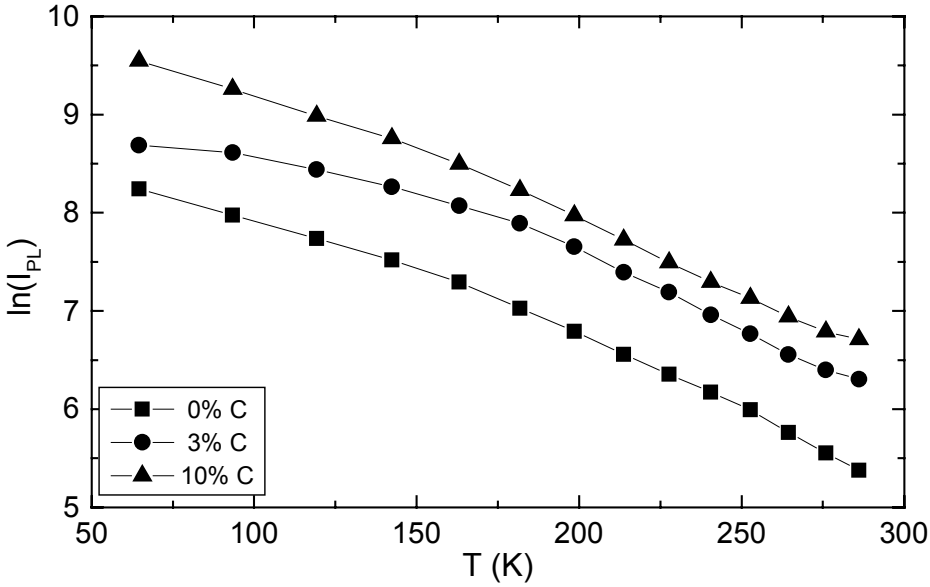


Figure IV-22: Variation de l'intensité de PL en fonction de la température de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux pour des taux de carbone de 0%, 3% et 10%.

Selon Wehrspohn, le paramètre clé est le dopage : le poreux est fabriqué à partir de matériau dopé, alors que la luminescence du massif ne peut être observée que sur du matériau intrinsèque. Il observe que l'énergie d'Urbach augmente de façon significative avec le dopage. Afin d'étayer cette idée, il a mesuré E_U sur des échantillons de a-Si:H de différents dopages, ainsi que T_0 sur les mêmes échantillons rendus poreux. Il observe la proportionnalité attendue entre E_U et T_0 [15,31,41]. Cette argumentation ne nous paraît toutefois pas entièrement convaincante, pour deux raisons :

i) Dans le matériau poreux, la luminescence provient de régions exemptes de défauts, donc non dopées (le dopage au bore est connu pour être inévitablement associé à des défauts, ce qui

d'ailleurs explique l'absence de luminescence dans les échantillons massifs dopés). Nous ne voyons donc pas pourquoi l'extinction de la luminescence serait gouvernée par l'énergie d'Urbach du matériau dopé.

ii) La pente observée par Wehrspohn pour la droite $E_U(kT_0)$ est de 23. Or, nous avons vu que tel n'est pas le cas pour le matériau massif, car c'est en fait la fonction $W_c(kT_0)$ que nous devons considérer (nous avons $kT_0 \sim W_c/20$ et non $kT_0 \sim E_U/20$). Les valeurs de T_0 observées par Wehrspohn sont donc sensiblement plus grandes que prévu si nous supposons que le mécanisme d'extinction est identique pour le poreux et pour le massif.

De fait, le faible effet de la température sur la PL du poreux n'est pas surprenant. Comme nous l'avons expliqué lors de l'étude de la photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif à température ambiante, le matériau dopé ne luminesce pas à cause de la présence des défauts créés par le dopage. La luminescence du poreux est due à l'absence de centres de recombinaison non radiative dans les parties responsables de la luminescence. Ceci suppose donc des parties isolées du reste du matériau massif, qui quant à lui est dopé et contient des centres de recombinaison non radiative. Dans ce modèle naïf, l'excitation thermique ne peut pas permettre aux photoporteurs de s'échapper du volume au sein duquel ils sont confinés, et la dépendance en température devrait disparaître.

