

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



-----  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

Laboratoire de Dispositifs de Communication et de Conversion  
Photovoltaïque (LDCCP)

-----  
**THESE DE DOCTORAT**  
-----

Pour l'Obtention du Diplôme de Doctorat

Présentée par : M<sup>me</sup> MAHMOUDI BEDRA Née BENYAHIA

*Thème*

*Etude et Réalisation de Capteurs au Silicium Poreux*

Soutenue le 29 Octobre 2008 devant les membres du jury composé de :

ADEL BELOUHRANI  
TAYEB MOHAMMED-BRAHIM  
HAKIM DJELOUAH  
DJAMEL BRADAI  
MOURAD HADDADI  
NOUREDDINE GABOUZE

Professeur à l'ENP  
Professeur à L'IETR de Rennes  
Professeur à L'USTHB  
Professeur à L'USTHB  
Professeur à l'ENP  
Directeur de Recherche à l'UDTS

Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Rapporteur  
Rapporteur

2008

*A la mémoire de mes parents*  
*A la mémoire de mon beau père*  
*A mes deux filles Rima et Sara*

# Remerciements

Je remercie en tout premier lieu M<sup>r</sup>. Nouredine Gabouze, Responsable de la division « Couches Minces et Applications » de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium, de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir confié ce sujet de thèse.

Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour avoir dirigé ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement mon Directeur de thèse, M<sup>r</sup>. Mourad Haddadi, Professeur et Directeur du laboratoire de dispositifs de communications et de conversion photovoltaïque de l'Ecole Nationale Polytechnique, de la confiance qu'il m'a toujours accordé durant mes travaux de recherche.

J'exprime ma reconnaissance à M<sup>r</sup>. Adel Belouchrani, Professeur de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui a accepté la Présidence de ce Jury.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait M<sup>r</sup>. Tayeb Mohammed-Brahim, Professeur de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes, M<sup>r</sup> Djamel Bradai, Professeur de la Faculté de Physique de l'USTHB et M<sup>r</sup> Hakim Djelouah, Professeur de la Faculté de Physique de l'USTHB en acceptant de faire partie du Jury et de consacrer leur temps et leurs compétences à juger ce travail.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à M<sup>r</sup> Lakhdar Guerbous, chargé de recherche au CRNA, pour m'avoir initié dans le domaine de la luminescence, pour toute sa disponibilité dans la caractérisation des échantillons et pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir.

Je désire exprimer mes remerciements les plus sincères à M<sup>elle</sup> Karima Beldjilali, M<sup>r</sup> Hamid Menari, M<sup>r</sup> Djamel Dahmane, M<sup>r</sup> Layachi Haddada et tout particulièrement M<sup>r</sup> Hocine Cheraga, pour leurs compétences et leur efficacité pour les différentes mesures, ils ont su m'aider à faciliter mon travail.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes que je n'ai pas citées et qui m'ont permis de bénéficier de leurs encouragements et de moments formidables.

Un grand merci également à M<sup>elle</sup> Samira Mestoui pour son aide.

Je voudrais dédier ce travail à ma mère et à mon mari pour m'avoir soutenu, tout particulièrement, pendant ces quatre années d'études.

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>3</b>
---------------------------	----------

## **Chapitre I : Le silicium poreux**

<b>I.1</b> Introduction.....	<b>9</b>
<b>I.2</b> Formation du silicium poreux.....	<b>9</b>
<b>I.3</b> Mécanisme de formation des pores.....	<b>11</b>
<b>I.4</b> Propriétés structurales.....	<b>14</b>
<b>I.4.1</b> Epaisseur.....	<b>14</b>
<b>I.4.2</b> Porosité.....	<b>15</b>
<b>I.4.3</b> Morphologie.....	<b>13</b>
<b>I.5</b> Propriétés optiques.....	<b>17</b>
<b>I.5.1</b> Photoluminescence.....	<b>17</b>
<b>I.5.2</b> Indice optique et réflectivité.....	<b>19</b>
<b>I.6</b> Etude bibliographique.....	<b>21</b>

## **Chapitre II : Méthodes expérimentales**

<b>II.1</b> Elaboration des couches poreuses.....	<b>27</b>
<b>II.2</b> Dépôt des couches minces hydrocarbonées.....	<b>28</b>
<b>II.3</b> Formation des contacts métalliques par sérigraphie.....	<b>29</b>
<b>II.3.1</b> Principe de la sérigraphie.....	<b>30</b>
<b>II.3.2</b> L'écran.....	<b>31</b>
<b>II.3.3</b> L'encre.....	<b>33</b>
<b>II.4</b> Caractérisation des couches de silicium poreux.....	<b>34</b>
<b>II.4.1</b> Spectroscopie infrarouge.....	<b>34</b>
<b>II.4.2</b> Spectroscopie de masse des ions secondaires.....	<b>36</b>
<b>II.4.3</b> Microscopie électronique à balayage.....	<b>37</b>
<b>II.4.4</b> Microanalyse EDS.....	<b>38</b>
<b>II.4.5</b> Photoluminescence.....	<b>39</b>
<b>II.4.6</b> Spectres de réflectivité.....	<b>40</b>
<b>II.4.7</b> Ellipsométrie.....	<b>41</b>
<b>II.4.8</b> Mesures électriques I-V et C-V.....	<b>42</b>
<b>II.4.9</b> Technique du photocourant.....	<b>43</b>

## **Chapitre III : Conception des capteurs et caractérisation des couches de silicium poreux**

<b>III.1</b> Elaboration des capteurs.....	<b>47</b>
<b>III.1.1</b> Préparation des substrats.....	<b>47</b>
<b>III.1.2</b> Formation des couches de silicium poreux et dépôt des groupements hydrocarbonés.....	<b>47</b>

<b>III.1.3</b> Réalisation des contacts métalliques.....	<b>50</b>
<b>III.2</b> Caractérisation des couches poreuses.....	<b>52</b>
<b>III.2.1</b> Observation des couches de silicium poreux fraîchement préparées au M.E.B.....	<b>52</b>
<b>a.</b> Effet de la résistivité du substrat.....	<b>52</b>
<b>b.</b> Influence des paramètres d'anodisation.....	<b>53</b>
<b>c.</b> Dépôt de la couche CH <sub>x</sub> .....	<b>54</b>
<b>d.</b> Effet du recuit.....	<b>55</b>
<b>III.2.2</b> Caractérisation infrarouge.....	<b>57</b>
<b>III.2.3</b> Spectroscopie SIMS.....	<b>60</b>
<b>III.2.4</b> Analyse E.D.S.....	<b>62</b>
<b>III.2.5</b> Réflectivité et mesures ellipsométriques .....	<b>64</b>
<b>a.</b> Rappel théorique.....	<b>64</b>
<b>b.</b> Effet de la résistivité du substrat.....	<b>66</b>
<b>c.</b> Effet du dépôt de la couche CH <sub>x</sub> .....	<b>67</b>
<b>d.</b> Effet de la température de recuit.....	<b>70</b>
<b>e.</b> Effet du milieu environnant.....	<b>71</b>

## **Chapitre IV : Etude de la photoluminescence**

<b>IV.1</b> Introduction.....	<b>77</b>
<b>IV.2</b> Modèles de luminescence.....	<b>78</b>
<b>IV.2.1</b> Modèle du confinement quantique.....	<b>79</b>
<b>a.</b> Les modèles moléculaires.....	<b>80</b>
<b>b.</b> Les modèles des états de surface.....	<b>80</b>
<b>IV.3</b> Evolution de la photoluminescence du recouvrement de la surface interne.....	<b>81</b>
<b>IV.3.1</b> Effet de l'oxydation naturelle.....	<b>82</b>
<b>IV.3.2</b> Effet de l'immersion dans un alcool.....	<b>84</b>
<b>IV.3.3</b> Effet d'un traitement au HCl.....	<b>85</b>
<b>IV.3.4</b> Effet d'une couche hydrocarbonée.....	<b>85</b>
<b>IV.4</b> Evolution de la photoluminescence en fonction de la température.....	<b>87</b>
<b>IV.5</b> Spectroscopie d'excitation.....	<b>89</b>
<b>IV.6</b> Photoluminescence résolue en temps.....	<b>92</b>
<b>IV.7</b> Stabilisation de la Photoluminescence.....	<b>93</b>
<b>IV.8</b> Analyse du mécanisme de la Photoluminescence.....	<b>98</b>

## **Chapitre V : Etude des Réponses électrique et photoluminescente des capteurs**

<b>V.1</b> Présentation de la structure.....	<b>109</b>
<b>V.2</b> Dispositif expérimental.....	<b>110</b>
<b>V.3</b> Protocole de mesure.....	<b>111</b>
<b>V.4</b> Comportement électrique du capteur à l'air, à l'obscurité et sous illumination.....	<b>112</b>
<b>V.5</b> Mesures de la réponse électrique du capteur sous environnement gazeux.....	<b>118</b>
<b>V.5.1</b> Gaz O <sub>2</sub> et CO <sub>2</sub> .....	<b>118</b>

V.5.2 Gaz H <sub>2</sub> et propane.....	128
V.5.3 Réponse des capteurs aux vapeurs de solutions acide et basique.....	131
V.6 Tests d'environnements.....	134
V.6.1 Effet de la température.....	134
V.6.2 Effet de la pression.....	137
V.7 Réponse photoluminescente du capteur aux gaz oxydant CO <sub>2</sub> et réducteur C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	138
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>147</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>151</b>

# Liste des figures

<b>Fig. I.1</b> Montage d'électrolyse pour la formation d'une couche de silicium poreux.....	9
<b>Fig. I.2</b> Caractéristique I-V typique de l'anodisation électrochimique de Si [23] .....	10
<b>Fig. I.3</b> Mécanisme de dissolution du silicium proposé par Lehmann et Gösele [24] La région grisée représente le silicium massif. ....	12
<b>Fig. I.4</b> Image MET, vue en coupe, d'une couche de Si poreux d'après [36] .....	13
<b>Fig. I.5</b> Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p ( $1\Omega\text{cm}$ ) [38].....	14
<b>Fig. I.6</b> Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué dans le cas du silicium de type p ( $1\Omega\text{cm}$ ) [38].....	15
<b>Fig. I.7</b> Photos obtenues par microscopie électronique à balayage montrant les quatre types de silicium poreux: (a) type p, (b) type n, (c) type p+, (d) type n+ [28].....	16
<b>Fig. I.8</b> Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type p ( $10-15$ $\Omega\text{-cm}$ ) de porosité initiale de 70%, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures tiré de l'article de Canham [1].....	18
<b>Fig. I.9</b> Variation de la partie réelle de l'indice du silicium poreux en fonction de la porosité de la couche.....	19
<b>Fig. I.10</b> Spectre de réflectivité d'un échantillon de silicium poreux réalisé sur un substrat poli double face [44].....	20
<b>Fig. II.1</b> Montage d'anodisation du silicium cristallin.....	27
<b>Fig. II.2</b> Schéma d'un réacteur plasma triode 13.56 MHz multipolaire.....	29
<b>Fig. II.3</b> Séquences de la technique de dépôt par sérigraphie.....	32
<b>Fig. II.4</b> Caractéristiques d'une toile de sérigraphie.....	33
<b>Fig. II.5</b> Photographie d'un contact obtenu par dépôt d'argent sur silicium poreux vu en section.....	34
<b>Fig. II.6</b> Interféromètre de Michelson.....	35
<b>Fig. II.7</b> Spectre typique d'absorbance FTIR d'un échantillon de silicium poreux.....	36
<b>Fig. II.8</b> Principaux éléments d'un équipement d'analyse SIMS à secteur magnétique.....	37
<b>Fig. II.9</b> Schéma synoptique du banc de mesure de photoluminescence.....	40
<b>Fig. II.10</b> Dispositif expérimental pour la caractérisation de spectroscopie du photocourant.....	43
<b>Fig. III.1</b> Variation de la tension de l'électrode en fonction du temps d'anodisation pour deux résistivités du substrat de silicium.....	49

<b>Fig. III.2</b> Vues au microscope électronique à balayage des couches métalliques recuites à (a) 100° C séché (b) 200° C (c) 600° C (d) 700° C.....	<b>51</b>
<b>Fig. III.3</b> Photographie d'une surface poreuse pour un substrat de résistivité 1.5 Ω.cm (a) agrandissement 54.8 10 <sup>3</sup> fois (b) agrandissement 313.7 10 <sup>3</sup> fois.....	<b>52</b>
<b>Fig. III.4</b> Photographie d'une surface poreuse pour un substrat de résistivité 100 Ω.cm.....	<b>53</b>
<b>Fig. III.5</b> Images des coupes transversales des couches poreuses sur substrat 1 Ω.cm obtenues à des durées d'anodisation de 1 mn (a) et de 10 mn (b).....	<b>53</b>
<b>Fig. III.6</b> Images des coupes transversales des couches poreuses obtenues sur substrat 100 Ω.cm à des densités de courants d'anodisation de (a) 10 mA/cm <sup>2</sup> (b) 20 mA/cm <sup>2</sup> .....	<b>54</b>
<b>Fig. III.7</b> Vues en surface des couches hydrocarbonées sur silicium poreux et leurs spectres EDS correspondants : (a) dépôt à 5 mn, (b) dépôt à 20 mn.....	<b>55</b>
<b>Fig. III.8</b> Vues en surface d'un échantillon avant (a) et après recuit (b).....	<b>56</b>
<b>Fig. III.9</b> Images MEB à plus fort grandissement d'un échantillon avant (a) et après recuit (b).....	<b>56</b>
<b>Fig. III.10</b> Image obtenu par MEB d'un échantillon recuit à 700° C à fort grandissement (à l'intérieur un grossissement plus important permet d'observer la coalescence des pores).....	<b>57</b>
<b>Fig. III.11</b> Spectres FTIR en transmission des échantillons de silicium poreux. (a) Silicium poreux fraîchement préparé. (b) Silicium poreux couvert d'un film de CH <sub>x</sub> . (c) Recuit d'un échantillon de CH <sub>x</sub> /PS à 700° C.....	<b>58</b>
<b>Fig. III.12</b> Spectres FTIR des échantillons de silicium poreux recouverts de dépôt de CH <sub>x</sub> traités à différentes températures. (a) 0° C, (b) 200° C, (c) 400° C, (d) 500° C, (e) 600° C, (f) 750° C.....	<b>59</b>
<b>Fig. III.13</b> Profils SIMS du silicium poreux après 24 mois (a) et du silicium poreux avec une couche CH <sub>x</sub> après 24 mois (b).....	<b>61</b>
<b>Fig. III.14</b> Spectres EDS des échantillons (a) SiP frais (b) SiP après 24 mois (c) SiP + CH <sub>x</sub> après 24 mois. ....	<b>63</b>
<b>Fig. III.15</b> Représentation schématique d'une lame mince.....	<b>65</b>
<b>Fig. III.16</b> Spectres de réflectivité d'une couche de silicium poreux sur des substrats à deux résistivités différentes.....	<b>66</b>
<b>Fig. III.17</b> Variation de l'épaisseur de la couche CH <sub>x</sub> en fonction de la durée du dépôt.....	<b>68</b>
<b>Fig. III.18</b> Spectres de réflectivité d'une structure Si+CH <sub>x</sub> à plusieurs épaisseurs de dépôt de la couche CH <sub>x</sub> . ....	<b>69</b>
<b>Fig. III.19</b> Spectres de réflectivité d'une structure SiP+CH <sub>x</sub> à plusieurs épaisseurs de dépôt de la couche CH <sub>x</sub> .....	<b>69</b>

<b>Fig. III.20</b> Spectres de réflectivité d'une structure Si+CH <sub>x</sub> avant et après recuit.....	<b>70</b>
<b>Fig. III.21</b> Evolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la température de recuit.....	<b>71</b>
<b>Fig. III.22</b> Spectres de réflectivité d'une structure SiP+CH <sub>x</sub> avant et après exposition au méthanol.....	<b>72</b>
<b>Fig. III.23</b> Effet du temps sur les spectres de réflectivité d'une structure SiP+CH <sub>x</sub> .....	<b>73</b>
<b>Fig. IV.1</b> Principales transitions au sein d'un semiconducteur.....	<b>78</b>
<b>Fig. IV.2</b> Effet du courant d'anodisation sur le spectre de photoluminescence.....	<b>82</b>
<b>Fig. IV.3</b> Evolution de la photoluminescence en fonction du temps sur une durée (a) d'un mois (b) une année. ....	<b>83</b>
<b>Fig. IV.4</b> Effet du méthanol sur la photoluminescence du silicium poreux à différentes durées d'immersion.....	<b>84</b>
<b>Fig. IV.5</b> Effet du traitement par un acide (HCl) sur la photoluminescence du silicium poreux.....	<b>85</b>
<b>Fig. IV.6</b> Spectres de photoluminescence du silicium poreux avant et après dépôt d'une couche hydrocarbonée.....	<b>86</b>
<b>Fig. IV.7</b> Variation de l'intensité du pic de photoluminescence avec l'épaisseur de la couche CH <sub>x</sub> .....	<b>87</b>
<b>Fig. IV.8.</b> Spectres de photoluminescence à température ambiante d'échantillons fraîchement préparés, recouverts d'une couche CH <sub>x</sub> et traités à différentes températures.....	<b>88</b>
<b>Fig. IV.9.</b> Spectres FTIR des échantillons recuits à 200, 400 et 600° C comparés à l'échantillon de silicium poreux recouvert d'une couche de CH <sub>x</sub> .....	<b>89</b>
<b>Fig. IV.10</b> Spectres PL et PLE d'échantillons de silicium poreux fraîchement préparés (1) et après quelques jours (2).....	<b>91</b>
<b>Fig. IV.11</b> Spectre PL d'échantillons CH <sub>x</sub> /SiP à différentes longueurs d'onde d'excitation... <b>91</b>	
<b>Fig. IV.12</b> Evolution dans le temps du spectre de photoluminescence d'un échantillon de (a) silicium poreux après excitation à 325 nm (b) décomposition en gaussiennes correspondant à des spectres de PL sélectionnés à 0, 30 et 50 μs. ....	<b>92</b>
<b>Fig. IV.13</b> Evolution de l'intensité des pics correspondants aux trois gaussiennes avec le temps de retard.....	<b>93</b>
<b>Fig. IV.14</b> Représentation graphique de la photoluminescence du silicium poreux avant et après dépôt de la couche CH <sub>x</sub> et qui montre l'amélioration de la photoluminescence. ....	<b>96</b>
<b>Fig. IV.15</b> Courbes de photoluminescence du silicium poreux avec CH <sub>x</sub> après 24 mois de vieillissement et qui indiquent la stabilisation de la photoluminescence.....	<b>96</b>

<b>Fig. IV.16</b> Spectres d'absorption infrarouge du silicium poreux avant et après le dépôt de $\text{CH}_x$ .....	<b>97</b>
<b>Fig. IV.17</b> Spectres FTIR des échantillons de SiP/ $\text{CH}_x$ juste après préparation et après 1, 5, 9, 11, 15, 18 et 24 mois de vieillissement.....	<b>98</b>
<b>Fig. IV.18</b> Spectres FTIR après dépôt d'une couche $\text{CH}_x$ et après 3 semaines et 3 mois de vieillissement (a) dans la region bending (b) dans la region stretching.....	<b>99</b>
<b>Fig. IV.19</b> Shift spectral (a) et intensité de la PL (b) en fonction du temps.....	<b>101</b>
<b>Fig. IV.20</b> Evolution de l'intensité de PL avec le temps, ligne en tiret : courbes de déconvolution gaussienne correspondant aux données expérimentales en ligne continue, les cercles ouverts avec ligne en tiret pour les courbes de déconvolution gaussienne correspondant aux données expérimentales en cercle ouvert. ....	<b>103</b>
<b>Fig. V.1</b> Schéma des structures des capteurs.....	<b>110</b>
<b>Fig. V.2</b> Banc expérimental pour la mesure des réponses électriques des capteurs sous atmosphère gazeuse.....	<b>111</b>
<b>Fig. V.3</b> Caractéristique I-V du capteur à l'air sous obscurité.....	<b>112</b>
<b>Fig. V.4</b> Caractéristique I-V de la structure Ag/ $\text{CH}_x$ /SP/Si/Al à l'air ambiant.....	<b>114</b>
<b>Fig. V.5</b> Réponses spectrales des structures Ag/ $\text{CH}_x$ /SiP/Si/Al à différentes épaisseurs de la couche poreuse.....	<b>115</b>
<b>Fig. V.6</b> Caractéristiques I-V des structures Ag/ $\text{CH}_x$ /SiP/Si/Al à différentes épaisseurs de la couche poreuse.....	<b>116</b>
<b>Fig. V.7</b> Détermination des seuils d'absorption des structures Ag/ $\text{CH}_x$ /SiP/Si/Al à différentes épaisseurs de la couche poreuse à partir des réponses spectrales.....	<b>117</b>
<b>Fig. V.8</b> Comparaison des spectres FTIR d'échantillons à deux épaisseurs différentes de $\text{CH}_x$ avec et sans recuit, avant et après exposition à l'oxygène.....	<b>119</b>
<b>Fig. V.9</b> Caractéristiques I-V des capteurs à différentes températures de recuit des contacts métalliques.....	<b>120</b>
<b>Fig. V.10</b> Photographie MEB et spectre EDS d'un échantillon de silicium poreux recuit à $750^\circ\text{C}$ .....	<b>120</b>
<b>Fig. V.11</b> Réponse électrique du capteur à l'air puis à 0,1 bar d'oxygène.....	<b>121</b>
<b>Fig. V.12</b> Caractéristique C-V du capteur à l'air puis à 0,1 bar d'oxygène.....	<b>122</b>
<b>Fig. V.13</b> Réponse dynamique des capteurs en fonction de la température de recuit (a) et leurs temps de réponse et de recouvrement correspondants (b) .....	<b>125</b>
<b>Fig. V.14</b> Dépendance de la réponse du capteur à l'oxygène en fonction de la polarisation (a) et en fonction de la température (b).....	<b>126</b>

<b>Fig. V.15</b> Caractéristiques I-V (a) et C-V (b) du capteur en présence des gaz oxygène et dioxyde de carbone.....	<b>127</b>
<b>Fig. V.16</b> Réponse dynamique (a) et sensibilité (b) du capteur exposé à 100ppm des gaz O <sub>2</sub> et CO <sub>2</sub> séparément.....	<b>128</b>
<b>Fig. V.17</b> Réponses électriques I-V du capteur exposé au propane (a) et à l'hydrogène (b).	<b>129</b>
<b>Fig. V.18</b> Caractéristiques C-V du capteur en présence de propane.....	<b>129</b>
<b>Fig. V.19</b> Modélisation de la structure en condition d'accumulation en présence d'un gaz réducteur.....	<b>130</b>
<b>Fig. V.20</b> Réponse dynamique (a) et sensibilité (b) du capteur exposé à 100ppm des gaz O <sub>2</sub> et CO <sub>2</sub> et propane séparément.....	<b>130</b>
<b>Fig. V.21</b> Schéma du banc expérimental pour relever la réponse électrique des capteurs aux vapeurs de solutions chimiques.....	<b>131</b>
<b>Fig. V.22</b> Courbe du débit de vapeur fourni par le constructeur Platon.....	<b>132</b>
<b>Fig. V.23</b> Réponse électrique des capteurs aux vapeurs de HCl (a) et de NH <sub>3</sub> (b) .....	<b>134</b>
<b>Fig. V.24</b> Effet de la température ambiante sur les caractéristiques I-V du capteur dans le cas d'une couche CH <sub>x</sub> d'épaisseur < 200 °Å (a) et > 200°Å (b) .....	<b>135</b>
<b>Fig.V.25</b> Variation du courant du capteur en fonction de la température à deux épaisseurs de la couche CH <sub>x</sub> .....	<b>136</b>
<b>Fig. V.26</b> Effet de la pression environnante sur les réponses électriques I-V (a) et C-V (b) du capteur, les caractéristiques sous oxygène sont représentées pour comparaison.....	<b>138</b>
<b>Fig. V.27</b> Spectres PL d'un échantillon PS+CH <sub>x</sub> exposé à 100 ppm de propane (a) et 100 ppm de CO <sub>2</sub> (b) .....	<b>139</b>
<b>Fig. V.28</b> Spectres PL d'un échantillon PS+CH <sub>x</sub> après recuit à 600° C exposé au CO <sub>2</sub> et au propane.....	<b>141</b>
<b>Fig. V.29</b> Variation relative de l'intensité de photoluminescence des capteurs avec et sans recuit en fonction du temps d'exposition au propane et CO <sub>2</sub> (a) et après retour à l'air (b)....	<b>142</b>

# Liste des tableaux

<b>Tab. III.1</b> Conditions de formation du silicium poreux.....	<b>48</b>
<b>Tab. III.2</b> Conditions de dépôt des groupements hydrocarbonés par plasma.....	<b>48</b>
<b>Tab. III.3</b> Les pourcentages massiques et atomiques des éléments Si, O, C éléments Si, O, C.....	<b>63</b>
<b>Tab. V.1</b> Influence des divers types de charges dans l'oxyde sur les caractéristiques C-V...	<b>124</b>

---

# Introduction

Si on peut qualifier le vingtième siècle comme le siècle de la microélectronique, le vingt et unième sera certainement celui des nanosciences. Pour préciser le périmètre couvert, on peut simplement dire que les nanosciences sont concernées par tout ce qui est de taille nanométrique.

Ces dernières années, grâce à ces nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques, nanoélectronique, nanochimie, nanobiologie et optoélectronique.

Le progrès réalisé dans l'élaboration de nouveaux matériaux et l'appui des technologies de pointe ont largement contribué au développement de différents types de capteurs pour des applications très variées.

Les capteurs à base de semiconducteurs sont parmi le type de capteurs les plus communément utilisés dans différents domaines. Nous citerons quelques exemples des plus fréquents, les capteurs électriques et magnétiques utilisés dans le contrôle de position, détectent un champ électromagnétique, des charges, tensions, courants ; les capteurs mécaniques serviront à détecter des positions, vitesses, accélération, pression, stress, densité, rugosité et débit. Les capteurs optiques sont utilisés dans les caméras et dans les systèmes pour vision en obscurité. Les capteurs de température seront destinés aux systèmes à air conditionné. Et les capteurs chimiques et biologiques utilisés dans les systèmes de diagnostic biologique. La liste des applications est grande et augmente chaque année.

Nous générons, interprétons et transmettons des informations en quantités toujours plus importantes. Aussi, détecter et mesurer des grandeurs physiques et chimiques sont-ils deux aspects fondamentaux du processus de génération de ce flux d'informations. Dans ce contexte, la détection de gaz suscite un intérêt très vif dans le monde.

Certains des mécanismes communément employés pour la détection des gaz sont : conductométrique, potentiométrique, capacitif, calorimétrique, gravimétrique, optique, résonnant, et fluorescent. Une quantité abondante de capteurs de gaz existent sur le marché. Il y a plus de 4000 brevets uniquement pour les capteurs de gaz aux Etats-Unis.

Les capteurs de gaz se regroupent en deux grandes familles selon le principe de détection exploité. Les capteurs physico-chimiques et les capteurs optiques. Dans le premier cas, le changement d'une des propriétés physiques ou électriques du dispositif est associé à la

présence du gaz à détecter. Dans le second cas, la réponse du capteur à un rayon lumineux est utilisé afin d'examiner ses caractéristiques optiques après interaction avec le gaz à analyser.

Le silicium est le matériau de base de 90% de l'industrie microélectronique. Malgré cette impressionnante domination, l'utilisation du silicium en optoélectronique est limitée, en particulier, à cause du caractère indirect de sa bande interdite.

L'intérêt actuel porté au silicium poreux (PS) a découlé principalement de la découverte de l'intense photoluminescence visible du PS, dont l'origine proposée est l'effet du confinement quantique [1]. Ce qui suscita l'énorme intérêt porté aux propriétés du PS, et attira considérablement l'attention à la préparation et la compréhension de structures à faibles dimensions de l'ordre du quanta pour une miniaturisation continue des structures à base de semi-conducteur. Alors que les méthodes conventionnelles utilisées pour fabriquer des structures aux quantums exigent habituellement des techniques lithographiques ou épitaxiales coûteuses et longues, le silicium poreux peut être préparé en quelques minutes sans le besoin d'une instrumentation lourde ou coûteuse.

Les avantages présentés par le silicium poreux, ainsi que la technologie déjà existante de fabrication de dispositifs microélectroniques au silicium ont éveillé des espoirs pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques.

La luminescence du Si poreux lui offre de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine de l'optoélectronique qui étaient interdites au silicium massif à cause de son gap indirect. La photoluminescence dans le bleu et le vert, ainsi que l'électroluminescence dans cette même gamme de fréquence ont été observées. Par exemple, l'électroluminescence, mise en évidence par Halimaoui [2], lors de l'oxydation anodique du silicium poreux ouvrait la possibilité de réaliser des LEDs (Light Emitting Device) intégrées sur silicium. Malheureusement les diodes électroluminescentes réalisées à partir de Si poreux ne présentent pas une bonne stabilité dans le temps, ce qui limite fortement leur utilisation.

En raison de la dégradation de la luminescence et du faible rendement quantique externe (EQE), différentes méthodes et tentatives de stabilisation pour améliorer EQE ont été présentées. Habituellement, ces méthodes consistent en plusieurs traitements visant

l'oxydation du dispositif tel que présenté par Gelloz et al. Où un rendement EQE = 0.21 % a été rapporté sur un dispositif PS luminescent obtenu par oxydation anodique [3].

Le changement de l'indice optique en fonction de la porosité a rendu possible la réalisation de guides d'onde [4] et de miroirs de Bragg intégrés [5]. Il est également possible de réaliser des cristaux photoniques d'une morphologie macroporeuse [6]. Le Si poreux a trouvé également des applications vastes dans le domaine photovoltaïque. La conservation de la direction cristallographique du substrat initial dans les nanostructures de Si poreux permet l'utilisation de ce matériau comme germe pour la croissance épitaxiale de silicium dans l'industrie photovoltaïque. Par ailleurs, le Si poreux offre des propriétés intéressantes comme couche anti-reflet, améliorant ainsi l'efficacité de la conversion énergétique photovoltaïque [7]. Depuis une dizaine d'années, d'autres propriétés du silicium poreux sont étudiées et appliquées à des domaines technologiques variés tels que le micro-usinage [8], les capteurs bio/chimiques [9] et de gaz [10].

En raison de sa surface spécifique élevée et sa compatibilité avec la technologie existante du silicium, le PS est un candidat potentiel pour les capteurs de gaz et d'humidité [11-17]. L'augmentation de la surface spécifique (surface/volume) peut, exalter l'activité des interfaces, affectant leurs propriétés catalytiques, électroniques, optiques ou magnétiques. Le groupe de Sailor a présenté des applications intéressantes du PS pour la détection chimique et biologique.

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de l'équipe CMA 11 (couches minces et applications) de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS).

Notre étude s'est principalement basée sur la réalisation d'un capteur de gaz et de vapeurs à base de silicium poreux exploitant deux types de mécanismes pour la détection, réponses électrique et optique.

Un accent particulier sur la conception d'un dispositif au silicium poreux au coût bas et à consommation de puissance minimale s'appuyant sur la réalisation des contacts métalliques par la technique de sérigraphie figure parmi nos objectifs. Parallèlement un détecteur de température a été mis au point.

Le manuscrit se compose de cinq chapitres. Nous rappellerons dans le premier chapitre les principales propriétés morphologiques et optiques du silicium poreux. Nous présenterons

l'état d'avancement des travaux de recherche et de développement sur ce type de capteurs, puis nous décrirons dans le chapitre deux le procédé de fabrication de nos échantillons en développant la technique de sérigraphie employée pour la réalisation des contacts ainsi que les moyens techniques utilisés pour leur caractérisation.

Dans le chapitre trois, nous traiterons des résultats expérimentaux de la caractérisation physique et optique des couches de SiP d'une part, et de la conception des capteurs d'autre part.

Au cours du chapitre quatre, nous décrirons les résultats de caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL). Le suivi de l'évolution des résultats de la PL en fonction du temps et de la température nous permettra d'éclaircir le(s) principal(aux) mécanisme(s) de recombinaison mis en jeu et qui seront analysés en vue de l'élaboration de dispositifs luminescents stables dans le temps.

Dans le chapitre cinq, nous étudierons les réponses électrique et photoluminescente des capteurs en présence de gaz oxydants tels que l'oxygène et de gaz réducteurs tels que le propane.

L'analyse de la réponse électrique nous permettra d'explicitier les phénomènes qui interviennent dans l'apparition du signal électrique et de mieux appréhender l'influence de certains gaz, en particulier l'oxygène, sur la réponse du capteur.

Notre démarche consistera donc à approfondir la compréhension des phénomènes qui sont à l'origine de la réponse électrique et photoluminescente de ce capteur afin d'en optimiser le fonctionnement pour les différentes applications visées.

L'ensemble des résultats obtenus nous permettra d'évaluer et d'analyser les potentialités de ces capteurs et de présenter des perspectives qui nous paraîtront intéressantes de développer.

---

# Chapitre I

## Le Silicium Poreux

## I.1 Introduction

Le silicium poreux a été mis en évidence pour la première fois en 1956 par Uhler [18] et Turner [19] lors d'une étude sur l'électro-polissage du silicium monocristallin. Les auteurs constatent qu'une faible densité de courant circulant dans un milieu acide fluorhydrique concentré conduit à la formation d'un film uniforme en surface, de couleur sombre (brun), différent de l'aspect métallique du silicium cristallin après polissage. Les études ultérieures de Memming et Schwandt [20] et enfin Theunissen [21] montreront la nature poreuse de ce film et permettront de conclure qu'il s'agit d'une dissolution localisée du silicium et non d'une redéposition en surface. C'est seulement en 1990, avec la découverte de l'intense luminescence à température ambiante du silicium poreux par L.T. Canham [1], que ce matériau attirera l'attention du monde scientifique.

## I.2 Formation du silicium poreux

Le silicium poreux est obtenu par dissolution anodique localisée du silicium monocristallin en milieu acide fluorhydrique concentré. Le silicium constitue l'anode du système et une contre électrode inattaquable en platine forme la cathode (figure I.1). Le régime galvanostatique (densité de courant constante) est généralement préféré au régime potentiostatique car il permet d'obtenir des couches poreuses dont la formation est mieux contrôlée.

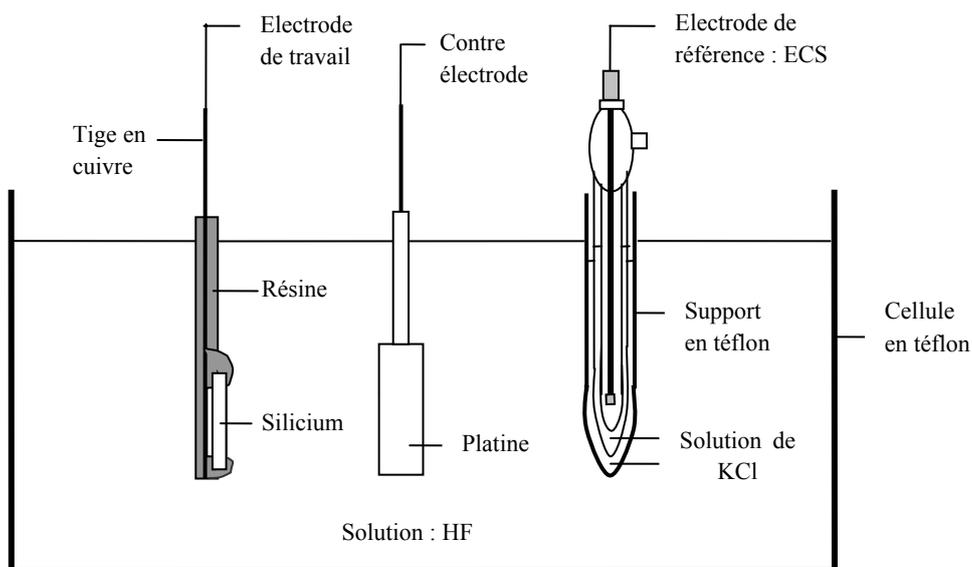


Fig. I.1 Montage d'électrolyse pour la formation d'une couche de silicium poreux

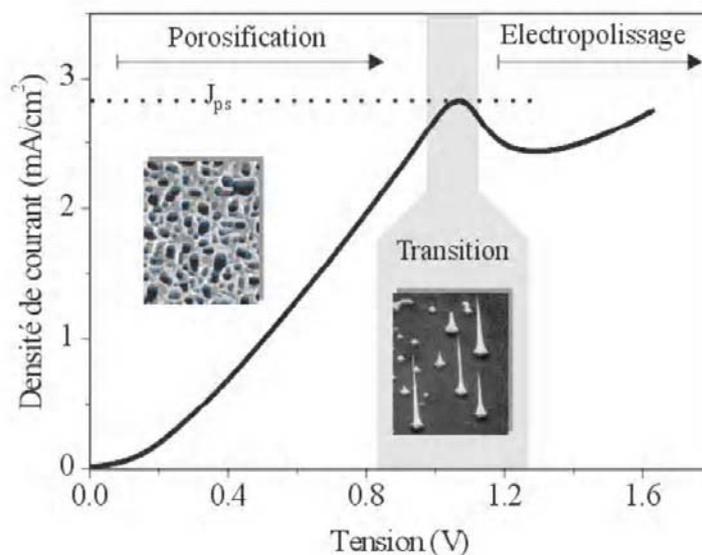
L'électrochimie de formation du silicium poreux et donc le matériau lui-même sont gouvernés par trois paramètres essentiels:

- La densité du courant
- La concentration en acide fluorhydrique (HF) de la solution
- Le type et le niveau de dopage du substrat

La maîtrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats sont possibles, si et seulement si, tous les paramètres de formation cités ci-dessus sont attentivement contrôlés.

La simplicité de la technique d'élaboration du Si poreux contraste fortement avec d'autres moyens mis en œuvre pour développer des nanostructures à base de Si, MBE, LPCVD, super réseaux SiGe, etc...[22].

La caractéristique I-V de la jonction « semi-conducteur – électrolyte » dépend de la nature du substrat semi-conducteur ainsi que des espèces ioniques et moléculaires présentes dans l'électrolyte. La densité de courant dans une électrode semi-conductrice est limitée par la réaction cinétique sur l'interface « semi-conducteur – électrolyte » ou par la diffusion des porteurs de charge de l'électrode ou d'électrolyte. La caractéristique I-V typique de Si poreux est présentée sur la figure I.2. Il existe trois zones qui caractérisent le processus d'anodisation : la zone de porosification, la zone d'électropolissage et la zone de transition.



**Fig. I.2** Caractéristique I-V typique de l'anodisation électrochimique de Si [23]

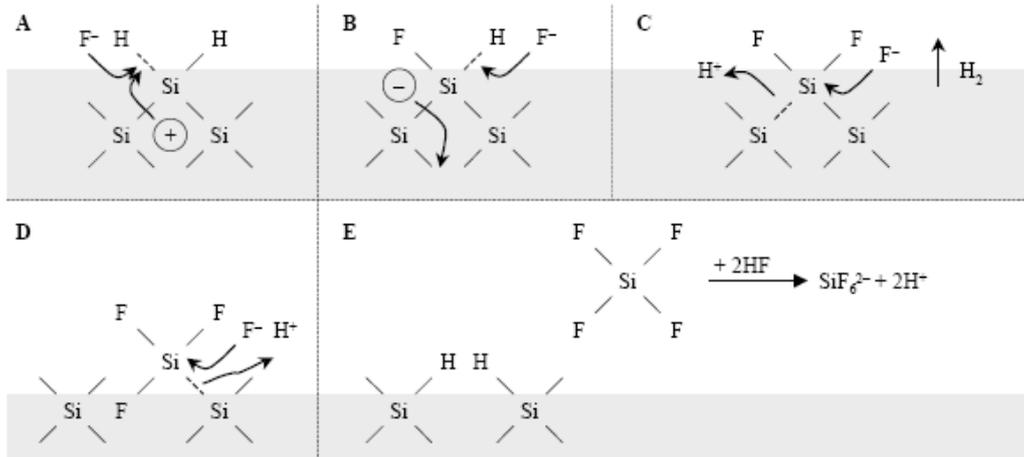
La formation des pores a lieu pour les tensions  $0 < V < V_{ps}$ ,  $V_{ps}$  étant la tension qui correspond au pic de densité de courant  $J_{ps}$ . Ce pic est aussi souvent appelé le «pic d'électropolissage». La densité du courant  $J_{ps}$  dépend principalement de la composition de l'électrolyte et faiblement du substrat. Pour les tensions  $V > V_{ps}$  l'effet d'électropolissage a lieu. On remarque l'existence d'une zone de transition, qui résulte de la compétition entre la formation des pores et l'électropolissage.

### I.3 Mécanisme de formation des pores

Parmi tous les différents mécanismes de dissolution du Si dans l'acide fluorhydrique présentés dans la littérature, c'est celui proposé par Lehmann et Gôsele [24] qui a obtenu le plus grand consensus, la séquence des différentes réactions chimiques et électro-chimiques est reportée sur la figure I.3. Après avoir été immergé dans l'acide fluorhydrique, le substrat de silicium a une surface saturée en liaison Si-H. Quand le circuit électrique est fermé, un électron arrive à la cathode et un trou à l'anode. La première étape correspond à la cassure d'une liaison Si-H à la surface du silicium. La présence d'un ion fluor favorise la rupture de la liaison Si-H selon la réaction :



Pour casser deux liaisons superficielles Si-H, deux électrons sont nécessaires pour mettre en solution un atome de Si. Ce type de processus est appelé divalent. La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H qui permettent à la réaction de continuer. Les réactions électrochimiques puis simplement chimiques s'enchaînent et permettent de briser progressivement les liaisons autour de chaque atome de surface. Le processus se répète sur les atomes suivants. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor. Comme les liaisons Si-F sont plus fortement polarisées que les liaisons Si-Si, une molécule  $\text{Si-F}_4$  se libère sous l'attaque du complexe par l'acide fluorhydrique. La surface résultante est ensuite passivée de nouveau par des atomes d'hydrogène.

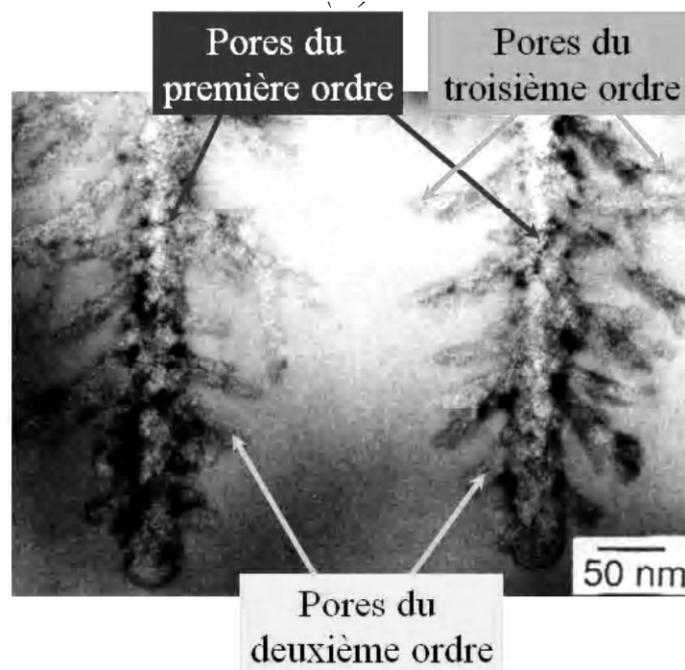


**Fig. I.3** Mécanisme de dissolution du silicium proposé par Lehmann et Gösele [24]  
La région grisée représente le silicium massif.

Concernant l'initiation des pores, Les mécanismes responsables de nucléation des nanopores sont beaucoup moins clairs à ce jour que les mécanismes généraux de dissolution du Si. Historiquement, le premier modèle qui a décrit ces mécanismes était le modèle DLA (Diffusion limited aggregation). De nombreuses simulations ont été faites à base de ce modèle. Aleksandrov et Noikov [25] l'ont amélioré en ajoutant l'influence du niveau de dopage, de la concentration d'électrolyte et de la température dans la couche poreuse. Parmi les autres modèles connus on peut citer les modèles proposés par Parkhulik [26] et Dubin [27]. Parkhulik analysait la formation du Si poreux par analogie avec la formation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en supposant l'existence du niveau virtuel passif au fond des pores. Dubin croyait que la dissolution est plus efficace en présence des atomes de dopage au-dessous de la surface de Si. Le résumé des autres modèles peut se retrouver dans la publication de Smith [28]. Il est à noter l'utilisation du concept d'une interface instable qui a été proposé il n'y a pas longtemps. Etant introduit par Kang et Jorne [29], ce concept était reconsidéré en détails par Valence [30,31]. Wehrspohn [32,33] le répandait au Si amorphe pour expliquer la formation des canaux et des nanopores au cours d'anodisation électrochimique.

Aroutiounian [34] proposait le modèle fractal de nucléation des pores sur la surface du Si au cours de l'anodisation électrochimique. En effet, de nombreuses observations des couches du Si poreux par microscopie électronique et par microscopie à sonde locale révélaient la nature fractale du Si poreux.

Selon le modèle fractal,  $n$  pores du premier ordre avec le rayon  $r_0$  apparaissent à la première étape sur une surface parfaitement lisse. A chaque étape consécutive  $k$ , la nucléation des  $n$  pores de l'ordre  $k$  avec le rayon  $r_k$ , qui est  $k$  fois plus petit que  $r_0$  a lieu à la même surface (figure I. 4). A la première étape le système des pores de premier ordre apparaît perpendiculairement à la surface. A chaque étape  $k$ , les  $n$  pores,  $k$  fois plus petits en diamètre que les pores initiaux, se génèrent perpendiculairement à chaque pore de l'ordre  $k-1$ . Parmi les facteurs ayant une influence sur la nucléation et sur la propagation des pores, l'incorporation de l'hydrogène dans le Si au cours de l'anodisation électrochimique a été considérée comme l'un des plus significatifs [35].



**Fig. I.4** Image MET, vue en coupe, d'une couche de Si poreux d'après [36]

L'origine physico-chimique de cet effet reste un sujet de discussion à ce jour. Il n'est toujours pas déterminé, pourquoi dans le cas d'anodisation des autres semi-conducteurs, la formation spontanée des pores ne se produit pas systématiquement [37].

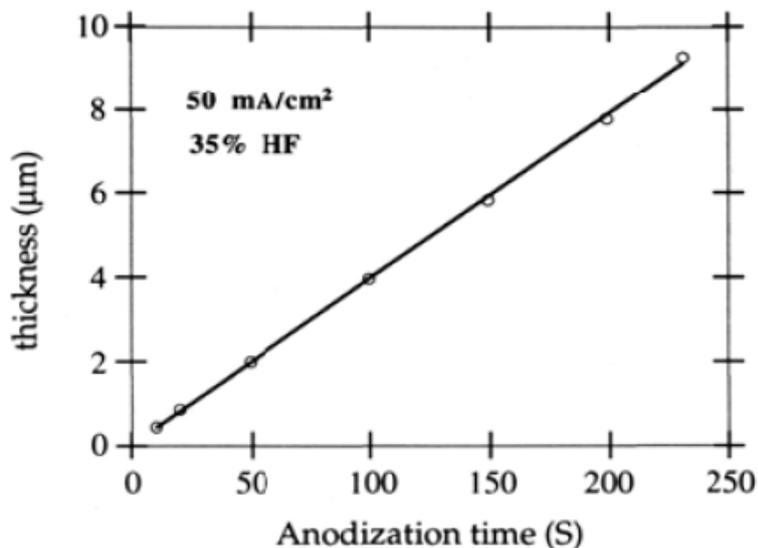
## I.4 Propriétés structurales

Les propriétés des couches poreuses sont déterminées par des caractéristiques macroscopiques et microscopiques telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores.