Un premier moyen de restaurer une dépendance en température est d'autoriser l'échappement thermique des photoporteurs en dehors du "volume de confinement". Toutefois, si nous continuons à considérer que tout porteur qui s'échappe se recombine non radiativement, les arguments simples développés au paragraphe précédent (cf. p.110) conduisent à une dépendance en température faisant intervenir le même paramètre T_0 que pour le matériau massif. Si nous allons un peu au-delà de ce modèle, par exemple en introduisant une longueur de diffusion, nous pouvons expliquer qu'il subsiste une dépendance en température atténuée par rapport au cas du matériau massif, du fait que la diffusion procède au sein de structures à une dimension (filaments) ou à deux dimensions (feuillets) [15]. Toutefois, à assez haute température, nous devrions encore retrouver le même T_0 que pour le massif. Bien que les expériences ne permettent pas de trancher de façon certaine, il ne semble pas que ce soit le cas.

Enfin, comme le montre la figure IV-22, la pente et donc la température caractéristique T_0 restent constantes lorsqu'on varie le taux de carbone x dans le matériau poreux. Compte tenu de la dépendance de W_c en fonction de x mesurée sur le matériau massif, cette observation milite contre l'idée d'une contribution majeure de W_c à la valeur de T_0. Tout compte fait, nous

pouvons donc conclure que le détail de la dépendance en température de la PL du poreux n'est pas compris quantitativement.

Conclusion générale

Conclusion

Les travaux de recherche que nous avons effectués dans le cadre de cette thèse avaient pour principaux objectifs l'étude et la caractérisation des états électroniques localisés dans a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H. Il est frappant de constater que même après de nombreuses études au cours des trois dernières décennies, certains aspects importants nécessitent encore d'être éclaircis.

Très souvent, l'étude des porteurs localisés est abordée par des mesures de transport. C'est par ce moyen qu'était évaluée jusqu'à présent la distribution en énergie des états dans les queues de bande de valence et de conduction. Nous avons d'ailleurs vu dans ce travail que les propriétés de transport interviennent y compris dans les propriétés optiques de ces matériaux. Ainsi, nous avons vu que le régime basse température de la photoluminescence peut être attribué à la transition entre le régime de transport activé et le régime de transport par saut.

Un des apports principaux de ce travail aura donc été de mettre au point une mesure optique directe de la largeur des queues de bande, permettant d'évaluer séparément la largeur de la queue de bande de conduction et celle de la queue de bande de valence. Cette détermination a été rendue possible par l'extension vers les basses énergies de la méthode d'absorption photoinduite. Elle a nécessité de coupler spectroscopie photomodulée et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin de disposer d'une sensibilité suffisante. La méthode consiste à sonder l'absorption infrarouge des porteurs photoinduits pendant leur temps de résidence dans la queue de bande. Lorsque le matériau est dopé n, nous sondons sélectivement la queue de bande de conduction, car le temps de résidence des photoélectrons dans ces états est bien supérieur à celui des phototrous dans la queue de bande de valence. La situation est opposée lorsque le matériau est dopé p.

La mesure directe de la largeur W_c de la queue de bande de conduction dans a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H a trouvé une application inattendue lors d'un ré-examen de la dépendance en température de la photoluminescence de ces matériaux. Il s'est avéré que la dépendance "classique" entre la température caractéristique d'extinction de la photoluminescence T_0 et l'énergie d'Urbach devait être ré-interprétée quantitativement comme une corrélation entre W_c et T_0. Tant que l'intensité excitatrice de la photoluminescence reste en deçà d'un certain seuil,

la recombinaison radiative correspond à la recombinaison gémellaire de la paire électron-trou photocréée, limitée par l'échappement thermique du *photoélectron* vers les centres de recombinaison non radiative.