### I.4.1 Epaisseur

L'épaisseur de la couche poreuse est proportionnelle à la quantité de charges échangées lors d'une anodisation en mode galvanostatique. Sa dépendance est donc linéaire en fonction du temps, ce qui permet un contrôle simple et efficace de l'épaisseur.

Comme on peut le voir sur la figure I.5, une linéarité remarquable entre l'épaisseur de la couche poreuse et le temps d'anodisation est observée pour un courant d'anodisation et une concentration en HF donnés.



**Fig. I.5** Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p (1Ωcm) [38]

### 1.4.2 Porosité

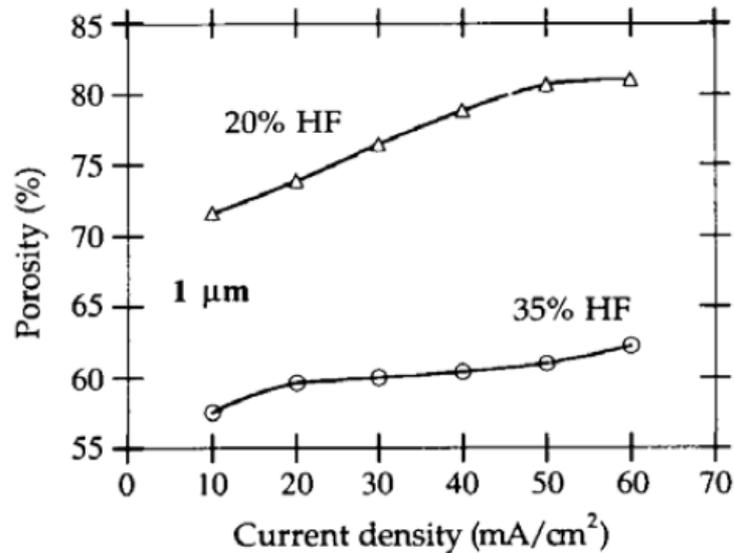
La porosité est définie comme la fraction volumique de l'espace vide dans une couche de silicium poreux. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie à partir de la relation :

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (I.2)$$

$m_1$  étant la masse de l'échantillon avant anodisation,  $m_2$  après formation de la couche poreuse et  $m_3$  après dissolution complète de celle-ci.

Il est bien établi que la porosité dépend principalement de la densité de courant et du dosage de l'électrolyte. Elle augmente lorsque la densité de courant augmente ou lorsque la concentration en HF diminue. Ceci est illustré sur la figure I.6.

La plage de porosités techniquement accessibles se trouve entre 30% et 90%.

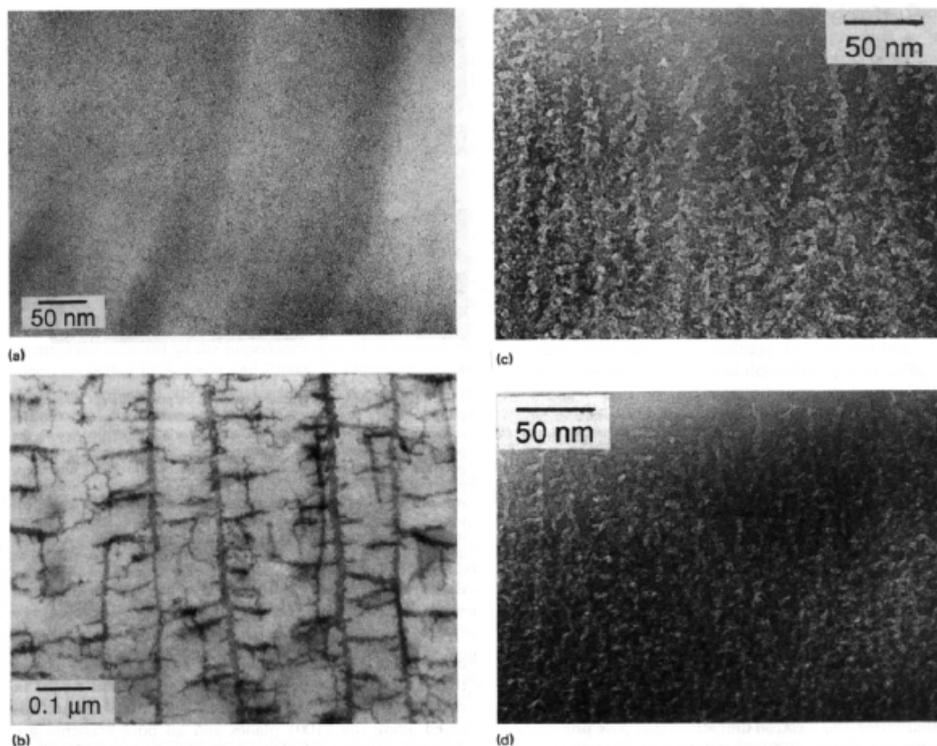


**Fig. I.6** Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué dans le cas du silicium de type p (1Ωcm) [38]

Nous ne ferons mention de la porosité de nos échantillons qu'à titre indicatif, tant les propriétés structurales et optiques peuvent différer même à porosité identique.

### 1.4.3 Morphologie

Il existe une grande variété de morphologies de la structure poreuse. Par morphologie, nous entendons principalement deux types de caractéristiques que sont la taille et la forme des pores. Ces caractéristiques microscopiques dépendent fortement du type et du niveau de dopage du substrat. Quatre catégories de silicium poreux sont à distinguer selon ce dopage et présentées sur la figures I.7.



**Fig. I.7** Photos obtenues par microscopie électronique à balayage montrant les quatre types de silicium poreux: (a) type p, (b) type n, (c) type p<sup>+</sup>, (d) type n<sup>+</sup>[28].

Type p : la structure est de type éponge et isotrope, les cristallites plus ou moins sphériques de taille nanométriques sont fortement interconnectées.

Type p<sup>+</sup> : la structure est anisotrope, les pores cylindriques sont d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, perpendiculaires à la surface (canaux), complétés par de courtes ramifications latérales.

Type n : la formation de la couche nécessite une illumination pour fournir des trous. Sa structure est similaire au type p, à faible épaisseur. Au-delà de 1 μm

d'épaisseur, deux sous-couches sont formées, une couche superficielle nanoporeuse et une couche plus profonde avec des diamètres de pores de l'ordre du micromètre.

Type  $n^+$  : la structure est assez semblable à celle du type  $p^+$  mais présente une densité de pores inhomogène dans l'épaisseur de la couche poreuse. Un nombre plus important de pores est constaté en surface de la couche poreuse.

L'estimation de la taille moyenne des nanopores peut être effectuée à partir de l'observation directe d'une couche en microscopie électronique, par exemple. La taille moyenne des pores peut varier de 1 nm jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  selon le substrat et les paramètres d'anodisation.

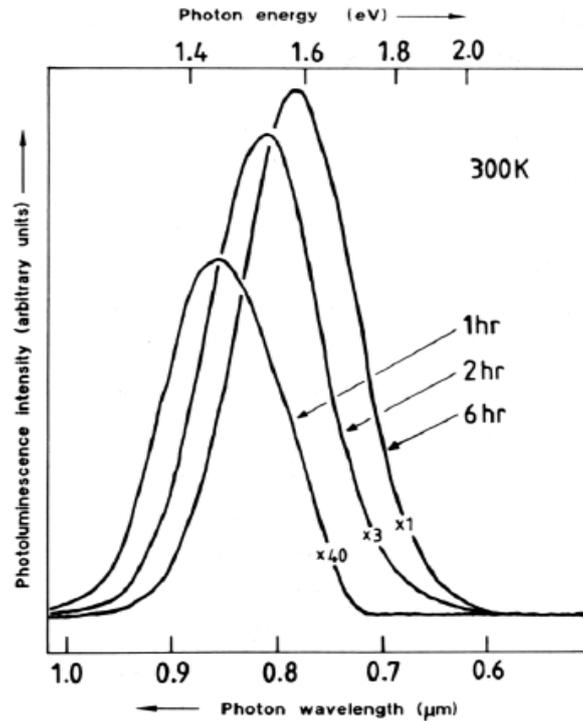
Les couches dont les structures ont été les plus étudiées sont de type  $p$  et  $p^+$ . Pour notre part, nous nous limiterons au cas du type  $p$  nanoporeux, qui possède la propriété de luminescence.

## **I.5 Propriétés optiques**

### ***1.5.1 Photoluminescence***

La photoluminescence à température ambiante, découverte par Canham en 1990, a déclenché l'intérêt que l'on connaît pour le silicium poreux. L'utilisation du silicium en optoélectronique semblait impensable jusqu'à cette date.

La figure I.8 montre les premiers spectres de luminescence observés sur du silicium poreux. Cette émission observable à l'œil nu et à température ambiante, présente une largeur spectrale importante de 0.3 eV centrée dans le rouge obtenue par dissolution électrochimique d'un substrat de type  $p$  suivie d'une dissolution chimique en milieu HF pendant 1, 2 et 6 heures.



**Fig. I.8** Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type p (10-15  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) de porosité initiale de 70%, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 et 6 heures, tiré de l'article de Canham [1]

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

De nombreux travaux ont montré l'existence de pics de luminescence à des longueurs d'ondes variables qui vont de l'infrarouge à l'ultraviolet [39,40]. L'émission provient de plusieurs bandes distinctes dont les origines sont différentes. Trois groupes principaux sont à distinguer : la luminescence bleue, rouge et infrarouge.

La première bande, la plus connue dans la littérature, est la bande rouge. Elle se trouve dans la région spectrale 1.4, 2.2 eV et se caractérise par un long temps de vie de la luminescence, entre microsecondes et millisecondes.

La luminescence bleue a été observée pour la première fois sur des échantillons « vieillis » entre 1.8 et 2.8 eV [41,42]. Le temps de vie de la luminescence dans cette bande est très court, de l'ordre de la nanoseconde. Elle est attribuée, selon les auteurs

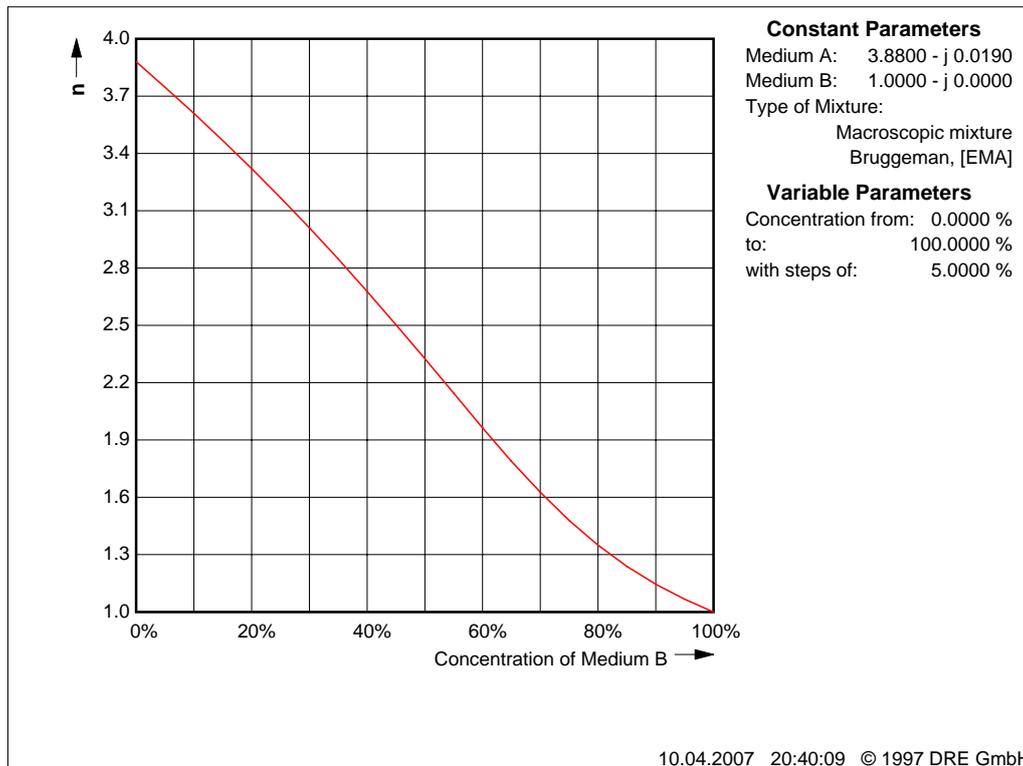
à la présence d'oxyde à la surface du silicium poreux, en tenant compte des états d'interface de l'oxyde lui-même.

La luminescence infrarouge a été mesurée pour la première fois par Fauchet [43]. Son intensité augmente après un traitement thermique sous ultra haut vide. La surface des cristallites est couverte de liaisons pendantes qui seraient à l'origine de la bande infrarouge.

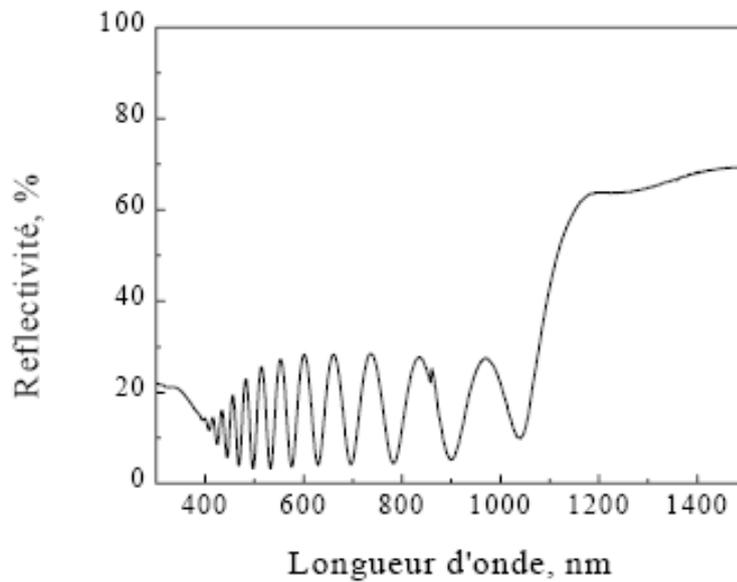
### 1.5.2 Indice optique et réflectivité

L'indice de réfraction du silicium poreux est un compromis entre celui du silicium massif ( $\text{Re}(n) \approx 3.8$ ) et celui de l'air ( $\text{Re}(n) \approx 1$ ). Une augmentation de la porosité se traduisant par une diminution de l'indice, comme l'illustre la figure I.9.

La réponse optique typique d'une couche de silicium poreux sur substrat est montrée à la figure I.10. Sur le spectre de réflectivité, on peut voir les franges d'interférences des interfaces air/Si poreux et Si poreux/Si.



**Fig. I.9** Variation de la partie réelle de l'indice de réfraction du silicium poreux en fonction de la porosité de la couche



**Fig. I.10** Spectre de réflectivité d'un échantillon de silicium poreux réalisé sur un substrat poli double face [44]

Pour les longueurs d'ondes plus petites que celle du gap du silicium cristallin (1.1  $\mu\text{m}$ ) la lumière à l'intérieur du substrat est complètement absorbée. Pour les longueurs d'ondes plus grandes que celle du gap du silicium, la réponse optique dépendra de l'état de surface de la face arrière du substrat. Si elle est réfléchissante, cas d'un dépôt de métal ou d'une surface polie, le niveau de réflectivité est plus grand dans cette zone.

Parallèlement à l'augmentation de la réflectivité, on peut voir que le contraste des franges dues au substrat peut s'ajouter ou pas aux franges dues à la couche de silicium poreux et donner lieu à une augmentation ou à une diminution du contraste des franges résultantes. Plusieurs paramètres influent sur la réflectivité, l'indice et l'épaisseur de la couche poreuse ont un même effet sur les franges de réflectivité. Les franges se resserrent en augmentant soit l'épaisseur, soit l'indice de la couche. L'augmentation de l'absorption a pour effet de diminuer le contraste jusqu'à devenir nul lorsque la longueur de pénétration de la lumière devient inférieure à l'épaisseur de la couche. De même que d'éventuelles inhomogénéités d'épaisseurs interviennent dans l'allure du spectre de réflectivité.

## **I.6 Etude bibliographique**

Les caractéristiques d'un capteur de gaz sont intimement liées à l'applicabilité proposée du dispositif. Pour des applications mobiles, le capteur doit avoir une faible consommation d'énergie, être léger et simple à mettre en œuvre. La nature portative du dispositif implique que celui-ci sera exposé à une grande variété d'espèces chimiques. Par conséquent, la sélectivité est un facteur primordial à prendre en compte dans la fabrication du dispositif.

Pour des applications de contrôle et de surveillance, les exigences sont différentes. La puissance consommée par le dispositif est de moindre importance. Par contre, ce sont la sélectivité et la sensibilité qui sont hautement concernées par le système. Ces systèmes sont souvent utilisés dans les stations de contrôle de qualité de l'air urbain, dans des laboratoires spécifiques et les systèmes de contrôle de qualité des procédés industriels.

Certaines industries ont montré un grand intérêt dans le développement des capteurs chimiques, telles que l'industrie de l'automobile, des équipements domestiques, l'industrie des produits de consommation et de l'agriculture et dans le domaine de la médecine. Dans l'industrie de l'automobile, l'objectif des capteurs est le contrôle de la qualité de l'air à l'intérieur de la cabine et de surveiller les émissions de gaz, CO, NO<sub>x</sub> et les hydrocarbures, du véhicule vers l'environnement.

Actuellement, une demande accrue de la sensibilité des capteurs envers le monoxyde de carbone et l'ammoniac est exigée par l'industrie des équipements domestiques, en particulier pour les appareils de chauffage à gaz et les systèmes à air conditionné.

L'industrie des produits de consommation utilise l'ammoniac comme agent de nettoyage et à la fin de la chaîne de production il est nécessaire de s'assurer de la sécurité et de la préservation des produits de consommation.

Pour la communauté médicale, les capteurs de gaz sont employés au cours de la culture de bactéries dans le diagnostic de certaines maladies. Le but des systèmes de détection est de réduire le temps du diagnostic.

Les capteurs chimiques sont principalement divisés selon leur mécanisme de détection. Certains des mécanismes communément employés pour la détection des gaz sont :

- Conductométrique, potentiométrique, capacitif,
- Calorimétrique, gravimétrique,
- Optique, résonnant, fluorescent.

Une quantité abondante de capteurs de gaz existent sur le marché. Il y a plus de 4000 brevets uniquement pour les capteurs de gaz aux Etats-Unis. Tandis que le marché des capteurs est de plus en plus exigeant, plusieurs des besoins mentionnés ci-dessus n'ont pas été encore résolus. L'accès à ces marchés exigera d'introduire des technologies qui fonctionnent à faible énergie et meilleure sensibilité. Le capteur de gaz au silicium poreux est un exemple de dispositif qui pourrait satisfaire les besoins spécifiques de ce marché et qui n'ont pu être réunis par un équipement de détection chimique plus sophistiqué.

Afin de faire apparaître correctement les besoins à satisfaire par le capteur de gaz au silicium poreux, un état de l'art des capteurs chimiques de gaz existants est nécessaire.

Des capteurs fournissant une sensibilité exceptionnelle et une sélectivité envers les gaz  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{NO}_x$  ont été développés. T. Le et al. [45] ont réalisé un capteur du gaz  $\text{NO}_x$  à partir d'une diode Schottky Au/nSi. Ce dispositif s'est montré très sensible dans la gamme 750 ppb jusqu'à 30 ppm de gaz. Mais pour des applications mobiles, le système présente un défaut fondamental, à savoir qu'il exige une énergie excessive pour son fonctionnement. M. Martin [46] décrit un capteur du monoxyde de carbone basé sur une couche épaisse d'oxyde de TiN, mais une température élevée pour son fonctionnement lui est nécessaire. Là encore, le chauffage du dispositif introduit une contrainte dans son application en tant que système portable.

Le silicium poreux (PS) englobe une large gamme de matériaux obtenus par gravure chimique, électrochimique ou par micro usinage. Tous ces matériaux sont effectués sur une base en silicium dans le but spécifique de créer une région dont le rapport de la surface au volume est grand. Pour cette raison, le silicium poreux a fréquemment été utilisé comme couche sensible pour fabriquer plusieurs types de capteurs. Bien

qu'un seul type de PS a été utilisé dans la fabrication des capteurs étudiés et réalisés dans le cadre de cette thèse, un bref aperçu sur quelques dispositifs à base de silicium poreux va permettre au lecteur d'avoir une plate forme de comparaison. Ces capteurs sont notamment, mais pas exclusivement, des capteurs d'humidité, détecteurs d'ions en phase liquide et des capteurs de gaz.

Les étapes critiques dans le processus de fabrication concernent la solution de gravure, le potentiel électrique, et la durée de dissolution. De plus, les facteurs tels que l'orientation du silicium et la géométrie de la cellule de gravure sont critiques dans la formation du silicium poreux. L'effet collectif de ces paramètres induit différentes formations du silicium poreux.

Plusieurs types de capteurs de gaz à différentes structures du silicium poreux ont été démontrés. S. Green a démontré les effets de l'oxygène sur la conductibilité extérieure du silicium poreux à température ambiante [47]. Dans cette étude, un dispositif au silicium poreux à quatre plots a été fabriqué avec des contacts en aluminium. Néanmoins, le dispositif exige un potentiel d'au moins 10 volts pour la détection minimale de l'oxygène. L. Pancheri a fabriqué un capteur sensible au NO<sub>2</sub> au silicium meso-poreux [48]. S. Zangoie a démontré la sensibilité d'un capteur au silicium poreux de type p et d'orientation (111) aux vapeurs de gaz en utilisant la technique d'ellipsométrie spectroscopique [49]. Un dernier exemple des diverses possibilités du silicium poreux est le développement d'un capteur de gaz au silicium mésoporeux par Ting Gao's qui est sensible à l'éthanol, à l'acétone, aux alcools éthyliques et méthyliques et au n-hexane [50].

On peut ainsi constater qu'il y a plusieurs possibilités pour la formation du silicium poreux afin d'accomplir une détection sélective des gaz avec un choix multiple des structures et configurations du dispositif.

---

# Chapitre II

## Méthodes Expérimentales

Nous détaillons dans ce chapitre les procédés expérimentaux pour la réalisation des échantillons de silicium poreux et les techniques de caractérisation.

## II.1 Elaboration des couches poreuses

Les couches de silicium poreux (SiP) ont été élaborées à partir de plaquettes de silicium monocristallin polies optiques sur une seule face, de type p, faiblement dopées au bore, de résistivité comprise entre 0.5 et 3  $\Omega\text{cm}$  et d'orientation cristallographique (100). Afin de permettre un bon contact ohmique en face arrière lors de l'anodisation, une couche d'aluminium est déposée à l'arrière du substrat par sérigraphie, suivie d'un recuit.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans le noir, en mettant en contact le substrat de silicium cristallin avec un électrolyte composé d'un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et de méthanol. L'anodisation est réalisée dans la cellule représentée schématiquement sur la figure II.1. Elle consiste en une cuve de PVC qui résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique.

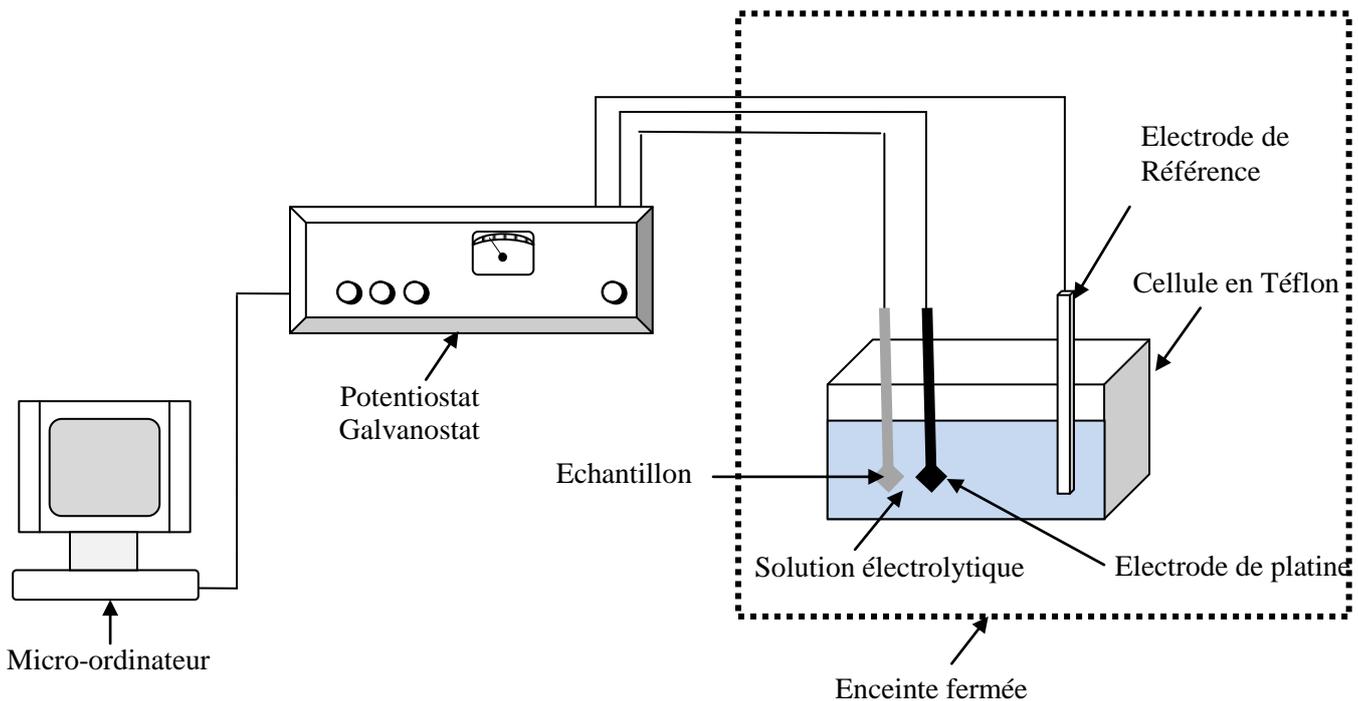


Fig. II.1 Montage d'anodisation du silicium cristallin

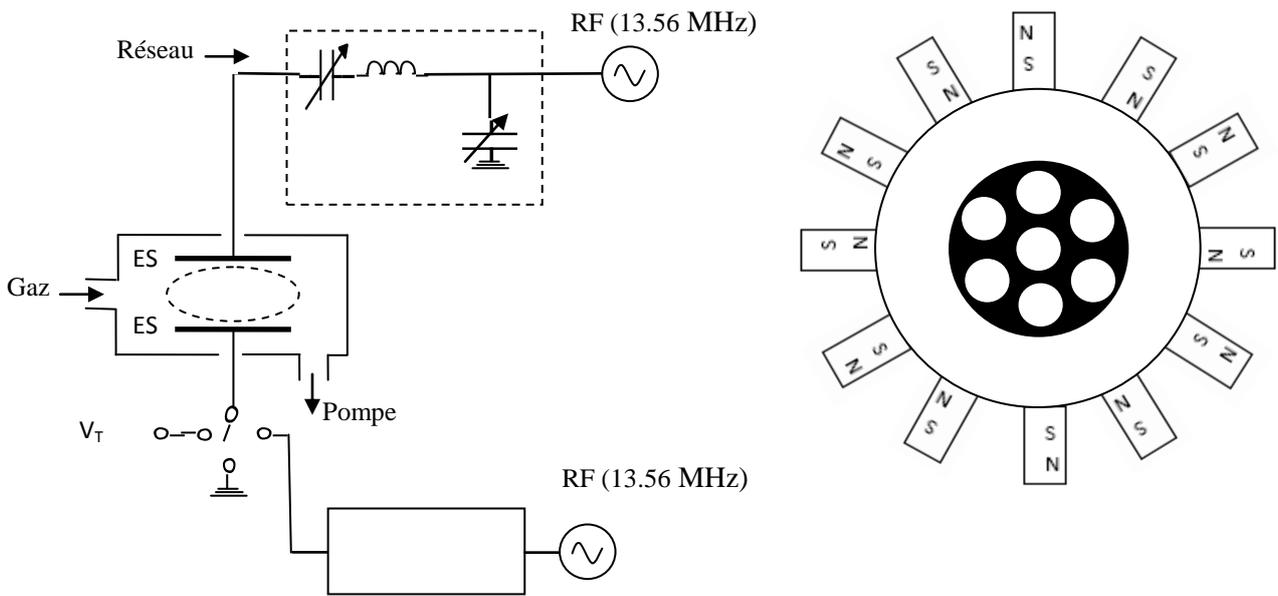
Dans cette cellule, le substrat est en contact direct avec la solution d'acide fluorhydrique. Une électrode de platine (cathode) assure le contact électrique entre le liquide conducteur et le substrat de silicium (anode). Ces électrodes sont reliées à un potentiostat, utilisé comme source de courant ou de tension. La dissolution peut se faire soit à tension constante (potentiostatique) soit à courant constant (galvanostatique). Nous avons utilisé la deuxième méthode qui assure un meilleur contrôle des paramètres de formation [51]. La cellule est placée dans une enceinte fermée assurant à la fois l'obscurité et une isolation électrostatique. La dissolution se faisant à température ambiante. Une électrode de référence permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail (anode) et l'électrolyte. Elle est formée d'une électrode au calomel saturé (ECS) qui plonge dans une solution saturée de KCl.

## II.2 Dépôt de couches minces hydrocarbonées

Les couches minces hydrocarbonées ( $\text{CH}_x$ ) sont déposées sur différents substrats de silicium et de verre, par décomposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD), au niveau du CDTA [52].

Les plasmas sont des gaz partiellement ionisés composés d'électrons, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, d'atomes neutres et de molécules. L'ensemble est électriquement neutre. Les plasmas sont considérés comme un état matériel plus actif que les états solide, liquide ou gaz et sont souvent assimilés au quatrième état de la matière. On distingue les plasmas chauds où les gaz sont majoritairement ionisés, des plasmas froids possédant un faible taux d'ionisation. Un plasma peut être généré en soumettant un gaz à un champ électrique alternatif. Les électrons libres sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie. Au cours de leurs déplacements, ils entrent en collision (élastique ou inélastique) avec des molécules ou des atomes. Les chocs inélastiques provoquent l'ionisation des molécules de gaz. Le gaz passe alors d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur par production d'espèces libres chargées.

Le réacteur plasma utilisé est de type triode radio fréquence RF (13.56 MHz) synchronisé multipolaire à confinement magnétique. Les dépôts sont faits sous une pression de 60 mTorr. Le montage expérimental est schématisé en figure II.2.



**Fig. II.2** Schéma d'un réacteur plasma triode 13.56 MHz multipolaire

La chambre d'ionisation est cylindrique en inox de 230mm de diamètre et 250mm de hauteur. La décharge est créée entre les parois de la chambre et la cathode (électrode du haut). La cathode est un disque métallique (inox) de 126mm de diamètre et 50mm de hauteur comportant sept trous, chacun d'eux a un diamètre de 40mm et une hauteur de 50mm et est couplé capacitivement à l'alimentation de la puissance de décharge RF. Le porte substrat (électrode du bas) à 100 ou 150 mm de diamètre est distant de 100mm de la cathode. Ce réacteur permet de découpler l'énergie des ions, bombardant le substrat, de la fonction de création du plasma puisque deux générateurs sont utilisés, l'un pour la création du plasma et le second pour la polarisation de l'échantillon. 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. Les échantillons utilisés sont exposés à une décharge de  $\text{CH}_4$  et selon la durée d'exposition, on obtient différentes épaisseurs de dépôts allant de quelques angströms jusqu'à quelques centaines de nanomètres.

### II.3 Formation des contacts par sérigraphie

Tous les dispositifs à base de semiconducteurs, diodes, transistors, circuits intégrés et cellules solaires qui sont faits à base de la technologie planar ont des structures de contacts

métalliques. Ces derniers sont aussi importants en tant que contact métallique que l'élément silicium lui-même.

Le contact doit avoir les propriétés suivantes :

- Une caractéristique ohmique
- La résistance de contact, dépendante de la structure de bande d'énergie des zones limites entre le métal et le semiconducteur, doit avoir la plus faible valeur possible.
- Bonne stabilité mécanique
- Bonne stabilité électrique
- Bonne tenue en température

Il est nécessaire de distinguer deux types de contacts de nature totalement différente; les contacts alliés et les contacts non alliés.

Le contact dit non allié est fondé sur l'hypothèse suivante : trois couches totalement distinctes, métal / interface fine / semiconducteur, constituent le contact.

Un contact allié est obtenu à la suite d'un long recuit à haute température ou une diffusion de contact. Dans ce cas, les trois couches s'interpénètrent et le contact se présente sous la forme d'une unique couche passant progressivement du métal au semiconducteur.

L'expérience montre que l'accès à une région semiconductrice via un contact métallique présente généralement une résistance plus importante que ce que l'on pouvait espérer d'un contact idéal. Les contacts réels ne sont pas idéaux pour deux raisons principales :

- Dans une mince couche de semiconducteur, sous le contact, la densité des porteurs de charge diffère de celle du substrat (couche de déplétion ou d'accumulation) elle provient de la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur et des états d'interface du semiconducteur.
- Des couches d'éléments étrangers empêchent quelques fois un contact rigoureux entre le métal et le semiconducteur.

### ***II.3.1 Principe de la sérigraphie***

La sérigraphie est une technique très répandue dans l'industrie des capteurs de type potentiométrique [53-55] et fut un art très répandu chez les grecs anciens ainsi que chez les égyptiens pour créer des dessins et autres œuvres d'art. Elle reste aujourd'hui le moyen le plus répandu pour imprimer des motifs sur le tissu dans l'industrie textile. Dans les années

soixante, la sérigraphie a été redécouverte par l'industrie microélectronique et s'impose maintenant par rapport aux dépôts évaporés.

Le concept de base de la sérigraphie est de forcer une encre, appelée aussi pâte, visqueuse au travers des ouvertures d'une toile en acier inox ou dans certains cas en fibres synthétiques pour déposer un motif donné sur un substrat, voir figure II.3. L'outil utilisé pour forcer l'encre au travers du maillage de l'écran est une racle supportant la raclette faite en Polyuréthane et inclinée à 45°. En appliquant simultanément une pression à la racle ainsi qu'un mouvement horizontal à vitesse constante, la racle va déformer la toile de l'écran jusqu'au contact avec le substrat et la pâte sera transportée jusqu'au motif imprimable et déposée sur le substrat à travers les ouvertures du motif.

### **II.3.2 L'écran**

L'écran de sérigraphie est composé d'une toile, de fils d'acier inoxydable tissés, tendue et fixée sur un cadre en aluminium. Les fils d'acier inox se sont imposés vis-à-vis des maillages synthétiques car ils sont beaucoup plus résistants à l'abrasion des particules métalliques. Les paramètres caractéristiques de la toile de sérigraphie, tels que représentés sur la figure II.4, sont le diamètre du fil ( $d$ ), l'ouverture entre deux fils ( $W$ ) et la hauteur du maillage ( $D$ ).

La largeur des ouvertures est reliée au nombre de mesh et au diamètre des fils par la relation :  $W = (1-dM) / M$ . Où  $M$  représente le nombre de mesh, paramètre fourni par le fabricant de toiles et qui caractérise la densité d'ouvertures de la toile par pouce carré.

Ces paramètres devront être choisis en fonction du type de dépôt à réaliser. Un faible nombre de mesh (80-200) pourra correspondre à l'utilisation d'une encre grossière où la définition du motif n'est pas critique. Par contre un nombre de mesh plus élevé (325 ou 400) et un faible diamètre de fils seront adaptés au dépôt de lignes fines et augmenteront la qualité du dépôt. Associée de près à l'écran et jouant un rôle capital dans la qualité du dépôt est l'émulsion photosensible utilisée pour préparer le motif de l'écran. Celle-ci est obtenue par polymérisation des parties exposées à un rayonnement UV.

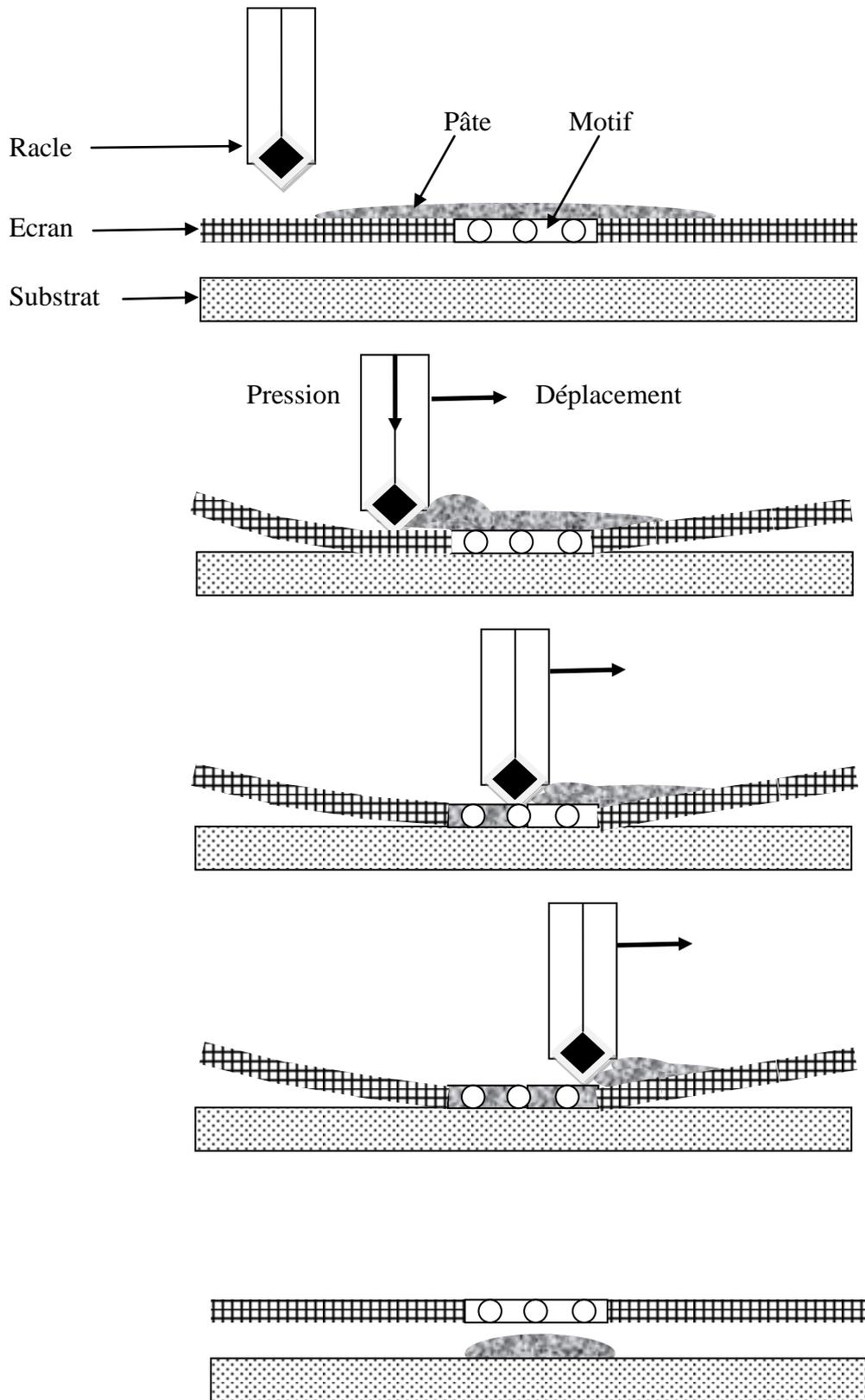
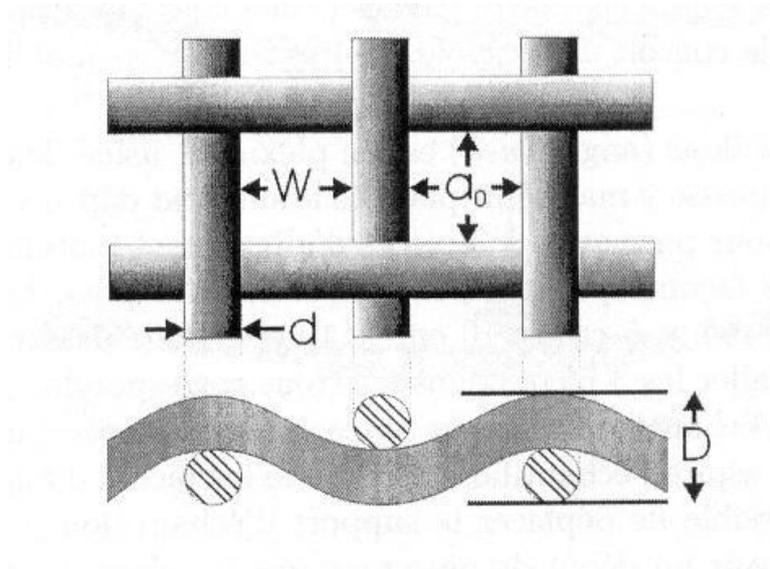


Fig. II.3 Séquences de la technique de dépôt par sérigraphie



**Fig. II.4** Caractéristiques d'une toile de sérigraphie

### II.3.3 L'encre

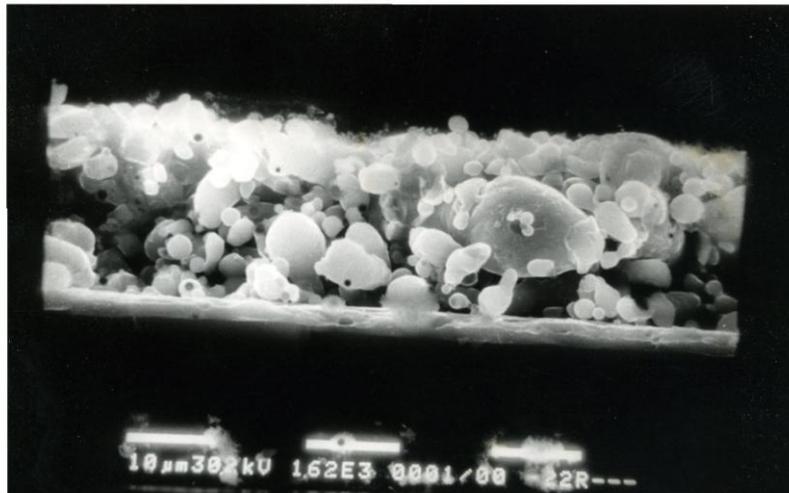
Autre paramètre clef intervenant dans les propriétés du dépôt est l'encre utilisée. Cette dernière est une pâte commerciale contenant trois éléments essentiels :

- Une fritte de verre
- Un liant organique
- Une poudre du métal actif

Le métal présent dans la pâte est typiquement sous la forme de poudre à grains fins dont les dimensions peuvent aller jusqu'à  $0.5 \mu\text{m}$ . Il est à la fois présent pour assurer le contact métal-semiconducteur et le transport du courant. Ce sont des métaux tels que l'or, le platine, l'argent ou le palladium.

Les éléments essentiels dont est composée la fritte sont les oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ajoutant à cela les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  et ceux dits fondants dont les principaux sont  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  qui suivant leur teneur permettent de régler dans des limites assez larges la température de fusion de la fritte et se présentent sous la forme de fines particules de quelques microns.

Pour obtenir une rhéologie telle que la pâte soit utilisable en sérigraphie, il faut ajouter un liant organique à base de composés hydrocarbures qui va assurer une bonne tenue mécanique du dépôt, une bonne adhésion et une absence de fissuration après recuit, voir figure II.5.



**Fig. II.5** Photographie d'un contact obtenu par dépôt d'argent sur silicium poreux vu en section.

#### **II.4 Caractérisation des couches de silicium poreux**

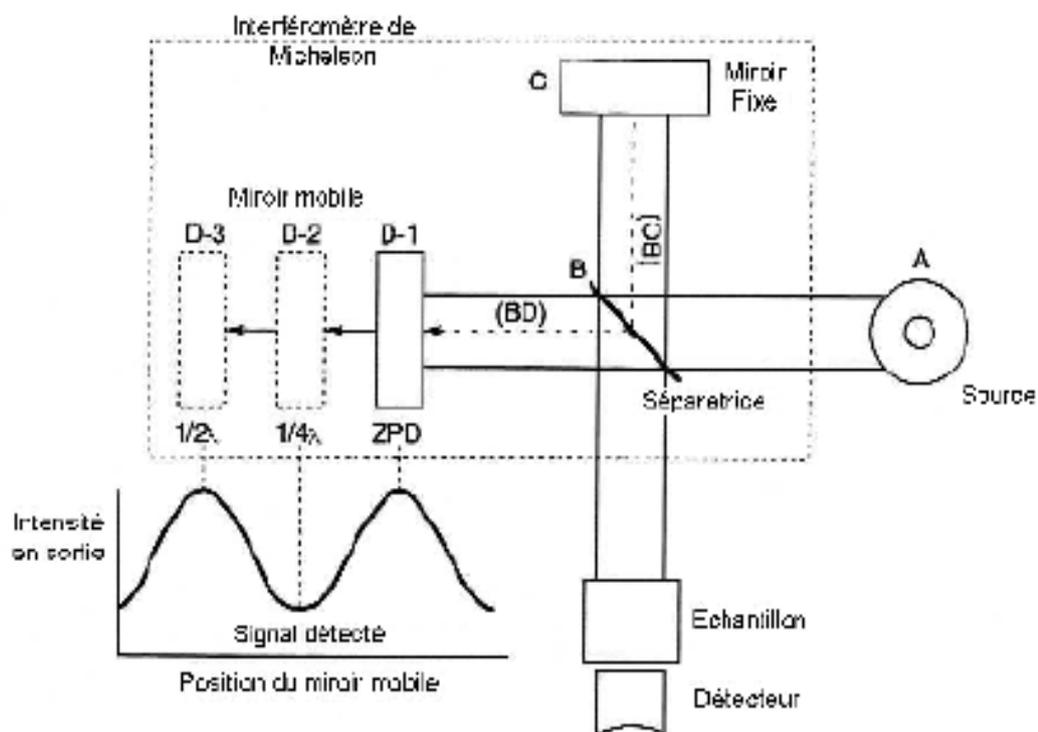
Nous présentons dans cette partie les techniques expérimentales de caractérisation que nous qualifierons de standards utilisées lors de cette étude.

##### ***II.4.1 La spectroscopie infrarouge***

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour déterminer la composition chimique des espèces présentes à la surface du silicium poreux. Le principe de la mesure consiste à étudier l'absorption d'un faisceau incident infrarouge par les différents types de liaisons chimiques en identifiant le comportement des groupements chimiques à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le spectromètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet « Nexus », basé sur l'interféromètre de Michelson pour l'acquisition des spectres infrarouges.

L'interféromètre possède trois principaux composants : une séparatrice, un miroir fixe et un miroir mobile, comme illustré sur la figure II.6.

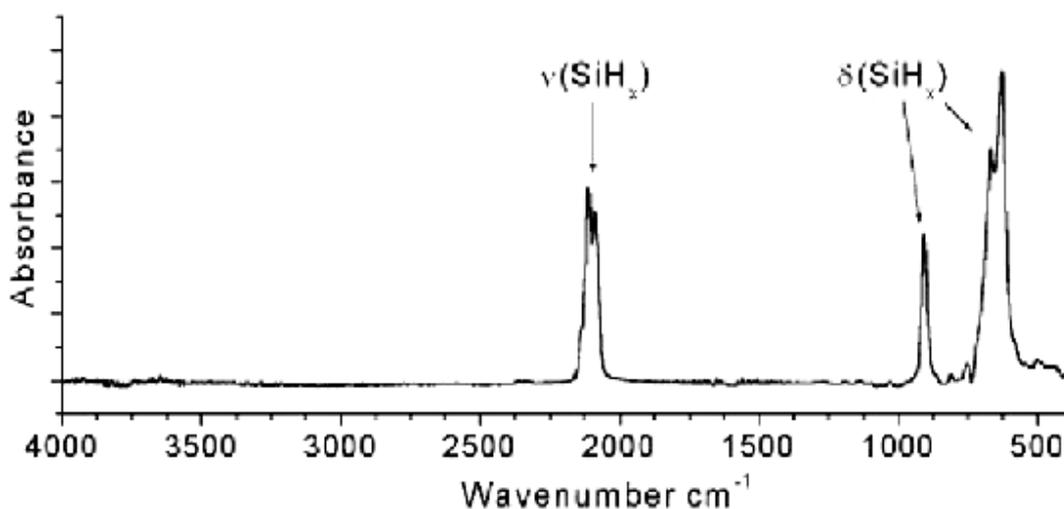


**Fig. II.6** Interféromètre de Michelson

La radiation provenant d'une source externe est partiellement réfléchiée par la séparatrice sur le miroir fixe puis retourne à la séparatrice où elle est à nouveau partiellement réfléchiée. De même, une partie de la radiation est transmise au miroir mobile puis retourne à la séparatrice où elle est de nouveau partiellement transmise. Les faisceaux recombinaés interfèrent ensemble à ce point et le signal d'interférence se dirige vers le détecteur.