Nous avons par ailleurs exploré les propriétés de luminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H dans la perspective de réalisation d'afficheurs électroluminescents en grande surface. Dans ces matériaux, le rendement d'électroluminescence d'une structure p/i/n demeure inférieur à 0,01%. En s'inspirant de ce qui a été fait pour le silicium cristallin, nous avons exploré la possibilité d'améliorer ces performances en rendant poreuse la couche active par traitement électrochimique. Nous avons été confrontés à de sérieuses difficultés d'injection des charges au sein de cette couche. Avant d'entreprendre un effort substantiel pour essayer de surmonter ces difficultés, nous avons plutôt voulu étudier les processus de recombinaison radiative dans ces couches poreuses, afin d'évaluer leur intérêt.

Nous avons donc entrepris une étude de la photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H poreux. Le silicium amorphe carboné est connu pour décaler son émission vers les hautes énergies lorsque la concentration en carbone augmente. Lorsqu'on rend le matériau poreux (par traitement électrochimique), on observe un décalage supplémentaire important. Contrairement au cas du silicium cristallin, aucun effet de confinement quantique ne peut être invoqué dans ce matériau pour expliquer ce décalage. Nous avons pu l'attribuer à la dissolution préférentielle du silicium pendant le traitement électrochimique, en particulier en quantifiant par SIMS l'enrichissement en carbone du matériau poreux par rapport au matériau initial.

Au terme de ce travail, plusieurs aspects restent évidemment en suspens. J'en citerai trois. Deux questions au moins restent ouvertes au plan fondamental. La première consiste en la forme détaillée des queues de bandes d'états localisés dans le silicium amorphe carboné. Nous avons en effet développé une interprétation théorique des mesures d'absorption infrarouge photomodulée qui décrit de façon très satisfaisante les résultats obtenus dans a-Si:H. Des valeurs de W_c ont aussi été déduites pour les alliages à faible teneur en carbone, mais visiblement l'ajustement du modèle aux courbes expérimentales devient dans ce cas beaucoup moins satisfaisant. Des développements seraient donc les bienvenus de ce côté.

Par ailleurs, le problème de l'extinction de la photoluminescence dans les matériaux amorphes poreux, et en particulier de sa dépendance en température, reste un problème mal compris. L'extrapolation des modèles simples, qui arrivent maintenant à expliquer ce

phénomène de façon satisfaisante dans le matériau massif, s'avère incapable d'expliquer de manière cohérente la dépendance en température atténuée que l'on mesure dans le matériau poreux. Un effort fondamental s'impose donc aussi sur ce plan.

Enfin, nous n'avons fait qu'effleurer les problèmes nombreux qu'il faudra résoudre pour concevoir un dispositif électroluminescent à base de silicium amorphe carboné, éventuellement poreux. La principale difficulté réside dans l'injection contrôlée des charges. Nous avons pu progresser un peu dans la compréhension de l'injection simple de charges au sein d'une couche massive, mais l'injection double reste à maîtriser. En ce qui concerne une couche active poreuse, qui reste attractive pour améliorer les performances, tout reste à faire. Avant même de songer à la mise au point d'un dispositif, il faut d'abord réussir à mettre au point des contacts injectants suffisamment efficaces, puis étudier les caractéristiques de cette injection.

L’aboutissement à ces différents résultats est associé à plusieurs facteurs clés à savoir, l’importance de la disponibilité de l’encadrement, l’organisation du travail au sein du laboratoire et la richesse de l’environnement de travail. Par ailleurs, j’ai pu apprécier l’esprit d’équipe qui règne au sein de ce laboratoire, l’enthousiasme et la rigueur des chercheurs que j’ai côtoyés. Dans ce laboratoire, les meilleures conditions pour valoriser et enrichir ses connaissances sont réunies. Il offre aux jeunes chercheurs l’opportunité de réaliser un travail de recherche de haut niveau. C’est ainsi que j’ai pu effectuer un travail original et très instructif, qui a abouti à deux publications internationales et à deux communications dans des conférences internationales avec publications associées. Deux autres articles seront bientôt soumis pour publication.

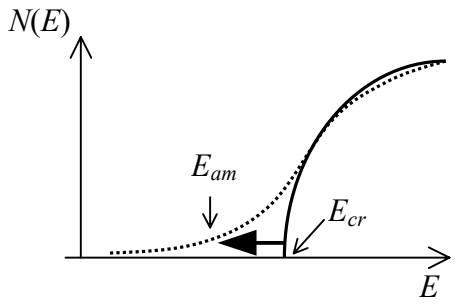
Je renouvelle ici l’expression de ma gratitude et mes remerciements les plus sincères à toutes celles et tous ceux grâce à qui je suis arrivée au terme de ma mission.

ANNEXES

Annexe1 :

Adaptation de la section efficace donnée par Lucovsky pour les matériaux cristallins au cas des systèmes désordonnés

En passant d'un matériau cristallin à un matériau amorphe, les états de bord de bande de l'état cristallin deviennent des états localisés profonds des queues de bande. Nous pouvons décrire simplement ce changement d'énergie en postulant la formule analytique suivante reliant l'énergie dans l'état amorphe E_{am} à l'énergie dans l'état cristallin E_{cr} (voir figure V-1) :



Représentation schématique des densités d'états dans les matériaux cristallin (trait plein) et amorphe (pointillés)

$$E_{cr} = W_{c,v} \mathrm{Log}(\mathrm{e}^{\frac{E_{am}}{W_{c,v}}} + 1) \qquad \text{(V-1)}$$

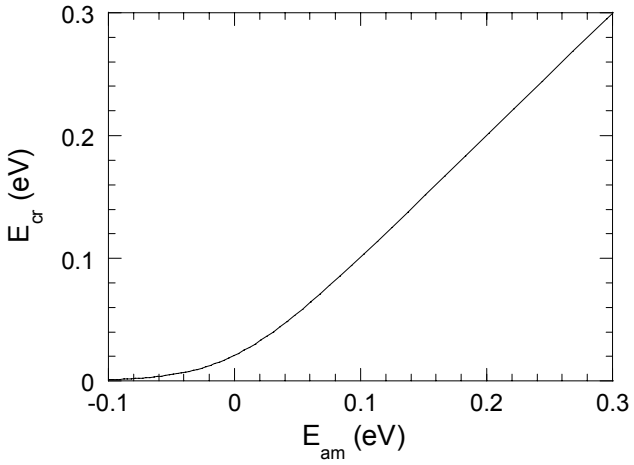


Figure V-1: Variation de l'énergie des porteurs dans le cristallin en fonction de celle dans le matériau amorphe

La densité d'états $N(E_{cr})$ dans le matériau cristallin s'écrit :

$$N(E_{cr}) = \frac{dN}{dE_{cr}} \propto \sqrt{E_{cr}} \qquad \text{(V-2)}$$

Dans le cadre de la transformation (V-1), la densité d'états dans le matériau amorphe s'écrit quant à elle :

$$N(E_{am}) = \frac{dN}{dE_{am}} = \frac{dN}{dE_{cr}} \frac{dE_{cr}}{dE_{am}} \qquad \text{(V-3)}$$

En utilisant (V-1), nous avons

$$\frac{dE_{cr}}{dE_{am}} = \frac{1}{1 + e^{-E_{am}/W_{c,v}}} \qquad \text{(V-4)}$$

et l'équation (V-3) devient :

$$N(E_{am}) = \sqrt{W_{c,v} \operatorname{Log}(e^{\frac{E_{am}}{W_{c,v}}} + 1)} \; \frac{1}{1 + e^{-E_{am}/W_{c,v}}} \qquad \text{(V-5)}$$

ce qui reproduit bien (Fig.V-2) l'allure supposée des densités d'états dont nous avons donné précédemment une représentation schématique.