Toutes les mesures ont été effectuées par transmission sous incidence normale. L'acquisition d'un spectre infrarouge se fait dans un premier temps par l'enregistrement d'un spectre réalisé sans échantillon, spectre qui sera ensuite soustrait aux spectres effectués avec les échantillons. Cette méthode permet de s'affranchir de la contribution de l'atmosphère ambiante. Un spectre IR représente les variations de transmission ou d'absorption de l'intensité en fonction du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Les énergies utilisées en spectroscopie IR sont peu importantes et souvent servent à exciter les différents modes de vibration des liaisons contenues dans les matériaux. Sous l'effet du rayonnement, les liaisons se déforment avec une certaine réponse

élastique, entraînant des bandes d'absorption centrées sur leur fréquence de résonance. Les vibrations peuvent être de deux types : déformation (bending) ou allongement (stretching). Les mesures sont effectuées dans la gamme spectrale  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\text{-}25\ \mu\text{m}$ ) qui correspond au domaine de l'énergie de vibration de diverses molécules, avec un nombre de balayage égal à 32 et une résolution de  $4\ \text{cm}^{-1}$ . La figure II.7 représente un spectre d'absorption typique du silicium poreux juste après sa formation. Les liaisons  $\text{SiH}_x$  ont leurs signatures infrarouges propres, correspondant à une vibration d'élongation à  $2050\text{-}2170\ \text{cm}^{-1}$  et comprenant les vibrations symétriques et antisymétriques, une autre associée à la fréquence de distorsion de la liaison à  $860\ \text{cm}^{-1}$ , vibration de déformation, et la bande située à  $650\ \text{cm}^{-1}$  est attribuée à la fréquence du mode wagging, vibration de déformation hors du plan appelée balancement.



**Fig. II.7** Spectre typique d'absorbance FTIR d'un échantillon de silicium poreux

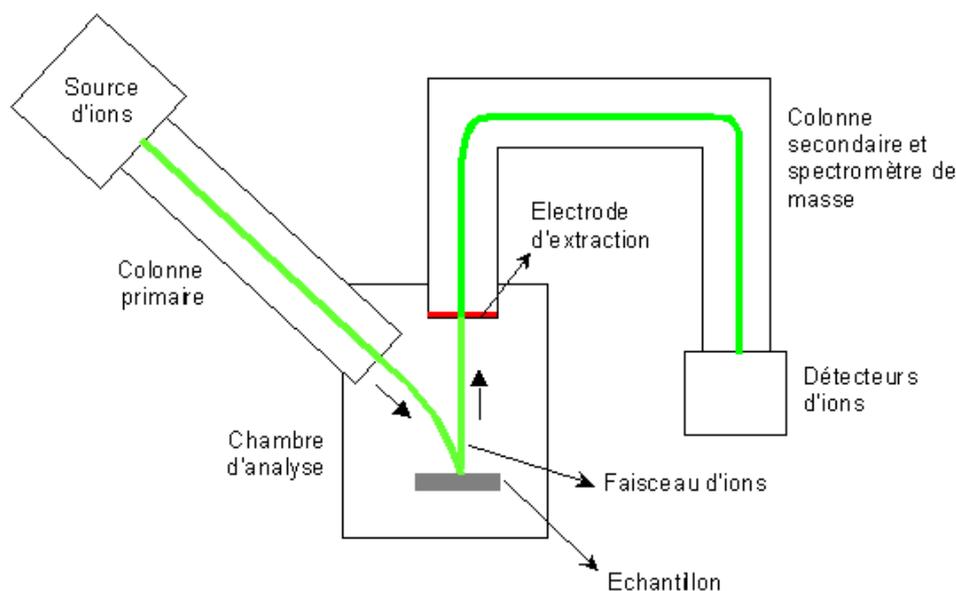
#### II.4.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires

L'analyse des échantillons de silicium poreux avec et sans dépôt de  $\text{CH}_x$  a été réalisée en utilisant la microsonde CAMECA IMS 4FE7.

Un équipement d'analyse SIMS à secteur magnétique comprend (figure II.8):

- une ou plusieurs sources d'ions,
- une colonne primaire,
- une chambre d'analyse où est placé l'échantillon,
- une colonne secondaire qui contient le spectromètre de masse,
- plusieurs détecteurs d'ions.

Cette technique consiste en un bombardement de la surface de l'échantillon à étudier par un faisceau d'ions primaires ( $O_2^+$ ,  $Cs^+$ ,  $O^-$ ....). Ces ions possèdent une masse relativement élevée qui permet la pulvérisation du matériau et l'extraction d'ions secondaires de l'échantillon. Le faisceau d'ions secondaires subit une double sélection. Il passe par un prisme électrostatique, en premier lieu, où les diverses énergies sont filtrées puis est focalisé sur un spectromètre de masse qui permet d'analyser les espèces suivant leur rapport masse/charge électrique. Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil de sa concentration en fonction de la profondeur.



**Fig. II.8** Principaux éléments d'un équipement d'analyse SIMS à secteur magnétique

Le spectre SIMS (spectroscopie de masse des ions secondaires) est intéressant pour contrôler les concentrations en carbone et en oxygène en profondeur de l'échantillon. Analytiquement, le signal de carbone est utile pour déterminer qualitativement le degré d'incorporation d'une matière organique dans l'échantillon.

#### **II.4.3 Microscope électronique à balayage**

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Les électrons primaires, issus d'un canon à électron,

frappent la surface de l'échantillon. Certains électrons sont diffusés de manière élastique, ce sont les électrons dits "rétrodiffusés". Les autres, au cours du choc, cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit "secondaire". L'énergie de ces derniers est faible (typiquement quelques dizaines d'eV), donc seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite. Un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger. Des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le cadre de ce travail pour l'observation en surface et en coupe d'échantillons de silicium poreux (SiP) et d'échantillons SiP modifiés par des dépôts de  $\text{CH}_x$ . Nous avons utilisé trois microscopes électroniques à balayage, l'un à haute résolution Ultra Zeiss 55 de l'IEMN (institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie en France), le microscope Philips XL 30 ESEM situé au niveau du CRNA (centre de recherche nucléaire d'Alger) et le troisième Philips 505 SEM de l'UDTS.

#### ***II.4.4 Microanalyse EDS (Energy Dispersion Spectrometry)***

Cette technique permet de déterminer la concentration des éléments présents, dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation des rayons X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons localisé à la surface.

La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons. Deux types de détecteurs sont utilisés pour recueillir les rayons X émis par l'échantillon : un détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueur d'onde ((WDS) wavelength dispersion spectrometry) ou le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie ((EDS) energy dispersion spectrometry).

Les spectromètres à dispersion en énergie permettent de faire l'acquisition instantanée de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. On effectue ainsi l'analyse qualitative et quantitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné et le calcul des concentrations se fait par traitement informatique. Les microscopes utilisés pour l'analyse EDS sont le microscope JEOL JSM-

6360LV du CDTA (centre de développement des technologies avancées) et celui de l'IEMN Ultra Zeiss 55.

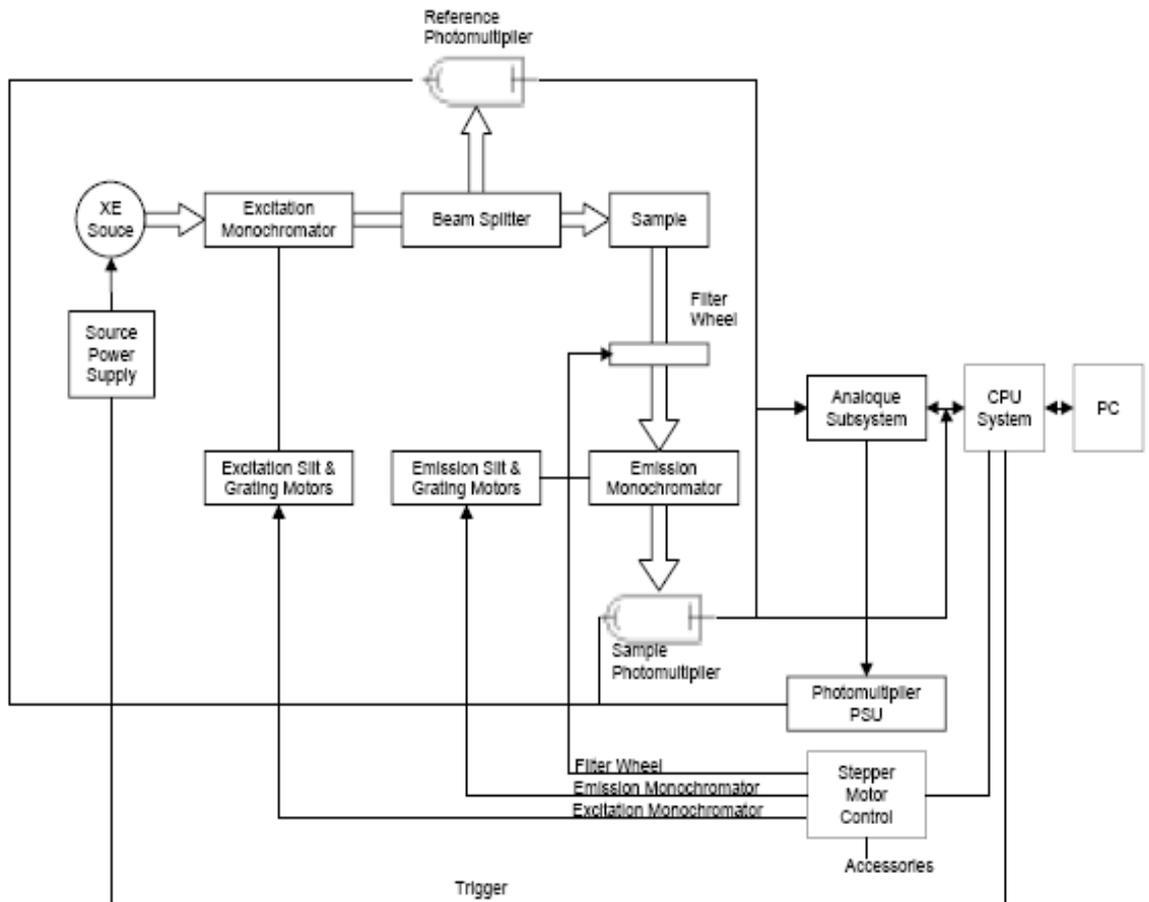
#### **II.4.5 Photoluminescence**

Le principe général de cette analyse consiste à mesurer la lumière émise par un échantillon au cours du processus de relaxation après excitation à une longueur d'onde donnée. Le phénomène de luminescence se décompose au moins en deux phases : l'excitation du système électronique du matériau et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit à distinguer deux types d'émission lumineuse : fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (temps de l'ordre de  $10^{-8}$ s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (fraction de seconde à plusieurs jours). La spectroscopie de photoluminescence est une technique très intéressante pour la caractérisation des semiconducteurs car elle est non-destructive.

Le spectre d'émission est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B. L'appareil est entièrement automatisé et se compose de deux parties interdépendantes : l'unité optique qui utilise une lampe Xénon de puissance (20Kw/8 $\mu$ s), deux monochromateurs, des miroirs, des fentes d'entrée/sortie et un détecteur photomultiplicateur, et l'unité de contrôle par micro-ordinateur qui permet le pilotage du monochromateur, une acquisition du signal de mesure et le traitement des données, figure II.9.

Pour l'excitation de la photoluminescence, seule la longueur d'onde de 325nm (3.8eV) a été utilisée. Le faisceau d'excitation est focalisé de manière à illuminer l'échantillon sur toute sa surface géométrique, sous une incidence proche de la verticale. L'excitation étant fournie par une lampe Xe pulsée a permis de faire des mesures de comportement temporel de la photoluminescence. Pour observer la PL sur plusieurs ordres de grandeur tant du point de vue temporel que du point de vue de l'intensité, différentes résolutions temporelles sont à notre disposition 10  $\mu$ s à 1 ms.

D'autre part, sur ce même appareil, la longueur d'onde d'excitation peut être sélectionnée grâce à un monochromateur. La détection se fait à l'aide d'un autre monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Ce monochromateur de détection est réglé sur le maximum de la PL de l'échantillon à étudier et c'est la longueur d'onde d'excitation qui est variée. Le rapport du spectre obtenu par le spectre de la lampe donne un spectre d'excitation des échantillons.



**Fig. II.9** Schéma synoptique du banc de mesure de photoluminescence

#### II.4.6 Spectres de réflectivité

Les spectres de réflectivité des échantillons en silicium poreux ont été réalisés avec un spectrophotomètre Cary 500 à double faisceau. L'appareil couvre une zone spectrale qui va de 175 nm à 3300 nm. Cette gamme de longueur d'onde de travail du spectromètre est couverte grâce à l'utilisation de deux sources de radiation complémentaires et simultanées : une lampe à deutérium qui émet fortement dans l'ultra violet et une lampe à halogène de tungstène qui émet fortement dans le visible et le proche infrarouge, mais peu dans la région basse de l'UV. La détection est faite pour la lumière visible/UV par un photomultiplicateur et pour l'infrarouge par une cellule PbS.

### II.4.7 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur une surface en incidence oblique. Elle permet la mesure des épaisseurs et indices des couches minces déposées sur des matériaux. Cette méthode est couramment utilisée dans les domaines de la croissance et de la gravure des matériaux, de la physico-chimie des surfaces et interfaces, de l'étude des couches minces et des systèmes multicouches. L'instrument utilisé est l'ellipsomètre ELX02-C de la firme DRE, à laser He-Ne (6328 Å). Son principe consiste à envoyer sur l'échantillon une lumière polarisée et ensuite à analyser la vibration réfléchie polarisée elliptiquement. L'ellipsométrie analyse l'hélicité de la lumière réfléchie par l'intermédiaire du rapport  $\rho$  entre les coefficients complexes de réflexion parallèle  $r_p$  et perpendiculaire  $r_s$  au plan d'incidence du faisceau sur le matériau,

$$\rho = r_p/r_s = \text{tg } \psi e^{i\Delta} \quad (\text{II.1})$$

où  $\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés angles ellipsométriques.

La connaissance de cette grandeur complexe permet de remonter, soit en utilisant des spectres de références et l'approximation du milieu effectif de Bruggemann, soit en s'appuyant sur des modèles de dispersion, à différents paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et l'épaisseur. Le rapport  $\rho$  permet également la détermination de certaines caractéristiques structurales telles que la porosité, le degré de cristallisation ou la fraction amorphe.

Le principal avantage de l'ellipsométrie est sa grande sensibilité qui permet de détecter, en épaisseur, des changements de l'ordre de la monocouche atomique. Pour une couche homogène, l'ellipsométrie permet de déterminer l'indice et l'épaisseur de la couche. Pour une couche inhomogène, on ajuste l'épaisseur et la porosité à l'aide de modèles appropriés, de manière à faire coïncider le spectre calculé avec celui mesuré. Les paramètres déduits sont les coefficients optiques  $n$  et  $k$ . le calcul est basé sur la théorie du milieu effectif de Bruggeman et l'ajustement s'effectue à l'aide d'un logiciel de régression. Pour l'ellipsométrie, la planéité de la zone de mesure est indispensable.

L'approximation du milieu effectif (ou Effective Medium Approximation : EMA) initiée par Bruggemann est basée sur la relation de Clausius-Mossoti traduisant l'additivité des polarisabilités des composants d'un matériau. Il est possible de déduire l'indice du milieu

composite constitué du matériau hôte et des inclusions à partir de l'équation fondamentale suivante :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e - 2\varepsilon_m} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_m} \quad (\text{II.2})$$

où  $\varepsilon_e$  est la permittivité diélectrique du milieu effectif,  $\varepsilon_m$  est la permittivité diélectrique du milieu hôte sans les inclusions sphériques,  $\varepsilon_i$  est la permittivité diélectrique des inclusions de matériau  $i$ ,  $f_i$  est la fraction atomique de chaque matériau  $i$ .

En choisissant  $\varepsilon_m = \varepsilon_e$ , le modèle devient auto-cohérent et admet pour hypothèse un milieu effectif constitué du mélange de tous les matériaux  $i$ .

L'équation décrivant l'EMA se simplifie donc et devient :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_m} = 0 \quad (\text{II.3})$$

Le vide est alors représenté de la même façon que toutes les autres composantes matérielles. La seule contrainte pour l'application de cette méthode réside dans le fait qu'au départ, il faut avoir une bonne idée de la composition de l'échantillon. Par ailleurs, l'utilisation de l'approximation du milieu effectif suppose remplie la condition suivante : la dimension des inclusions doit être plus grande que la distance interatomique, mais plus petite que la longueur d'onde du faisceau sonde. Cette taille doit être donc inférieure à environ 100 nm, afin de ne pas avoir à prendre en considération des phénomènes tels que la diffusion de l'onde incidente.

#### **II.4.8 Mesures électriques, I-V et C-V**

Afin de déterminer les phénomènes de transport dans les structures en présence ou pas de gaz, des mesures I-V et C-V ont été effectuées. L'ensemble des acquisitions I-V présentées a été réalisé à l'aide d'un potentiostat/galvanostat Princeton PAR 362 en balayant le domaine de tension désiré en appliquant un escalier à la tension de l'échantillon. Au montage potentiostatique s'ajoute une détection synchrone EG&G model 410 C-V Plotter et un générateur de tension alternatif à fréquence variable. On impose une tension continue à l'aide du potentiostat et une tension alternative au moyen d'un générateur de signaux alternatifs. Le

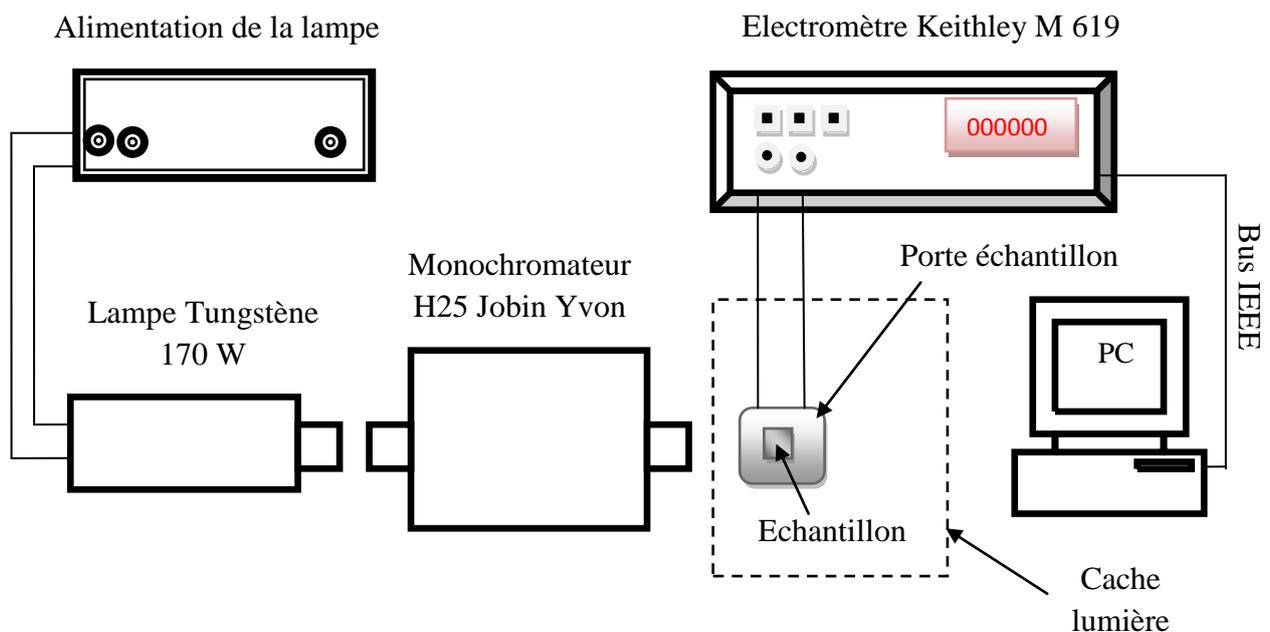
potentiostat superpose les deux tensions et l'applique à l'échantillon. Une détection synchrone détermine la composante alternative du courant et permet de déduire la capacité  $C$  à différents potentiels par la relation :  $\tilde{U} = \tilde{I}/c\omega$ .

Ces deux manipulations sont interfacées à un PC qui permet grâce au logiciel (Labview) de tracer les caractéristiques  $I(V)$ ,  $C(V)$ ,  $I(t)$  et  $V(t)$ .

#### II.4.9 Technique du photocourant (caractérisation électro-optique)

La spectroscopie du photocourant est une technique de caractérisation qui fournit des informations sur les états électroniques et le spectre d'absorption du matériau analysé. Le principe de cette technique est basé sur la génération de porteurs provoquée par l'absorption de photons avec une énergie égale ou supérieure au gap du matériau.

C'est une technique de caractérisation qui associe les propriétés optiques et électroniques des structures à analyser. Elle consiste à faire passer à travers un monochromateur Jobin-Yvon H25, un faisceau lumineux provenant d'une lampe de tungstène à travers la fente d'entrée, ce qui nous permettra de faire varier la longueur d'onde d'excitation lumineuse. Le faisceau obtenu à la sortie du monochromateur sera focalisé sur l'échantillon et le courant photogénéré (photocourant) à chaque longueur d'onde sera détecté par un électromètre, Keithley M619, le spectre est ensuite enregistré par un ordinateur. La figure II.10 donne un schéma du banc de mesure.



**Fig. II.10** Dispositif expérimental pour la caractérisation de spectroscopie du photocourant

Les différentes techniques de fabrication et d'analyse utilisées dans cette thèse ont été décrites. Le chapitre III expose les résultats et les conclusions des analyses structurales et optiques réalisées grâce à ces techniques sur les échantillons de  $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$ .

---

# **CHAPITRE III**

**Conception des capteurs et**

**Caractérisation des couches de**

**silicium poreux**

### III.1 Elaboration des capteurs

L'évolution des technologies de fabrication des capteurs vers le domaine des faibles dimensions nécessite un bon contrôle des conditions d'élaboration. En effet, celles-ci déterminent non seulement les performances électriques des capteurs mais aussi l'amplitude de tous les phénomènes d'instabilités temporelles.

Une bonne compréhension des différents mécanismes physico-chimiques mis en jeu au cours de chaque étape du procédé technologique est indispensable pour une prévision détaillée des résultats et par conséquent pour une optimisation des divers paramètres.

#### III.1.1 Préparation des substrats

De manière à obtenir des échantillons adaptés aux dimensions de la cellule électrochimique, les plaquettes sont découpées en échantillons de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . La préparation de l'échantillon se fait juste avant l'anodisation et s'articule en plusieurs étapes :

- Dégraissage : on élimine la graisse, les résidus de cire et les particules de poussière déposées sur la surface de l'échantillon en utilisant un bain de Trichloréthylène puis d'Acétone.
- Désoxydation : L'oxyde natif est dissous dans une solution d'HF à 10 %.
- Décontamination : L'échantillon est laissé une quinzaine de minutes dans une solution à parts égales d'acide Sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 96 %) et d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%) à  $80^\circ \text{C}$ . Ce traitement très énergique élimine les impuretés en surface (organiques ou métalliques).

L'échantillon est ensuite désoxydé puis rincé à l'eau désionisée et séché sous flux d'Azote.

#### III.1.2 Formation des couches de silicium poreux et dépôt de groupements hydrocarbonés

Les échantillons nettoyés sont aluminisés en face arrière par un dépôt sérigraphié suivi d'un recuit à  $850^\circ \text{C}$  durant 13 mn dans un four à tapis. Ce recuit va former un alliage Si/Al qui assure un bon contact ohmique et favorise une répartition uniforme du courant sur toute la surface de l'échantillon. Ils sont ensuite fixés sur des tiges métalliques (en Cuivre) qui joueront le rôle d'anode dans le montage électrochimique présenté dans le chapitre précédent. La solution électrolytique utilisée est un mélange d'Acide Fluorhydrique et de Méthanol dans les proportions volumiques 25:75. L'anodisation se fait en mode galvanostatique. Le courant qui circule entre les deux électrodes est fourni par un potentiostat / galvanostat EG&G 362

PAR et est compris entre 5 et 30 mA/cm<sup>2</sup>. Les conditions d'électrolyse déterminent la porosité et l'épaisseur de la couche poreuse. L'anodisation est réalisée dans l'obscurité.

Après anodisation, les échantillons sont rincés dans le Méthanol et séchés à l'air libre.

Lorsqu'un échantillon aluminisé en surface arrière doit être étudié en spectroscopie infrarouge par transmission, l'aluminium doit être dissous. En effet, cette couche se comporterait comme un miroir pour le rayonnement infrarouge, ce qui empêcherait toute mesure par transmission.

La dissolution de la couche d'Al s'effectue en utilisant une solution d'attaque composée de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>COOH-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, dans les proportions volumique (77:15:3:5) en évitant de mettre en contact la couche poreuse et la solution.

Un premier groupe d'échantillons a été réalisé en faisant varier la résistivité du substrat, le courant et la durée d'anodisation. Les conditions de formation de silicium poreux sur silicium type p sont regroupées dans le tableau suivant :

Résistivité substrat ( $\Omega.cm$ )	Courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Durée (mn)
$1 < \rho < 3$	5	10-20-30
	10	„
	15	„
	20	„
	25	„
	30	„
$100 < \rho < 250$	5	10-20-30
	10	„
	15	„
	20	„
	25	„
	30	„

**Tab. III.1** Conditions de formation du silicium poreux

Un second groupe d'échantillons a été réalisé en fixant les conditions de formation du silicium poreux sur la base des résultats de caractérisation de la photoluminescence, et sur lesquels la modification de la surface par le dépôt d'un groupement organique par plasma de Méthane a été effectuée à différentes épaisseurs.

Le greffage de groupements organiques à la surface du silicium par des liaisons directes Si-C permet de passiver la surface, ce qui améliore sa stabilité chimique et préserve une bonne qualité électronique de la surface.

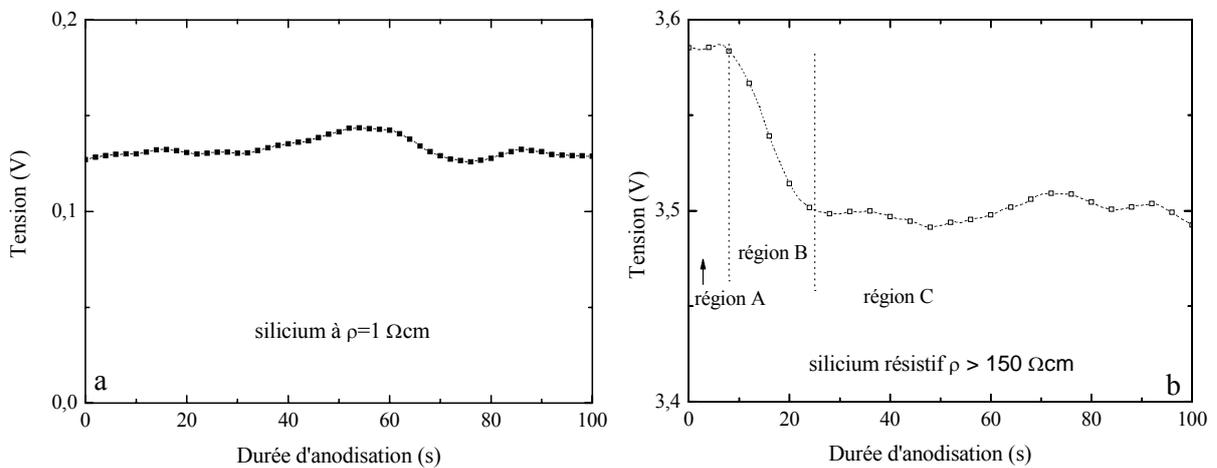
Le tableau III.2 résume les conditions de dépôt des couches CH<sub>x</sub> sur des substrats de silicium poreux

Résistivité substrat ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Conditions opératoires	Durée dépôt CH <sub>x</sub> (mn)
$1 < \rho < 3$	$P = 60 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ $P_1 = 200\text{W}$ $T_p$ ambiante	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 15, 17, 20

**Tab. III.2** Conditions de dépôt des groupements hydrocarbonés par plasma

**Effet de la résistivité du substrat durant l’anodisation**

Parmi les différences constatées entre les substrats de silicium de différentes résistivités, la tension de l’échantillon durant le temps d’anodisation. Le tracé des variations de tension de l’échantillon, comparé à l’électrode de référence, en fonction du temps est représenté sur la figure III.1.



**Fig. III.1** Variation de la tension de l’électrode en fonction du temps d’anodisation pour deux résistivités du substrat de silicium.

On peut remarquer sur la figure III.1a, cas de l’échantillon de faible résistivité, que la tension est basse et pratiquement constante pendant toute la durée d’anodisation, ce qui laisse supposer que la formation des pores se produit de manière continue et régulière. Alors que

dans le cas de l'échantillon de silicium plus résistif, trois régimes différents sont observés durant l'anodisation tel qu'illustré sur la figure III.1b. Région A : la tension se maintient stable durant quelques secondes. Ensuite, un mode instable survient avec une diminution brutale du potentiel (région B) et finalement le potentiel atteint une valeur constante approximative de 3.5 V. Dans la région A, l'initiation des pores a commencé avec un mode uniforme similaire au silicium de faible résistivité. La diminution du potentiel dans la région B est un phénomène qui n'apparaît pas dans le cas du Si de faible résistivité et laisse supposer que l'évolution de la couche poreuse est freinée dans cette région pour ensuite reprendre avec une tension constante dans la région C.

Cette différence de comportement peut être attribuée au rapport de la résistivité du matériau par rapport à celle de l'électrolyte dont la solution est restée constante durant tous les essais. Ces résultats confirment le modèle électrostatique de Wehrspohn et ses collaborateurs [56] selon lesquels le régime de formation du silicium poreux est plus stable quand la résistivité de l'électrolyte est plus grande que celle du substrat, de plus la constante diélectrique de l'électrolyte est à considérer puisque celle-ci détermine la capacité de dissocier les molécules de HF et donc de fournir une activité à la solution dans le processus de dissolution [57,58].

En effet, nous avons choisi comme solvant organique le méthanol puisque c'est un solvant ionisant et dissociant. C'est un alcool caractérisé par un moment dipolaire permanent qui crée autour de ses molécules un champ électrique qui polarise les liaisons des molécules du soluté et les affaiblit. De plus il possède une permittivité électrique la plus élevée (32.6) parmi la famille des alcools ce qui le rend le plus dissociant d'entre eux.

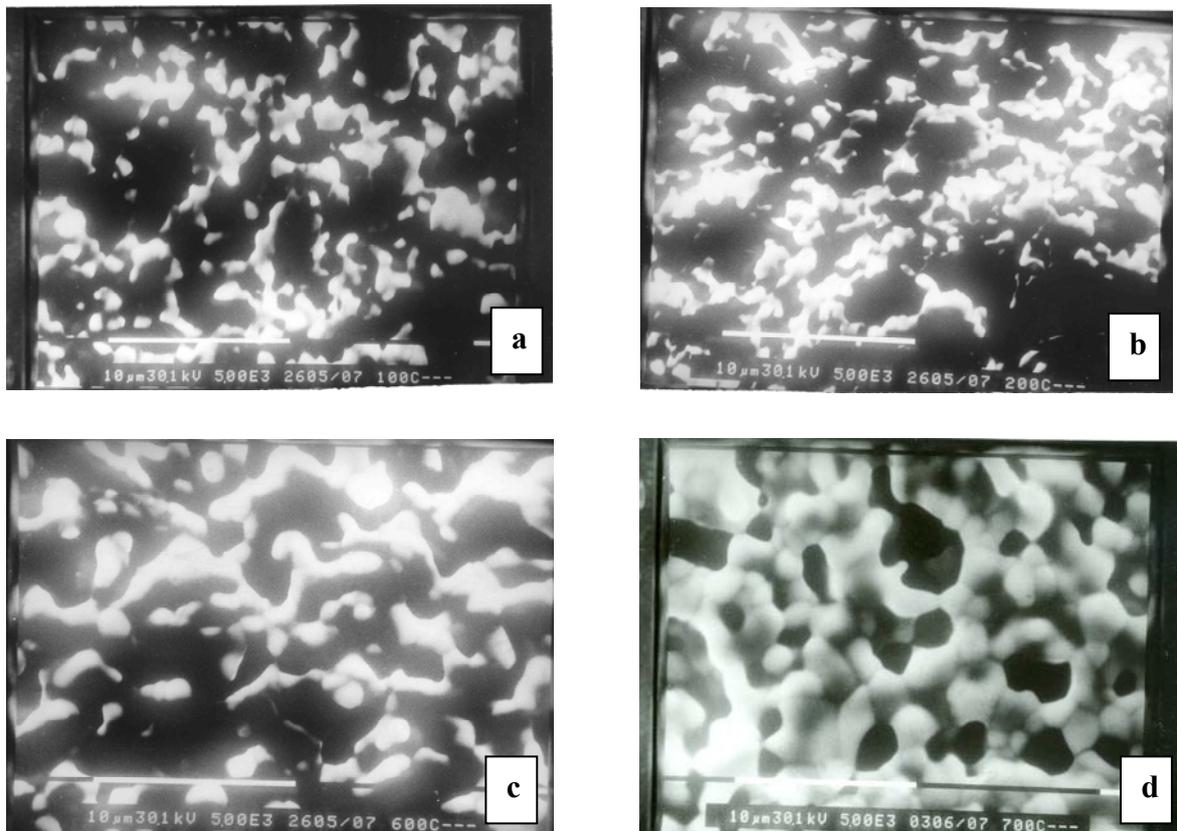
### **III.1.3 Réalisation des contacts métalliques**

Les contacts des faces avant et arrière sont déposés par le procédé sérigraphique utilisant des pâtes métalliques commercialisées par la société FERRO. La face arrière est métallisée avec une pâte à base d'Al et le contact de la face avant est obtenu avec une pâte d'Ag.

Après dépôt, les couches métalliques sont laissées à l'air libre quelques minutes, puis elles sont séchées dans un four à infrarouge à la température de 100° C durant 5 mn. L'étape du séchage va permettre aux solvants organiques de s'évaporer et à la couche déposée d'adhérer au substrat. On procède ensuite au frittage des couches métalliques à différentes températures, 200° C jusqu'à 800° C par pas de 100° C. Le cycle de recuit à haute température est nécessaire pour éliminer les composés organiques restant dans la pâte et pour assurer les propriétés électriques du dépôt métallique. Ce cycle de recuit s'opère dans un four à tapis

roulant doté de 4 zones de chauffage dont chacune est contrôlée séparément en température par des résistances. L'atmosphère du recuit peut être contrôlée. Dans notre cas un recuit sous gaz inerte tel que l'azote est nécessaire afin d'éviter l'oxydation de la surface.

Les dépôts sérigraphiques subissent des modifications physiques qui dépendent de la température de recuit. Nous avons donc étudié la morphologie des dépôts métalliques ayant subits différents cycles thermiques dont les températures maximales varient de 200° C à 800° C. Ces modifications ne sont pas sans effet sur les propriétés électriques des couches métalliques que nous examinerons par la suite.



**Fig. III.2** Vues au microscope électronique à balayage des couches métalliques recuites à (a) 100° C séché (b) 200° C (c) 600° C (d) 700° C

L'analyse des contacts par microscope électronique à balayage a permis d'obtenir des images en vue de dessus prises en mode électrons secondaires et avec une tension d'accélération de 30 kV.

Sur la figure III.2, les photos MEB montrent une morphologie très poreuse, typique des contacts sérigraphiés et une compacité des métallisations différente selon la température de

recuit. Les poudres de métal sous forme de « grappes » ou agglomérées ont tendance à se séparer durant l'impression de la pâte. Après séchage, on peut voir la forme sphérique des particules. Ces sphères ont tendance à conserver leur forme après recuit des couches.

Un changement significatif de la morphologie des dépôts s'effectue à partir de 400° C. Alors qu'en dessous, le recuit n'altère pratiquement pas la structure des couches.

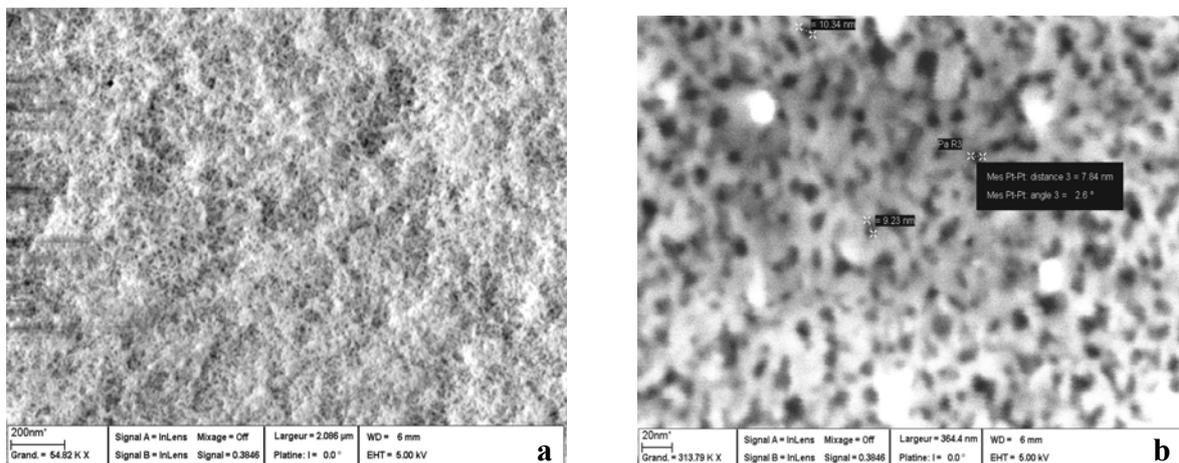
Des recuits à différentes températures ont pour effet d'accroître l'adhésion du contact. Il y a réduction de l'épaisseur et de la résistivité du contact métallique au fur et à mesure que la température augmente. Une épaisseur et une résistivité plus faibles sont prévisibles après l'étape de recuit dû au compactage de la couche métallique avec perte de la fritte de verre qui progresse à l'intérieur du substrat à chaque recuit.

## III.2 Caractérisation des couches poreuses

### III.2.1 Observation des couches de silicium poreux fraîchement préparées au microscope électronique à balayage

#### a. Effet de la résistivité du substrat

Les observations en surface au MEB montrent que l'attaque du silicium de type p de résistivité 1.5  $\Omega$ .cm conduit à la formation de nano pores dont le diamètre varie de 3 à 10 nm figure III.3 a et b, alors que le diamètre du pore augmente pour un substrat de résistivité 100  $\Omega$ .cm et atteint jusqu'à 100 nm, figure III.4.



**Fig. III.3** Photographies d'une surface poreuse pour un substrat de résistivité 1.5  $\Omega$ .cm  
(a) agrandissement 54.8  $10^3$  fois (b) agrandissement 313.7  $10^3$  fois

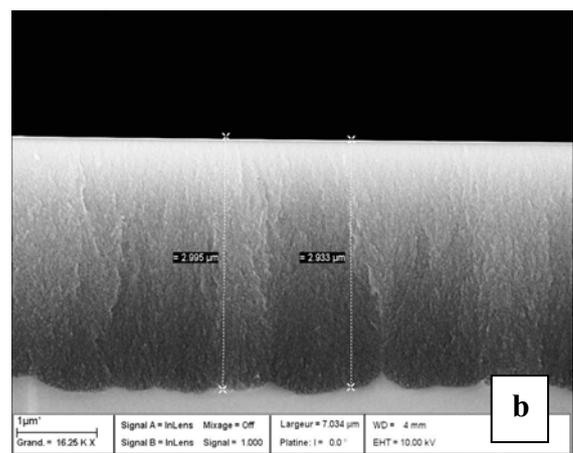
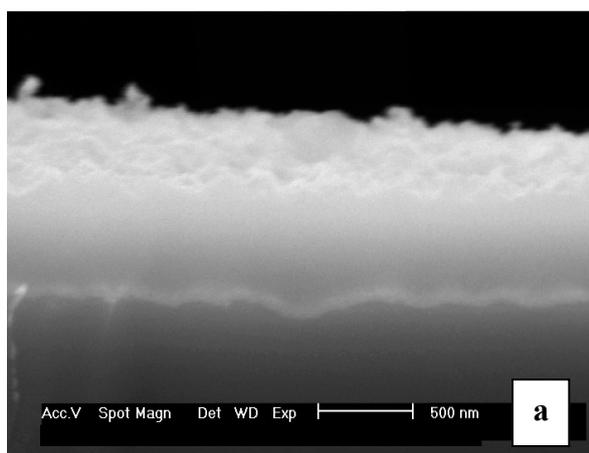


**Fig. III.4** Photographie d'une surface poreuse pour un substrat de résistivité 100  $\Omega$ .cm

*b. Influence des paramètres d'anodisation*

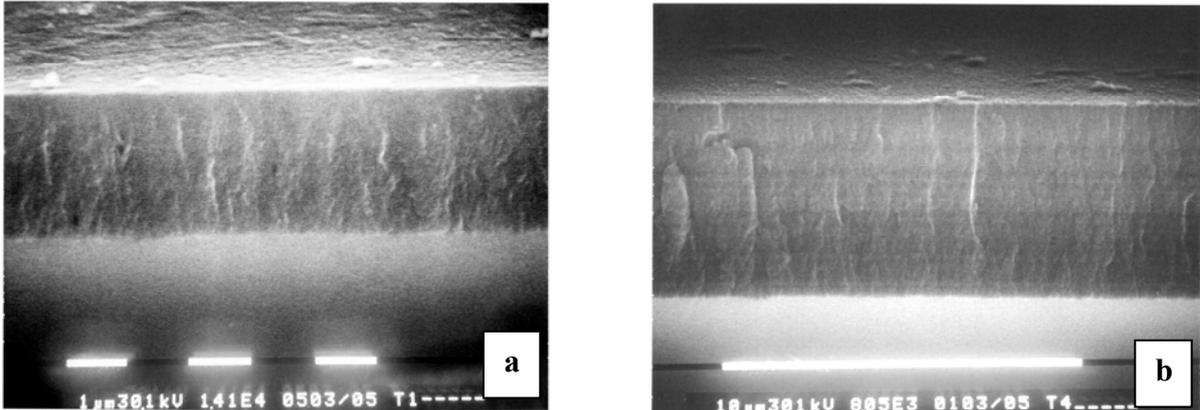
L'observation en coupe transversale indique que les couches sont homogènes et dépendent principalement de la durée d'anodisation et du courant.

La figure III.5a montre que pour une durée d'attaque inférieure à 1 mn, l'épaisseur de la couche poreuse est de l'ordre de 500 nm elle sera aux alentours de 3  $\mu$ m, figure III.5b pour une durée de 10mn. L'électrolyse est pratiquée à densité de courant constante (10 mA/cm<sup>2</sup>) sur un substrat de résistivité 1  $\Omega$ .cm.



**Fig. III.5** Images des coupes transversales des couches poreuses sur substrat 1  $\Omega$ .cm obtenues à des durées d'anodisation de 1 mn (a) et de 10 mn (b)

Ces observations diffèrent légèrement par rapport à celles constatées sur un substrat de résistivité  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ . En effet, sur la figure III.6a, l'épaisseur est comprise entre 2 et  $2.5 \mu\text{m}$  pour une durée d'attaque de 10 mn (légèrement inférieure) et pour la même durée d'attaque mais à courant d'anodisation double ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ), l'épaisseur de la couche poreuse est estimée à  $5.5 \mu\text{m}$ , voir figure III.6b.

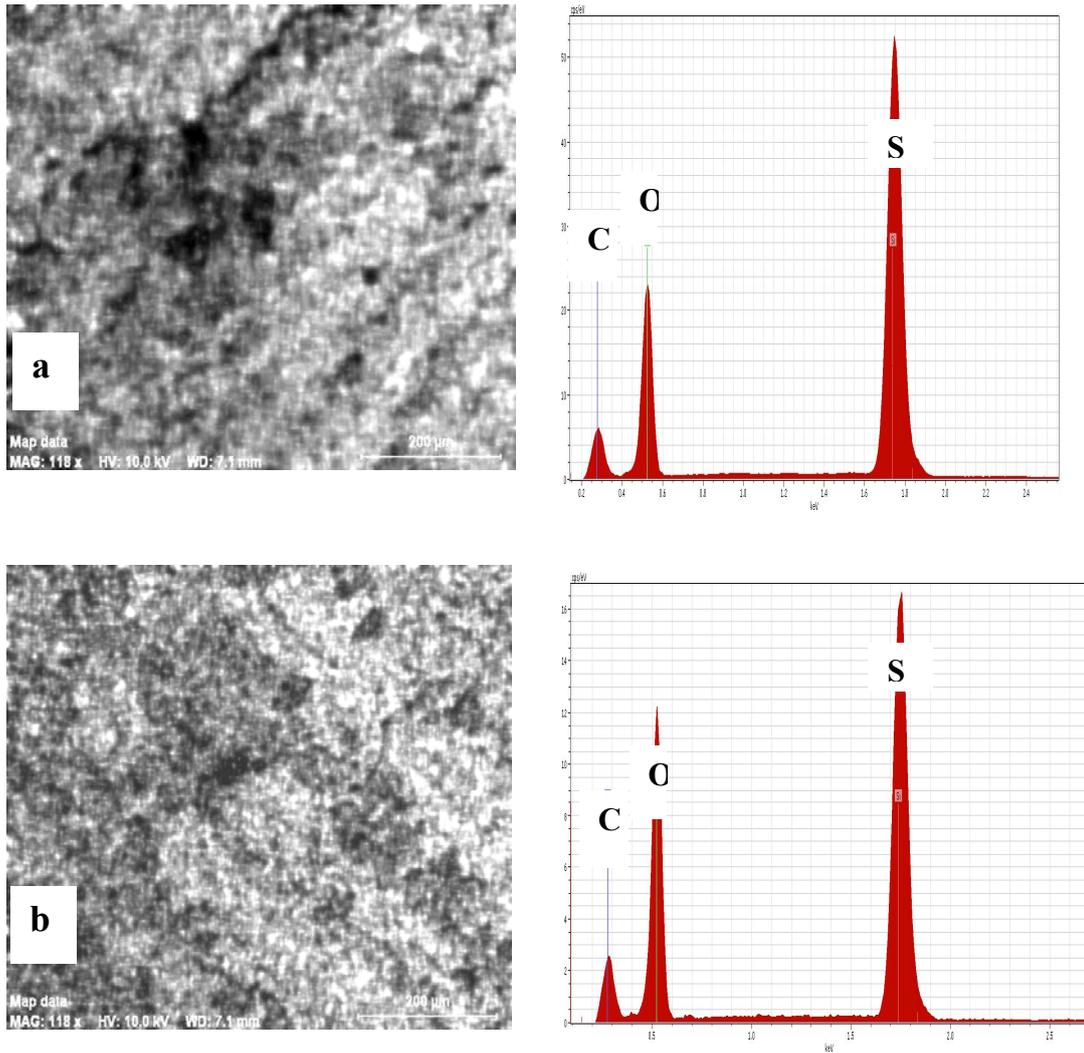


**Fig. III.6** Images des coupes transversales des couches poreuses obtenues sur substrat  $100 \Omega \cdot \text{cm}$  à des densités de courants d'anodisation de (a)  $10 \text{ mA/cm}^2$  (b)  $20 \text{ mA/cm}^2$

*c. Dépôt de la couche  $\text{CH}_x$*

La surface des échantillons est ensuite recouverte d'une couche hydrocarbonée par plasma de méthane à différentes épaisseurs.

On peut voir sur les figures III.7a et III.7b deux échantillons à des durées de dépôts de 5 et 20 mn respectivement où la couche hydrocarbonée recouvre la couche de silicium poreux (parties brillantes). L'analyse élémentaire EDS de ces dépôts à la surface, effectuée à l'aide d'un spectromètre ZEISS ULTRA 55, montre que les couches observées sont effectivement composées de plusieurs éléments Si, O, C. L'intensité de ces pics reflète la quantité de ces éléments pour chaque durée de dépôt. On en déduit que le taux de carbone est de 30% plus élevé dans le cas de l'échantillon (b).

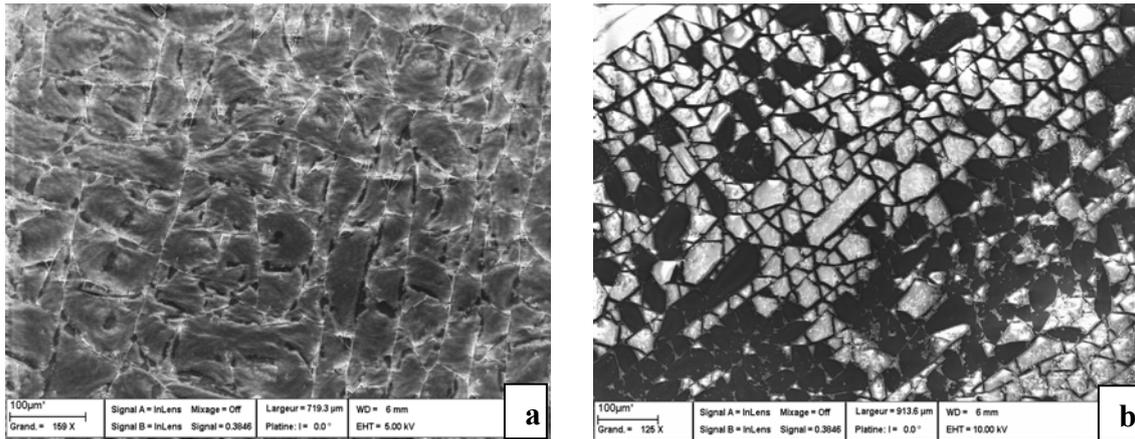


**Fig. III.7** Vues en surface des couches hydrocarbonées sur silicium poreux et leurs spectres EDS correspondants : (a) dépôt à 5 nm, (b) dépôt à 20 nm

d. Effet du recuit

Plusieurs phénomènes sont à considérer sur le plan physico-chimique compte tenu de la température élevée que devront subir les dispositifs. Le recuit à des températures élevées, à savoir supérieures à 500° C est parfois indispensable pour assurer la densification des couches métalliques et l'évaporation des solvants organiques de l'encre.

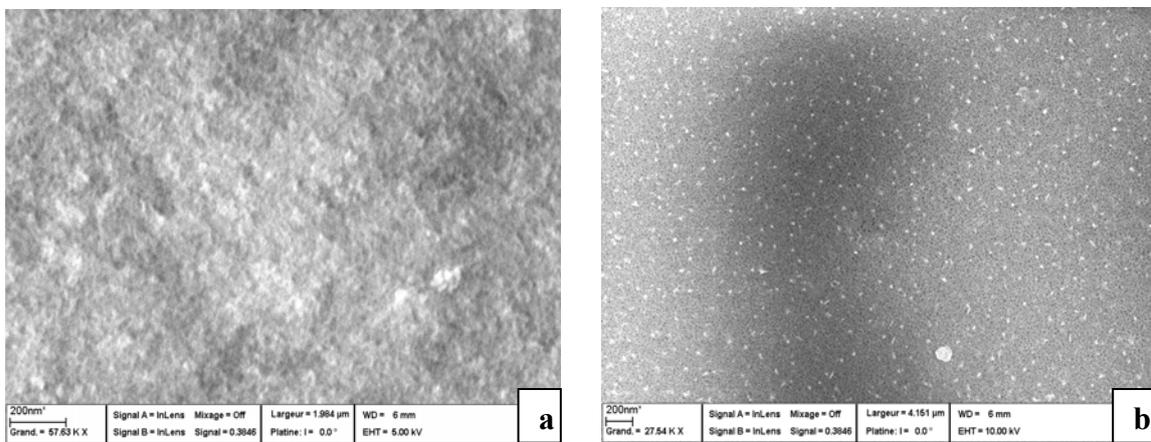
L'observation visuelle des échantillons permet d'apprécier la différence de couleur de la couche poreuse avant et après recuit. L'état de surface de ces échantillons a été visualisé par microscopie électronique à balayage avant et après un recuit de 700° C, figure III.8.



**Fig. III.8** Vues en surface d'un échantillon avant (a) et après recuit (b).

On remarque une nette différence des états de surface des deux échantillons. Une restructuration conduit à la formation d'une couche fragile, ayant subi un stress, faite d'espaces vides séparés par du silicium.

Une vue à plus fort grossissement de ces échantillons est donnée sur la figure III.9.

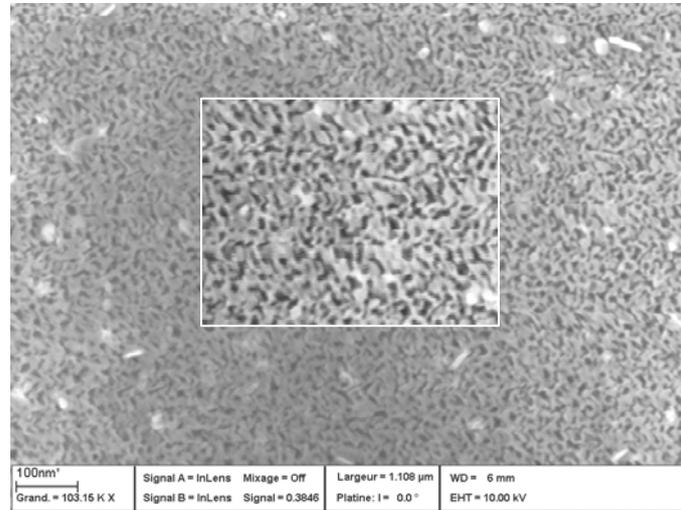


**Fig. III.9** Images MEB à plus fort grossissement d'un échantillon avant (a) et après recuit (b).

Les pores qui n'apparaissent pas avant recuit, figure III.9a, voient leur taille augmenter après le recuit, figure III.9b. Sur l'échantillon recuit, on observe une structure poreuse dont les pores ont une taille de l'ordre de 10 à 15 nm.

Le recuit à des températures supérieures à 450° C montre que la structure du silicium poreux coalesce. L'effet de coalescence augmente avec la température, ce qui est illustré sur la figure

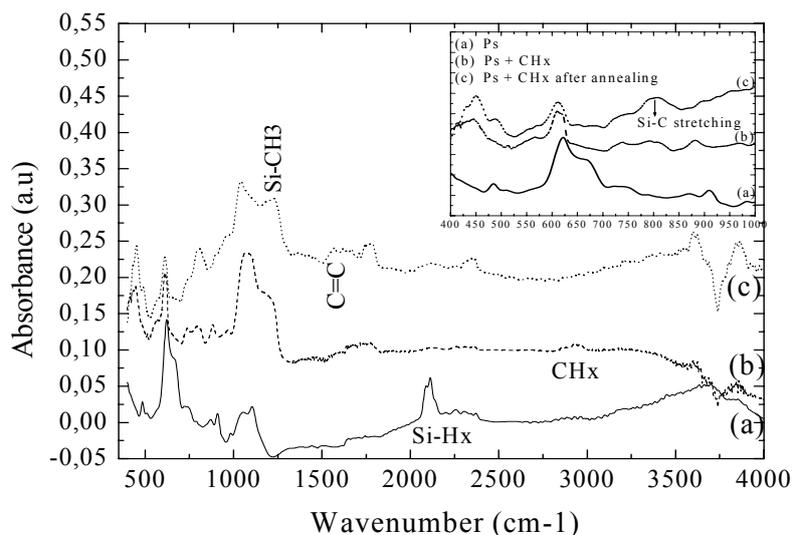
III.10. Cette coalescence se traduit par une modification de la structure poreuse. Les parois s'élargissent et sont séparés par d'épais parois de silicium.



**Fig. III.10** Image obtenue par MEB d'un échantillon recuit à 700° C à fort grandissement (à l'intérieur un grossissement plus important permet d'observer la coalescence des pores)

### III.2.2 Caractérisation infrarouge

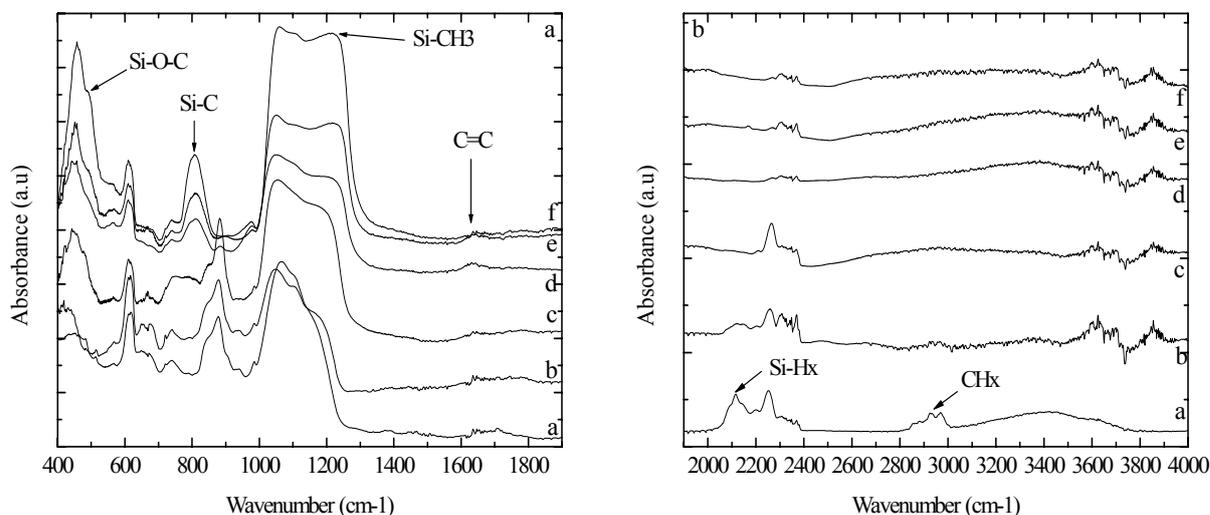
La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour déterminer la composition chimique des espèces présentes à la surface du silicium poreux tout au long de cette étude dans l'objectif de suivre les modifications provoquées par le vieillissement à l'air, de comparer les compositions surfaciques avant et après dépôt de la couche  $\text{CH}_x$  et d'identifier les changements des liaisons en surface suite aux différents recuits subis par l'échantillon. La figure III.11 représente trois spectres d'absorption d'échantillons de silicium poreux avant et après dépôt d'une couche hydrocarbonée et après un recuit à 700° C. La figure III.12 montre les différents états chimiques surfaciques d'échantillons recuits à différentes températures.



**Fig. III.11** Spectres FTIR en transmission des échantillons de silicium poreux. (a) Silicium poreux fraîchement préparé. (b) Silicium poreux couvert d'un film de  $\text{CH}_x$ . (c) Recuit d'un échantillon de  $\text{CH}_x/\text{PS}$  à  $700^\circ\text{C}$ .

Les spectres de la figure III.11 mettent en évidence la présence du silicium poreux avec l'existence d'importantes liaisons caractérisées par les bandes situées aux alentours de  $2100\text{ cm}^{-1}$  et correspondant au mode d'élongation et à  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  associé au mode de déformation de  $\text{SiH}_x$  ( $x=1,2,3$ ) [59-62]. L'intensité des pics augmente lorsque la durée d'anodisation augmente. Une oxydation partielle de la surface est quant à elle caractérisée par une bande située aux alentours de  $1100\text{ cm}^{-1}$  et reflète l'absorption de la liaison Si-O. Le dépôt d'une couche de carbone à la surface de l'échantillon ( $\text{Ps} + \text{CH}_x$ ) est clairement confirmé par la présence des pics caractéristiques des deux modes « bending »  $\delta\text{CH}_x$  ( $x=1,2,3$ ) dans la gamme  $1230\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  et « stretching »  $\nu\text{CH}_x$  dans l'intervalle  $2840\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ , [63-65]. Les pics dus aux liaisons Si- $\text{H}_x$  ont diminué d'intensité et de nouveaux pics sont apparus entre  $2200\text{ cm}^{-1}$  et  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Ces nouveaux pics représentent des liaisons du type  $\text{O}_y\text{-Si-H}_x$ , une large bande entre  $1650\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$  indique la présence du groupement C=O (carbonyl). Sur le spectre de l'échantillon qui a subi un traitement à haute température, figure III.11(c), on voit clairement la disparition de la bande à  $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  et apparition de pics de faible intensité dans la région  $3000\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ . Ces absorptions sont exclusivement indicatives de liaisons non saturées C=C et qui apparaissent également en multiples bandes (épaulement) entre  $880\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  et autour de  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

La liaison Si-CH<sub>3</sub> est révélée par le pic à 1230 cm<sup>-1</sup>, de même que la présence de la liaison Si-C est indiquée par le pic à 800 cm<sup>-1</sup> [66-68]



**Fig. III.12** Spectres FTIR des échantillons de silicium poreux recouverts de dépôt de CH<sub>x</sub> traités à différentes températures. (a) 0° C, (b) 200° C, (c) 400° C, (d) 500° C, (e) 600° C, (f) 750° C

La figure III.12 montre les différents états chimiques surfaciques d'échantillons recuits à différentes températures. L'effet du recuit sur la composition de la surface montre que celle-ci est très dépendante de la température de carbonisation. L'intensité du pic à 2100 cm<sup>-1</sup> associé aux liaisons Si-H<sub>x</sub> diminue. Seule la liaison Si-H reste après un traitement à 400° C, puisque la désorption de l'hydrogène des espèces SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub> en particulier, commence à des températures inférieures à 260° C [69-72]. Les traces de SiH<sub>x</sub> ont presque totalement disparues dans l'échantillon traité à 500° C. De même que les pics correspondant aux liaisons CH<sub>x</sub> (élongation 2800-3000 cm<sup>-1</sup> et déformation 1300-1500 cm<sup>-1</sup>) se sont élargis et ont diminué d'intensité de façon significative après le recuit de 400° C.

Sur les échantillons traités à des températures supérieures à 500° C, de faibles traces dues aux liaisons CH<sub>x</sub> apparaissent, alors qu'une large bande à 1250 cm<sup>-1</sup>, due au mode de déformation symétrique de la molécule liée au silicium, a une importante intensité et augmente pour les échantillons traités à des températures au-dessus de 600° C.

Après recuit à 500° C, plusieurs nouveaux pics émergent sur le spectre FTIR. Le pic aux alentours de 800 cm<sup>-1</sup> provient du mode d'élongation de la liaison Si-C et augmente en intensité après un recuit à 750° C. Sur ces mêmes échantillons, un pic à 488 cm<sup>-1</sup> est observé et indique la présence de vibrations de la liaison Si-O-C [73-77]. Parallèlement, ces derniers

sont accompagnés d'une augmentation du pic C=C aux environs de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , indiquant une phase dominée par les liaisons  $\text{sp}^2$ .

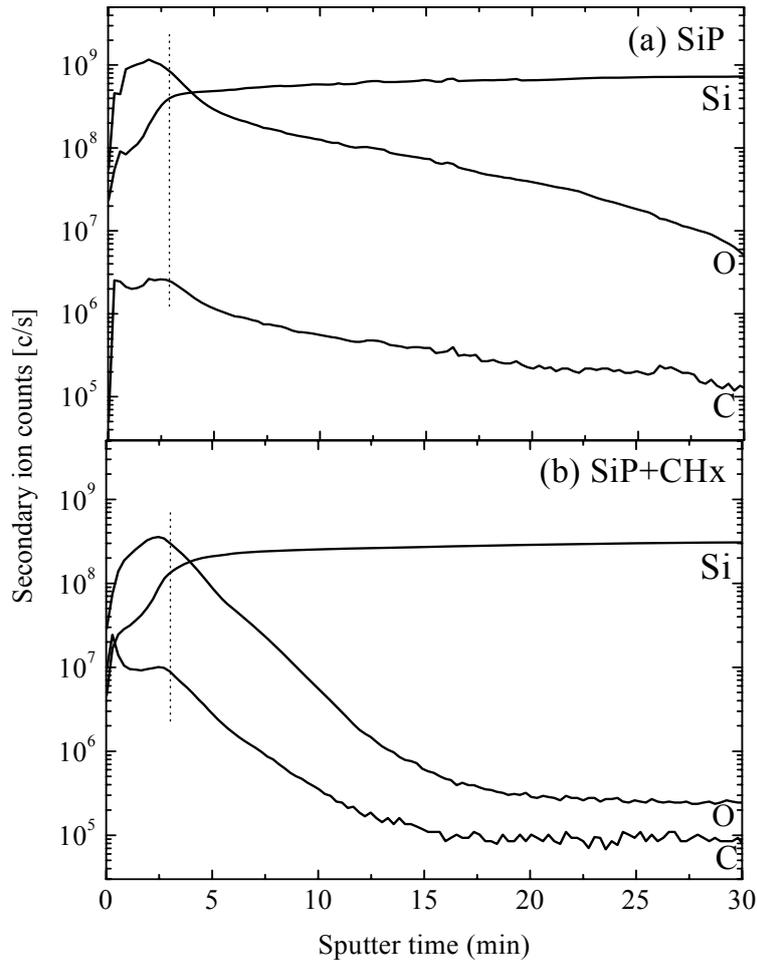
La large absorption dans la bande  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  associée aux vibrations d'élongation de « OH » dans la liaison Si-OH disparaît complètement après recuit.

Une étude sur le vieillissement de la photoluminescence en fonction du temps et son évolution par rapport aux températures de recuit ont été corrélés avec l'analyse des liaisons en surface, la discussion des résultats est exposée dans le chapitre suivant.

### **III.2.3 Spectroscopie SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)**

A fin de caractériser la nature des éléments présents dans les surfaces internes du silicium poreux avant et après dépôt de la couche hydrocarbonée et en particulier après plusieurs mois, des mesures SIMS ont été effectuées sur un échantillon de silicium poreux SiP et sur une surface SiP modifiée après 24 mois de vieillissement. La modification de la surface a pour but essentiel de protéger la surface du silicium poreux contre l'oxydation et de former une couche passivante.

La figure III.13 montre les signaux d'ions secondaires de silicium, de carbone et d'oxygène en fonction de la vitesse d'érosion obtenus par bombardement des échantillons par des ions  $\text{Cs}^+$  sous  $15\text{ KeV}$ , correspondant à un courant de  $80\text{ nA}$ . Le spectre SIMS est approprié pour contrôler les concentrations en carbone et en oxygène en profondeur de l'échantillon. Analytiquement, le signal du carbone est utile pour déterminer qualitativement le degré d'incorporation d'une matière organique dans l'échantillon. Un échantillon au silicium poreux qui a été exposé à l'air aura une concentration en carbone légèrement plus élevée près de la surface que la concentration en profondeur dans l'échantillon. L'augmentation de la concentration du silicium et la diminution brusque du signal de carbone fournissent une mesure claire de l'interface de SiP/Si (lignes tirées). Ces profils montrent que le rapport concentration de carbone sur concentration de silicium est plus élevé dans la couche poreuse de l'échantillon (b) et est évalué à 4%, que dans l'échantillon (a) qui est de 0.6%, de plus il est constant de la surface jusqu'à l'interface SiP/Si. La figure montre également que la couche poreuse est sensiblement oxydée, une conséquence du temps écoulé entre chaque étape de préparation de l'échantillon, mais le rapport concentration d'oxygène sur concentration de silicium est plus élevé pour l'échantillon non-modifié.



**Fig. III.13** Profils SIMS du silicium poreux après 24 mois (a) et du silicium poreux avec une couche  $\text{CH}_x$  après 24 mois (b).

Une oxydation intensive réduit considérablement la surface spécifique des couches poreuses, ce qui est un inconvénient dans leur application en tant que capteur.

Ces résultats confirment la liaison chimique des molécules organiques sur les surfaces internes du silicium poreux et confirment ainsi que cette méthode est très efficace pour la passivation de la surface interne du SiP, et fournit un effet protecteur à la couche poreuse tout en atténuant le taux d'oxydation comparé à la surface SiP à terminaison hydrogénée.

### **III.2.4 Analyse EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*)**

Les résultats obtenus par spectrométrie de masse sont confirmés par des microanalyses EDS à la surface des échantillons.

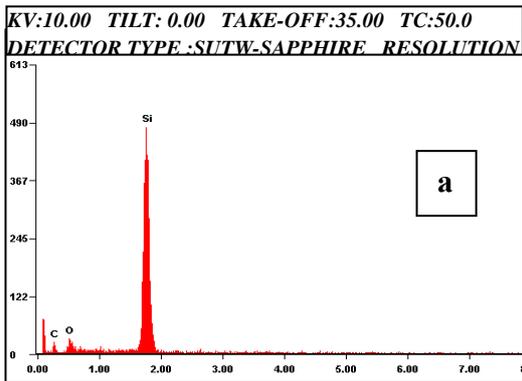
L'analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie permet de faire des analyses qualitatives et quantitatives des espèces présentes à la surface du silicium poreux.

Les spectres EDS relevés sont montrés sur les figures III.14a, III.14b et III.14c sur lesquels nous remarquons la présence d'un pic intense caractérisant l'élément Si. Les pourcentages massiques des Si, O, C correspondant à chaque échantillon sont donnés dans les tableaux III.3 a, b et c.

Sur l'échantillon de Si poreux nouvellement préparé, un pic très faible représentant l'oxygène est observé, dû à la couche d'oxyde qui se forme au cours du stockage de l'échantillon. Après 24 mois, la quantité d'oxygène a considérablement augmenté. De très petites quantités de fluor ont été détectées dans certains cas.

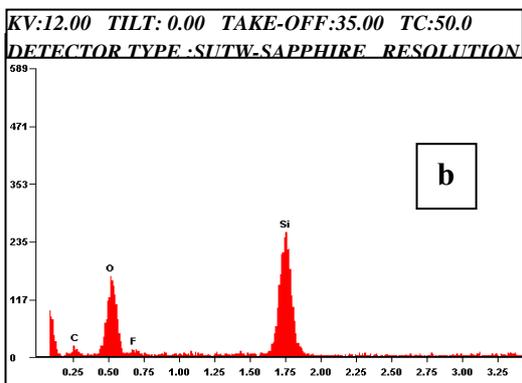
La modification de la surface est mise en évidence par la présence de carbone à la surface comme la montre le tableau III.3c. En récapitulant les résultats obtenus par FTIR et EDS, il est donc très vraisemblable que la substitution des liaisons Si-H de la surface hydrogénée par l'apparition simultanée des groupements méthyles liés à la surface du silicium se soit produite et que près de 48% des sites de surface ont été substitués.

L'oxydation de la surface demeure limitée à moins de 20% comme le montre les résultats d'un échantillon modifié vieilli de 24 mois. La modification de la surface du silicium poreux par des groupements hydrocarbonés a permis de passiver la surface du silicium à l'aide de liaisons covalentes Si-C, lui conférant une stabilité chimique.



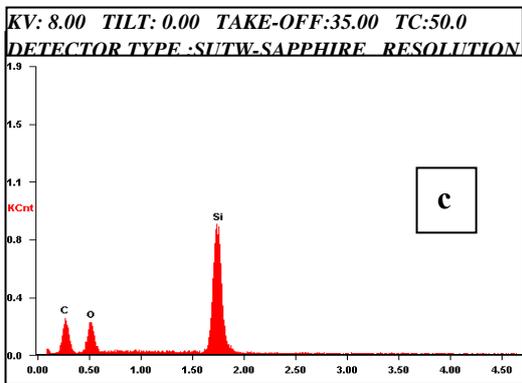
Element	Wt%	At%
C K	00.00	00.00
O K	02.24	03.86
SiK	97.76	96.14

**a**



Element	Wt %	At %
C K	00.00	00.00
O K	50.37	64.05
F K	00.00	00.00
SiK	49.63	35.95

**b**



Element	Wt %	At %
C K	32.84	48.89
O K	17.37	19.41
SiK	49.79	31.70

**c**

**Fig. III.14** Spectres EDS des échantillons (a) SiP frais (b) SiP après 24 mois (c) SiP + CH<sub>x</sub> après 24 mois

**Tab. III.3** Les pourcentages massiques et atomiques des éléments Si, O, C

### III.2.5 Réflectivité et mesures ellipsométriques:

Une étude sur la réflectivité des échantillons de silicium poreux nous a permis de comparer les courbes de réflectance avec celles de photoluminescence, d'identifier la région responsable de la photoluminescence dans une couche de silicium poreux et de comparer les différents états des échantillons selon qu'ils soient frais ou vieillis, avec ou sans dépôt de  $\text{CH}_x$  et ayant subi ou pas un recuit.

#### a. Rappel théorique

La réflexion totale est la somme de la réflexion spéculaire, de la réflexion diffuse et de la réflexion de volume.

La **réflexion spéculaire** est une réflexion selon une direction privilégiée, le rayon réfléchi est symétrique au rayon incident par rapport à la normale. Pour qu'une réflexion spéculaire ait lieu, il faut que les rugosités de surface soient plus petites que la longueur d'onde utilisée. Dans le domaine solaire (0.4 à 2  $\mu\text{m}$ ) la réflexion est de type spéculaire sur des surfaces lisses. La **réflexion diffuse** se produit sur une surface rugueuse dont les dimensions caractéristiques des éléments réfléchissants sont de l'ordre de grandeur ou supérieur à la longueur d'onde du rayonnement. Elle se produit dans toutes les directions.

La **réflexion de volume** est une réflexion produite par les sous-couches d'un milieu.

La réflectivité dans le cas de surfaces semi-conductrices est analogue à la propagation des ondes électromagnétiques dans les cas des milieux absorbants avec la particularité d'un comportement de la réflexion de type vitreux ou métallique suivant la longueur d'onde [78].

On définit l'indice de réfraction complexe par :

$$n = \sqrt{\varepsilon\mu} = n + i\chi \quad (\text{III.1})$$

$$\text{Et} \quad \chi = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{III.2})$$

$\chi$  est une grandeur reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$

Où  $\varepsilon$  : Constante diélectrique du matériau

$\mu$  : Constante magnétique

$\alpha$  : Coefficient d'absorption

Pour un matériau non magnétique comme le silicium, la constante  $\mu$  est égale à 1.

Dans le cas d'une lame mince d'épaisseur  $e$ , tel que représenté sur la figure III.15, caractérisé par deux dioptries I et II correspondant au passage du milieu 1 vers le milieu 2 et du milieu 2 vers le milieu 3, respectivement, le calcul des réflexions multiples sur ces interfaces conduit au phénomène d'interférences optiques.

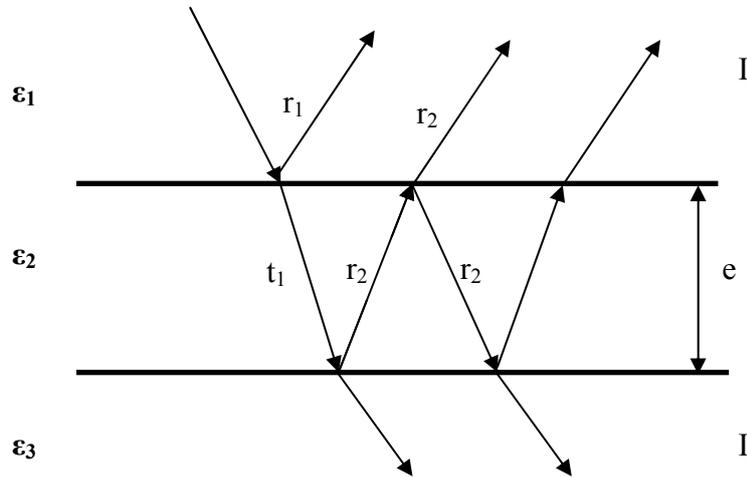


Fig. III.15 Représentation schématique d'une lame mince.

A partir des relations de Descartes et du principe de continuité, on aboutit au coefficient de réflexion donné par :

$$R = |r|^2 \quad \text{avec} \quad r = \frac{r_{12} - r_{23}e^{2i\varphi}}{1 - r_{12}r_{23}e^{2i\varphi}} \quad (\text{III.3})$$

Où  $\varphi$  : est un terme qui tient compte des pertes par absorption.

Dans le cas d'une couche d'indice réel ( $n$ ) le coefficient de réflexion se réduit :

$$R = \frac{2r^2(1 + \cos 2\varphi)}{1 + r^2(r^2 + 2\cos 2\varphi)} \quad \text{avec} \quad r = \frac{(1-n)}{(1+n)} \quad (\text{III.4})$$

Dans le cas d'un milieu absorbant, des grandeurs complexes sont introduites et la résolution physique du problème est obtenue en prenant la partie réelle de la solution.

La fonction  $R$  est une fonction oscillante où  $R_{\max}$  et  $R_{\min}$  sont les maxima et minima de la fonction et qui permettent de définir le contraste  $C$ ,

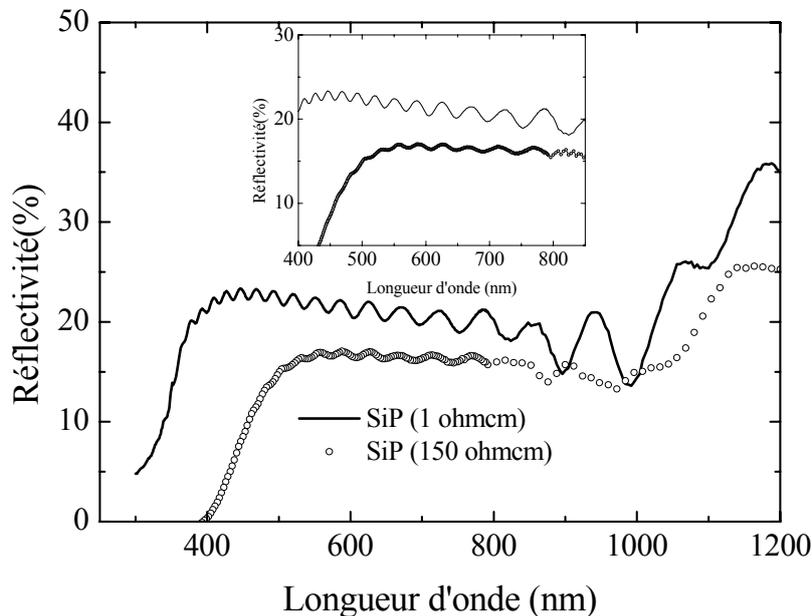
$$C = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\max} + R_{\min}} \quad (\text{III.5})$$

$R_{\max}$  et  $R_{\min}$  sont obtenus respectivement pour  $e^{2i\varphi}$  égal à -1 et 1.

Le spectre de réflectivité d'une couche de Si poreux sur substrat de silicium dépend d'un ensemble de paramètres qui vont modifier le contraste, l'espacement des franges, les maxima de réflectivités et l'amplitude des franges. Une étude développée par Lerondel [79] sur la simulation du spectre de réflectivité a permis de décrire l'ensemble des paramètres qui interviennent dans la détermination de la réflectivité, à savoir : l'indice et l'épaisseur de la couche, l'absorption, la dispersion de l'indice et les fluctuations d'épaisseur.

*b. Effet de la résistivité du substrat*

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de type p à deux résistivités différentes, 1 à 1.5  $\Omega$ .cm et 150  $\Omega$ .cm. Les spectres de réflexion de ces échantillons sont reportés sur la figure III.16.



**Fig. III.16** Spectres de réflectivité d'une couche de silicium poreux sur des substrats à deux résistivités différentes.

On remarque que la réflexion totale du silicium poreux de résistivité 150  $\Omega$ .cm est diminuée par rapport à celui de résistivité 1  $\Omega$ .cm et est de l'ordre de 15 % dans le domaine du visible.

Ces résultats sont dus à une surface plus rugueuse dans le cas du silicium plus résistif, confirmés par les observations obtenues au microscope électronique à balayage dont la présence de pores de taille supérieure favorisent le piégeage de la lumière.

Comme on peut le voir sur la figure III.16, dans la zone spectrale comprise entre 500 et 800 nm, le spectre de réflectivité mesuré sur l'échantillon de faible résistivité présente des franges bien contrastées. En augmentant la résistivité du substrat, ce contraste diminue et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes du spectre de réflectivité [80].

On remarquera que dans les deux cas, les franges ne sont pas régulièrement espacées, ce qui laisse supposer que l'indice de réfraction est dépendant de la longueur d'onde [81]. Ces effets sont généralement dus à l'augmentation de l'indice de réfraction en profondeur de la couche.

Parallèlement, on observe que les franges se resserrent à mesure que l'on se déplace vers le bleu ( $\lambda$  faible), ce qui est en accord avec une augmentation de l'indice.

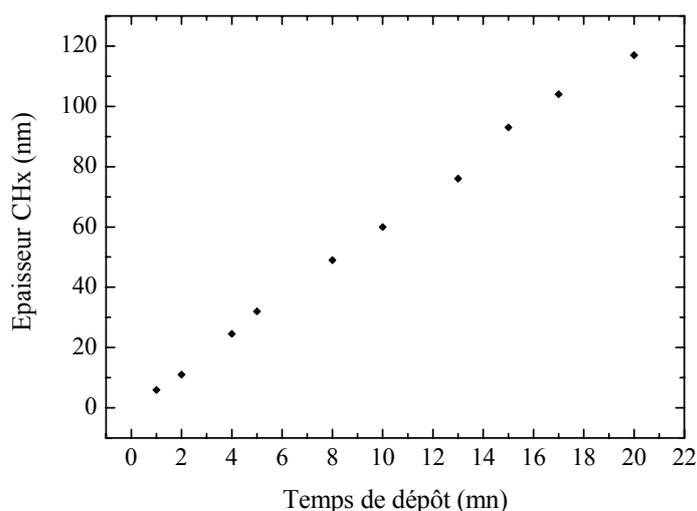
Au-delà de la longueur d'onde du gap du silicium poreux cristallin, le phénomène de la diffusion de la lumière est plus marqué et le niveau moyen de réflectivité augmente. Dans les zones où la longueur d'onde est inférieure à 0.4  $\mu\text{m}$  et 0.5 $\mu\text{m}$  correspondant à l'échantillon de résistivité 1  $\Omega\cdot\text{cm}$  l'absorption est si importante qu'elle ne permet pas à la lumière d'atteindre l'interface inférieure de la couche.

*c. Effet du dépôt de la couche  $\text{CH}_x$*

Des couches hydrocarbonées sont déposées par plasma de méthane à différentes épaisseurs selon la durée du dépôt. Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur des couches  $\text{CH}_x$  sur l'évolution de la réflexion. Nous allons montrer par la suite que réflexion et photoluminescence sont intimement liées et que la photoluminescence est émise par la partie supérieure de la couche de silicium poreux [82].

La figure III.17 illustre l'épaisseur des couches  $\text{CH}_x$  en fonction du temps de dépôt.

Les résultats montrent que l'épaisseur de la couche  $\text{CH}_x$  augmente linéairement avec la durée de dépôt, on déduit un taux de dépôt estimé à 6nm/mn.

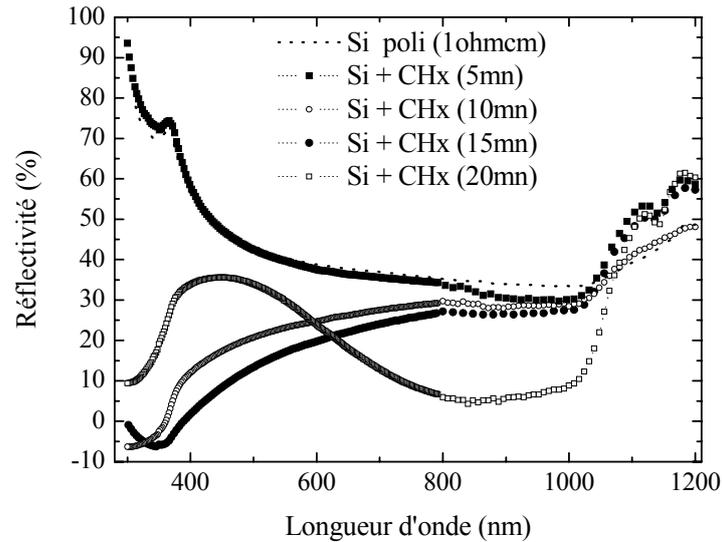


**Fig. III.17** Variation de l'épaisseur de la couche  $\text{CH}_x$  en fonction de la durée du dépôt.

Nous allons exposer quelques propriétés des couches  $\text{CH}_x$  pour mieux comprendre les raisons de notre choix pour cette couche.

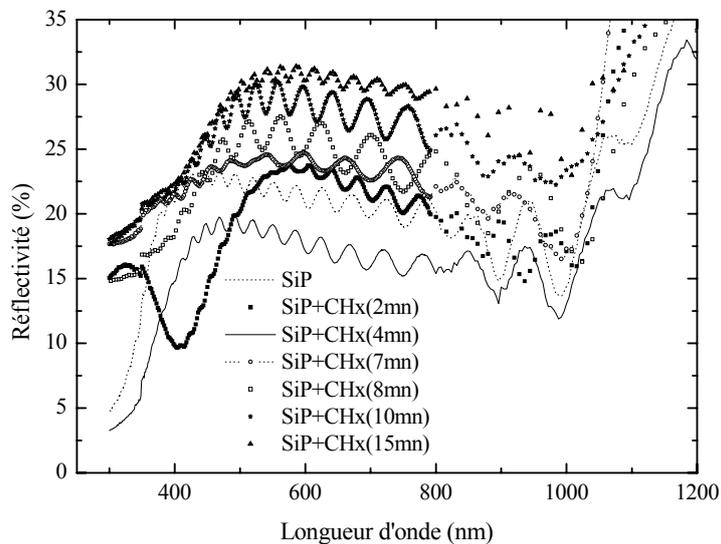
Les propriétés des couches hydrocarbonées sont déterminées par le type d'hybridation des liaisons des atomes de carbone  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}$  [83,84] et leur densité relative et par la concentration d'hydrogène. La concentration d'hydrogène dans la couche  $\text{CH}_x$  détermine de façon critique la structure atomique des liaisons [85]. Les couches  $\text{CH}_x$  sont généralement fabriquées par décomposition plasma d'hydrocarbures. Dans notre cas, cette étape a été effectuée au laboratoire des plasmas du CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancées).

En fonction de la polarisation du substrat, deux types de couches sont obtenus caractérisés par des densités différentes [86]. Pour des densités de couches de 1 à  $2.9 \text{ g/cm}^3$  la nature du dépôt est polymérique, au-delà de  $2.9 \text{ g/cm}^3$ , les couches sont dites *diamond-like*, couches constituées d'un pourcentage de liaisons carbone hybridées en  $\text{sp}^3$  (diamant) et de liaisons hybridées  $\text{sp}^2$  (graphite). Ces couches sont typiquement transparentes dans la région infrarouge, d'une faible absorption dans le visible et leur absorption augmente dans la région des UV dans le sens décroissant des longueurs d'onde, voir figure III.18. On remarquera que plus l'épaisseur de la couche augmente la réflexion diminue dans la région du visible et du proche infrarouge.



**Fig. III.18** Spectres de réflectivité d'une structure Si+CH<sub>x</sub> à plusieurs épaisseurs de dépôt de la couche CH<sub>x</sub>

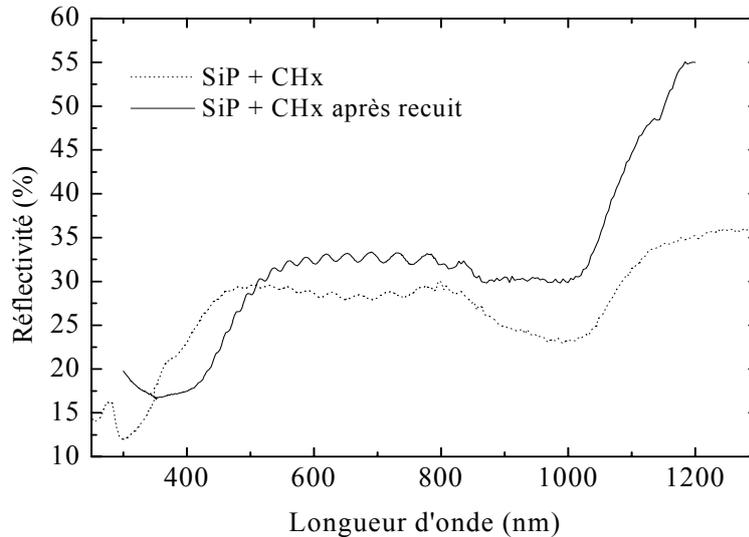
Dans le cas du silicium poreux, la substitution de l'air par des éléments organiques à l'intérieur des pores détermine une augmentation de l'indice de réfraction effectif, ce qui résulte en un déplacement du spectre de réflectivité vers le proche-infrarouge, comme le montre la figure III.19.



**Fig. III.19** Spectres de réflectivité d'une structure SiP+CH<sub>x</sub> à plusieurs épaisseurs de dépôt de la couche CH<sub>x</sub>

d. Effet de la température de recuit

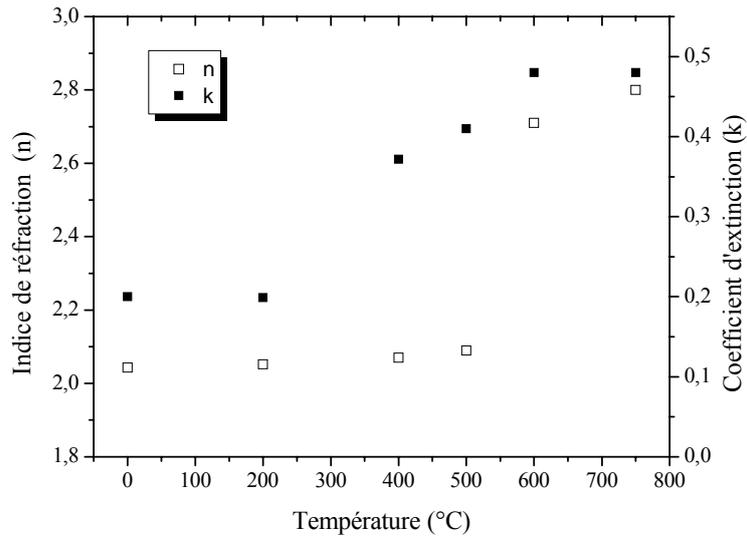
La concentration d'hydrogène est un paramètre critique dans le contrôle des propriétés optiques et électriques [87-90], on peut voir sur la figure III.20 que l'élimination partielle de l'hydrogène après un recuit à 200° C de la couche CH<sub>x</sub> cause une diminution de la transparence dans le proche-infrarouge.



**Fig. III.20** Spectres de réflectivité d'une structure Si+CH<sub>x</sub> avant et après recuit.

L'indice de réfraction est dépendant des conditions de dépôt et dans notre cas l'indice mesuré par ellipsométrie à 632.8 nm est compris entre 2.0 et 2.1. Cependant, il est modifié selon la concentration d'hydrogène dans la couche, on peut observer sur la figure III.21 que sous l'effet de la température à partir de 500° C, l'indice de réfraction augmente.

Les changements dans la valeur de l'indice de réfraction reflètent une réduction de la concentration en hydrogène dans les couches au cours du recuit à des températures élevées [91,92]. La partie imaginaire de l'indice de réfraction ( $k$ ), appelé également le coefficient d'extinction, augmente rapidement, indiquant une forte absorption dans le domaine du visible. Une réduction progressive du gap optique se produit avec le traitement thermique des couches à des températures supérieures à 500° C, comme suggéré par certains auteurs [93]. En outre, cet effet qui est généralement dû à la perte de l'hydrogène a été confirmé par les spectres FTIR.



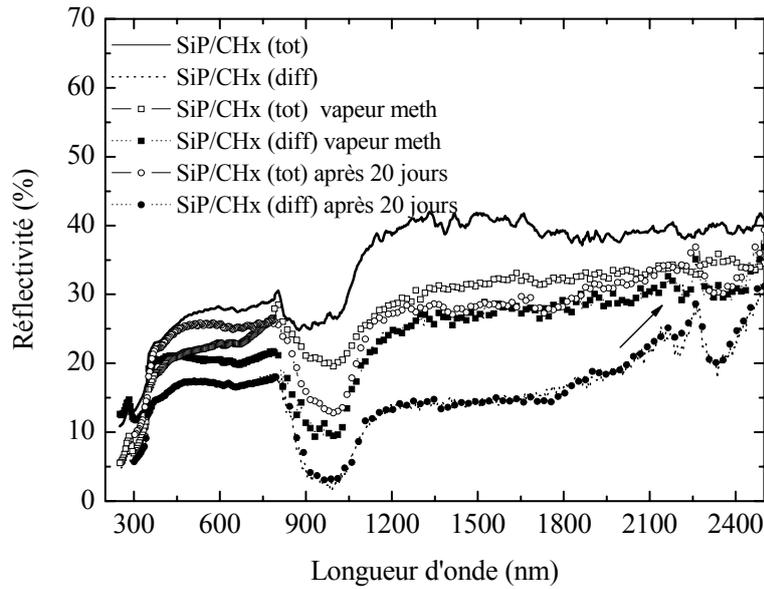
**Fig. III.21** Evolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la température de recuit

Nous aborderons ultérieurement avec plus de détails l'effet de la température sur la composition des couches et ses conséquences sur les propriétés optiques et électriques des capteurs à base de la structure  $\text{CH}_x + \text{SiP} / \text{Si}$ .

*e. Effet du milieu environnant*

Parmi les propriétés intéressantes des couches  $\text{CH}_x$ , leur résistance chimique aux solvants et acides [94,95]. Sur la figure III.22 apparaissent les spectres de réflectance totale et diffuse du silicium poreux avec dépôt d'une couche  $\text{CH}_x$  avant et après exposition aux vapeurs de méthanol.

On remarquera que sous l'effet des vapeurs d'alcool, la réflexion diffuse a augmenté et après quelques jours elle retrouve sa courbe initiale. Alors que les changements subis par la réflexion totale mettront plus de temps pour que la courbe initiale soit retrouvée. Les pertes de lumière par diffusion optique peuvent provenir des interfaces, de la structure même du matériau (silicium poreux) ou causées par les fluctuations de la constante diélectrique.



**Fig. III.22** Spectres de réflectivité d'une structure SiP+CH<sub>x</sub> avant et après exposition au méthanol.

La première théorie de la diffusion de la lumière a été élaborée par Lord Rayleigh en 1901 [96]. Les théories concernant la diffusion de surface ont d'abord porté sur la diffusion des ondes radar à la surface des océans [97], puis sur la réflexion des ondes électromagnétiques par les surfaces rugueuses conductrices [98]. Ces théories ont été par la suite généralisées à un milieu d'indice complexe [99,100].