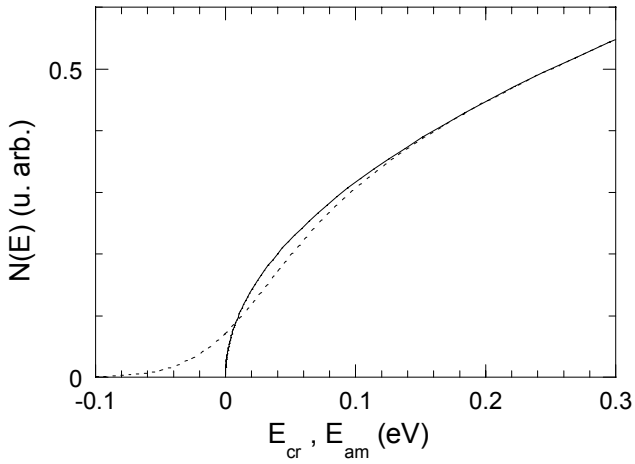


Figure V-2: Densités d'états calculées pour $W_{c,v}$=0.03 eV, dans les matériaux cristallin (Eq(V-2), trait plein) et amorphe (Eq(V-5), ponitillés) .

Nous supposons que la probabilité de transition d'un état localisé vers les autres états du matériau amorphe reste décrite « en moyenne » par le modèle de Lucovsky, à condition de corriger la valeur des énergies et de la densité d'états finaux. Il suffit donc de reprendre l'expression (II-2) (cf. p.49) et d'effectuer les substitutions suivantes :

- $E = (h\nu - E_{cr})$
- transformation de E_{cr} en E_{am} au moyen de (V-1)
- multiplication par : $\frac{dE_{cr}}{dE_{am}}$
- $E_{am} = (h\nu - E)$

pour avoir au final, dans le cas de la bande de conduction :

$$\sigma_{corr} = \left[\frac{[h\nu - W_c \,\mathrm{Log}(\mathrm{e}^{\frac{(h\nu - E)}{W_c}} + 1)]^{1/2} \times [W_c \,\mathrm{Log}(\mathrm{e}^{\frac{(h\nu - E)}{W_c}} + 1)]^{3/2}}{(h\nu)^3} \right] \times \left[\frac{1}{1 + \mathrm{e}^{\frac{-(h\nu - E)}{W_c}}} \right] \qquad \text{(V-6)}$$

Annexe2 :

Détermination de l'expression permettant l'ajustement des Spectres de PL

Un problème courant qu'on rencontre lors de l'étude de la PL dans les couches amorphes est celui des franges d'interférences sur les spectres d'émission. L'expression que nous avons utilisée pour éliminer ces modulations du signal est déterminée comme suit :

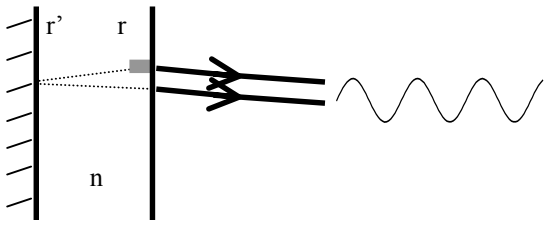


Figure VI-1 : Interférences du faisceau émis dues aux réflexions sur la couche amorphe

Considérons l'émission des paires électrons-trous photocréees au voisinage de la surface de la couche amorphe d'épaisseur *d*, de coefficient d'absorption α et d'indice de réfraction *n*. Nous nous restreignons à l'étude du rayonnement émis dans des directions voisines de la normale à la surface, les seules à être émises à l'extérieur de la couche.