Dans le cas du silicium nano et mesoporeux, le matériau peut être décrit par un indice moyen ou effectif. En faisant quelques approximations, l'indice de réfraction effectif peut être calculé à partir de la relation :

$$n = n_s(1-p) + n_a p \quad (\text{III.6})$$

Où  $n_s$  est l'indice complexe du silicium,  $p$  la porosité et  $n_a$  l'indice de réfraction de l'air. Une modification de l'indice due à des interactions avec un milieu spécifique aura pour conséquence un déplacement des franges. Du moment que l'indice de réfraction du méthanol  $n=1.329$ , est supérieur à celui de l'air  $n=1$ , l'effet de la variation de l'indice de réfraction effectif de la matrice du silicium poreux sera observée sur les mesures de réflectivité de la figure III.22 où l'on remarque un léger shift vers le proche infrarouge. La substitution de l'air par des éléments organiques à l'intérieur des pores détermine une augmentation de l'indice de

réfraction effectif, ce qui résulte en un déplacement vers le proche infrarouge du spectre de réflectivité.

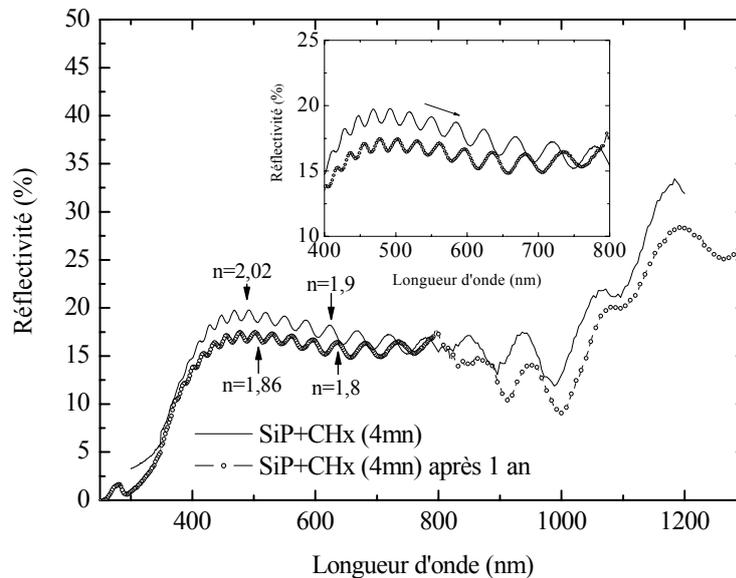
Une méthode très simple permet d'évaluer l'indice optique de la couche ( $n$ ) à partir du spectre de réflectivité en considérant la différence de chemin optique entre deux faisceaux réfléchis, [101]. La position du maximum d'interférences d'ordre ( $r$ ) satisfait la relation suivante :

$$2nd = r\lambda_r \quad (\text{III.7})$$

On obtient alors l'équation :

$$2nd \left( \frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}} \right) = 0 \quad (\text{III.8})$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche et  $\lambda_r$ , la longueur d'onde du maximum de réflectance de la frange  $r$ . Si l'on connaît l'épaisseur de la couche par une autre méthode (tel que le MEB), on peut déduire  $n$ . Cette méthode ne peut être appliquée que dans le cas où les franges d'interférences sont visibles. On peut voir dans le cas d'un échantillon de silicium poreux recouvert d'une couche  $\text{CH}_x$  sur la figure III.23, qu'après 1 an de vieillissement l'indice de réfraction a baissé, ce qui laisse supposer que la couche s'est légèrement oxydée en surface puisque l'indice de réfraction de l'oxyde est inférieur à celui du silicium.



**Fig. III.23** Effet du temps sur les spectres de réflectivité d'une structure  $\text{SiP}+\text{CH}_x$ .

L'analyse structurale des couches de silicium poreux et des couches hydrocarbonées a été présentée. L'existence de pores de taille nanométrique (3 à 10nm de diamètre) sur des substrats de silicium de résistivité 1Ωcm a été relevée. Alors que sur du silicium de plus forte résistivité, les pores ont un diamètre plus important allant jusqu'à 100 nm.

La modification de la surface par la substitution des liaisons Si-H<sub>x</sub> par des groupements hydrocarbonés a permis l'apparition de liaisons covalentes Si-C sur les surfaces internes du silicium poreux et a permis d'atténuer le taux d'oxydation de la surface sur une durée de 24 mois.

La méthode de greffage par plasma est une voie moins explorée mais qui présente des perspectives intéressantes pour l'élargissement des applications du silicium poreux fonctionnalisé. C'est une méthode qui ne nécessite pas de réaction à haute température par comparaison à la plupart des chimies de surface développées et qui exigent une étape préliminaire d'oxydation du silicium poreux pour une meilleure stabilité des couches formées. En conclusion, la stabilité chimique de la surface du silicium poreux a été mise en évidence. Qu'en est-il de la photoluminescence?

---

# **Chapitre IV**

## **Etude de la photoluminescence**

## **IV.1 Introduction**

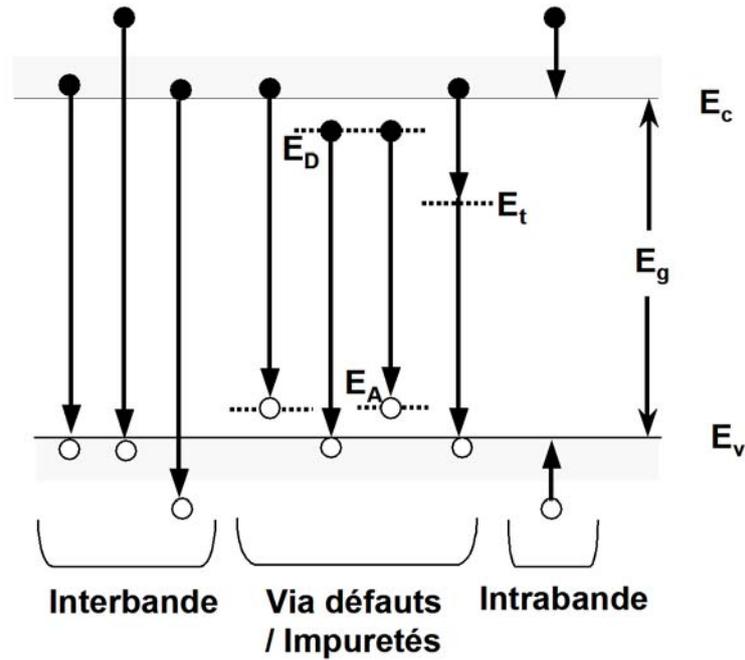
Les semi-conducteurs ont leur niveau de Fermi situé dans une bande interdite dont la largeur est appelée gap électronique. Pour les matériaux cristallins, on distingue deux types de semi-conducteurs, ceux dits à gap direct et les semi-conducteurs à gap indirect. Cette différence est fondamentale pour les processus faisant intervenir des photons.

La photoluminescence (PL) peut être définie comme la radiation photonique produite par un semiconducteur à la suite d'une excitation lumineuse. Au sein d'un semiconducteur, on identifie 3 types de transitions, illustrées sur la figure IV.1, parmi lesquelles on différencie celles qui sont radiatives (émission de photons) et celles non radiatives. Les transitions radiatives dites interbandes sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semiconducteur en transition directes et indirectes. Dans le premier cas, la recombinaison radiative de la paire électron-trou s'effectue de façon « directe » alors que dans le cas d'une transition de type indirecte, la recombinaison se fait via l'intervention d'une troisième particule, le phonon (vibration du réseau cristallin).

Le silicium cristallin est un semi-conducteur à gap indirect. A température ambiante, il présente une luminescence extrêmement faible dans l'infrarouge. Toutefois, après la découverte de la luminescence très intense dans le rouge du silicium poreux par Canham [1], l'utilisation du silicium en optoélectronique semblait s'élargir.

A la suite d'une excitation dans l'ultraviolet, on peut distinguer trois types distincts de luminescence : infrarouge, rouge et bleu-vert. La luminescence infrarouge a été détectée à basse température et est située dans la région spectrale de 0.9 à 1.1 eV. La luminescence bleu-vert est située dans une gamme au-dessus de 2 eV et devient importante pour les échantillons fortement oxydés. Mais plus de 97% de l'émission lumineuse se fait dans la bande rouge.

L'émission la plus étudiée et qui constitue l'essentiel de la luminescence du SiP est la large luminescence rouge à température ambiante (0.3 eV de largeur à mi-hauteur), généralement obtenue aux alentours de 1.7 eV. De nombreux travaux ont été consacrés aux aspects structuraux, optiques et électroniques de ce matériau [102-110] dans le but d'identifier les mécanismes responsables de cette luminescence dans le domaine des longueurs d'onde visibles afin de comprendre les origines de la photoluminescence et développer des applications optoélectroniques, afficheurs et détecteurs.



**Fig.IV.1** Principales transitions au sein d'un semiconducteur

## IV.2 Modèles de luminescence

L'étude fondamentale des mécanismes de luminescence du silicium poreux a fait l'objet d'un grand volume d'études expérimentales et théoriques. Plusieurs modèles ont été proposés que nous allons présenter d'une manière succincte. Nous essaierons d'éclaircir et d'apporter une petite contribution à la compréhension de certains des mécanismes par rapport principalement aux résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, la compréhension du mécanisme de luminescence peut désigner les solutions pour les optimiser d'une part. Et, d'autre part cette étude a aussi été faite dans la perspective d'une application technologique. Parmi les applications technologiques envisagées et fortement étudiées par la communauté scientifique internationale, il y a l'émission électroluminescente [111-113], la modulation de la luminescence par un champ électrique [114,115] et la possibilité d'une émission stimulée efficace [116,117].

De nombreux travaux ont été entrepris dans le but d'identifier les mécanismes responsables de cette luminescence dans le domaine des longueurs d'ondes visibles suite au nombre grandissant de théories et de modèles proposés sur son origine.

Différentes interprétations ont été proposées à ce jour pour expliquer la PL du silicium poreux : le confinement quantique d'excitons [118-121], la luminescence d'espèces chimiques comme les siloxanes [122-125], les états interfaciaux ou les défauts [126,127].

#### **IV.2.1 Modèle du confinement quantique**

Ce modèle a été proposé pour la première fois par L. T. Canham en 1990 [1] pour expliquer la PL visible du Si poreux et en 1993 Calcott et al. [120] a fourni la première évidence expérimentale en sa faveur. Le modèle est basé sur le principe suivant :

Lorsque la taille des structures devient suffisamment petite, on peut considérer que les particules sont piégées à l'intérieur d'un puit de potentiel avec des barrières élevées. Ceci se produit lorsque la taille des structures est de l'ordre de grandeur de la période de la fonction d'onde des particules piégées. Dans notre cas, la particule est un exciton (paire électron-trou) confiné dans une structure de Si ayant des dimensions inférieures au rayon de Bohr de l'exciton. La conséquence du modèle est l'augmentation de l'énergie de l'exciton lorsque la taille des particules diminue.

Le calcul de la variation de l'énergie de confinement en fonction de la taille des cristallites est approximée par une loi :

$$\Delta E \sim d^{-\nu} \quad (IV.1)$$

Où  $d$  est le diamètre de la particule et  $\nu$  varie de 1.39 à 2 selon le modèle utilisé [128,129];

$\nu = 2$  pour des cristallites délimitées par des barrières de potentiel infinies,  $\nu = 1.64$  pour des barrières d'oxyde dans le cadre d'un calcul de masse effective ou  $\nu = 1.39$  pour une passivation par l'hydrogène pour le calcul du gap des cristallites en fonction de leur taille par la méthode LCAO (combinaisons linéaires d'orbitales atomiques) [130,131].

Cependant, certaines expériences sont contradictoires avec une explication en termes de confinement quantique. Il s'agit des mesures de photoluminescence effectuées à haute pression [132]. Les auteurs ont suivi l'évolution de la PL, du spectre Raman et du spectre de diffusion X lorsque la pression est augmentée jusqu'à 15.5 Gpa. La PL n'a pas été modifiée alors que les spectres X et Raman montrent que la structure cristalline n'est plus la même et que la structure de bande a été modifiée. La PL aurait dû changer dans le cadre d'une explication en termes de confinement quantique.

#### **IV.2.2 Les modèles de surface**

Ces modèles considèrent l'énorme surface développée du silicium poreux à l'origine de la luminescence, soit par l'intermédiaire d'états de surface, soit par l'intermédiaire de molécules luminescentes présentes à la surface pour expliquer les limites du modèle du confinement quantique.

a. Les modèles moléculaires

Ces modèles attribuent la PL à des molécules spécifiques existant sur la surface du squelette poreux. Le rendement de luminescence dépend en conséquence plus de l'aire de la surface interne que des dimensions et de la morphologie du squelette cristallin. Les molécules considérées sont soit des composés hydrides [122], soit une classe particulière parmi les composés Si-O-H, le siloxène [123]. Les modèles moléculaires ont été fortement discrédités à la suite de l'étude des échantillons de silicium poreux fortement oxydés (ne contenant aucune liaison hydrure) ainsi que des échantillons conservés dans une solution HF (ne contenant aucune espèce oxygénée). Ces échantillons présentaient une luminescence rouge importante.

b. Les modèles des états de surface

Dans ces modèles, la PL provient des états de surface radiatifs. Pour certains, ils sont dus à l'existence de défauts dans le SiO<sub>2</sub> [133-135]. En effet, le gap du SiO<sub>2</sub> étant de l'ordre de 9eV, on peut considérer de façon raisonnable l'existence de niveaux d'énergie à l'intérieur du gap. Il a été montré que certains défauts pouvaient aboutir à une luminescence centrée aux alentours de (1.7-1.8eV), ce qui est en général le cas pour le silicium poreux [124].

Pour d'autres [136-138] l'émission luminescente se fait à travers des défauts électroniques qui forment des états à l'interface des nanocristallites et la matrice environnante. Le modèle suppose que les recombinaisons radiatives s'effectuent à travers des états de défauts liés aux nanocristaux et non à travers les défauts de la matrice de SiO<sub>2</sub>. L'absorption optique se fait donc à l'intérieur des nc-Si et les excitons formés vont migrer vers la couche d'interface nc-Si/SiO<sub>2</sub> par un processus thermique et la recombinaison radiative aura lieu dans cet état localisé. Si la taille du nanocristal est supérieure à un certain rayon critique, l'exciton restera dans le nanocristal où s'effectuera la recombinaison. Si par contre la taille du nc-Si est inférieure à ce rayon critique, l'exciton sera confiné dans la région d'interface et la recombinaison se fera avec une énergie inférieure au gap du nc-Si.

En comparant les résultats de PL dans la littérature, il apparaît que pour des tailles de cristallites supérieures à 3nm, l'évolution de la spectroscopie de la PL suit bien la loi du modèle du confinement quantique. Par contre, au dessous de 3nm, les comportements divergent selon les auteurs. Un modèle plus récent a essayé de concilier les deux modèles les plus acceptés à savoir celui du confinement quantique avec celui des états d'interface et a été proposé par Wolkin *et al.* et par d'autres auteurs [139-142]. Selon leur analyse, si la passivation de la surface se fait avec de l'hydrogène, la recombinaison radiative se fera via les

excitons libres à l'intérieur des nanocristaux et l'énergie de la PL correspond au gap excitonique. Le modèle du confinement quantique explique convenablement ce cas.

Si par contre, la passivation des cristallites se fait avec de l'oxygène, la recombinaison radiative se fera dans des états localisés à la surface provoqués par les liaisons Si=O. dans ce cas on fait appel au modèle des états d'interface pour expliquer la luminescence.

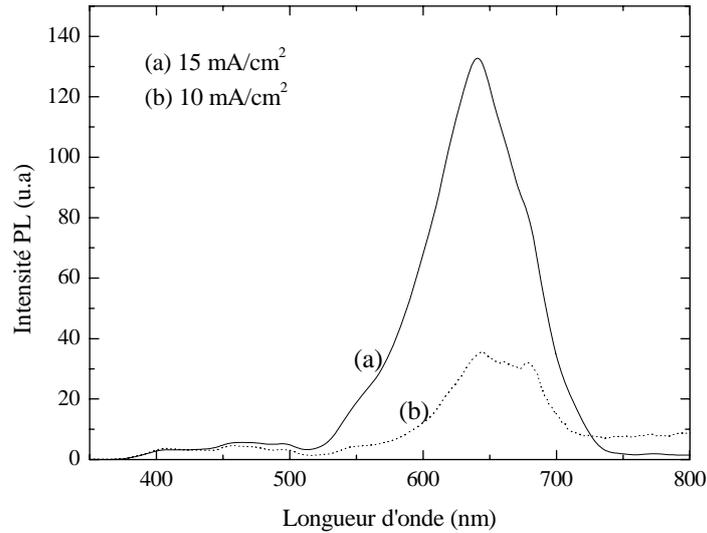
D'après Wolkin [139], lorsque le diamètre des nc-Si passivés avec de l'hydrogène et de l'oxygène est supérieur à 3nm, le mécanisme d'émission est associé à la recombinaison des excitons libres dans les nc-Si, puisque l'état de surface Si=O n'est pas stabilisé et l'énergie de la PL suit la variation de la taille. Si le diamètre est compris entre 1.5 et 3 nm, l'état électronique Si=O est stable et un électron libre piégé par cette liaison peut se recombiner avec un trou de la bande de valence.

Par ailleurs, si la taille est inférieure à 1.5nm, l'électron et le trou seront piégés par la liaison Si=O formant un exciton piégé et la PL devient insensible aux variations de taille des nc-Si.

### **IV.3 Evolution de la PL en fonction du recouvrement de la surface interne**

La photoluminescence s'est montrée fortement dépendante de la morphologie de la couche poreuse et de l'état de passivation de sa surface interne.

Comme nous l'avons déjà présenté, on peut faire varier la morphologie de la couche poreuse directement en changeant les paramètres d'anodisation. Sur la figure IV.2, nous présentons les spectres de PL à température ambiante ayant différentes porosités. Les échantillons sont fabriqués à partir du même type de substrat (P – 1.5  $\Omega$ cm) avec le même électrolyte (25% HF). On peut remarquer que plus la porosité augmente et l'intensité du spectre de PL augmente et se déplace vers le bleu. On retiendra que la porosité augmente lorsque la densité de courant augmente et augmenter la porosité revient à diminuer la taille des cristallites de Si.



**Fig. IV.2** Effet du courant d'anodisation sur le spectre de photoluminescence

Un autre paramètre influant est la passivation de la surface interne. Dans ce cadre, nous avons effectué plusieurs expériences qui ont montré des changements déterminants sur l'intensité de la PL, de même que sur sa position spectrale par rapport au recouvrement de la surface interne. Ainsi, nous avons fait varier la passivation de la surface interne en effectuant trois expériences différentes : l'oxydation naturelle à l'air, le traitement avec un solvant ou un acide et le dépôt en surface d'une couche hydrocarbonée.

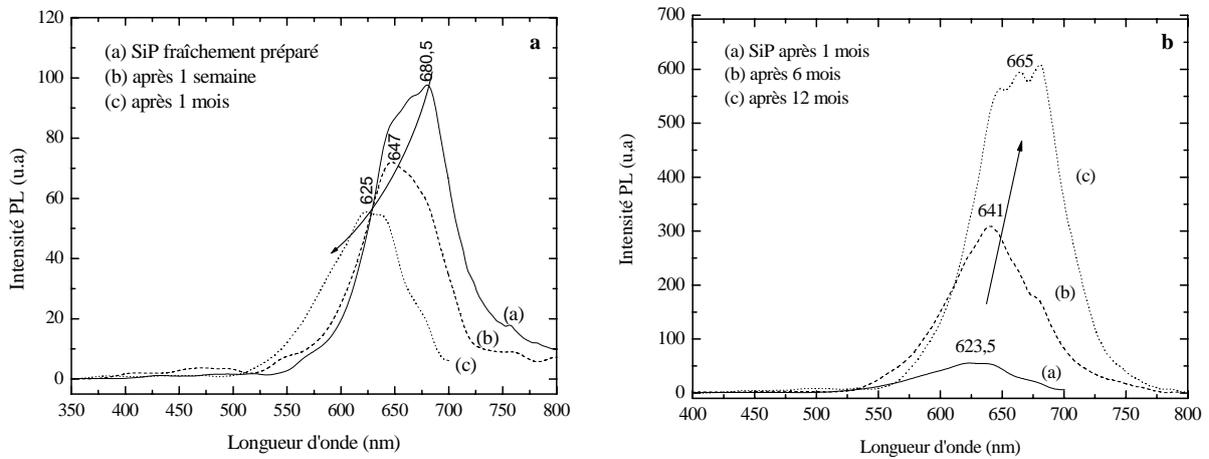
#### **IV.3.1 Effet de l'oxydation naturelle**

Une première étude concerne la variation des concentrations des impuretés de la couche poreuse, présentée dans le chapitre précédent. Celle-ci a permis de suivre l'évolution de ces impuretés d'une part, et leur effet sur la luminescence de la couche poreuse d'autre part. L'étude a porté sur plusieurs mois et il a été remarqué une forte augmentation de la concentration en oxygène, d'un facteur supérieur à 20. Cela a été interprété comme une oxydation progressive de la surface du silicium poreux [143].

Par ailleurs, l'évolution de la PL en fonction du temps présente plusieurs régimes. Sur la figure IV.3, deux régimes apparaissent durant le temps pris en considération.

Durant le premier mois, l'intensité de photoluminescence décroît légèrement accompagné d'un blue shift d'environ 60 nm. Au-delà d'un mois et sur une période d'une année, l'intensité

du maximum de PL augmente de façon significative, d'un facteur de plus de 10, avec cette fois un décalage du pic vers le rouge.



**Fig. IV.3** Evolution de la photoluminescence en fonction du temps sur une durée (a) d'un mois (b) une année.

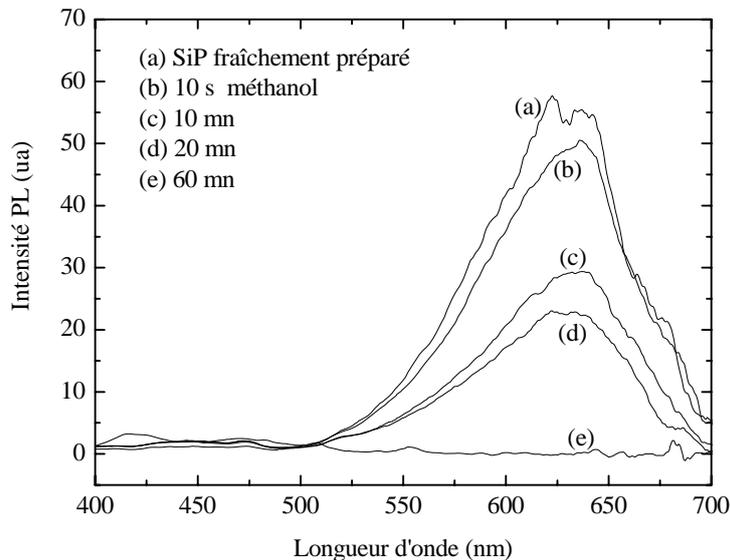
L'évolution de la PL du silicium poreux en fonction du vieillissement à l'air est associée à une modification de la passivation en surface. Nous allons tenter d'expliquer ces observations expérimentales par deux significations distinctes :

- Une première tient compte de l'existence des défauts à la surface des cristallites [127]. Les cristallites parfaitement passivées sans aucun défaut sur la surface seront luminescentes. Les cristallites ayant au moins un centre recombinant non-radiatif en surface seront non-luminescentes, car le temps de vie des porteurs à l'intérieur de ces cristallites est infiniment petit par rapport à la résolution temporelle. Ce partage en deux types de cristallites est utile pour expliquer les variations d'intensité de la PL. L'augmentation de l'intensité de PL et le déplacement spectral du pic peuvent être expliqués par une diminution de la densité superficielle des défauts résultant de l'oxydation lente des échantillons.
- La seconde possibilité concerne les barrières de potentiel séparant les cristallites luminescentes des défauts. L'évolution importante de l'intensité de la PL peut être associée à une amélioration de la passivation dans ses deux aspects : une augmentation progressive des barrières de potentiel par l'oxydation, des rétrécissements inter-cristallites et une diminution de la densité superficielle des défauts. Quoiqu'une

diminution de la densité des défauts de surface ne peut pas expliquer une augmentation aussi importante de l'intensité de la PL. Parmi les suggestions retenues, celle de Mihalcescu [144], pour laquelle l'oxydation induit une localisation progressive des porteurs. Cela peut provenir d'une oxydation des « ponts » reliant les cristallites, déterminant donc une augmentation des barrières de potentiel. Ainsi les porteurs étant de plus en plus localisés, leur probabilité de retrouver un défaut par une marche aléatoire sera diminuée.

### IV.3.2 Effet de l'immersion dans un alcool

Des échantillons ont été immergés dans un alcool, le méthanol, à différentes durées. La figure IV.4 montre les spectres de PL des échantillons après interaction avec le méthanol.



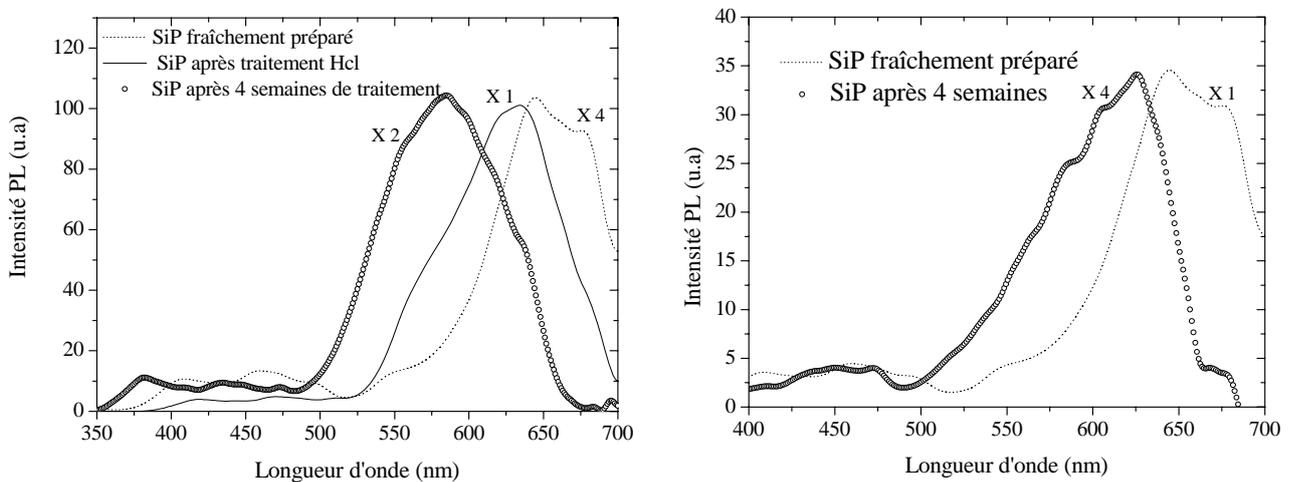
**Fig. IV.4** Effet du méthanol sur la photoluminescence du silicium poreux à différentes durées d'immersion

Lorsque la durée d'immersion augmente, l'intensité de la PL décroît progressivement jusqu'à l'extinction totale de la PL et ce après une heure d'exposition. L'extinction de la PL en présence de liquides organiques a été expliquée par Fellah et al. [145,146] par une décroissance des recombinaisons radiatives des excitons due à un écran diélectrique. Les forces coulombiennes entre l'électron et le trou vont diminuer si la constante diélectrique effective du milieu environnant augmente. De même que la probabilité de recombinaison va

diminuer. Il en résulte une diminution de l'intensité de PL. Après plusieurs mois, la réaction est irréversible, les mesures de PL n'ont révélés aucune variation de l'intensité de PL.

### IV.3.3 Effet d'un traitement au HCl

Les propriétés de PL d'un échantillon de silicium poreux ont pu être améliorées après un traitement au HCl, traitement préconisé par Gole et al. Les auteurs ont montré l'effet du chlorure sur l'amélioration et la stabilisation de la PL [147,148]. Le traitement par HCl a produit une augmentation significative de l'intensité de la PL. Une comparaison durant le temps de deux échantillons de silicium poreux identiques dont l'un est traité au HCl a montré qu'après quatre semaines, la PL de l'échantillon non traité voit son intensité se dégradait au quart par rapport à celle de l'échantillon d'origine, tel qu'illustré sur la figure IV.5. Alors que la PL de l'échantillon traité au HCl, après écoulement de la même période, voit son intensité maintenue supérieure à celle de l'échantillon de départ. Un décalage plus important du pic de la PL vers le bleu est constaté pour l'échantillon traité. Il passe de 645 à 585nm. Pour l'échantillon laissé à l'air libre, un déplacement du pic de 645 à 625nm est observé. Après deux mois, une dégradation graduelle de l'intensité de la PL se produit jusqu'à disparition de l'émission rouge.



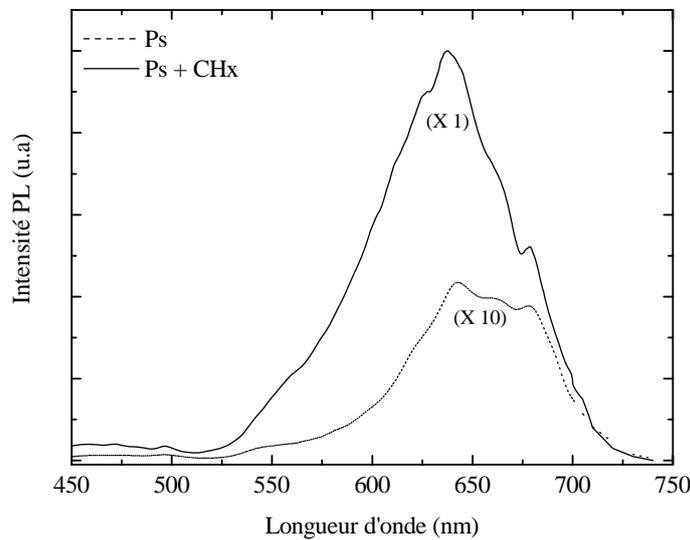
**Fig. IV.5** Effet du traitement par un acide (HCl) sur la photoluminescence du silicium poreux.

### IV.3.4 Effet d'une couche hydrocarbonée

La modification de la surface du silicium poreux s'obtient en déposant une couche hydrocarbonée ( $\text{CH}_x$ ) par plasma d'un mélange de méthane/argon créé dans un réacteur diode ou triode à RF 13.56 MHz synchronisé. La technique du plasma est facilement employée sur

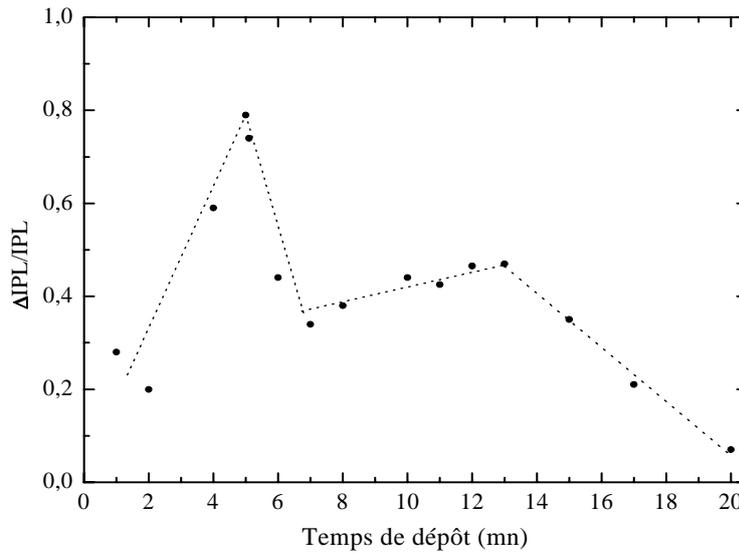
de grandes surfaces et communément utilisée dans la technologie des semi-conducteurs. Cette étape remplace les liaisons  $\text{Si-H}_x$  par des liaisons plus stables  $\text{Si-C}$  et  $\text{Si-O-C}$ .

Les mesures de PL ont été effectuées à plusieurs reprises durant le temps pour étudier l'effet du vieillissement. La courbe observée de PL sur la Fig. IV.6 montre une augmentation de l'intensité de PL entre un échantillon au silicium poreux (SiP) fraîchement préparé et un échantillon SiP sur lequel on a déposé une couche  $\text{CH}_x$  ( $\text{SiP}+\text{CH}_x$ ). L'intensité a augmenté d'un facteur de 25. La PL visible à l'œil nu montre une intensité maximum autour de 645 nm. Après avoir déposé à la surface du SiP le groupement  $\text{CH}_x$ , un léger décalage vers le bleu à 635 nm est observé.



**Fig. IV.6** Spectres de photoluminescence du silicium poreux avant et après dépôt d'une couche hydrocarbonée

Nous avons également testé l'effet de l'épaisseur des couches  $\text{CH}_x$  sur la photoluminescence et les mesures ont montré une évolution significative de l'intensité maximale de PL pour un dépôt s'opérant à un temps autour de 5 minutes, représentée par  $\Delta\text{IPL}/\text{IPL}$  où  $\text{IPL}$  est l'intensité de photoluminescence du silicium poreux sans  $\text{CH}_x$  et  $\Delta\text{IPL}$  est la variation d'intensité après et avant dépôt de la couche, figure IV.7. La recombinaison radiative est ainsi affectée par l'épaisseur de la couche de  $\text{CH}_x$ .



**Fig. IV.7** Variation de l'intensité du pic de photoluminescence avec l'épaisseur de la couche  $CH_x$

#### IV.4 Evolution de la PL en fonction de la température

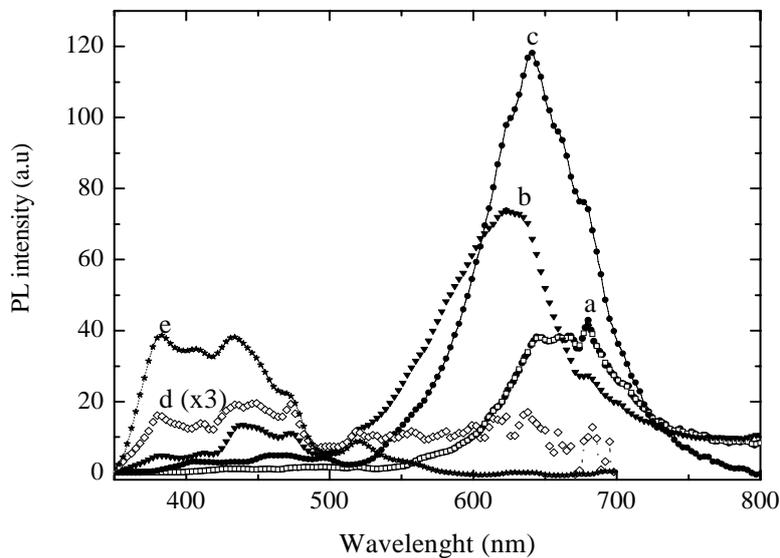
L'émission importante de PL se produit généralement dans la région rouge-verte et il est relativement difficile de préparer des matériaux au silicium poreux émettant de la lumière bleue. Certaines approches ont été tentées tel le recuit à haute température et l'implantation par plasma de carbone [149-151]. Leur objectif est identique, réduisant la taille des nanocristaux de silicium pour élargir le gap, il en résulte une émission de lumière bleue. Dans ce travail, le silicium poreux sur lequel une couche d'un groupement hydrocarbure ( $CH_x$ ) a été recuit à différentes températures, va produire des réactions entre le carbone et le silicium pour donner des liaisons SiC. Une lumière bleue intense est alors émise de la surface du PS carbonisée thermiquement après recuit à  $600^\circ C$ .

Nous avons suivi l'évolution de la photoluminescence en fonction de la température sur une plage de températures de  $25^\circ C$  jusqu'à  $600^\circ C$ . Tous les recuits ont été faits sous une atmosphère d'azote. Nous avons étudié des échantillons de silicium poreux fabriqués à partir d'un substrat de silicium de type p ( $1.5 \Omega cm$ ) et anodisé dans une solution de HF à 25% à une densité de courant constante de  $15 mA/cm^2$ . Après la formation, les échantillons ont été recouverts d'une couche  $CH_x$  avec une durée de 4 mn.

Les spectres de photoluminescence du silicium poreux fraîchement préparé (a), couvert d'une couche de  $CH_x$  (b) et après recuit à  $200^\circ C$  (c), à  $400^\circ C$  (d) et à  $600^\circ C$  (e) sont présentés

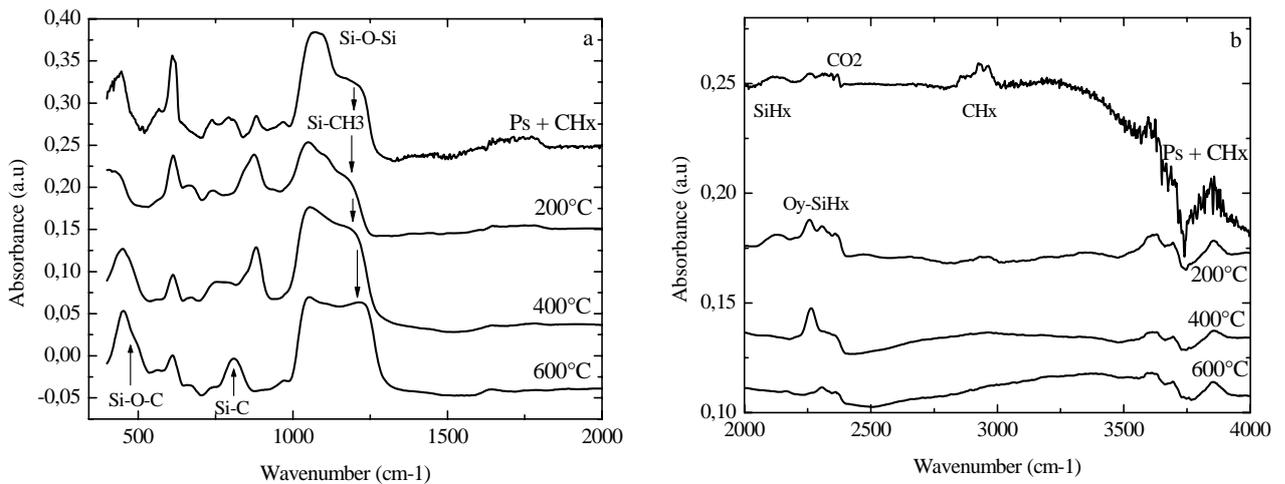
dans la figure IV.8 On peut voir que l'échantillon fraîchement préparé présente une large bande de PL asymétrique avec un maximum apparent à 670 nm. L'intensité de la bande augmente quand les échantillons sont recouverts d'une couche de  $\text{CH}_x$  et la lumière orange est assez intense pour être observée à l'oeil nu avec une intensité maximale située à 623 nm. A 200 °C, l'intensité continue d'augmenter, mais à partir de 400 °C, on peut constater le passage à un autre régime caractérisé par une chute brutale de l'intensité de la PL.

En augmentant la température à 600° C, nous avons observé une remarquable amélioration de la PL dans la région bleue. L'émission rouge bien connue est maintenant totalement absente, et on observe une extinction des pics de départ à 670 et 623 nm. La PL résultante du silicium poreux est généralement située dans le rouge et/ou le proche infrarouge et l'émission dans le bleu ne peut être observée.



**Fig. IV.8.** Spectres de photoluminescence à température ambiante d'échantillons fraîchement préparés, recouverts d'une couche  $\text{CH}_x$  et traités à différentes températures

Par conséquent, pour identifier l'origine de l'émission de PL dans le bleu, la luminescence est habituellement corrélée au changement de composition au niveau de la surface des échantillons recuits à différentes températures.



**Fig. IV.9.** Spectres FTIR des échantillons recuits à 200, 400 et 600° C comparés à l'échantillon de silicium poreux recouvert d'une couche de  $\text{CH}_x$

Après recuit, l'intensité de certains pics dus aux  $\text{SiH}_x$  et  $\text{CH}_x$  est réduite. Après recuit à 600° C, l'émission bleue a quelques vibrations infrarouges caractéristiques avec l'apparition de nouveaux pics à 800 et 1240  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de FTIR, figure IV.9 et la majeure partie de l'hydrogène s'est désorbée de la surface. Le pic situé à 800  $\text{cm}^{-1}$  représente la vibration stretching des liaisons Si-C, alors que la bande à 1240  $\text{cm}^{-1}$  indique le mode de vibration bending symétrique du  $\text{CH}_3$  rattachée au silicium [152].

Ces résultats suggèrent que l'augmentation de l'intensité de la bande bleue est probablement due à la formation de ces substances.

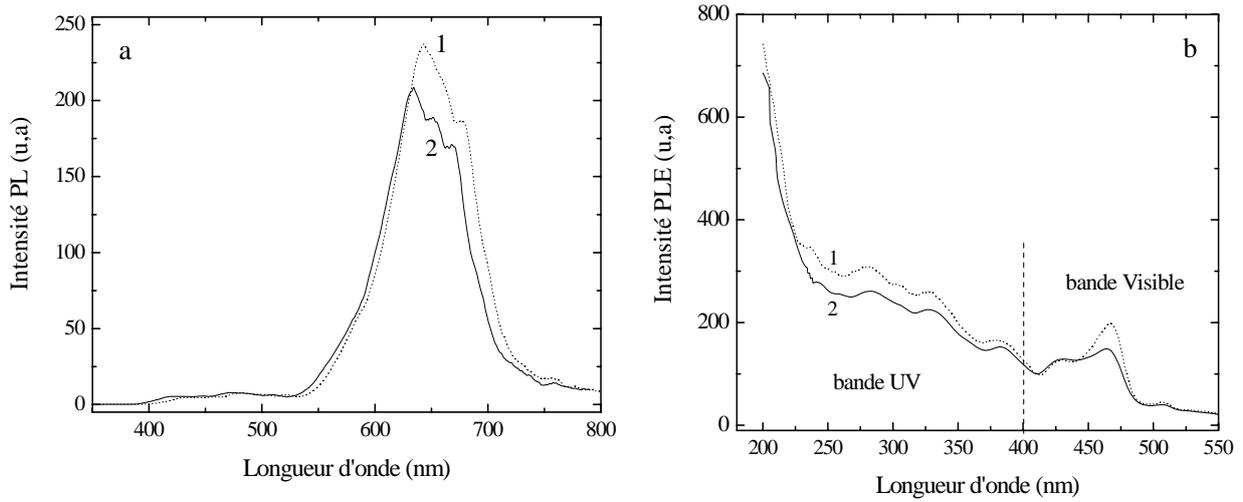
#### IV.5 Spectroscopie d'excitation

Ces spectres ont été obtenus sur le spectromètre Perkin Elmer LS 50B. L'excitation est fournie par une lampe Xénon dont la longueur d'onde peut être sélectionnée grâce à un monochromateur. Le monochromateur de détection est réglé sur le maximum de la PL de l'échantillon à étudier et c'est la longueur d'onde d'excitation qui est variée. La spectroscopie d'excitation reflète la distribution spectrale du rendement quantique de la PL à la longueur d'onde spécifique de l'échantillon. Sur la figure IV.10b est présenté un spectre d'excitation dans la gamme 200 - 500 nm. Celui-ci est constitué essentiellement de deux bandes en chevauchement, l'une dans la gamme du visible à partir de 400 nm et l'autre maximum dans la gamme de l'UV.

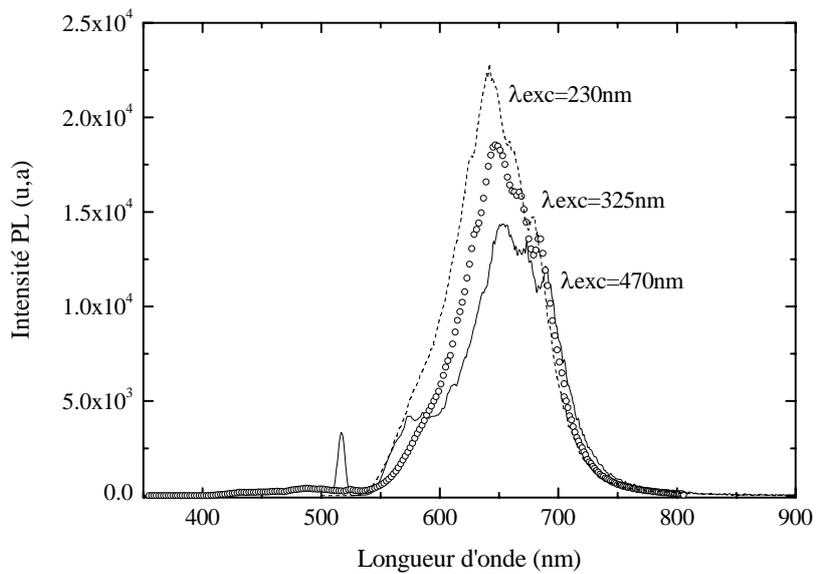
On remarquera que les bords des bandes de PL aux faibles longueurs d'onde de la figure IV.10a ont la même forme et le spectre (2) est décalé vers le bleu, de plus l'intensité de PL a légèrement baissé après quelques jours. Parallèlement, sur les courbes correspondantes d'excitation PLE, l'intensité de la bande visible a diminué. Ce constat nous permet d'expliquer que la diminution de l'intensité de PL est associée non pas à une augmentation de la concentration des centres de recombinaison non radiatifs mais plutôt à une réduction de la composante aux longueurs d'onde élevées. Cette réduction de l'intensité de PL est probablement dû à une désorption de certaines substances de la surface [153]. Par conséquent, un des canaux d'excitation la PL est probablement associé à une substance absorbée à la surface des nano cristallites. De plus, le léger déplacement du spectre de PL vers les courtes longueurs d'onde constaté, peut être dû au fait que la contribution du canal d'excitation correspondant à la bande de l'UV reste inchangée avant et après vieillissement, tel qu'il est montré sur les spectres d'excitation, alors que celle de la bande du visible s'est réduite.

Ces constatations ont été confirmées par l'étude de l'évolution de la position du pic de la PL avec la longueur d'onde d'excitation, figure IV.11. L'analyse des spectres permet de constater que le maximum de la bande de PL excité à une longueur d'onde se trouvant dans la gamme de l'UV est localisé à une longueur d'onde inférieure par rapport à l'échantillon excité dans la gamme du visible.

En conclusion, durant le vieillissement deux processus co-existent et correspondent à deux canaux d'excitation de la PL indépendants, l'un dans l'UV et l'autre dans le visible. La réduction de l'intensité d'excitation de la bande du visible s'accompagne d'une diminution de l'intensité de PL et d'un shift vers les faibles longueurs d'onde du spectre de PL excité par une lumière UV.



**Fig. IV.10** Spectres PL et PLE d'échantillons  $\text{CH}_x/\text{SiP}$   
 (1) fraîchement préparé (2) après quelques jours



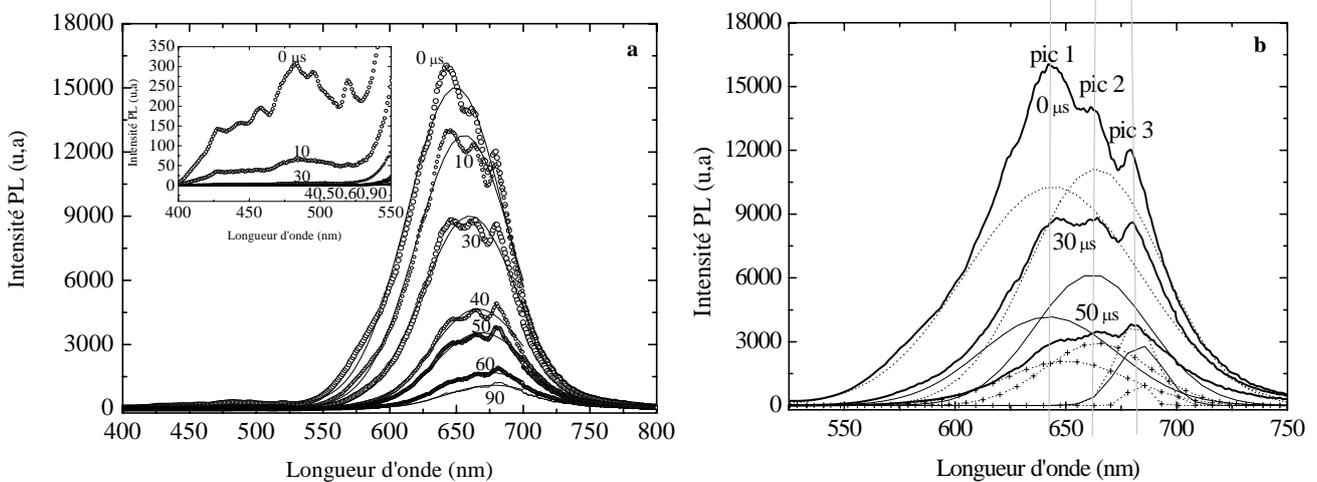
**Fig. IV.11** Spectres PL d'échantillons  $\text{CH}_x/\text{SiP}$  à différentes  
 longueurs d'ondes d'excitation

#### IV.6 Photoluminescence résolue en temps

L'étude de la PL résolue dans le temps peut être effectuée de deux manières : la première permet d'étudier le déclin de la luminescence pour différentes longueurs d'onde. La seconde manière d'étude est de regarder l'évolution de l'ensemble du spectre de luminescence à différents instants après l'impulsion d'excitation, méthode qui sera présentée ci-dessous.

Les mesures de PL résolue en temps à température ambiante sont représentées sur la figure IV.12.

Une comparaison des spectres à différents temps de retard avec celui mesuré sans retard fait apparaître une décroissance de l'intensité de PL en fonction de l'évolution du temps de retard. De plus, la composante aux courtes longueurs d'onde (400-500 nm) décroît plus rapidement que les composantes aux grandes longueurs d'onde (600-725 nm). Comme on peut l'observer sur la figure IV.12a, la bande dans la gamme du rouge est caractérisée par des temps de déclin longs supérieurs à 100  $\mu\text{s}$ , alors que la bande bleue décline après quelques  $\mu\text{s}$  (<10  $\mu\text{s}$ ).

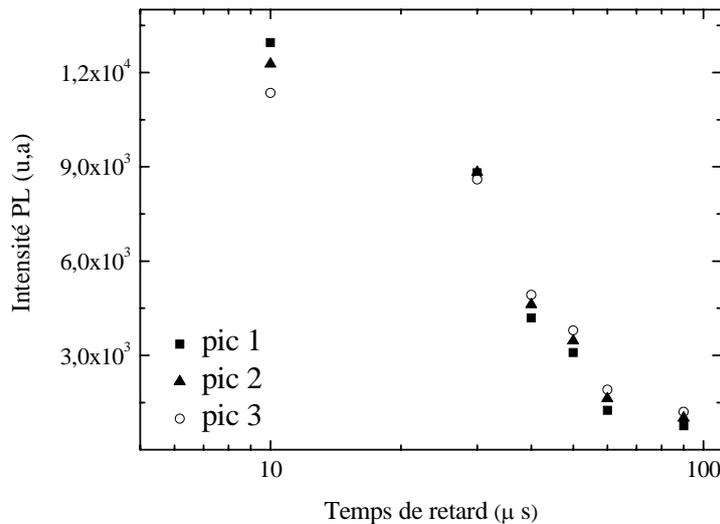


**Fig. IV.12** Evolution dans le temps du spectre de photoluminescence d'un échantillon de (a) silicium poreux après excitation à 325 nm (b) décomposition en gaussiennes correspondant à des spectres de PL sélectionnés à 0, 30 et 50  $\mu\text{s}$

La décomposition des spectres de PL en une somme de trois gaussiennes, figure IV.12b, a montré que les pics des courbes de déconvolution sont indépendants du temps de retard pour un même échantillon. Ces comportements confirment nos prédictions quant à l'existence

d'états associés à certaines substances [154] et qui apparaissent dans la structure en multiples bandes des spectres d'émission de PL.

Sur la figure IV.13 est représentée l'évolution de l'intensité des 3 pics correspondants aux trois gaussiennes avec le temps de retard. On remarquera une décroissance plus rapide du pic à 642 nm suivi du pic à 662 nm et vient en dernière position le pic à 682 nm. La composante aux longueurs d'onde élevées persiste plus longtemps.



**Fig.IV.13** Evolution de l'intensité des pics correspondants aux trois gaussiennes avec le temps de retard

#### IV.7 Stabilisation de la photoluminescence

Le Si poreux est un matériau connu depuis 1956. Son caractère poreux a été mis en évidence en 1971 et ses propriétés de photoluminescence, uniquement en 1990. Si le silicium est utilisé dans 95% des applications de la microélectronique il est pratiquement absent de l'optoélectronique.

L'une des principales caractéristiques du silicium poreux est son immense surface spécifique, plus de 200 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, [155-158]. Celle-ci lui confère une réactivité beaucoup plus importante que le silicium massif, donc une grande sensibilité vis-à-vis des facteurs externes. En effet, la surface du silicium cristallin constitue une source de défauts et de contamination, la symétrie cristalline étant brisée, les atomes de silicium proches de la surface auront des liaisons non satisfaites et tout autre atome d'impureté capable de passiver les liaisons pendantes est le bienvenu. Cela implique une plus grande concentration de défauts et d'impuretés en surface.

Parmi les propriétés de la luminescence du silicium poreux, une des premières testées a été sa stabilité au cours du temps. Il a été constaté rapidement que la luminescence de la couche poreuse évolue au cours du temps. Ce « vieillissement » de la couche poreuse peut s'avérer, selon les traitements après la formation, bénéfique ou pas pour la luminescence [159-162]. C'est pourquoi l'étude de l'évolution de l'état de surface des échantillons au cours du temps s'est montrée nécessaire.

La stabilisation des propriétés photoluminescentes du silicium poreux dans le dispositif actuel est une étape importante pour la fabrication de dispositifs susceptibles de servir dans la caractérisation des environnements agressifs.

Il a été montré qu'une surface SiP nouvellement préparée est couverte d'une monocouche d'hydrogène liée au silicium ( $\text{Si-H}_x$ ). Cette couche de passivation, à la surface du SiP, par l'hydrogène est de bonne qualité électronique. Mais cette couche formée à la surface du SiP ne la protège pas des adsorbats chimiques qui mènent à une dégradation lente de la photoluminescence exposée à l'air et à une dégradation des propriétés électroniques du matériau. Ces restrictions limitent l'utilisation du SiP dans la fabrication de dispositifs commerciaux.

Ainsi les échantillons après fabrication évoluent au cours du temps et un grand nombre de méthodes de stabilisation ont été envisagées.

Plusieurs efforts ont été faits pour stabiliser la surface à terminaison hydrogénée afin de la protéger contre l'extinction de la photoluminescence

L'oxydation délibérée de la surface est l'une des réactions les plus étudiées pour atteindre cet objectif sous des conditions thermiques [163], électrochimiques ou chimiques [164,165]. L'oxydation thermique préserve la photoluminescence de la surface dans le rouge. Cependant, la passivation de celle-ci par oxydation restreint la photoluminescence aux longueurs d'onde dans la région rouge et n'est pas appropriée pour stabiliser la photoluminescence du SiP qui émet dans la région bleue au départ, puisqu'après quelques secondes, la photoluminescence se déplace vers le rouge.

Récemment, Gole et al. (US Patent N° de série 09/820412, 2001) décrit une méthode sur l'amélioration et la stabilisation de la photoluminescence du silicium poreux par une solution d'acide chlorhydrique, méthode testée et qui rejoint les résultats de l'auteur. Le traitement des échantillons de SiP par la solution HCl/méthanol a donné la plus importante intensité de photoluminescence, mais la photoluminescence se dégrade dans le temps.

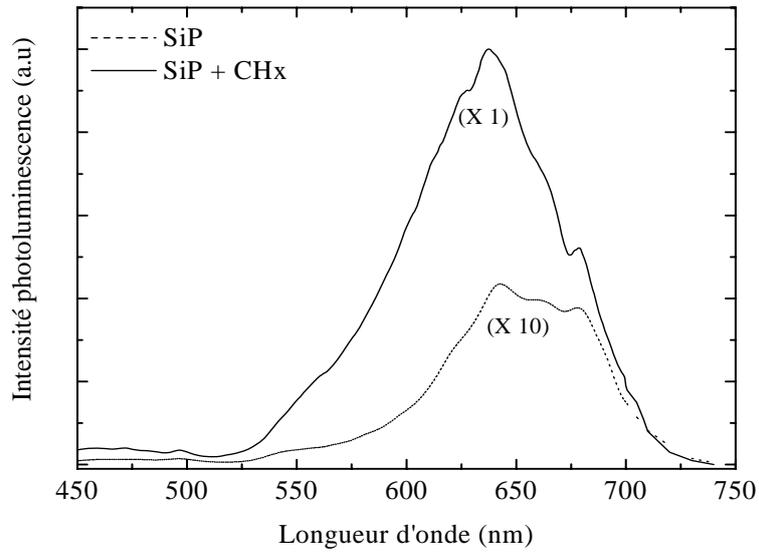
Plus récemment, plusieurs efforts ont été consacrés pour la passivation du SiP en utilisant la fonctionnalisation chimique des surfaces fraîchement préparées pour le remplacement des liaisons silicium-hydrogène ( $\text{Si-H}_x$ ) par des liaisons Si-C ou Si-O-C sous différentes conditions, voir par exemple, R. Boukherroub et al. (US Patent N° de série 09/803044, 2002) [166-168]. Ces approches sont basées sur la substitution des liaisons hydrogènes par des molécules organiques plus denses, mais prennent beaucoup de temps (16 heures) et s'opèrent à des températures relativement élevées (jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ ). Il est donc nécessaire de trouver une méthode plus simple sans traitement chimique, ni thermique et qui puisse assurer la stabilité de la photoluminescence, la possibilité d'introduire un groupe fonctionnel à la surface en une seule étape avec une distribution uniforme des molécules à la surface.

Pour cela, nous avons fait croître un dépôt à la surface du silicium poreux par une technique d'épithaxie en phase vapeur, qui est à l'heure actuelle, la technique la plus répandue au sein de l'industrie des semi-conducteurs.

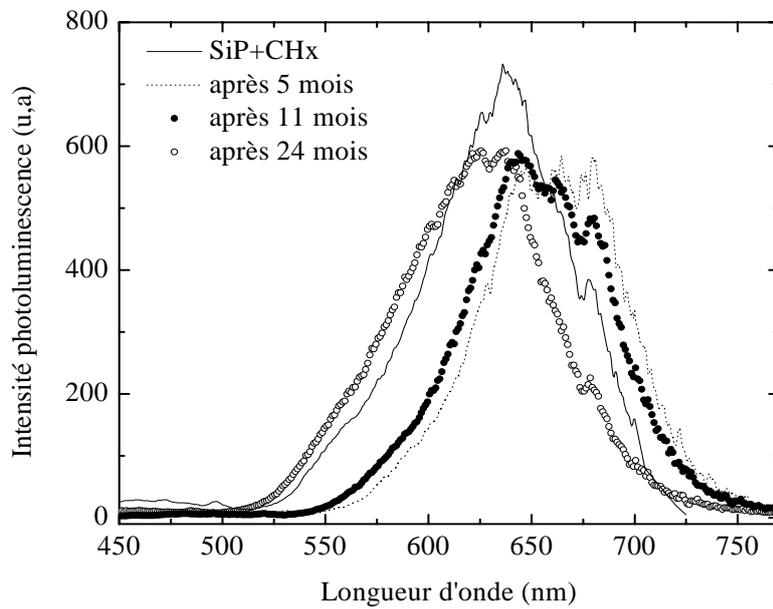
La modification de la surface du silicium poreux a été obtenue en déposant une couche hydrocarbonée ( $\text{CH}_x$ ) par plasma d'un mélange de méthane/argon créé dans un réacteur diode ou triode à RF 13.56 MHz synchronisé. La technique du plasma est facilement employée sur de grandes surfaces et communément utilisée dans la technologie des semi-conducteurs. Cette étape remplace les liaisons  $\text{Si-H}_x$  par des liaisons plus stables Si-C et Si-O-C.

Les mesures de PL ont été effectuées à plusieurs reprises durant le temps pour étudier l'effet du vieillissement. La courbe observée de PL sur la figure IV.14 montre une augmentation de l'intensité de PL entre un échantillon au silicium poreux (SiP) fraîchement préparé et un échantillon SiP sur lequel on a déposé une couche  $\text{CH}_x$  (SiP+ $\text{CH}_x$ ). L'intensité a augmenté d'un facteur de 25. La PL visible à l'œil nu montre une intensité maximum autour de 645 nm. Après avoir déposé à la surface du SiP le groupement  $\text{CH}_x$  un léger décalage vers le bleu à 635 nm est observé.

Après un vieillissement de 5 mois, l'allure du spectre est identique et une diminution de l'intensité de PL de 20 % a été constatée, tel qu'il est observé sur la figure IV.15. Le vieillissement de l'échantillon recouvert d'une couche  $\text{CH}_x$ , après 24 mois, a vu sa luminescence maintenue stable avec une intensité augmentée d'un facteur de vingt fois comparée à la photoluminescence d'origine du SiP.

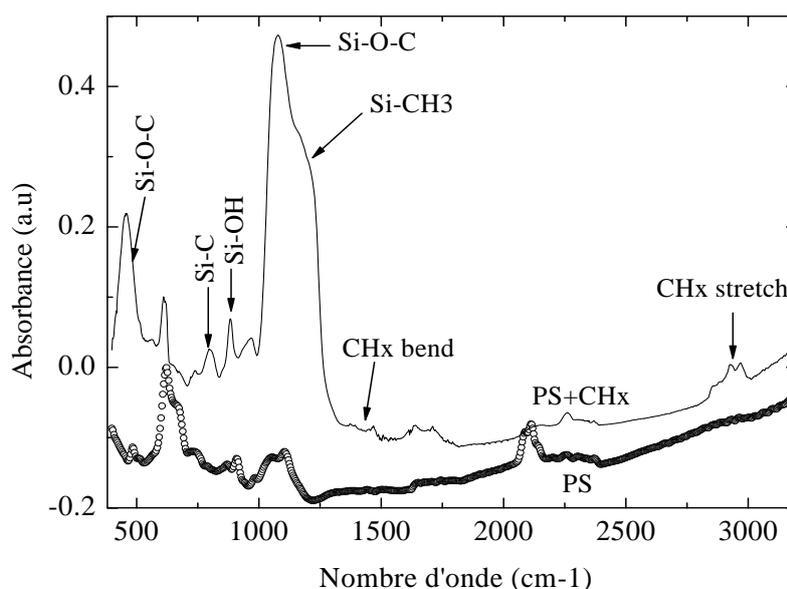


**Fig. IV.14** Représentation graphique de la photoluminescence du silicium poreux avant et après dépôt de la couche  $\text{CH}_x$  et qui montre l'amélioration de la photoluminescence.



**Fig. IV.15** Courbes de photoluminescence du silicium poreux avec  $\text{CH}_x$  après 24 mois de vieillissement et qui indiquent la stabilisation de la photoluminescence.

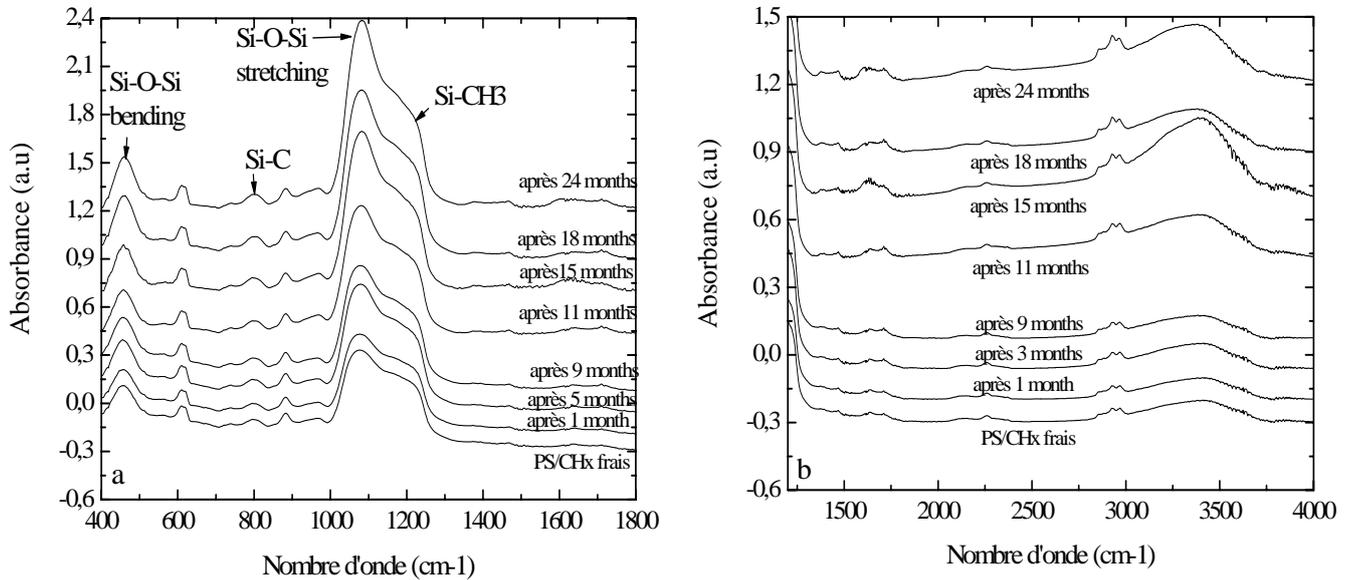
La modification de la surface par le groupement  $\text{CH}_x$ , comme illustré sur la figure IV.16, est accompagnée d'une diminution de l'intensité et un élargissement de la bande  $\text{Si-H}_x$ . La courbe FTIR (Fourier Transform Infra Red) des échantillons fraîchement préparés montre des absorptions du mode de vibration de la liaison  $\text{Si-H}_x$  dans la région ( $2088\text{-}2113\text{ cm}^{-1}$ ), de la liaison  $\text{Si-H}_2$  à  $910\text{ cm}^{-1}$  et de la liaison  $\text{H-SiO}_x$  à  $2250\text{ cm}^{-1}$ , la structure en double-crête entre  $1050\text{-}1200$  est la vibration  $\text{Si-O-Si}$  étendue. Après modification, plusieurs nouveaux pics émergent sur le spectre FTIR à ( $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) qui est attribué à la vibration étendue des molécules  $\text{CH}_x$ , à ( $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) associé au mode de recourbement des  $\text{CH}_x$ . Les pics à  $488, 800, 1070$  et  $1230\text{ cm}^{-1}$  représentent la vibration  $\text{Si-O-C}$  de recourbement, le mode  $\text{Si-C}$  étendu, la vibration  $\text{Si-O-C}$  étendue et le mode de recourbement de  $\text{Si-CH}_3$ , respectivement. Ces résultats indiquent que la modification a eu lieu et a donné une monocouche organique liée par covalence à la surface à travers les liaisons  $\text{Si-C}$  et  $\text{Si-O-C}$  [169].



**Fig. IV.16** Spectres d'absorption infrarouge du silicium poreux avant et après le dépôt de  $\text{CH}_x$ .

Nous avons étudié l'évolution chimique de la surface des échantillons modifiés exposés à l'air pendant 24 mois, selon la figure IV.17. Le stockage durant une période prolongée dans des conditions environnementales normales mène à une diminution progressive des bandes d'absorption des  $\text{Si-H}_x$  au profit de celles associées aux bandes situées à  $460, 800, 1050\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ . La bande à environ  $460\text{ cm}^{-1}$  correspond au recourbement  $\text{Si-O-Si}$ . Le pic  $\text{Si-C}$  à  $800$

$\text{cm}^{-1}$ , celui du Si-O-C et les vibrations Si-O-Si dans la bande de  $1050\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  augmentent aussi.



**Fig. IV.17** Spectres FTIR des échantillons de SiP/CH<sub>x</sub> juste après préparation et après 1, 5, 9, 11, 15, 18 et 24 mois de vieillissement.

Il a été montré qu'une stabilisation à long terme durant 24 mois de l'intensité de photoluminescence d'une structure CH<sub>x</sub>/silicium poreux a été confirmée par des mesures de photoluminescence à intervalle d'un mois avec le temps de vieillissement. La modification organique de la surface du silicium poreux par plasma du méthane est une méthode pratique pour la stabilisation de la PL et la passivation de la surface.

Il en résulte une structure au silicium poreux possédant des propriétés photoluminescentes stables dans le temps. Cette structure peut être, sans limitation, exposée à un gaz, un solvant organique et à des vapeurs d'alcools et produire une réponse photoluminescente modifiée.

#### IV.8 Analyse du mécanisme de luminescence

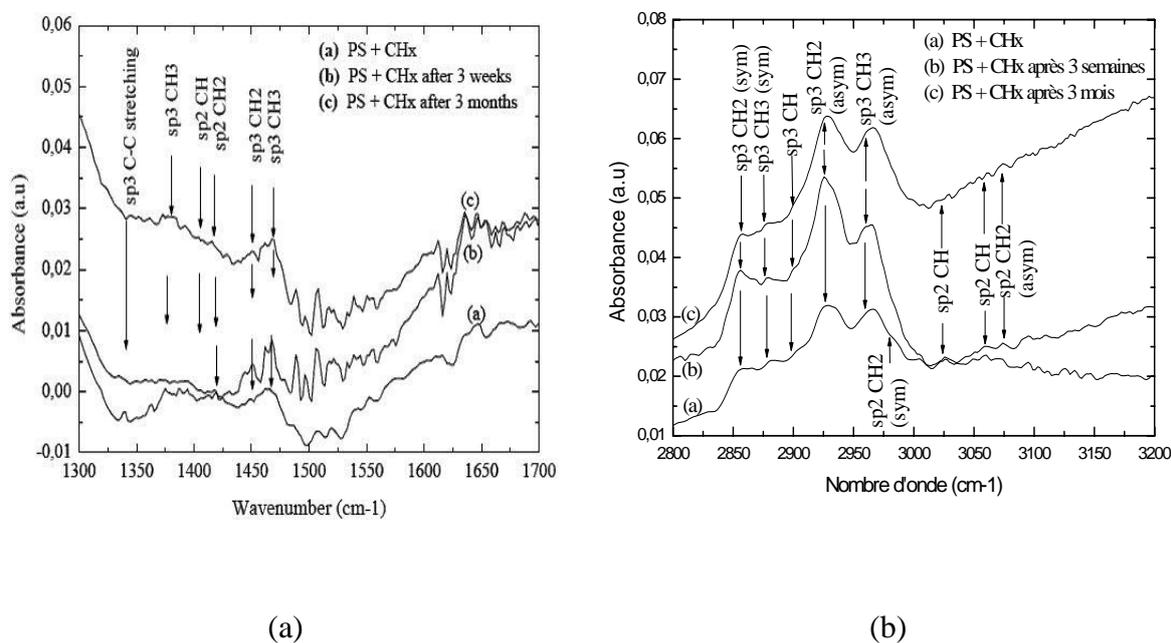
L'étude fondamentale des mécanismes de luminescence du silicium poreux a fait l'objet d'un grand volume d'études expérimentales et théoriques [102-110].

Nous avons essayé d'éclaircir et d'apporter une petite contribution à la compréhension de certains des mécanismes de luminescence du silicium poreux par rapport principalement aux résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, la compréhension du mécanisme de luminescence

peut désigner les solutions pour les optimiser d'une part. Et d'autre part, cette étude a aussi été faite dans la perspective d'une application technologique.

Dans une première étude menée, nous avons essayé de corrélérer le vieillissement de la photoluminescence avec l'analyse des liaisons en surface. Les propriétés vibratoires ont été étudiées en fonction du temps sur une durée de trois mois.

On observe le mode de vibration bending des liaisons  $\text{CH}_x$  (autour de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) et celui du stretching (autour de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) sur la figure IV.18. L'analyse du spectre et la décomposition des bandes ont montré les résultats suivants : selon la littérature les vibrations à  $2870/75$  et  $2959 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au groupe méthylique ( $\text{sp}^3\text{CH}_3$ ) tandis que celles à  $2845$  et  $2915 \text{ cm}^{-1}$  caractérisent des vibrations des groupes méthylène ( $\text{sp}^3\text{CH}_2$ ). Les vibrations situées à  $2900 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées ( $\text{sp}^3\text{CH}$ ). Dans la région du bending, la vibration de  $1370/80 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à ( $\text{sp}^3\text{CH}_3$ ). Le mode ( $\text{sp}^3\text{CH}_3$ ) asymétrique est situé à  $1465 \text{ cm}^{-1}$ . La bande de  $1450 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à ( $\text{sp}^3\text{CH}_2$ ). Les vibrations situées à  $1404$  et  $1418 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées ( $\text{sp}^2\text{CH}$ ) et ( $\text{sp}^2\text{CH}_2$ ) respectivement [170].



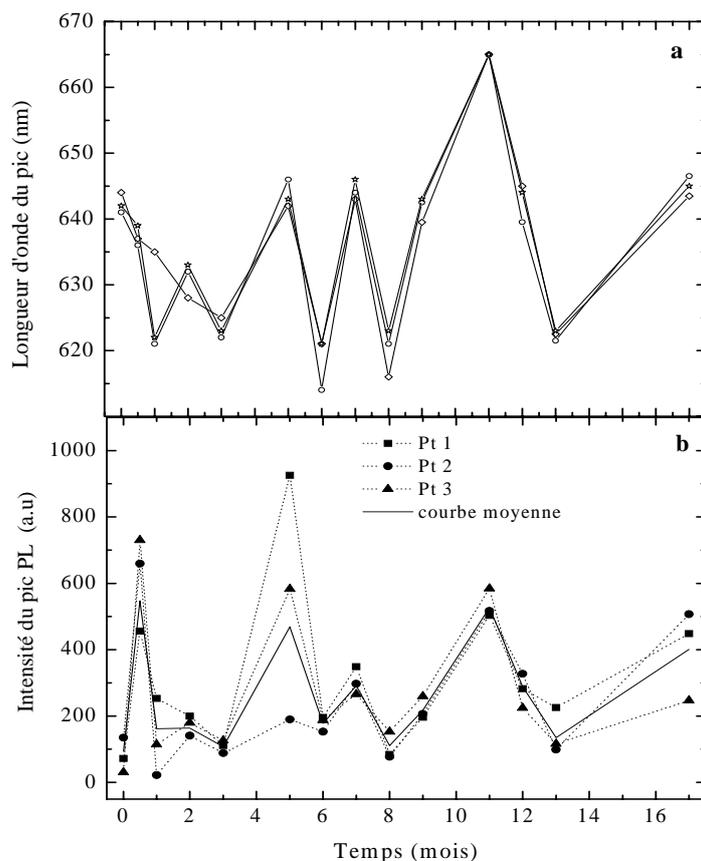
**Fig. IV.18** Spectres FTIR après dépôt d'une couche  $\text{CH}_x$  et après 3 semaines et 3 mois de vieillissement (a) dans la region bending (b) dans la region stretching

Grâce à cette analyse préliminaire sur trois mois, nous pouvons dire que la diminution de la PL est assez bien corrélée avec la structure locale et peut être interprétée comme une conséquence de: l'augmentation de la largeur de la bande  $sp^3$  ( $CH_{2,3}$ ) dans la région du stretching due probablement à une adsorption de certaines substances.

Une étude plus approfondie a montré que la position de la longueur d'onde du maximum de la PL oscille entre un blueshift et un redshift dans la gamme 615-660 nm avec le temps. Des mesures en trois points sur chaque échantillon ont été effectuées.

Immédiatement après dépôt de la couche  $CH_x$ , un décalage vers le bleu « blueshift » de la photoluminescence du silicium poreux est observé. Après écoulement d'un certain temps, l'effet du vieillissement sur la surface  $CH_x/PS$  résulte en un blue-shift de la PL parfois, mais un décalage vers le rouge « red-shift » du pic de la PL a été également observé d'autres fois. Un comportement oscillatoire du spectre visible de la PL est montré sur la figure IV.19.

Elle démontre clairement que le shift spectral ainsi que la variation d'intensité en fonction du temps ont un comportement temporel oscillatoire. Sur un certain temps, la PL redshift graduellement d'environ 25 nm accompagnée d'une augmentation de l'intensité et d'autres fois, elle « blueshift » accompagnée d'une diminution de son intensité. La courbe moyenne de l'intensité du maximum de la PL oscille autour d'une valeur qui est 10 fois plus élevée que le niveau de photoluminescence du PS initial.



**Fig. IV.19.** Shift spectral (a) et intensité de la PL (b) en fonction du temps

Pour étudier l'effet du vieillissement naturel sur le silicium poreux modifié, la figure IV.20 montre l'évolution de l'intensité de PL avec le temps de vieillissement et une déconvolution gaussienne des spectres de PL a été effectuée avec 3 courbes.

L'échantillon fraîchement préparé de PS/CH<sub>x</sub> démontre trois bandes d'émission situées à 1.81 eV, 1.92 eV et 2.01 eV, comme illustré sur la figure IV.20a. Après 1 mois, la PL visible se décale graduellement vers le bleu et son intensité diminue. Le pic observé à 1.81 eV existe toujours mais son intensité est diminuée, tandis que les pics à 1.92 eV et 2.01 eV sont légèrement décalés vers 1.95 eV et 2.07 eV respectivement et leurs intensités ont diminué. Puis, après 5 mois de vieillissement, l'intensité de PL augmente et la position du pic du maximum de la PL est décalé vers les faibles énergies, figure IV.20b, l'épaule à 1.81 eV a augmenté, tandis que les pics à 1.92 eV et 2.01 eV continuent à diminuer mais aucun décalage de ces pics n'a été observé. Le vieillissement prolongé (8 mois) résulte en la diminution de l'intensité de la PL et le décalage vers les énergies élevés des deux pics à 1.92

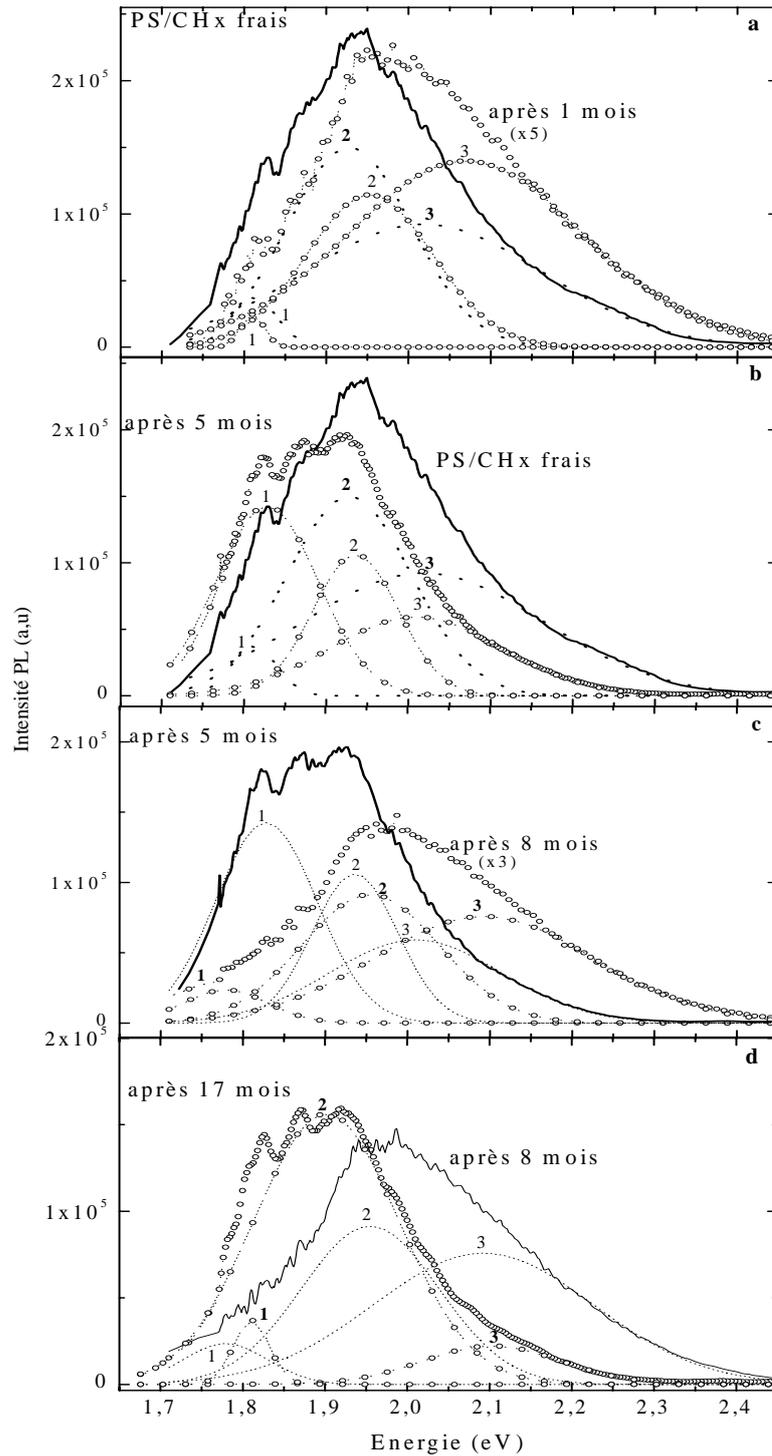
et 2.01 eV vers 1.95 et 2.08 eV respectivement, comme illustré sur la figure IV.20c. La figure IV.20d montre l'évolution des spectres de PL après 17 mois, la bande PL se déplace vers le rouge et son intensité augmente. Le pic à 1.95 eV se déplace vers le rouge à 1.9 eV avec une augmentation significative de son intensité tandis que celui à 1.81 eV augmente une fois de plus.

Les résultats mentionnés ci-dessus montrent que le décalage du maximum global de la PL vers les faibles énergies est relié à l'augmentation d'intensité de l'épaule à 1.81 eV et son décalage vers le bleu est observé avec le décalage de la position du pic de la large bande aux énergies élevées de 2.01 à 2.1 eV.

En conclusion, le vieillissement mène à une augmentation ou à une diminution de la bande principale de PL centrée à 1.9 eV. Le pic rouge à 1.9 eV a la même position spectrale que le défaut radiatif NBOHC (non bridging oxygen hole center) dans le SiO<sub>2</sub>. Prokes et al. ont proposé que les défauts inter faciaux reliés à l'oxygène sous forme de centres non-liés avec un trou de l'oxygène (NBOHC) sont une source possible de PL du silicium poreux duquel émane la PL rouge-orange.

Sur les spectres FTIR, les modes vibratoires Si-O près de 1000 cm<sup>-1</sup> sont clairement évidents et augmentent avec le temps.

Le décalage bleu observé peut être compris en termes de réduction supplémentaire de taille des nanocristaux de silicium ayant pour résultat une augmentation de l'énergie du gap du silicium vers la région bleue due à l'oxydation lente des échantillons à mesure que le temps d'exposition à l'air augmente. Mais le fait qu'un déplacement vers les longueurs d'onde rouge a été observé montre que d'autres liaisons peuvent être responsables de la PL. Ceci implique clairement qu'il y a plus d'un mécanisme qui détermine la luminescence. La passivation en surface joue un rôle important dans le mécanisme de recombinaison radiatif. La position du pic de luminescence dépend clairement des conditions de surface.



**Fig. IV.20** Evolution de l'intensité de PL avec le temps, ligne en tiret : courbes de déconvolution gaussienne correspondant aux données expérimentales en ligne continue, les cercles ouverts avec ligne en tiret pour les courbes de déconvolution gaussienne correspondant aux données expérimentales en cercle ouvert.

Les résultats de nos expériences semblent être en concordance avec les travaux de Gole et al. [171-175]. Dans leurs expériences, ils démontrent l'existence d'un centre radiatif commun lié à une molécule d'espèces liée à la surface du silicium poreux. Ils ont proposé que des émetteurs liés à la surface dominent la luminescence et sont la source de la photoluminescence du silicium poreux. Les auteurs argumentent leur proposition sur l'apparition précoce en temps de la luminescence du silicium poreux avec la formation d'un émetteur lié à la surface et créé sur une échelle de temps beaucoup plus courte que cela requiert pour la formation du pore. Ils ont proposé que l'émetteur lié à la surface soit une molécule silicium oxyhydride. Ces observations ne sont pas conformes avec le modèle du confinement quantique.

Gole et Dixon [172,173] ont fourni l'évidence irréfutable de l'émetteur Si=O en corrélant le comportement ex-situ et in-situ du silicium poreux avec les spectres infrarouges observés pour le silicium poreux. Sur la base d'un ensemble de résultats expérimentaux et informatiques exécutés par des calculs de TD-DFT, ils ont confirmé que la PL du silicium poreux est dû à l'émission des chromophores liés à la surface du silicium poreux qui contiennent des liaisons Si=O. Dans une étude plus récente, les auteurs corrélaient les résultats d'excitation de la PL, la PL et la spectroscopie photoacoustique avec des calculs des structures électroniques moléculaires et ont conclu qu'un fluorophore lié à la surface polyatomique domine la nature des phénomènes observés, ils ont proposé un modèle dans lequel la structure du niveau d'énergie discrète de la molécule est influencée par interaction avec la surface du silicium poreux.

D'un autre côté, plusieurs auteurs sont arrivés plus tard à une conclusion semblable. Wolkin et al. [139] suggèrent qu'un état de surface spécial de Si=O soit responsable de la PL visible (2.1 eV) dans une petite partie du silicium poreux à terminaison en oxygène. Le plus petit changement dans la longueur de la liaison SiO induira un léger déplacement vers le rouge de l'émission de PL. D'autres [176-179] ont fourni l'évidence concluante sur la formation d'espèces métastables, le silanone (Si=O) qui a été démontré, par des calculs de chimie quantique aux fréquences vibratoires, comme étant l'oxydation initiale du silicium.

L'existence d'un décalage vers le bleu de la PL avec le temps semble suggérer qu'il y ait une dépendance de l'énergie maximale de la PL à l'égard de la taille des microcrystallites de silicium due à l'augmentation de l'énergie du gap avec la taille décroissante des nanocrystallites. Cependant, le modèle du confinement quantique (QC) ne fournit pas une

explication sur l'origine de l'émission efficace de la PL de ces nanocristallites. En outre, il a été montré que les propriétés du silicium poreux ont été fortement influencées par les états de surface du PS, la nature et la densité d'atomes absorbés et par une couche mince d'oxyde. Quand une absorption physique se produit à la surface du PS, les molécules ont la capacité de pénétrer dans les pores ce qui devrait avoir pour conséquence la transformation sérieuse des états de surface du PS puis une modification des propriétés d'émission de l'échantillon de silicium poreux. L'oxydation du silicium se produit uniformément pour les échantillons exposés à l'air ambiant, les spectres d'émission du PS changent avec le degré d'oxydation de la surface.

Wolkin et al. ont proposé un modèle théorique qui décrit la recombinaison des porteurs par rapport à différentes tailles des nanocristaux. Et le déplacement de la PL vers les longueurs d'onde rouge après exposition à l'oxygène est liée au piégeage d'un électron (ou d'un exciton) par la liaison Si-O, ce qui va engendrer des niveaux localisés dans le gap des nanocristaux plus petit que  $\sim 3$  nanomètres.

Biteen et al. [180] ont suggéré que pour des nanocristaux plus petits ( $d$ : 2.5 à 2.8 nanomètres), l'oxydation mène à un décalage de l'émission initiale de la PL vers le bleu, puis après la croissance de 0.3 monocouches d'oxyde natif, un déplacement vers le rouge est observé. Les suggestions ci-dessus peuvent expliquer le déplacement vers le rouge des courbes de PL mais ne peuvent pas expliquer nos résultats expérimentaux de PL et pour lesquels, nous avons en premier lieu des déplacements de la PL vers le rouge et peu de temps après un décalage vers le bleu.

La bande de luminescence de l'oxyde à 2.1 eV a généré des discussions intéressantes sur l'origine de la luminescence du silicium poreux. Quelques uns des modèles ayant montré une forte opposition au modèle du confinement quantique s'appuient sur les modèles qui ont proposé l'oxyde de silicium ou les molécules comprenant du silicium-oxygène comme source de la luminescence du silicium poreux. Prokes et al. ont présenté un argument très fort contre la luminescence par l'intermédiaire du confinement quantique et en faveur de la luminescence de l'oxyde lié au silicium. Ces défauts de surface localisés seraient semblables par leur forme aux centres localisés suggérés par Gole et al. Les auteurs ont corrélé par des calculs de chimie quantique la source de photoluminescence visible du silicium poreux et ont confirmé l'existence à la surface d'un fluorophore émetteur à base d'oxyhydride.

La transformation d'émetteurs de luminescence d'un « bleu-shift » vers un « red-shift » semble être due à des entités de surface distinctes.

La luminescence observée peut être majoritairement expliquée par des recombinaisons sur des états localisés. Le changement du taux de concentration de ces centres contribue au décalage spectral. L'augmentation de l'intensité de PL du côté des énergies faibles est plus grande que celle du côté des énergies plus élevées. Ce qui mène à un déplacement vers la région rouge de l'énergie maximale accompagnée d'une augmentation de l'intensité de PL. Après avoir atteint son maximum, l'intensité de la PL diminue, et la diminution de la zone des énergies basses est plus grande que celle du côté des énergies élevées. Ceci mène à un décalage vers le bleu de l'énergie correspondant à l'intensité de PL maximale accompagné d'une diminution de son intensité. Puisque ce comportement oscillant est purement cinétique, il signifie que les éléments oscillants sont des espèces métastables, probablement en raison de la nature des composés adsorbés. Ceci indique également que la présence de centres de PL « d'énergie faible » et de centres de PL « d'énergie plus élevée » peut expliquer le comportement oscillant de l'énergie du maximum de photoluminescence. Ceci exclut la possibilité de la variation de taille de la cristallite elle-même comme étant source d'oscillation.

---

# **Chapitre V**

**Etude des Réponses électrique et  
photoluminescente des capteurs**

La dernière partie de ce travail de thèse va porter sur la caractérisation électrique et optique des capteurs pour la détection de gaz.

Les capteurs chimiques à base de semiconducteurs transforment un état chimique en signal électrique. L'état chimique signifie une concentration, une pression partielle, une activité thermodynamique d'un gaz donné lors du processus de fonctionnement, le gaz étudié s'adsorbe sur la surface et entre en interaction avec le matériau du capteur. Les charges de l'adsorbant ou de l'adsorbat se déplacent, il s'en suit un changement de la résistance du matériau solide. Ce changement est proportionnel à l'état chimique du gaz à contrôler.

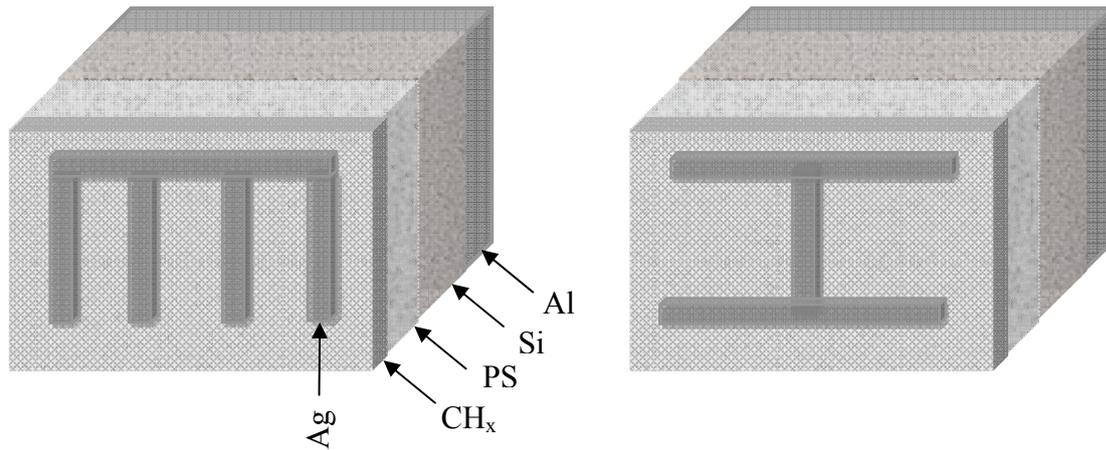
Un semiconducteur est particulièrement sensible à des charges de surface. L'échange d'électrons entre le gaz détecté et le matériau du capteur est responsable du changement de la résistance de ce dernier.

Si on place le capteur dans une atmosphère gazeuse dont la composition est constante, on s'aperçoit qu'au bout d'un certain temps, la réponse électrique se stabilise et devient constante avec le temps. Ce comportement correspond à l'installation d'un état stationnaire qui établit que la quantité des espèces intermédiaires présentes dans le système doit être constante au cours du temps.

## **V.1 Présentation de la structure**

Les structures de nos capteurs se composent d'une plate forme carrée 1x1 cm<sup>2</sup> au silicium. La couche de silicium poreux formée par anodisation a une épaisseur de 4 µm et le film hydrocarboné déposé par plasma a une épaisseur qui variera au cours de cette étude jusqu'à optimisation de la réponse du capteur. Les contacts métalliques qui permettent de polariser la structure sont réalisés par sérigraphie d'une pâte d'argent et d'aluminium.

La configuration géométrique des structures est montrée dans la figure V.1.



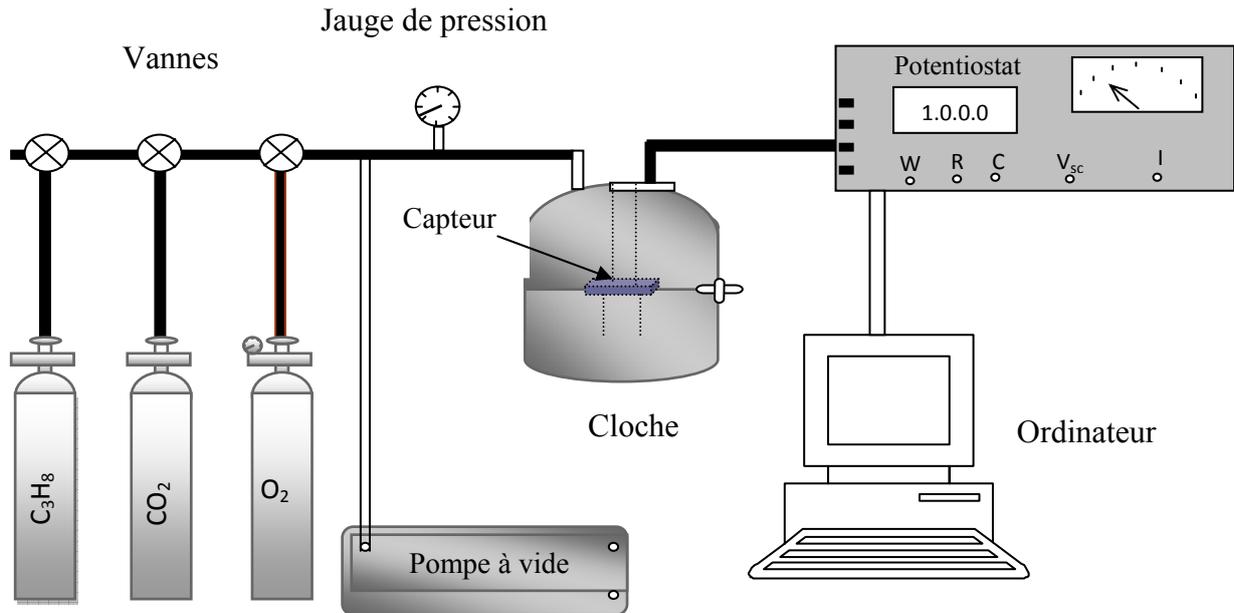
**Fig. V.1** Schéma des structures des capteurs

## V.2 Dispositif expérimental

Au cours de notre étude, nous avons utilisé un banc de mesure qui permet d'enregistrer les réponses électriques des capteurs.

Ce banc expérimental est schématisé sur la Figure V.2. Il comprend un potentiostat 362 de EG&G Princeton Applied Research qui va nous permettre de faire varier la tension de -2V à +5V aux bornes du capteur et de mesurer le courant circulant entre ses bornes. Les variations courant-tension sont enregistrées sur un micro-ordinateur.