Aux surfaces de la couche, une fraction de l'onde électromagnétique est réfléchie. Soient *r* et *r'* les facteurs de réflexion des deux ondes à l'interface couche/air et couche/verre respectivement.
En notant ξ^0 l'amplitude de l'onde émise en l'absence de réflexion sur la face arrière, ξ l'amplitude résultante de l'onde émise par la lame et en se restreignant au second ordre en r et r' :

$$\xi = [\,(1+r)\,r'\mathrm{e}^{2jkd}\,\mathrm{e}^{-2\alpha d} + 1\,]\,\xi^0 \qquad \text{(VI-1)}$$

Que nous pouvons écrire schématiquement sous la forme (en négligeant α) :

$$\xi \propto 1 + x\,e^{2jkd} \qquad \text{(VI-2)}$$

De là, l'intensité lumineuse s'écrit (en ignorant le terme quadratique d'ordre équivalent aux interférences négligées) :

$$I_{lum} = |\xi|^2 = 1 + 2x\cos(2kd) \qquad \text{(VI-3)}$$

or
$$k = \frac{2\pi n}{hc} E \qquad \text{(VI-4)}$$

E étant l'energie du photon, *c* la vitesse de la lumière et *h* la constante de Planck.

d'où :

$$I_{lum} \propto 1 + 2x\cos(\delta n E) \qquad \text{(VI-5)}$$

où δ est une constante

Dans la région de faible absorption qui nous intéresse, l'indice de réfraction peut s'écrire [i] :

$$n(E) = n_\infty (1 - a(E - E_0)^2) \qquad \text{(VI-6)}$$

E_0 est une énergie voisine du seuil d'absorption.

Et au final, nous obtenons le terme de modulation qui intervient dans l'ajustement de nos spectres de PL (cf. p.89) :

$$I_{lum} \propto 1 + 2x\sin\left(\frac{\pi}{2} - \delta E n_\infty + a\delta E (E - E_0)^2\right) \qquad \text{(VI-7)}$$

---

[i] R. Swanepoel, J. Phys. E :Sci. Instrum., Vol. 17, 896 (1984).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

[1] D. Han, K. Wang, J. Non-Cryst. Solids. 190, 74 (1995)

[2] D. Kruangam, T. Endo, W. Guang-Pu, S. Nonomura, H. Okamoto, Y. Hamakawa, J. Non-Cryst. Solids. 77&78,1429 (1985)

[3] Y. Hamakawa, D. Kruangam, T. Toyama, M. Yoshimi, S. Paasche, H. Okamoto, Optoelectronics - Devices and Technologies, vol.4, 281 (1989)

[4] J. Linnros, N. Lalic, Appl. Phys. Lett. 66, 3048 (1995)

[5] B. Gelloz, T. Nakagawa, N. Koshida, Appl. Phys. Lett. 73, 2021 (1998)

[6] B. Gelloz, N. Koshida, J. Appl. Phys. 88, 4319 (2000)

Première partie: Le silicium amorphe hydrogéné et ses alliages carbonés

[1] P.W. Anderson, Phys. Rev. B109, 1492 (1958).

[2] R.A. Street, in *Hydrogenated amorphous silicon*, (Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, UK, 89, 1991).

[3] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 15, 627 (1966).

[4] W. E. Spear, P. G. LeComber, Solid State Commun. 17, 1193 (1975).

[5] R.A. Street, Philos. Mag. B37, 35 (1978).

[6] C. Tsang, R.A. Street, Phys. Rev B19, 3027 (1979).

[7] M. Schubert, R. Stachowitz, W. Fuhs, Phys. Rev. B 52, 10906 (1995).

[8] I. Solomon, M. P. Schmidt, C. Senemaud, M. Driss-Khodja, J. Non-Cryst. Solids 97-98, 1091 (1987).

[9] I. Solomon, M. P. Schmidt, H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B38, 9895 (1988).

[10] I. Solomon, R. Benferhat, H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B30, 3422 (1984).

[11] M. P. Schmidt, I. Solomon, H. Tran-Quoc, J. Bullot, J.Non-Cryst. Sol. 77-8, 849 (1985).

[12] R.B. Wehrspohn, Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique (1997).

Deuxième partie: Absorption infrarouge photomodulée dans a-Si:H et a-$Si_{1-x}C_x$:H

[1] F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, Rev. Sci. Instrum. 59, 242 (1988).

[2] P. O'Connor, J. Tauc, Solid State Commun. 36, 947 (1980).

[3] I. Hirabayashi, K. Morigaki, J. Non-Cryst. Sol. 59-60, 433 (1983).

[4] D. Pfost, H. Liu, Z. Vardeny, J. Tauc, Phys. Rev. B30, 1083 (1984).

[5] J. I. Pankove, in Optical Processes in Semiconductors (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1971)).

[6] P. O'Connor, J. Tauc, Phys. Rev. B25, 2748 (1982).

[7] R.A. Street, in *Hydrogenated amorphous silicon*, (Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, UK, 89, 1991).

[8] R.A. Street, D. K. Biegelsen, R. L. Weisfield, Phys. Rev. B30, 5861 (1984).

[9] R. A. Street, J. Zesch, M. J. Thompson, Appl. Phys. Lett. 43, 672 (1983).

[10] I. Solomon, L. R. Tessler, MRS Symp. Proc. 336, 505 (1994).

[11] G. Lucovsky, Solid State Commun. 3, 299 (1965).

[12] D. J. Dunstan, F. Boulitrop, Phys. Rev. B30, 5945 (1984).

[13] K. Rerbal, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, J. Non-Cryst. Sol. 299-302, 585 (2002).

[14] K. Rerbal, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, Phys. Rev. B66, 184209 (2002).

[15] T. Tiedje, J.M. Cebulka, D.L. Morel, B. Abeles, Phys. Rev. Lett. **46**, 1425 (1981).

[16] Qi Wang, H. Antoniadis, E.A. Schiff, S. Guha, Phys. Rev. B **47**, 9435 (1993).

Troisième partie : Electroluminescence

[1] N. Koshida, H. Koyama, Appl. Phys. Lett. 60, 347 (1992).

[2] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, Appl. Phys. Lett. 62, 2700 (1993).

[3] N. Lalic, J. Linnros, Appl. Phys. Lett. 80, 5971 (1996).

[4] K. Nishimura, Y. Nagao, N. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L303 (1998).

[5] N. Koshida, J. Kadokura, M. Takahashi, K. Imai. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 638, F18.3.1 (2001)

[6] B. Gelloz, N. Koshida, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 737, 811 (2003).

[7] J. I. Pankove, D. E. Carlson, Appl. Phys. Lett. 29, 620 (1976).

[8] A. J. Rhodes, P. K. Bhat, I. G. Austin, T. M. Searl, R. A. Gibson, J. Non-Cryst. Solids 59&60, 365 (1983).

[9] P. K. Bhat, T. M. Searle, I. G. Austin, R. A. Gibson, J. Allison, Solid State Commun. 45, 481 (1983).

[10] W. E. Spear, P. G. LeComber, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 727 (1972).

[11] I. Solomon, R. Benferhat, H. Tran-Quoc, Phys. Rev. B30, 3422 (1984).

[12] M. A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, (Academic Press, New York, 1970).

[13] J.-N. Chazalviel, *Coulomb Screening by mobile charges – Application to Materials Science, Chemistry, and Biology,* Birkhäuser, Boston (1999), p 266.

[14] D. Han, K. Wang, J. Non-Cryst. Solids 190, 74 (1995).

[15] Y. Hamakawa, D. Kruangam, T. Toyama, M. Yoshimi, S. Paasche, H. Okamoto, Optoelectronics – Devices and Technologies 4, 281 (1989).

[16] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, Mat. Sci. Eng. R39, 93 (2002).

[17] N. Koshida, H. Koyama, Y. Yamamoto, G. J. Collins, Appl. Phys. Lett. 63, 2655 (1993).

Quatrième partie : Photoluminescence de a-$Si_{1-x}C_x$:H massif et poreux

[1] R.A. Street, Phil. Mag. B37, 35 (1978).

[2] F. Boulitrop, Thèse de Docteur ès Sciences Physiques, USM et INP de Grenoble (1982).

[3] W. Van Roosbroeck, W. Shockley , Phys. Rev. 94, 1558 (1954).