Le capteur est placé sur un porte échantillon à l'intérieur d'une cloche en inox. La gestion de l'atmosphère gazeuse est réalisée à l'aide de vannes reliées aux circuits gazeux de bouteilles et permettent d'injecter le gaz à l'intérieur de la cloche en inox de volume  $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ . La pression du gaz est contrôlée à l'aide d'une jauge de pression. Une autre vanne est reliée au groupe de pompage et régule l'éjection du gaz.



**Fig. V.2** Banc expérimental pour la mesure des réponses électriques des capteurs sous atmosphère gazeuse

### V.3 Protocole de mesure

Les réponses des capteurs sont tout d'abord mesurées à l'air. Les mesures sous environnement sont ensuite effectuées. Avant de valider une mesure, il est nécessaire d'attendre une stabilisation de la réponse électrique, signe d'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et le capteur.

Le temps de stabilisation moyen des réponses électriques varie entre 1 mn et 4 mn. Le capteur est placé sous une pression du gaz à 0.1 bar. Une première mesure s'en suit instantanément après l'entrée du gaz à l'intérieur de la cloche, des mesures à intervalle de 30 secondes sont systématiquement effectuées. Nous avons ensuite procédé à un dégazage et un retour de l'air progressif à l'intérieur de la chambre afin de vérifier la bonne réversibilité de la réponse électrique.

Les gaz testés sont : l'oxygène, le dioxyde de carbone, le propane et l'hydrogène

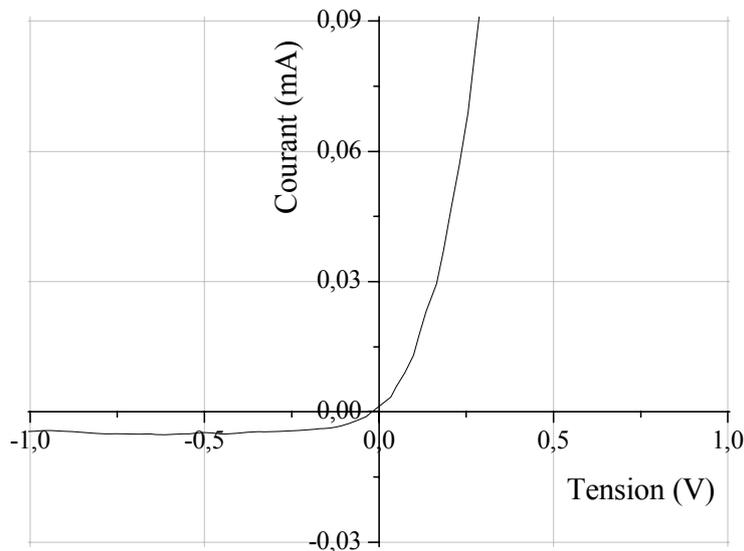
#### V.4 Comportement électrique du capteur à l'air, à l'obscurité et sous illumination

Les caractéristiques courant-tension (I-V) sont un outil communément utilisé pour identifier la hauteur de la barrière schottky dans une interface métal-semiconducteur.

Suite à la formation des couches sensibles du capteur, la couche du silicium poreux et la couche hydrocarbonée, les contacts métalliques sont déposés et le comportement électrique du dispositif est étudié en fonction de l'épaisseur de la couche du silicium poreux et de la température de recuit des contacts métalliques. L'effet de l'éclairement et de l'exposition aux gaz et aux vapeurs est également développé.

Nous verrons dans ce qui suit que les résultats obtenus peuvent être analysés en terme de structure Schottky. En se référant aux travaux réalisés sur des jonctions de type métal/SP [181,182], une couche mince d'oxyde qui se forme à l'interface métal/SP est inévitable. Dans notre cas, le dépôt d'argent sur SP par sérigraphie nécessite un traitement thermique à haute température, ce qui induit forcément la formation de telle couche d'oxyde.

La figure V.3 montre la caractéristique courant-tension (I-V) obtenue sous obscurité et à l'air ambiant. La caractéristique montre bien un comportement redresseur. Dans l'obscurité, un très faible courant inverse indépendant de la tension est observé, il est de l'ordre de  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



**Fig. V.3** Caractéristiques I-V du capteur à l'air sous obscurité.

La figure V.4 est la caractéristique I(V) de la structure Ag/CH<sub>x</sub>/SP/Si/Al en représentation logarithmique. Le courant circulant dans la diode peut être décrit dans le cadre d'une approximation d'une diode Schottky par l'équation suivante :

$$I = I_s [\exp (qV/nkT)-1] \quad (V.1)$$

Où I<sub>s</sub> : courant de saturation de la diode donné par :

$$I_s = A A^* T^2 \exp(-q\Phi_B/kT) \quad (V.2)$$

T : température de l'échantillon

n : facteur d'idéalité

V : tension appliquée

k : constante de Boltzman

q : charge électronique

A : surface de la diode

A\* : constante effective de Richardson

Φ<sub>B</sub> : hauteur de barrière apparente

Pour une tension appliquée V>0 et telle que la condition V>>3kT/q soit respectée, le courant circulant dans la structure sera donné par :

$$I = I_s \exp (qV/nkT) \quad (V.3)$$

Par suite on aura, 
$$\ln(I) = \ln(I_s) + qV/nkT \quad (V.4)$$

Ainsi, le tracé en coordonnées semi-logarithmiques de I en fonction de V est une droite de pente q/nkT et d'ordonnée à l'origine I<sub>s</sub>.

Le facteur d'idéalité n est alors déterminé en calculant la pente de la droite. Le courant de saturation permet de connaître la hauteur de barrière de potentiel du contact par:

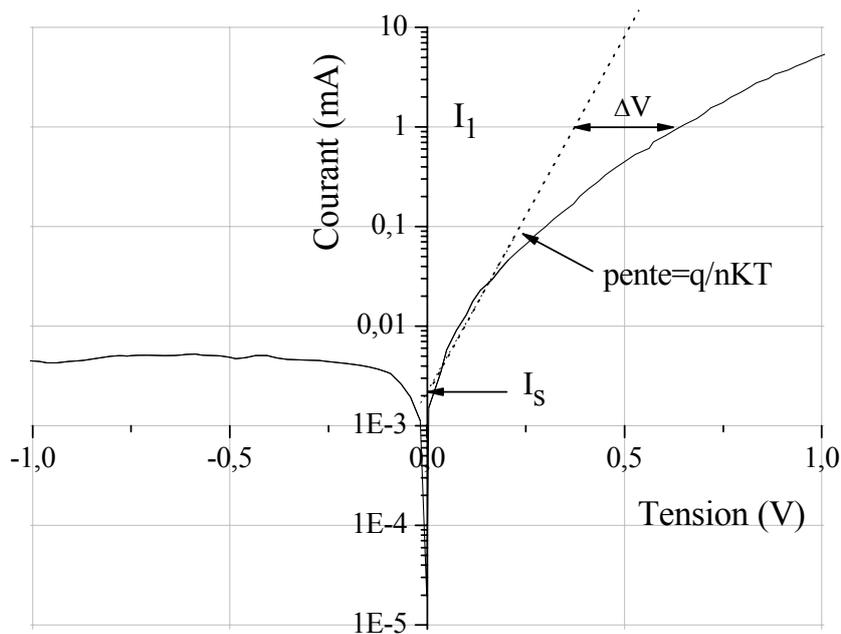
$$\Phi_B = kT/q \ln (A A^* T^2/I_s) \quad (V.5)$$

On obtient ainsi,  $n = 3.4$  et  $\Phi_B = 0.49$  eV.

L'approximation de la structure Ag/CH<sub>x</sub>/SP/Si/Al en tant qu'une structure Schottky est assez bonne. Dans la pratique, la résistance série intervient dans la partie directe de la caractéristique et il se produit une déviation de la linéarité de la caractéristique. L'écart entre la courbe réelle et la droite pour un courant donné permet de déterminer la résistance série par :

$$R_s = \Delta V / I_1 \quad (\text{V.6})$$

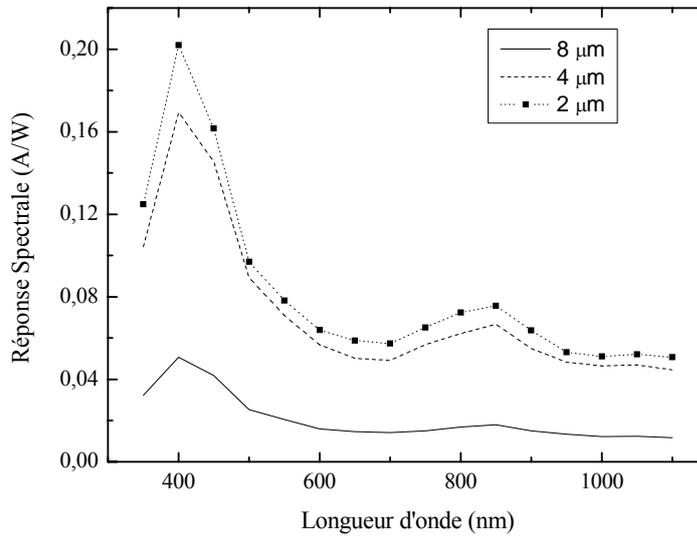
Cette structure Schottky est caractérisée par un important facteur d'idéalité ( $n = 3.4$ ) et une importante résistance série  $R_s = 250\Omega$ . La valeur de la barrière de contact ( $\Phi_B = 0.49$  eV) se situe dans la gamme des valeurs de barrières mesurées pour des contacts Schottky avec des métaux usuels.



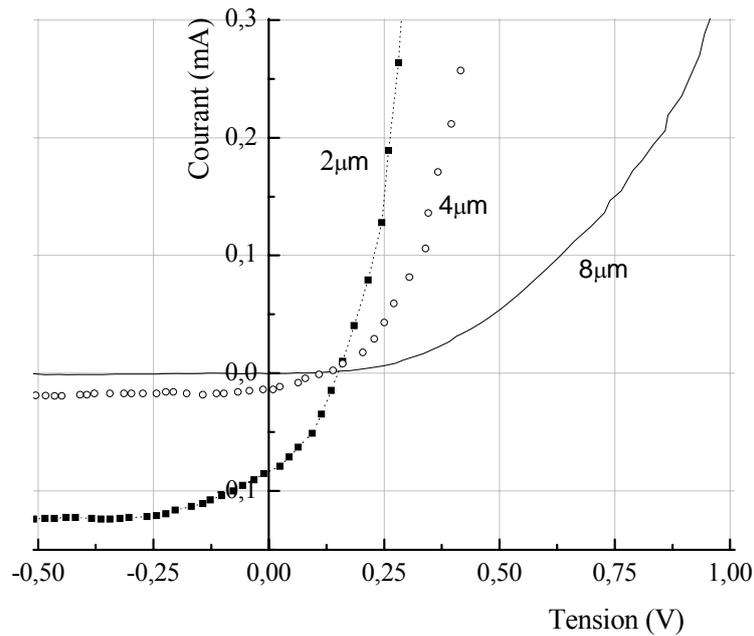
**Fig. V.4** Caractéristique I-V de la structure Ag/CH<sub>x</sub>/SP/Si/Al à l'air ambiant

La figure V.5 montre l'évolution de la sensibilité spectrale d'échantillons dont l'épaisseur de la couche poreuse varie. La réponse spectrale de la structure Ag/CH<sub>x</sub>/SP/Si/Al fait apparaître deux valeurs maximales, l'une à 850nm attribuée à l'hétérojonction SP/p-Si et la seconde valeur à 410nm attribuée à la jonction schottky Ag/CH<sub>x</sub>/SP.

Le fait d'avoir un signal sans tension appliquée est normal puisqu'un champ électrique interne est présent dans la structure. En effet, la présence de la grille de contact induit une accumulation de porteurs à l'interface métal/SP et provoque la formation du champ électrique. On constate que le photocourant généré de l'hétérojonction isotype SP/p-Si décroît lorsque l'épaisseur de la couche poreuse augmente. Ce comportement est confirmé par les caractéristiques I-V obtenues sous illumination, illustrées sur la figure V.6.



**Fig. V.5** Réponses spectrales de la structure Ag/CH<sub>x</sub>/SP/Si/Al à différentes épaisseurs de la couche poreuse



**Fig. V.6** Caractéristiques I-V de la structure Ag/CH<sub>x</sub>/SP/Si/Al à différentes épaisseurs de la couche poreuse

En effet, la lumière incidente est absorbée par la couche poreuse aussi bien que par le substrat de silicium. Si la séparation par le champ électrique des paires électron-trou photogénérées avait lieu avec la même efficacité dans la couche poreuse et dans le substrat, un photocourant indépendant de l'épaisseur devrait être obtenu. L'expérience a montré qu'il n'en est rien et qu'une partie des paires électron-trou photogénérées dans le silicium poreux ne participent pas à la conduction. Les porteurs pourraient être probablement piégés sur des états localisés et donc le libre parcours moyen des porteurs dans le silicium poreux doit être très petit.

Par ailleurs, l'analyse des différents paliers d'absorption constatés sur les spectres de réponse spectrale de la figure V.7 nous permet de remarquer plusieurs aspects importants :

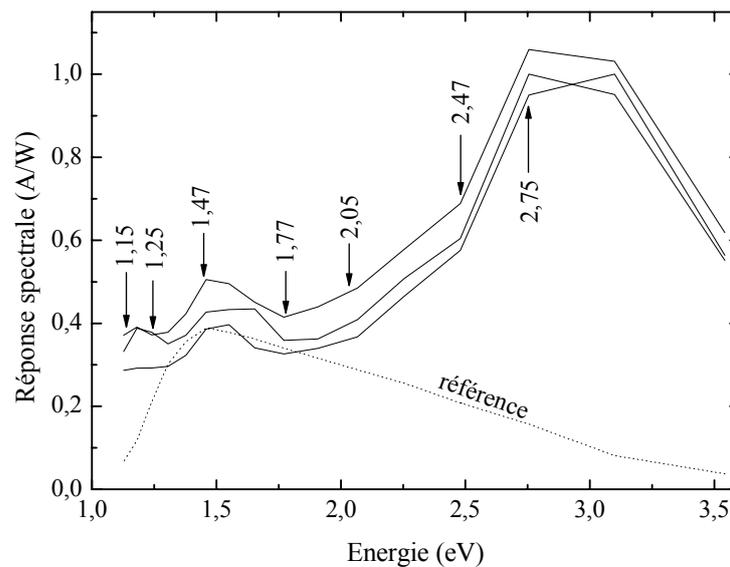
- L'existence de deux seuils d'absorption à 1.15 eV et 1.25 eV, ainsi qu'un maximum à 1.5 eV aussi bien sur l'échantillon de référence que sur tous les échantillons poreux
- L'apparition de seuils supplémentaires du côté des hautes énergies situés à 1.77 eV, 2.05 eV, 2.47 eV et 2.75 eV et qui sont communs aux trois échantillons analysés dont l'épaisseur de la couche poreuse varie de 0.5 à 1.5 µm

Un seuil d'absorption apparaît dès que le matériau commence à absorber, c'est-à-dire pour une énergie d'excitation égale à  $E_g$ .

Il est évident que les seuils observés à 1.15 eV et 1.25 eV de même que le maximum de photocourant à 1.5 eV qui sont présents indépendamment du type d'échantillons proviennent d'une contribution du substrat de silicium et de l'absorption de l'interface Si-SiO<sub>2</sub>.

L'analyse des spectres fait ressortir qu'à partir de l'énergie d'excitation 1.6 eV, l'influence d'une absorption du substrat de silicium est considérée comme nulle.

Ceci implique que les électrons photogénérés et séparés dans le substrat peuvent diffuser dans la couche poreuse sans être piégés. Mais le fait que le photocourant diminue par rapport à l'épaisseur de la couche poreuse implique un champ électrique plus faible et un libre parcours des porteurs trop petit.



**Fig. V.7** Détermination des seuils d'absorption des structures Ag/CH<sub>x</sub>/SiP/Si/Al à différentes épaisseurs de la couche poreuse à partir des réponses spectrales

Finalement la sensibilité de nos dispositifs à la lumière a été confirmée par la mesure du photocourant et peut être améliorée en réduisant l'épaisseur de la couche poreuse.

## V.5 Mesure de la réponse électrique du capteur sous environnement gazeux

### V.5.1 Gaz $O_2$ et $CO_2$

Les divers gaz selon leur affinité électronique et leur énergie d'ionisation se conduisent de diverses manières quand ils s'adsorbent sur la surface du matériau semiconducteur. Le phénomène d'adsorption met en jeu des transferts d'électrons du solide vers le gaz ou du gaz vers le solide. Les gaz oxydants se comportent comme accepteurs ils s'adsorbent sur la surface comme ions négatifs et ils créent une zone de charges positives dans le domaine surfacique du semiconducteur. Ceci entraîne la formation d'une couche d'accumulation et donc une diminution de la résistivité dans le cas d'un semiconducteur de type P



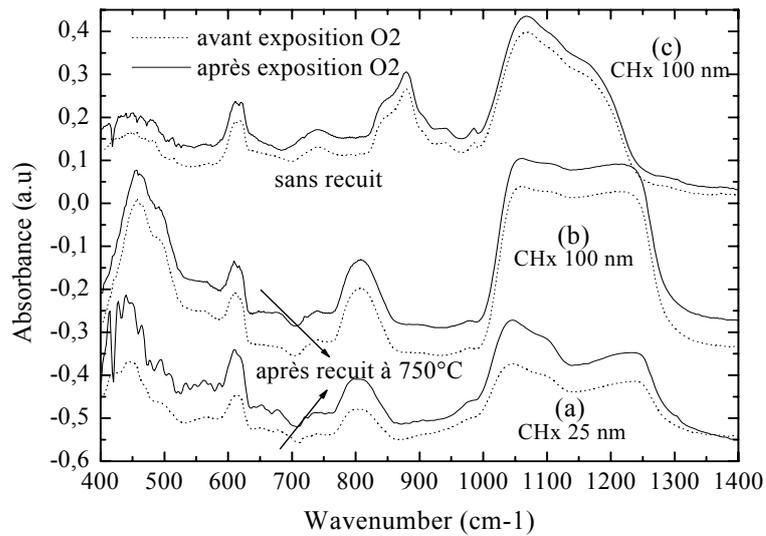
Alors que les gaz réducteurs se comportent comme donneurs ils injectent des  $e^-$  au matériau solide et ils s'adsorbent sur la surface comme ions positifs. Ils créent ainsi une zone de charges négatives dans la zone surfacique du semiconducteur. On a alors formation d'une couche de déplétion et par suite augmentation de la résistivité



Avant d'examiner le comportement électrique de nos dispositifs en présence d' $O_2$ , il était important d'investiguer l'interaction entre le gaz et la surface de silicium poreux modifié par spectroscopie FTIR.

Connaissant le volume du gaz au moyen de vannes reliées au circuit gazeux des bouteilles qui permettent d'injecter le gaz, et grâce à une jauge de pression disposée à proximité de l'emplacement de l'échantillon, on peut déterminer la concentration massique du gaz à l'intérieur de la chambre que l'on convertit en ppm.

Les mesures de FTIR ont été faites en assurant une concentration du gaz à 100 ppm. L'analyse des spectres FTIR de la figure V.8 permet de comparer les spectres infra-rouge obtenus avant et après exposition à l'oxygène pour des échantillons ayant subi ou pas un recuit. Les spectres (a) et (c) montrent clairement une augmentation des pics d'absorption situés à 460, 488 et 1080  $cm^{-1}$  après exposition à l'oxygène et qui représentent respectivement, les vibrations des liaisons Si-O-Si en mode de flexion, des liaisons Si-O-C et Si-O-Si en mode d'élongation.

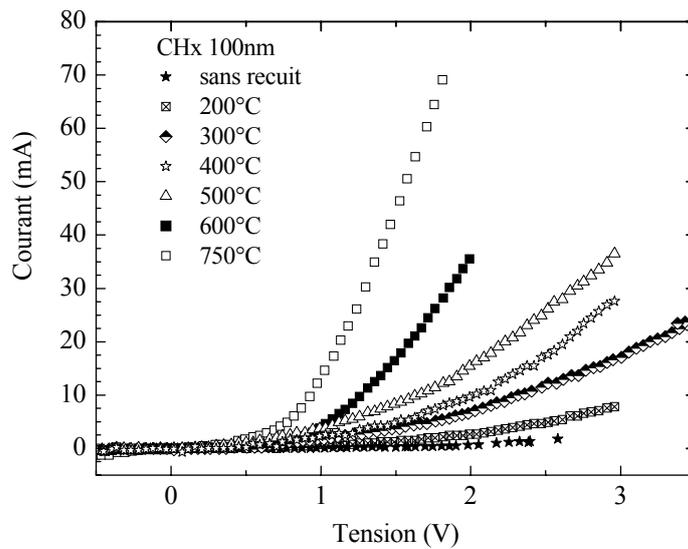


**Fig. V.8** Comparaison des spectres FTIR d'échantillons à deux épaisseurs différentes de CH<sub>x</sub> avec et sans recuit, avant et après exposition à l'oxygène

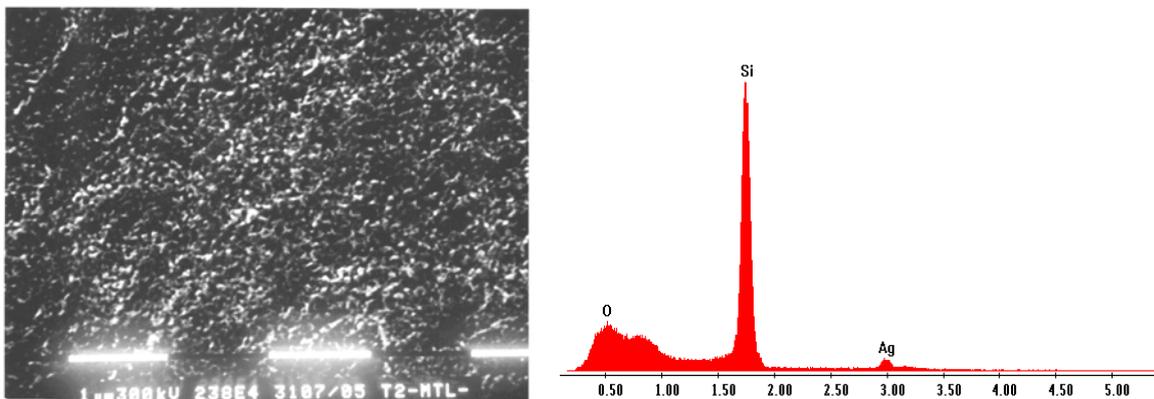
L'échantillon (a) ayant une couche hydrocarbonée CH<sub>x</sub> d'épaisseur 25 nm est plus sensible à l'exposition de l'oxygène que celui dont l'épaisseur de la couche CH<sub>x</sub> est de 100 nm, échantillon (b). Ceci doit probablement provenir d'une couverture incomplète de la surface par les liaisons Si-C.

Nous venons de voir que le recuit des échantillons n'est pas sans effet sur la détection du gaz oxygène par les capteurs modifiés, nous allons décrire et analyser le comportement électrique du capteur suivant sa température de recuit à l'air puis en présence de gaz.

L'influence de la température de recuit d'une structure Ag/CH<sub>x</sub>/PS/Si sur les caractéristiques courant-tension est illustrée sur la figure V.9. L'allure des courbes aux différentes températures a un comportement redresseur semblable à celui d'une diode Schottky, comme il a été montré précédemment. Par ailleurs, plus la température augmente de 200° C à 750° C, les propriétés électriques de notre dispositif sont améliorées. Ce qui indique que la couche CH<sub>x</sub>/PS à la surface du silicium montre un caractère plus résistif aux faibles températures de recuit et se comporte comme une barrière au transfert des porteurs à l'interface silicium-métal.



**Fig. V.9** Caractéristiques I-V des capteurs à différentes températures de recuit des contacts métalliques



**Fig. V.10** Photographie MEB et spectre EDS d'un échantillon de silicium poreux recuit à 750° C

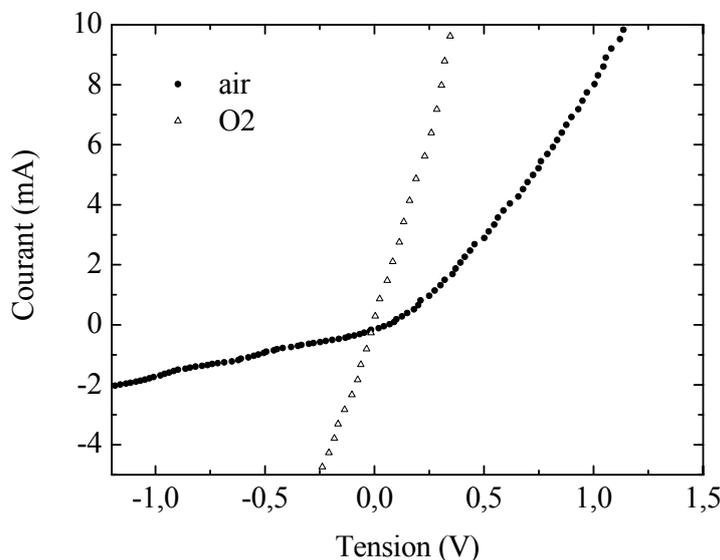
Durant l'étape de recuit, la pâte métallique d'Argent diffuse en partie à travers la surface du silicium. Et due à la nature poreuse de la surface, la pâte conductrice remplit les microcavités durant l'étape de refroidissement qui suit le recuit. Ce qui augmente la surface de contact effective entre le matériau conducteur et la surface du silicium. La figure V.10 montre une

photographie MEB d'un échantillon recuit à 750° C après décapage de la couche d'argent déposée, et la caractéristique EDS fait ressortir la présence d'argent dans un pore. Par conséquent, le comportement électrique de la structure change de façon significative avec la température.

Après avoir relevé la courbe courant tension à l'air ambiant. Les mesures électriques sous environnement oxygène ont systématiquement débutées par le réglage de la pression partielle d'oxygène en agissant sur la vanne reliée à la bouteille d'oxygène pur.

Une fois, la réponse du capteur stabilisée à la pression d'oxygène choisie, nous procédons à la vérification de la réversibilité de la réponse électrique du dispositif. La figure V.11 montre les caractéristiques I-V d'un capteur recuit à 750° C sous ambiance d'air puis d'oxygène, on remarquera une augmentation considérable des courants et la caractéristique prend une allure ohmique.

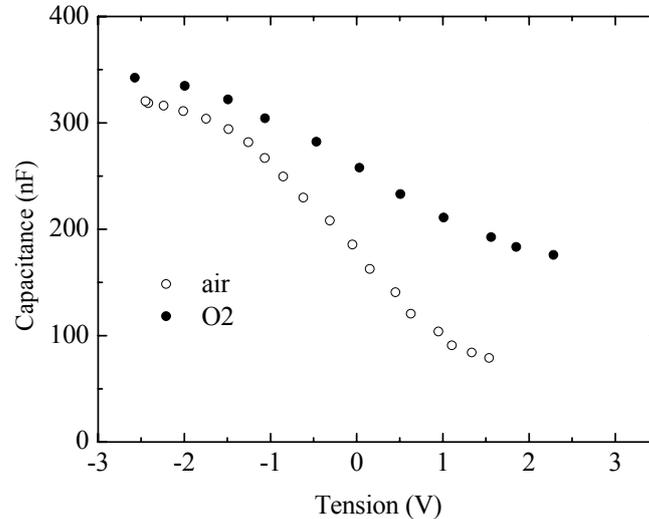
Pour mieux comprendre le comportement électrique et les phénomènes de transport dans nos échantillons sous ambiance gazeuse, nous avons effectué des mesures de capacité à la fréquence 5 KHz,



**Fig. V.11** Réponse électrique du capteur à l'air puis à 0,1 bar d'oxygène

Les mesures C-V ont été réalisées avec l'impédance mètre EG&G 410. La mesure C-V est obtenue en ajoutant à une rampe de tension un petit signal sinusoïdal de fréquence  $f= 2\pi/\omega$ .

Quelque soit la structure de test, celle-ci présente toujours une impédance série due au substrat, aux contacts des faces avant et arrières, aux câbles coaxiaux, etc...



**Fig. V.12** Caractéristique C-V du capteur à l'air puis à 0,1 bar d'oxygène

La mesure de l'impédance globale d'une structure englobe donc une impédance parasite qui est inversement proportionnelle au terme  $1/C\omega$ . A basse fréquence ( $< 100$  KHz) le terme  $1/C\omega$  devient très grand et il n'est pas utile de corriger les valeurs de capacité.

A haute fréquence, l'impédance parasite ne peut pas être négligée. Nous avons donc constaté que le choix de la fréquence était important et qu'au-delà du Méga Hertz, les valeurs obtenues étaient erronées. C'est pour cette raison que nous avons effectué la quasi-totalité des mesures à 5 KHz

Nos échantillons seront basés sur le modèle de la capacité MOS avec un substrat du silicium type P, une couche diélectrique formée par l'oxyde résultant du recuit, la «  $CH_x$  » et la couche poreuse et une couche métallique d'argent. Deux régimes sont à distinguer dans les caractéristiques C-V de la capacité de notre structure : l'accumulation et la désertion en fonction de la polarisation du contact métallique. Selon le type de charges présentes à la surface, nous obtenons des caractéristiques C-V qui seront modifiées par rapport à celle d'une capacité idéale [183].

Il convient de rappeler quelques caractéristiques des états d'une capacité MOS dont la description complète peut être retrouvée dans l'excellent ouvrage de S.M. Sze [184].

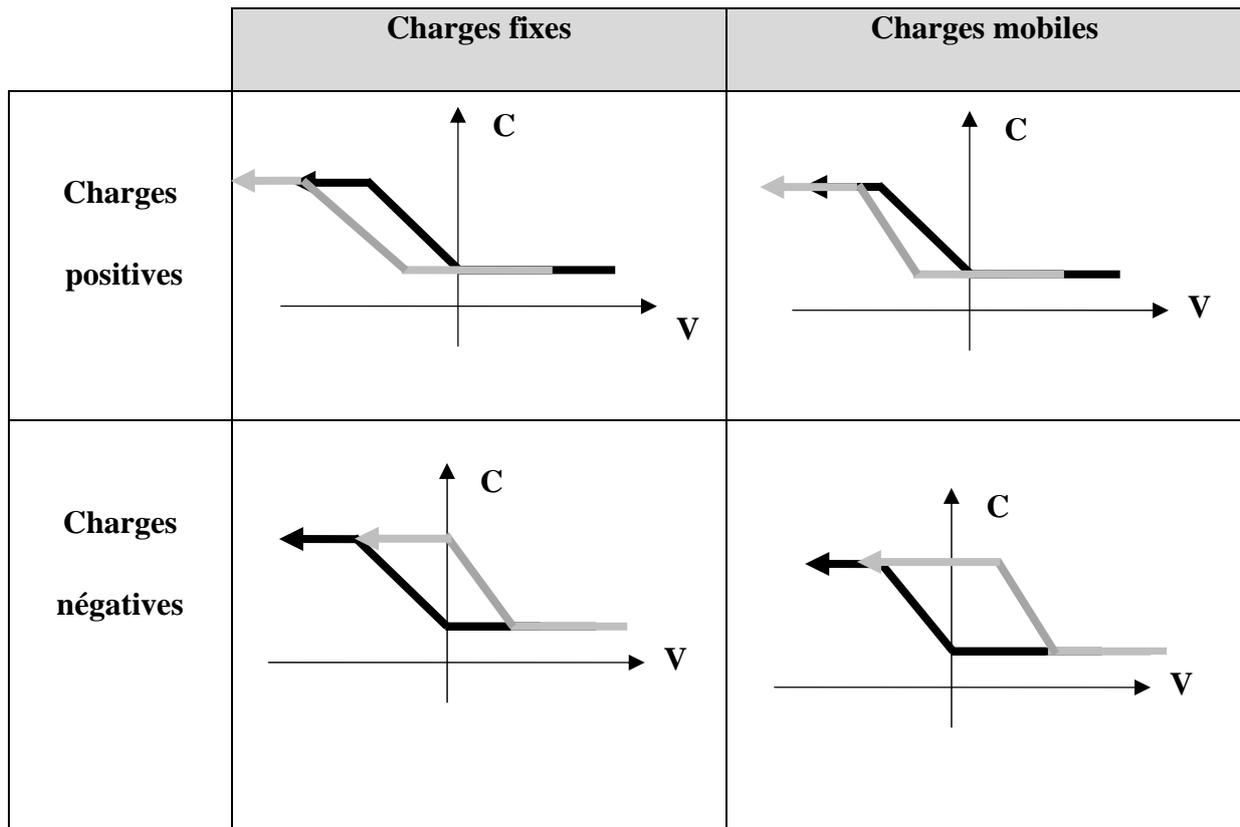
- En condition d'accumulation, la polarisation de la grille est négative, les porteurs majoritaires étant des trous, une importante quantité de trous vient peupler la surface du substrat. La plus grande partie de la perte de potentiel se localise dans l'oxyde. La capacité mesurée correspond à la capacité de l'oxyde.
- En condition de désertion, la polarisation de la grille est positive, les porteurs majoritaires à savoir les trous sont éloignés de l'interface oxyde/substrat ce qui crée une zone de charge d'espace où aucune charge mobile n'est présente. Cette zone désertée induit une capacité qui placée en série avec celle de l'oxyde fait chuter la capacité totale mesurée.

Dans le cas des capacités réelles, plusieurs types de charges localisées dans l'oxyde peuvent influencer les caractéristiques C-V :

- Les charges fixes immobiles sous l'action d'un champ électrique.
- Les charges ioniques mobiles dans l'oxyde.
- Les états rapides d'interface dus aux liaisons pendantes.

L'influence électrostatique de ces charges est maximale lorsqu'elles sont localisées près de l'interface oxyde-substrat.

Le tableau V.1 résume l'ensemble des changements prévus suivant le type de charges, fixes ou mobiles et leur signe.



**Tab. V.1** Influence des divers types de charges dans l'oxyde sur les caractéristiques C-V

Pour des charges fixes positives, la courbe C-V est décalée vers la gauche. Dans le cas de charges fixes négatives, le décalage se fait vers la droite.

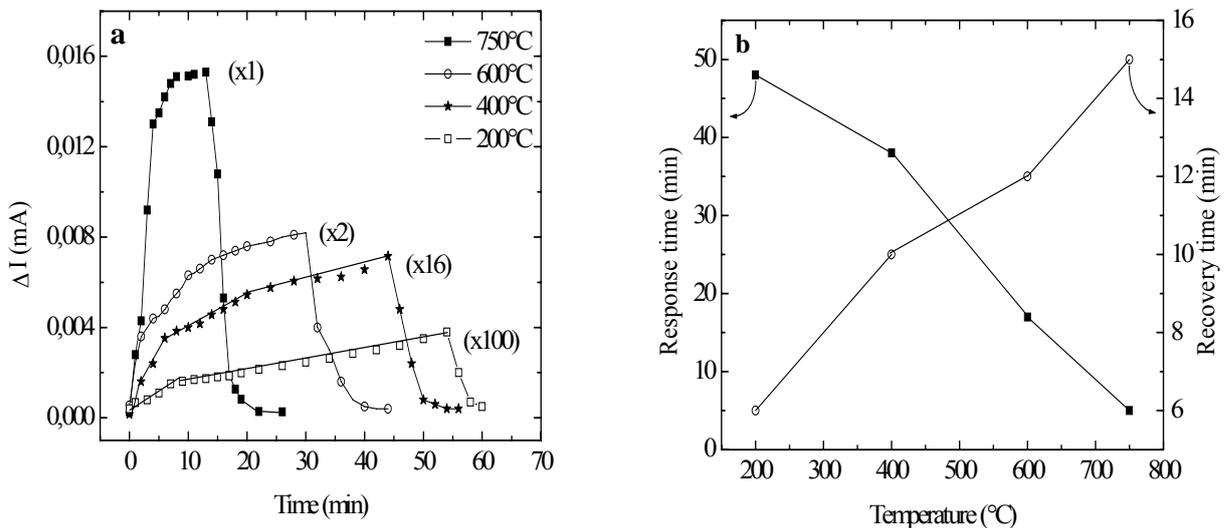
En présence de charges mobiles, c'est la pente dans le régime de désertion qui est changée. Dans le cas de charges mobiles positives, en régime d'inversion, elles se trouvent proches du substrat et lorsque la polarisation de la grille diminue, les charges sont repoussées vers la grille et leur influence diminue. Cette diminution de l'influence électrostatique des charges explique le changement de pente.

Les mesures de capacité de la figure V.12 ont été effectuées avec un balayage de la tension de l'accumulation à l'inversion, à savoir de -3 V à +3 V, on notera que le signal capacité par unité de surface est considérablement augmentée (par rapport à la littérature) dû à la superficie interne élevée du silicium poreux. De plus, la caractéristique C-V de la structure

exposée à l'oxygène est modifiée par rapport à celle mesurée à l'air. Il y a déplacement de la courbe vers la droite avec changement de pente dans le régime de désorption.

Plusieurs structures dont les contacts ont été recuits à différentes températures sont soumises aux mêmes tests. L'enregistrement des courants détectés sur une durée de 60 mn à une polarisation fixe de 1 V nous a permis de tracer la réponse dynamique des dispositifs, comme montré sur la figure V.13 a. L'échantillon recuit à 750° C présente une plus grande sensibilité à l'oxygène que les échantillons recuits à des températures inférieures à 750° C. De plus, ces dispositifs ont un temps de réponse long jusqu'à plusieurs dizaines de minutes.

D'un autre côté, le temps de recouvrement montre un comportement opposé avec l'augmentation de la température, comme on peut clairement l'observer sur la figure V. 13b.



**Fig. V.13** Réponse dynamique des capteurs en fonction de la température de recuit (a) et leurs temps de réponse et de recouvrement correspondants (b)

En réduisant la concentration d'oxygène à zéro, le courant récupère lentement sa caractéristique de départ, mais il retrouve complètement sa valeur initiale. Ces comportements ont été également démontrés par d'autres capteurs à nanostructures. [185].

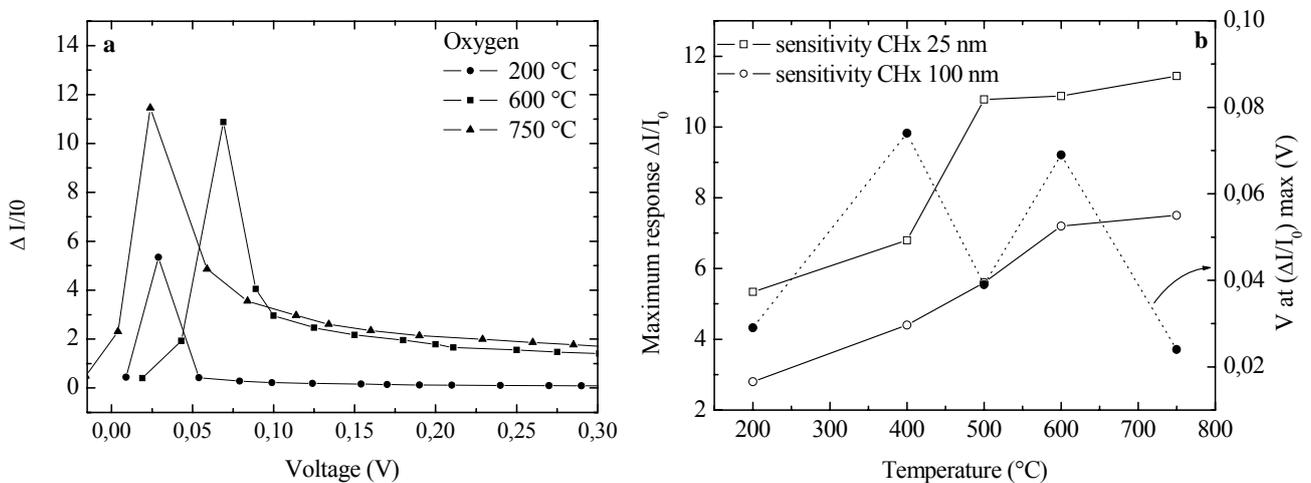
Le petit temps de réponse constaté par l'échantillon recuit à 750° C, comparé à celui recuit à 200° C, peut être attribué à une meilleure conductivité entre les interfaces Ag/CH<sub>x</sub>/PS, et a pour conséquence une augmentation de la sensibilité du dispositif suite à l'interaction du gaz

avec la couche active. C'est pourquoi, le mécanisme de la réponse I-V peut être expliqué conjointement par les propriétés de transport électrique dans la structure  $\text{CH}_x/\text{PS}/\text{Si}$  en diode et par la réaction de transfert de charge qui se produit durant l'adsorption à la surface du silicium poreux tel que proposé par plusieurs auteurs [186,187].

Les variations de la réponse relative du courant des capteurs  $\Delta I/I_0$ , où  $\Delta I = |I - I_0|$ , est la différence des courants avant ( $I_0$ ) et après ( $I$ ) introduction du gaz, ont été étudiés en fonction de la polarisation et sont illustrés sur la figure V.14a.

Une réponse positive et maximale est enregistrée pour l'échantillon recuit à  $750^\circ\text{C}$  à une tension de polarisation de 24 mV. Alors, qu'aux tensions plus élevées, les caractéristiques de la structure ne sont pratiquement pas affectées par l'environnement gazeux, ce qui produit une faible sensibilité. Ces résultats montrent qu'une sensibilité élevée est observée pour de faibles tensions de polarisation et que par conséquent, le capteur peut fonctionner à des tensions basses dans la gamme 10-100 mV.

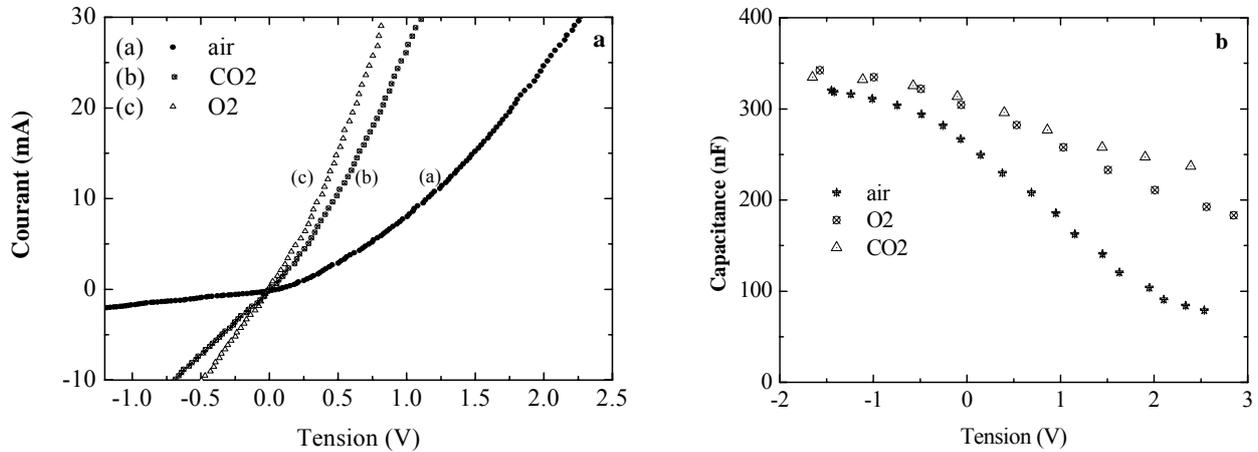
La figure V.14b montre la dépendance de la réponse du capteur sous environnement oxydant par rapport à la température à deux épaisseurs de la couche  $\text{CH}_x$ , 25 et 100 nm.



**Fig. V.14** Dépendance de la réponse du capteur à l'oxygène en fonction de la polarisation (a) et en fonction de la température (b)

On notera une augmentation graduelle de la réponse avec la température dans le cas des deux épaisseurs avec une réponse plus élevée pour la couche la plus fine jusqu'à stabilisation. Ce qui a été confirmé par les spectres FTIR de la figure V.8. En présence du dioxyde de carbone, le capteur a un comportement similaire que lorsqu'il est soumis à l'oxygène. En effet, les courants sont importants et la caractéristique a une allure quasi-ohmique, comme il apparaît

sur la figure V.15a. De plus, la courbe C-V présente un changement de pente et un déplacement vers la droite. Ces observations ont été également constatées en présence d'O<sub>2</sub>, figure V.15b.



**Fig. V.15** Caractéristiques I-V (a) et C-V (b) du capteur en présence des gaz oxygène et dioxyde de carbone

Les gaz oxydants ont la particularité d'être accepteurs, ils s'adsorbent donc à surface du capteur comme ions négatifs. Nous sommes dans le cas de charges mobiles négatives, ce qui explique le déplacement des courbes C-V vers la droite et le changement de pente.

Pour comprendre, l'augmentation de la capacité en condition d'accumulation ; on peut modéliser la structure par trois capacités en série :

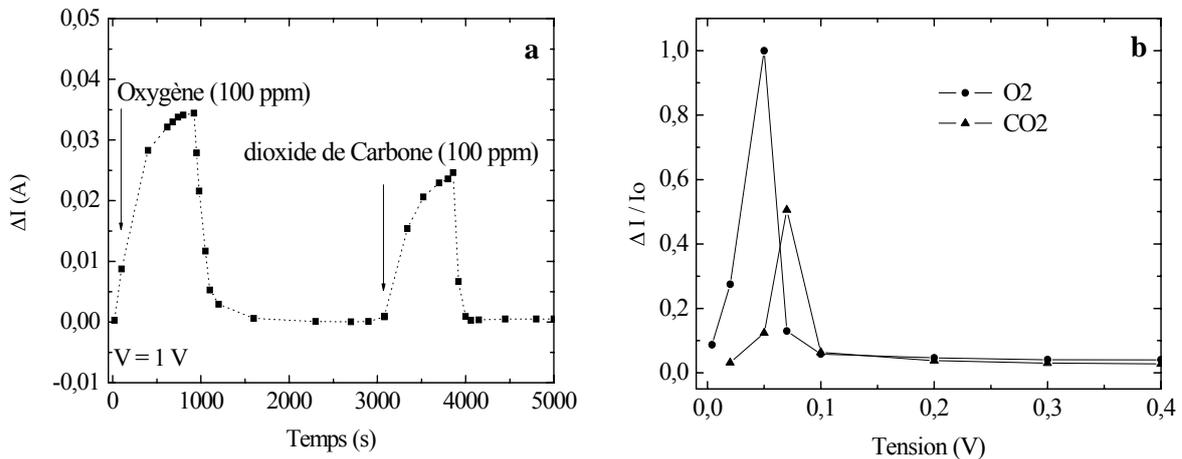
- Celle de couche CH<sub>x</sub>
- Celle de la couche de silicium poreux
- Celle du substrat

En condition d'accumulation, la grille est polarisée négativement et dans toutes les couches diélectriques règne un champ électrique qui va du substrat vers la grille. En raison du champ électrique, les trous sont confinés dans le plan du côté de la grille. Les autres porteurs, les ions mobiles négatifs du gaz sont repoussés vers l'intérieur de la couche. Dans cette zone, il y a largement assez de charges pour considérer que le comportement de la couche se rapproche plutôt de celui d'un métal (c'est comme si que le matériau est non intentionnellement dopé dans cette région). Etant enrichie en porteurs, la couche n'est plus assimilée à un diélectrique

mais plutôt à un pseudo-métal. Par conséquent, la structure sera modélisée par 2 capacités en série. Ce passage du diélectrique à pseudo-métal apporte une augmentation de la capacité.

La réponse dynamique du dispositif envers le  $\text{CO}_2$  est comparée à l'oxygène et reportée sur la figure V.16a. On remarquera que pour une concentration identique des deux gaz à 100 ppm, on obtient des changements différents de la conductance du dispositif mais réversibles.