[4] R.A. Street, in *Hydrogenated amorphous silicon*, (Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, UK, 89, 1991).

[5] F. Boulitrop, D. J. Dunstan, Phys. Rev. B28, 5923 (1983).

[6] D. J. Dunstan, F. Boulitrop, Phys. Rev. B30, 5945 (1984).

[7] T.M. Searle, W.A. Jackson , Phil. Mag. B60, 237 (1989.

[8] R. W. Collins, M. A. Paesler, G. Moddel, W. Paul, J. Non-Cryst. Sol. 35/36, 681 (1980).

[9] R. W. Collins, M. A. Paesler, W. Paul, Solid State commun. 34, 833 (1980).

[10] S. Liedtke, K. Lips, K. Jaher, W. Fuhs, J. Non-Cryst. Sol. 144, 522 (1989).

[11] R. S. Sussman, R. Ogden, Phil. Mag. B44, 137 (1981).

[12] S. Liedtke, K. Jahn, F. Finger, W. Fuhs, J. Non-Cryst. Sol. 97/98, 1083 (1987).

[13] R. A. Street, D. K. Biegelsen, J. C. Knights, Phys. Rev. B. 24, 969 (1981).

[14] L. R. Tessler, I. Solomon, Phys. Rev. B**52**, 10962 (1995).

[15] R. B. Wehrspohn, Thèse de Docteur de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau (1997).

[16] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).

[17] R. L. Smith, S. D. Collins, J. Appl. Phys. 71, R1 (1992).

[18] E. K. Propst, P. A. Kohl, J. Electrochem. Soc. 141, 1006 (1994).

[19] V. M. Dubin, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, Thin Solid Films 255, 87 (1995).

[20] M. M. Rieger, P. A. Kohl, J. Electrochem. Soc. 142, 1490 (1995).

[21] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys. 82, 909 (1997).

[22] Y. Kang, J. Jorné, J. Electrochem. Soc. 144, 3104 (1997).

[23] J.-N. Chazalviel, R. B. Wehrspohn, F. Ozanam, Mater. Sci. Eng. B69-70, 1 (2000).

[24] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, Mater. Sci. Eng. B39, 93 (2002).

[25] E. Bustarret, M. Ligeon, L. Ortéga, Sol. State Comm. 83, 461 (1992).

[26] E. Bustarret, J. C. Bruyère, F. Muller, M. Ligeon, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 283, 39 (1993).

[27] E. Bustarret, M. Ligeon, M. Rosenbauer, Phys. Status Solidi (b) 190 , 111 (1995).

[28] R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozaman, I. Solomon, Phy. Rev. Lett. 77, 1885

(1996).

[29] J.-N. Chazalviel, R. B. Wehrspohn, I. Solomon, F. Ozanam, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 452, 403 (1997).

[30] R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozaman, I. Solomon, Thin Solid Films 297, 5 (1997).

[31] R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, Eur. Phys. J. B 8, 179 (1999).

[32] *Standard Potentials in Aqueous Solution*, edited by A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan (Marcel Dekker, New York, 1985).

[33] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques* (Gauthier-Villars, Paris, 1963).

[34] K. Rerbal, F. Jomard, J.-N. Chazalviel, F. Ozaman, I. Solomon, Appl. Phys. Lett. 83, 45 (2003).

[35] K. Rerbal, F. Jomard, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, soumis à Phys. Stat. Sol (a).

[36] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, Appl. Spectrosc. 47, 1337 (1993).

[37] I. G. Austin, T.S. Nashashibi, T.M Searle, P. G. LeComber, W. E. Spear, J. Non. Cryst. Solids 32, 373 (1979).

[38] R. C. Zeller, R. O. Pohl, Phys. Rev. B4, 2029 (1971).

[39] I. Solomon, L. T. Tessler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 336, 505 (1994)

[40] K. Rerbal, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, Phys. Rev. B66, 184209 (2002).

[41] F. Ozanam, R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, I. Solomon, Phys. Stat. Sol. (a) 165, 15 (1998).