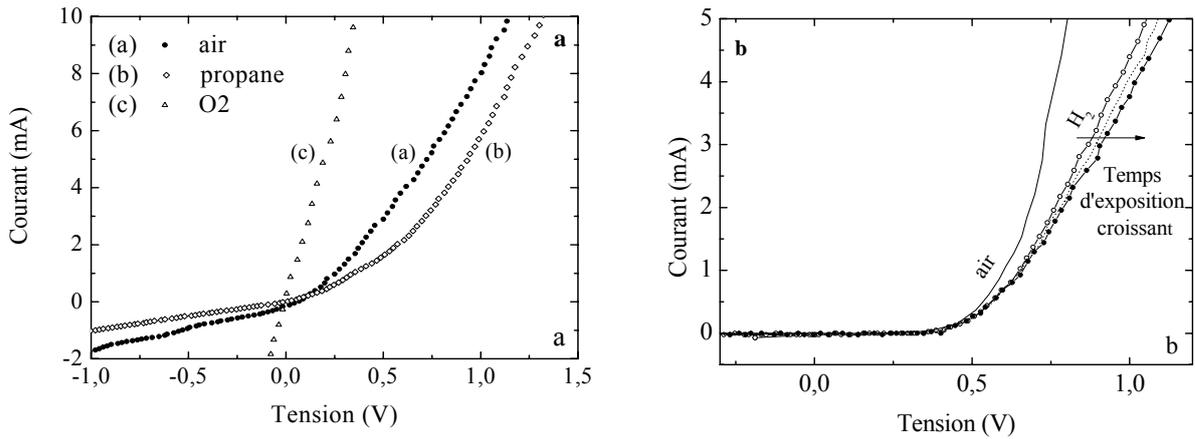
Le maximum de sensibilité mesuré dans le cas du  $\text{CO}_2$  est de 50% moindre par rapport à celui obtenue en présence d' $\text{O}_2$ , à cause de l'encombrement stérique, et est obtenu à 70 mV, comme le montre la figure V.16b. Ces résultats montrent que le capteur peut fonctionner à de faibles tensions de polarisation et démontre une grande sensibilité aux gaz oxydants avec des variations de courant et de capacitance positives.



**Fig. V.16** Réponse dynamique (a) et sensibilité (b) du capteur exposé à 100ppm des gaz  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$  séparément

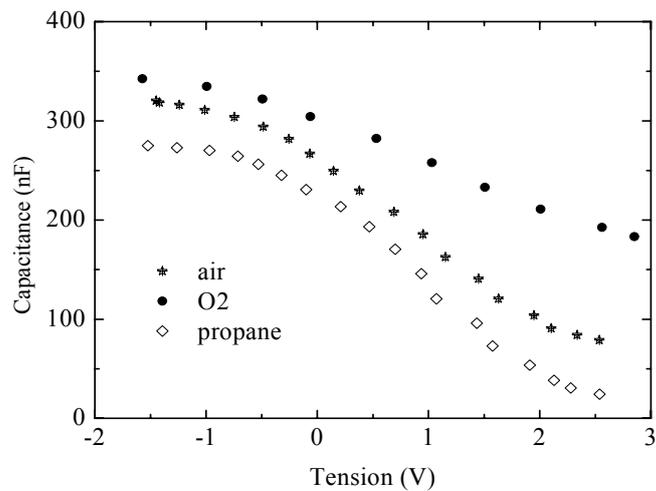
### V.5.2 Gaz $\text{H}_2$ et propane

De la même façon que précédemment, nous avons étudié les propriétés électriques de la structure sous environnement d'hydrogène et de propane. L'introduction d'un gaz réducteur dans la cellule provoque une diminution du courant de la structure mais un comportement redresseur est observé sur les courbes I-V comme le montre la figure V.17a.



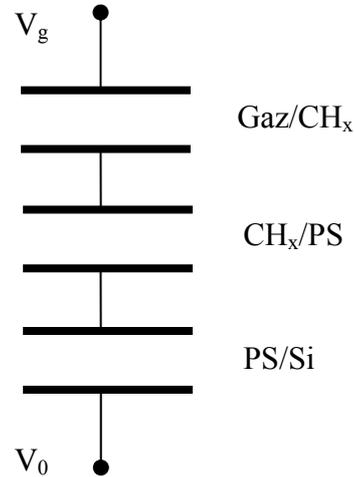
**Fig. V.17** Réponses électriques I-V du capteur exposé au propane (a) et à l'hydrogène (b)

A titre comparatif, la caractéristique I-V du dispositif sous ambiance d'oxygène est représentée. Une deuxième structure est exposée à l'hydrogène, le résultat est identique, le courant baisse au fur et à mesure que le temps d'exposition augmente, voir la figure V.17b. On remarque donc une baisse du courant dans le cas des gaz réducteurs, ce qui indique un effet de passivation sur la surface CH<sub>x</sub>/SiP. A partir des mesures C-V, nous obtenons les caractéristiques illustrées sur la figure V.18. Une diminution de la capacité en présence de propane en condition d'accumulation, est observée. Lors de l'interaction du gaz réducteur avec la surface, celui-ci étant donneur, il va s'adsorber sur la surface comme ion positif et va créer une zone de charges négatives dans la zone surfacique de la couche CH<sub>x</sub>.



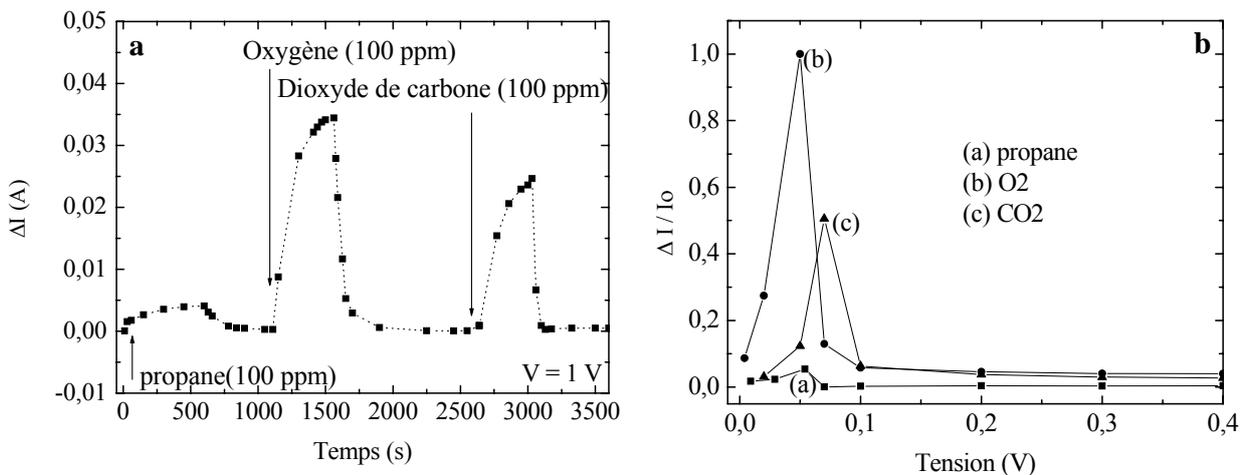
**Fig. V.18** Caractéristiques C-V du capteur en présence de propane

En raison du champ électrique, les molécules du gaz donneur ionisées sont localisées dans le plan du côté de la grille, une couche de déplétion est ainsi formée qui peut être assimilée à un diélectrique, par conséquent la structure peut être modélisée par 3 capacités en série, figure V.19. Dans ce cas la capacité équivalente en condition d'accumulation diminue ce qui a été également constaté avec l'hydrogène.



**Fig. V.19** Modélisation de la structure en condition d'accumulation en présence d'un gaz réducteur

La réponse dynamique du capteur en présence de propane est représentée sur la figure V.20a et comparée à celles sous environnement d'oxygène et de dioxyde de carbone. La variation du courant est plus faible dans le cas du propane, ce qui apparait sur les courbes de la sensibilité du capteur en fonction de la polarisation de la figure V.20b et qui indiquent la plus basse réponse de 5% pour le propane à 54 mV. Néanmoins, la réponse est réversible dans tous les cas.



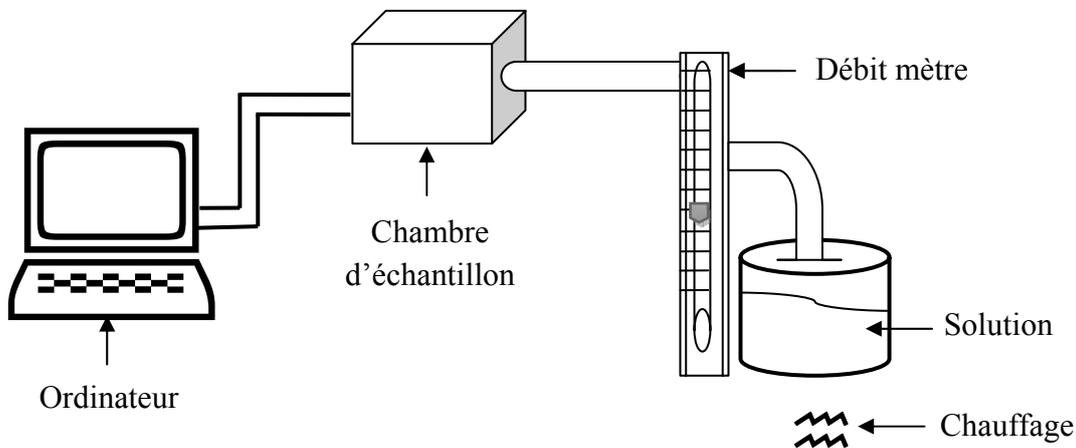
**Fig. V.20** Réponse dynamique (a) et sensibilité (b) du capteur exposé à 100ppm des gaz O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> et propane séparément

### V.5.3 Réponse des capteurs aux vapeurs de solutions acide et basique

Dans le but d'évaluer notre capteur, nous avons mesuré les performances électriques de notre dispositif en présence de solutions acide et basique. L'étude a porté sur deux solutions:

- L'ammoniaque ou hydroxyde de l'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) est une solution aqueuse basique très volatile, qui libère un gaz, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) connu pour son odeur extrêmement irritante et pouvant présenter un caractère explosif.
- L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse acide de chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$ ). Concentrée elle forme des vapeurs acides aux effets corrosifs sur les tissus humains, organes respiratoires et sur les yeux.

Nous avons tout d'abord développé un système pouvant mesurer les concentrations des vapeurs à l'intérieur d'une chambre de  $2 \text{ cm}^3$  de volume. Le système comprend un récipient en téflon lequel contient la solution acide ou basique. Pour activer l'évaporation de la solution, nous avons chauffé la solution à des températures allant jusqu' à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

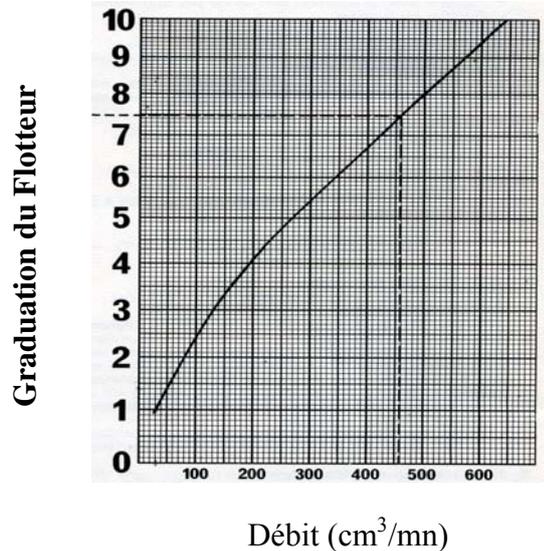


**Fig. V.21** Schéma du banc expérimental pour relever la réponse électrique des capteurs aux vapeurs de solutions chimiques

Toutes les conduites ont été réalisées en téflon. Les échantillons sont placés à l'intérieur de la chambre, les contacts électriques sont reliés à la surface des capteurs par des fils en cuivre et la mesure du courant électrique est enregistrée sur un ordinateur. Le dispositif est représenté

sur la figure V.21. La mesure se fait en circuit fermé et la détermination du débit s'obtient à partir des courbes de débit fournies par le constructeur, voir figure V.22.

**Fig. V.22** Courbe du débit de vapeur fourni par le constructeur *Platon*



En chauffant la solution à 60° C, le flotteur indique 1.5 sur l'échelle du tube, ce qui correspond à un débit de 50 cm<sup>3</sup>/mn, connaissant le débit on peut déduire la concentration massique de la vapeur et par suite la convertir en ppm (particule par minute), à d'autres températures et pressions.

Pour cela on utilise l'équation suivante :

$$C_{(\text{ppm})} = \frac{62.4 \cdot (273 + T) \cdot C_{(\text{mg}/\text{m}^3)}}{P \cdot \text{PM}} \quad (\text{V.9})$$

Où, la valeur de 62.4 est le volume (l) d'une mole de gaz ou de vapeur à pression ou température différentes de la normale.

PM est le poids moléculaire de la substance.

Dans notre cas la vapeur de NH<sub>3</sub> (base) PM = 17 g, HCl (acide) PM = 36.45 g

Pour aboutir à la concentration massique, on utilise l'équation des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (\text{V.10})$$

Où R : Constante des gaz parfaits 62.4

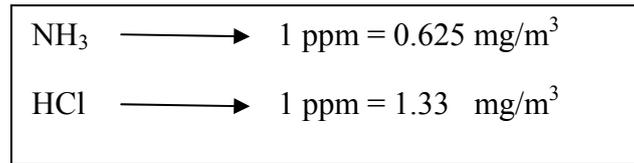
T : Température soit 273 + 60= 333 Kelvin

P : Pression 1 atm= 760 mmHg

V : Volume en l

n : Nombre de moles

En substituant ces valeurs dans la formule de conversion des mg/m<sup>3</sup> en ppm, on obtient les concentrations de la substance correspondant à chaque solution :



Les expériences préliminaires ont très vite montré l'instabilité de certains capteurs, dont la couche de CH<sub>x</sub> était trop fine, voire même inhomogène sur toute la surface. Seuls les capteurs dont l'épaisseur de la couche est supérieure à 200 Å nous ont permis d'observer des résultats reproductibles.

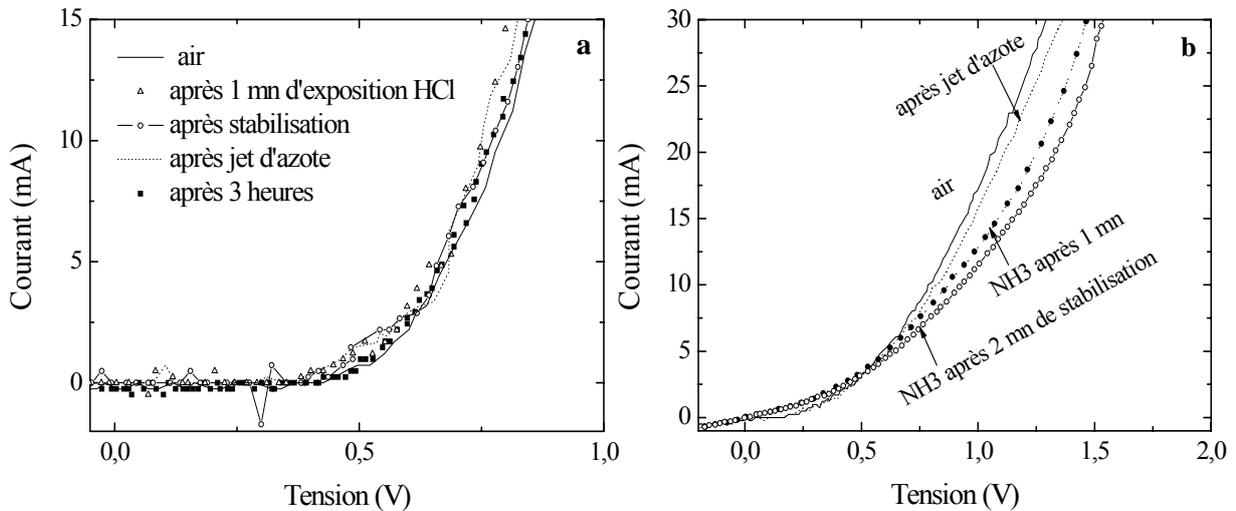
Les réponses électriques des capteurs aux vapeurs acide et basique sont présentées sur la figure V.23, après stabilisation de la réponse. La chambre est ensuite balayée par un flux d'azote durant 2 mn afin de vérifier la bonne réversibilité de la réponse électrique de nos capteurs.

Les résultats expérimentaux obtenus, suggèrent, dans le cas de l'ammoniac que la conductivité diminue, ce qui indique qu'un processus de réduction s'est enclenché.

Dans le cas d'un semiconducteur de type P (notre cas) l'adsorption d'une molécule d'oxygène O<sub>2</sub> de l'air implique le transfert d'électrons vers les atomes d'oxygènes par l'apparition en surface des entités telles que O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> ou O<sup>2-</sup>. Il s'en suit une réaction au comportement réducteur [188] du fait principalement d'une concentration importante du gaz NH<sub>3</sub> dans la chambre de l'échantillon telle que :



Cette réaction implique une diminution de la conductivité du capteur, comme on peut le constater sur la figure V.23b. Par contre la réponse du capteur au HCl est six (06) fois moins importante par rapport à sa réponse en présence de  $\text{NH}_3$ . La réponse induit une faible augmentation de la conductivité. La réponse est donc minimale dans le cas des vapeurs de HCl comme on peut le voir sur la figure V.23a. Le retour à la caractéristique de départ a nécessité plusieurs jours. En revanche, dans le cas du  $\text{NH}_3$ , le capteur a retrouvé sa caractéristique initiale après 1 heure.



**Fig. V.23** Réponse électrique des capteurs aux vapeurs de HCl (a) et de  $\text{NH}_3$  (b)

## V.6 Tests d'environnement

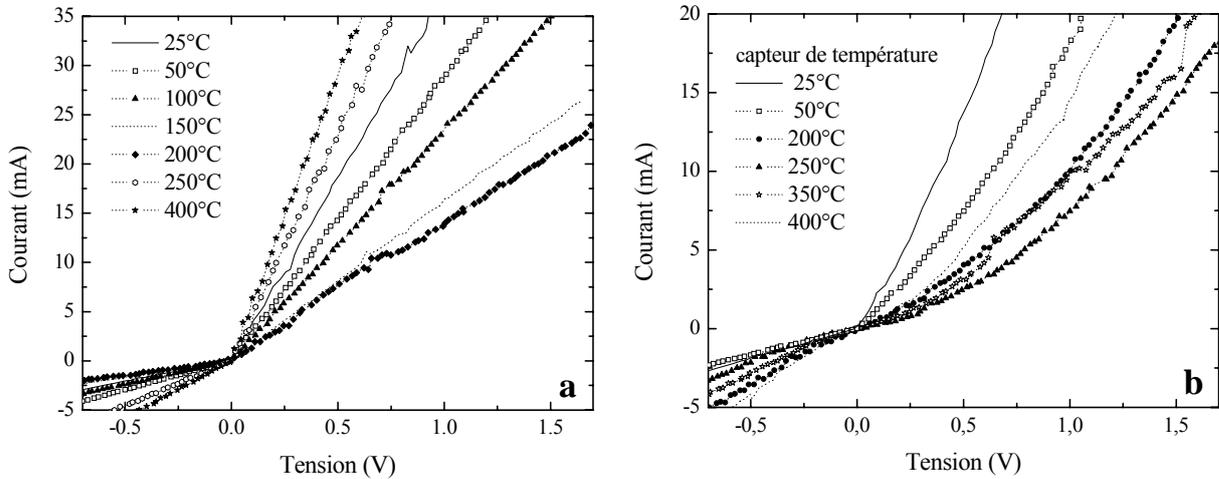
Les tests d'environnement sur notre structure ont été menés pour deux raisons principales. Le premier objectif est d'évaluer notre capteur sous des conditions environnementales variables et de s'assurer de sa sensibilité vis-à-vis de certains paramètres rencontrés sous environnement réel. Le second objectif de ce type de test est de rechercher un mécanisme à travers lequel le tri des différents capteurs peut être effectué.

### V.6.1 Effet de la température

La température a pour effet de faire varier la résistivité du substrat de silicium et de la couche poreuse. La relation entre la résistivité du silicium et la température est bien connue et est

inversement proportionnelle. Par contre l'effet de la température sur la résistance du silicium poreux continue d'être étudié.

Les tests menés dans ce sens ont démontré plusieurs possibilités. Selon l'épaisseur des couches hydrocarbonées, la dépendance avec la température pouvait être proportionnelle ou inversement proportionnelle, voir la figure V.24a et b. On remarquera sur la figure V.24a, cas de l'épaisseur  $CH_x < 200 \text{ \AA}$ , dans la gamme des températures 25-200° C la résistance de la structure augmente de façon significative alors qu'à partir de 250° C jusqu'à 400° C, la conductivité électrique augmente et dépasse celle de la température ambiante. Par ailleurs, sur la figure V.24b, cas de l'épaisseur  $CH_x > 200 \text{ \AA}$ , la résistance de la structure continue d'augmenter jusqu'à 250° C pour diminuer ensuite dans l'intervalle 300-400° C tout en restant supérieur à celle de la température ambiante. On remarquera que l'allure des courbes est semblable et montre un comportement redresseur. Les mesures montrent sur la figure V.24b que nous sommes en présence de réactions de type réducteur quelque soit la température, alors que la figure V.24a fait apparaître de deux types de comportement oxydant et réducteur.

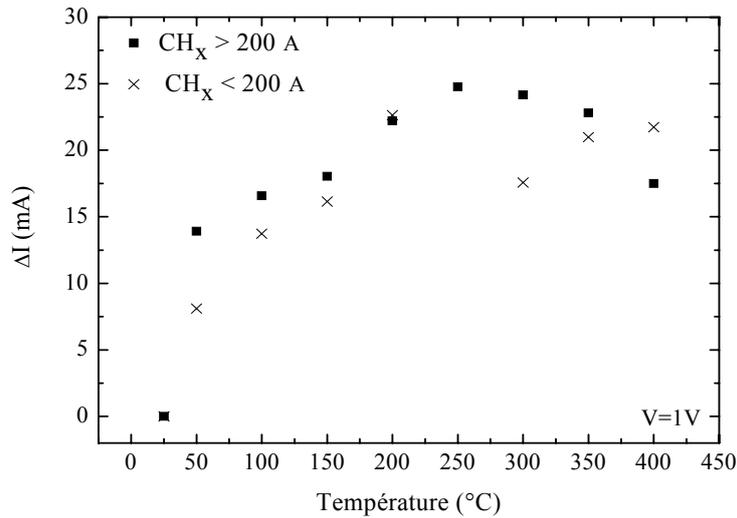


**Fig. V.24** Effet de la température ambiante sur les caractéristiques I-V du capteur dans le cas d'une couche  $CH_x$  d'épaisseur  $< 200 \text{ \AA}$  (a) et  $> 200 \text{ \AA}$  (b)

Plusieurs mécanismes influencent la conductivité électrique du dispositif, l'agitation thermique, l'effet de la température, l'épaisseur de la couche  $CH_x$ , l'épaisseur de la couche poreuse, la concentration de base du substrat et la nature du contact métal-semiconducteur,

sans que la nature du métal ait un effet sur la caractéristique I-V. Puisque l'utilisation d'un autre métal (Al) sur la face avant n'a eu aucune influence sur le résultat.

Nous avons représenté sur la figure V.25 les variations observées à différentes températures, en valeur absolue, en fonction de l'épaisseur de la couche  $CH_x$ .



**Fig. V.25** Variation du courant du capteur en fonction de la température à deux épaisseurs de la couche  $CH_x$

On remarquera que le signal est d'autant plus important que l'épaisseur de la couche  $CH_x$  est supérieure à  $200 \text{ \AA}$ . On observe le passage par un maximum dans le cas où l'épaisseur de la couche  $CH_x$  est supérieure à  $200 \text{ \AA}$  à la température correspondante de  $250^\circ \text{ C}$  suivi d'une diminution du signal pour les températures supérieures à  $250^\circ \text{ C}$ . On notera également que le maximum de la réponse des structures dont la couche  $CH_x$  a une épaisseur inférieure à  $200 \text{ \AA}$  se trouve à une température inférieure, soit  $200^\circ \text{ C}$ . Aux températures intermédiaires,  $200$  à  $250^\circ \text{ C}$ , l'amplitude de la réponse diminue brusquement puis subit une sensible augmentation au-delà de  $250^\circ \text{ C}$ . Les deux courbes ont une allure semblable pour des températures allant jusqu'à  $200^\circ \text{ C}$ .

A l'issue de ces résultats expérimentaux faisant varier la température des conditions environnantes, nous pouvons conclure que notre dispositif est sensible à la température. La dépendance de notre structure avec la température a démontré des résultats qui sont soit proportionnels ou inversement proportionnels suivant l'épaisseur de la couche hydrocarbonée.

Nous avons noté des variations de courant (en valeur absolue) croissante avec l'évolution de la température jusqu'à une valeur limite de 25 mA à 250° C.

Ce qui en fait un bon capteur de température et peut trouver des applications en milieu industriels ou domestiques.

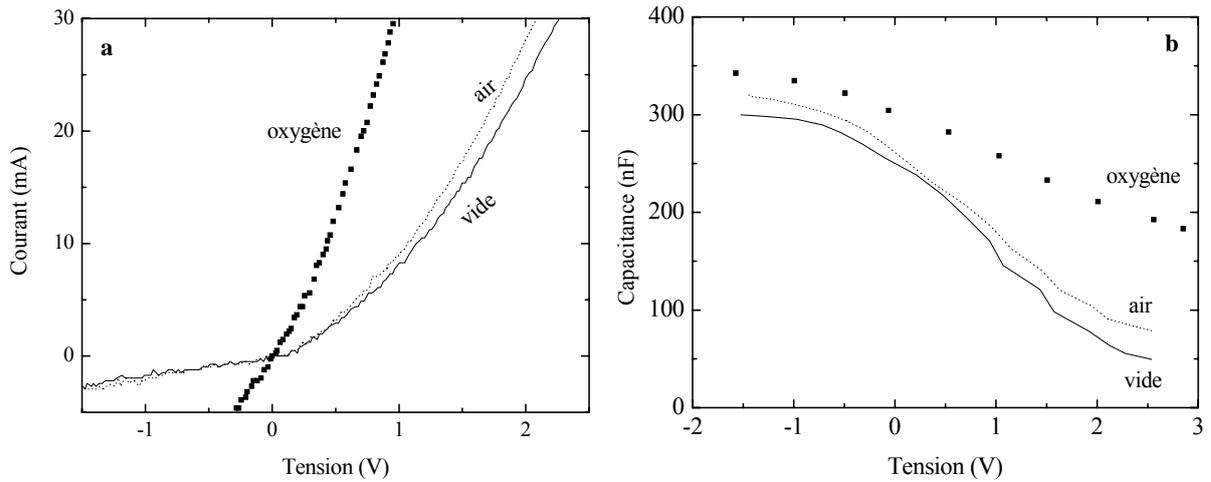
### **V.6.2 Effet de la pression**

La surface d'un solide est caractérisée par la discontinuité de son réseau cristallin, la formation de nouveaux états chimiques de surface tels que le réarrangement d'atomes ou la présence d'espèces gazeuses chimisorbées sont indispensables au bon équilibre de la surface. Ces états de surface conduisent généralement à la création d'une barrière de potentiel à la surface. Le potentiel peut varier en fonction des conditions expérimentales et en particulier en fonction des pressions des gaz présents dans l'environnement gazeux. Ces phénomènes apparaissent dans les mesures I-V et C-V de la figure V.25a et b. Un test utilisant la pression du vide et la pression de l'air ambiant ont permis d'évaluer l'effet de la pression sur notre dispositif. En effet la capacité C est définie par :

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{l} \quad \text{et} \quad C = \frac{Q}{V} \quad (\text{V.13})$$

S : Surface, l : Distance, Q : Charge électrique, V : Potentiel

En faisant varier la constante diélectrique  $\epsilon$  (interface gaz/CH<sub>x</sub>), la capacité va être modifiée. Il apparaît un effet capacitif qui produit une accumulation de charges au niveau de la surface, figure V.26 b, cette variation de charges (due à l'air) va induire un courant supplémentaire dans le circuit électrique comme il apparaît sur la figure V.26a. Les résultats obtenus des tests d'environnements révèlent que l'on ne peut pas identifier une structure stable par rapport aux facteurs environnementaux et que l'effet de ces paramètres ne peut être négligé.



**Fig. V.26** Effet de la pression environnante sur les réponses électriques I-V (a) et C-V (b) du capteur, les caractéristiques sous oxygène sont représentées pour comparaison

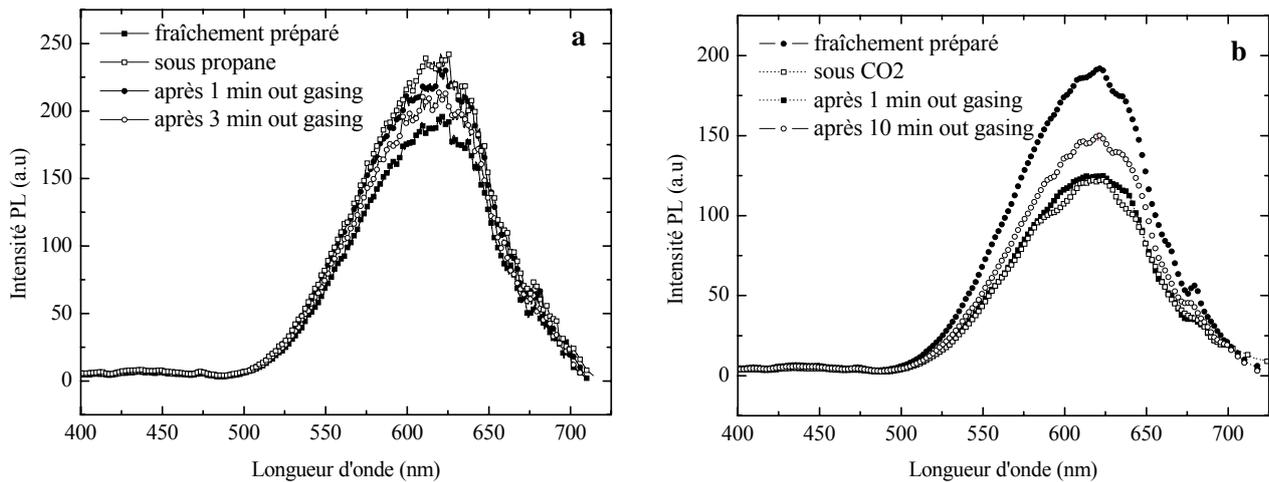
### V.7 Réponse photoluminescente du capteur aux gaz oxydant $\text{CO}_2$ et réducteur $\text{C}_3\text{H}_8$

La stabilisation des propriétés photoluminescentes du silicium poreux dans la structure actuelle est une étape importante et a été confirmée sur une durée de plus de deux ans. Doté de cette caractéristique, le dispositif est susceptible de servir dans la caractérisation des environnements industriels ou domestiques et peut trouver des applications diverses dans les domaines de l'électronique, photonique, optoélectronique, chimique et bio-médical.

Les propriétés de luminescence des structures de silicium poreux modifiées par une couche de  $\text{CH}_x$  sont étudiées avant et après traitement thermique sous environnement de  $\text{CO}_2$  et de propane. Les conditions de préparation des échantillons de silicium poreux sont identiques aux travaux précédents. Les échantillons sont divisés en deux groupes : le premier a été analysé directement en présence des deux gaz séparément. Le deuxième groupe a été recuit à des températures comprises dans l'intervalle 200-600° C durant 30 mn puis exposé aux mêmes gaz.

Les mesures de photoluminescences (PL) sont enregistrées pendant et après exposition au gaz. Comme observé sur la figure V.27a l'échantillon fraîchement préparé fait apparaître une bande de photoluminescence à 621 nm. L'intensité de la bande augmente quand l'échantillon est exposé au propane. Le pourcentage d'augmentation d'intensité de photoluminescence

après 5 mn d'exposition à 100 ppm du gaz est de 26 %. Après élimination du gaz, la photoluminescence revient totalement à son niveau initial d'intensité dans un délai de 5 à 7 mn. La photoluminescence démontre un comportement réversible. Les mesures suggèrent un rôle direct du propane dans la passivation des défauts de surface non-radiatifs, comme rapporté par différents auteurs [189].



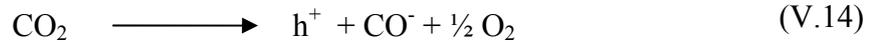
**Fig. V.27** Spectres PL d'un échantillon PS+CHx exposé à 100 ppm de propane (a) et 100 ppm de CO<sub>2</sub> (b)

Cependant, l'échantillon exposé au gaz CO<sub>2</sub> montre une diminution de l'intensité de PL avec un léger blue-shift d'environ 10 nm et une diminution de la largeur à mi-hauteur est clairement observée, comme montré dans la figue V.27 b. Par conséquent tout changement dans les propriétés de la couche poreuse telles que la porosité, l'indice de réfraction dû aux conditions ambiantes, devrait avoir un effet sur la photoluminescence. Ce mécanisme a pu être l'un des mécanismes probables ayant induit un changement de l'intensité de PL.

Ces résultats confirment le modèle optique invoqué par Kim & al qui montre que la photoluminescence du silicium poreux est principalement émise par la partie supérieure de la couche [190].

Après 5 minutes, le pourcentage d'extinction de la PL était de 37%. Ensuite, 85% de l'intensité originale de PL a été récupéré après plus de 30 minutes, le rétablissement total de l'intensité de PL est beaucoup plus lent mais après environ un jour l'intensité a récupéré sa valeur initiale. On pense que le mécanisme d'extinction est dû à la formation des ions CO<sup>-</sup> quand la surface a été exposée au CO<sub>2</sub>. L'injection d'un trou dans la bande de valence du

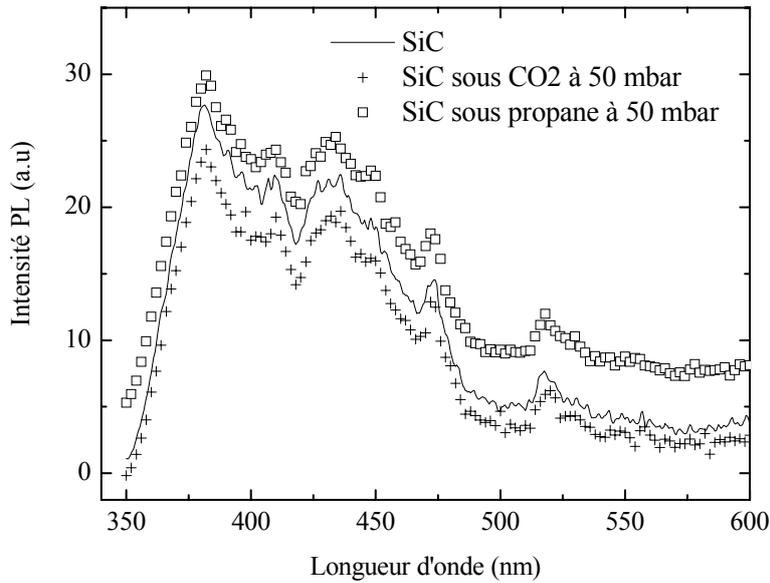
silicium poreux a probablement causé un déclin non-radiatif de l'exciton responsable de la photoluminescence du silicium poreux [191].



L'absorption de  $\text{CO}_2$  modifie la concentration des trous à l'interface  $\text{CH}_x/\text{PS}$ .

Des travaux précédents ont montré que l'intensité de photoluminescence dépend de la présence des adsorbats de surface, tels que rapportés par Harper et Sailor [192]. Ils démontrent que les molécules capables d'agir comme accepteurs de charges ou d'énergie peuvent atténuer la photoluminescence du silicium poreux. Sailor et Lee [193] ont suggéré que les entités à la surface peuvent aussi bien se combiner aux états excités du silicium poreux, ou encore agir comme centres de recombinaison non radiatifs. Par conséquent, l'interaction affecte profondément la structure des bandes du matériau et l'assemblage « molécule-nanostructure » donne naissance à un nouveau matériau dont les propriétés changent.

Le deuxième groupe d'échantillons recuits à  $600^\circ \text{C}$  ayant montré une remarquable amélioration de la photoluminescence dans la région bleue, est également exposé aux gaz  $\text{CO}_2$  et propane. Sur la figure V.28, sont rapportés les spectres de photoluminescence dans la gamme des longueurs d'onde  $0.3$  à  $0.6 \mu\text{m}$ , comparé à l'émission sous ambiance d'air, une augmentation de l'intensité de la PL est enregistrée en présence de propane et un comportement opposé est observé dans le cas du  $\text{CO}_2$ . Les gaz ont le même effet sur la variation de PL que dans le cas de l'émission dans la région rouge. Cependant, nous avons constaté que le taux d'extinction varie tout au long du spectre de photoluminescence et que l'ampleur de l'extinction devrait être plus importante à une longueur d'onde élevée, montrant une diminution de 37% de l'intensité initiale de PL à la longueur d'onde maximale dans le cas précédent comparé à 12% dans la région bleue. En outre, la vitesse de rétablissement est plus rapide et la durée du recouvrement de 50% de la photoluminescence initiale du silicium poreux s'est effectuée dans approximativement quelques secondes.



**Fig. V.28** Spectres PL d'un échantillon PS+CHx après recuit à 600° C exposé au CO<sub>2</sub> et au propane

Une multitude de mécanismes sur l'extinction de la photoluminescence du silicium poreux ont été démontrés par différents auteurs. Ces mécanismes ont été divisés en quatre catégories fondamentales:

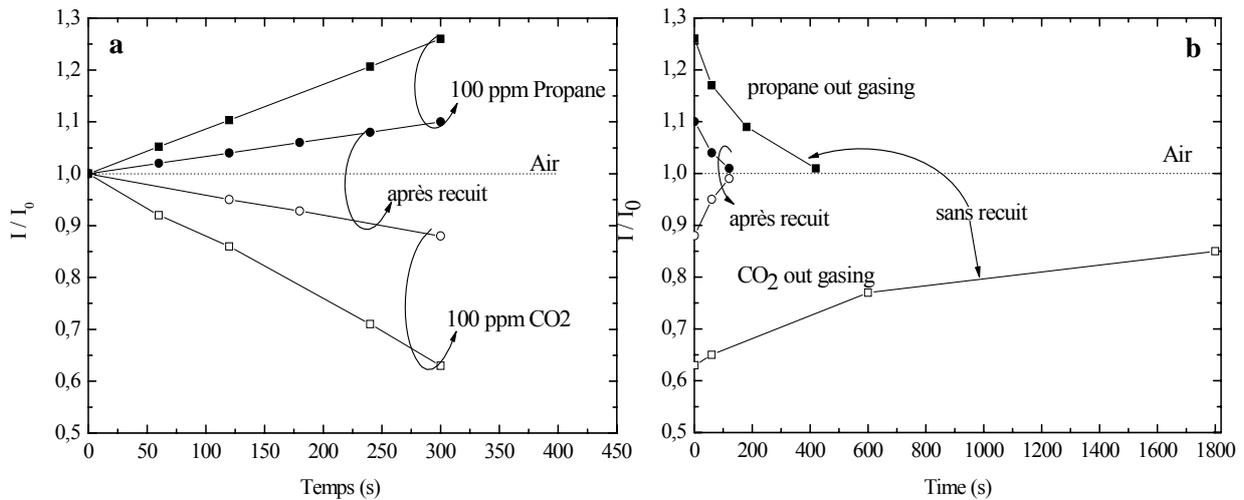
1. Transfert de charges interfacial pouvant se produire lorsque qu'un donneur ou un accepteur d'électrons sous formes moléculaire entre en contact avec une nanocrystallite de silicium excitée [194].
2. Transfert d'énergie interfacial, qui de façon similaire se produit lorsque la molécule responsable de l'extinction de la photoluminescence possède des niveaux d'énergie singulet ou triplet accessible [195].
3. Introduction de pièges de surface non radiatifs par une réaction chimique à la surface du silicium poreux pouvant générer des défauts à l'intérieur du gap [196].
4. Effet de la constante diélectrique du milieu environnant le silicium poreux qui peut modifier l'efficacité des combinaisons radiatives [197].

Ce large éventail de possibilités sur l'extinction de la photoluminescence du silicium poreux permet le développement d'une variété de capteurs chimiques spécifiques. Cependant, le mécanisme le plus probable de l'extinction de la photoluminescence par la molécule CO<sub>2</sub> est

attribué au transfert de charges interfacial. La molécule  $\text{CO}_2$  est de type électronégatif et le transfert d'électrons de la couche poreuse photo-excitée au  $\text{CO}_2$  est très favorable.

Ces résultats sont cohérents avec les travaux décrits sur l'extinction de la photoluminescence du silicium poreux par l'oxygène de Green [198]. Les auteurs ont montré que les « émetteurs rouges » se sont « éteints » plus rapidement que les « émetteurs bleus » et que le taux d'extinction est plus important aux longueurs d'onde élevées. Comme on peut le constater sur la figure V.29 a et b, l'extinction de la photoluminescence avec la durée d'exposition au  $\text{CO}_2$ , propane et air est mesurée par le rapport  $I/I_0$ , où  $I_0$  et  $I$  représentent les intensités intégrées de la bande de photoluminescence avant et après l'injection du gaz. On remarquera que l'intensité de photoluminescence est restée stable sous flux d'air durant plusieurs minutes.

Cette condition est nécessaire dans le développement d'un capteur aux caractéristiques lumineuses puisqu'il devra fonctionner normalement sous air ambiant pour détecter n'importe quel gaz.



**Fig. V.29** Variation relative de l'intensité de photoluminescence des capteurs avec et sans recuit en fonction du temps d'exposition au propane et  $\text{CO}_2$  (a) et après retour à l'air (b)

## **Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les propriétés électriques et photoluminescentes de nos capteurs.

Nous avons observé une très bonne correspondance entre le signal électrique et la réponse photoluminescente. En effet, dans le cas des gaz ou vapeurs oxydants, la conductivité électrique du capteur augmente alors que la photoluminescence diminue. L'inverse se produit avec un gaz réducteur. Ces propriétés représentent des paramètres physiques intéressants pour une meilleure sélectivité des gaz. Un autre point remarquable concerne la variation de la réponse des capteurs en fonction de la température de recuit des contacts. Les propriétés électriques du dispositif ont montré des réponses disproportionnées en présence d'oxygène au fur et à mesure que la température augmente pour atteindre une sensibilité maximale à 750°C.

Le capteur développé fonctionne à des tensions de polarisation dans la gamme 10 – 100 mV.

La technologie des films épais (sérigraphie) a été appliquée avec succès pour le développement des contacts avant et arrière sur la structure CH<sub>x</sub>/SP/Si.

De même le taux d'extinction de la photoluminescence dépend de la température, il est plus affecté aux longueurs d'onde élevées ( $\leq 200^\circ \text{C}$ ). L'effet de la température dans la couche poreuse est très important et domine les phénomènes de transport dans celle-ci et influence l'efficacité des recombinaisons radiatives.

D'un autre côté, les variations de la réponse électrique des capteurs en fonction de la température des conditions expérimentales font de ce dispositif un bon capteur de température jusqu'à la limite de 250° C.

Ces expériences sur différents types de gaz et de vapeurs ainsi que les tests d'environnement nous ont permis de constater que leurs interactions avec notre capteur sont caractérisées par des phénomènes parfaitement réversibles.

---

# **Conclusions et perspectives**

La microélectronique bascule petit à petit dans l'ère de la nanoélectronique. Si la constante diminution de la taille des dispositifs a ses limites physiques avec les architectures conventionnelles qui ont fait le succès de la microélectronique des quarante dernières années, elle apporte aussi des nouvelles solutions. Les propriétés du silicium massif sont profondément bouleversées par les dimensions nanométriques. Ce sont ces changements qui peuvent être utilisés à profit pour progresser dans la miniaturisation.

Le silicium poreux apparaît donc comme une solution possible : son émission dans le visible avec un rendement quantique qui peut atteindre quelques pourcent en photoluminescence.

Cette thèse avait pour objectif de comprendre les caractéristiques du silicium poreux pour pouvoir l'intégrer à des dispositifs, les capteurs.

Notre travail a donc été consacré à l'étude, la réalisation et la caractérisation des capteurs dont la structure devrait permettre une faible consommation d'énergie. Ces capteurs sont composés d'un substrat de silicium sur lequel une couche poreuse a été formée. Après dépôt d'une couche hydrocarbonée par PECVD, les contacts métalliques sont réalisés, cette fois-ci, par la technique des couches épaisses, la sérigraphie.

Les capteurs fabriqués ont été testés pour la détection d'une variété de gaz et de vapeurs tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, le propane, l'hydrogène, l'ammoniaque, le chlorure d'hydrogène et le méthanol.

Pour atteindre ces objectifs ; la procédure analytique adoptée consiste à corréler tous les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses pour approcher l'aspect comportement propre du capteur et sa réaction vis-à-vis du milieu à son contact.

Deux types de mécanismes pour la détection ont été exploités, électrique et optique. Ces deux approches ont été abordées avec la perspective de maîtriser la conception et le fonctionnement des dispositifs dans des conditions expérimentales proches de celles de leur utilisation (pression, température).

Notre démarche a donc principalement consisté à comprendre les différents mécanismes qui sont à l'origine de l'influence de l'environnement sur la réponse électrique. Les mesures électriques et capacitatives ont relevé que des espèces chargées sont présentes sur notre dispositif à l'interface gaz ou vapeur/surface  $\text{CH}_x/\text{PS}$  et jouent un rôle prépondérant dans la réponse électrique du capteur. D'autre part, les résultats concernant l'influence de la température de recuit des contacts et de l'épaisseur de la couche hydrocarbonée nous obligent à prendre en considération ces paramètres qui interviennent dans l'amélioration de la sensibilité des capteurs.

Par ailleurs, les propriétés de luminescence se sont avérées difficiles à analyser car elles ne sont pas dues à des recombinaisons bande à bande mais plutôt à des recombinaisons excitoniques sur des états localisés à l'interface avec la couche poreuse.

Nous avons montré que, durant deux ans, l'amélioration et la stabilisation de la photoluminescence de notre dispositif étaient possibles.

Ces résultats nous ont permis la réalisation d'un capteur dont la réponse luminescente se trouve modifiée par la présence d'un gaz.

En parallèle à cette étude ; nous avons vu qu'en augmentant la température, l'intensité de la photoluminescence diminuait dramatiquement, ce phénomène peut être associé à une délocalisation progressive des porteurs. En effet, l'augmentation de la température fournit aux porteurs l'énergie nécessaire pour quitter les cristallites et à cause de leur marche aléatoire dans la structure, la probabilité de rencontrer un défaut et de se recombinaison non radiativement augmente fortement au détriment d'une recombinaison radiative. En augmentant la température à 600° C on enregistre l'apparition d'une photoluminescence dans la région bleue et les résultats de la spectroscopie FTIR nous ont permis de mettre en évidence la présence de liaisons Si-C probablement responsable de cette émission de photoluminescence dans le bleu.

Concernant les perspectives de ce travail, plusieurs axes peuvent être suivis :

- L'analyse du déclin de la photoluminescence en relation avec la température et la passivation apporterait des renseignements pour une meilleure compréhension du mécanisme de luminescence.
- L'étude de l'électroluminescence, jusque là nous n'avons discuté que d'un seul type d'injection des porteurs : l'injection optique, un autre type, généralement beaucoup plus utilisé dans les applications technologiques est l'injection électrique pour la compréhension des mécanismes de transport des porteurs dans la structure poreuse et pour éventuellement la réalisation de diode électroluminescente.
- L'inquiétude majeure et les questions relevées habituellement par les industriels et les chercheurs sont la durée de vie d'un capteur. Cette notion est reliée directement à la stabilité et à la qualité de la surface de détection dont les conditions d'élaboration doivent être contrôlées avec le plus grand soin et sont à l'origine de la réussite d'un capteur.

Par ailleurs, les résultats de spectroscopie de photocourant nous ont montré les possibilités d'application du silicium poreux recouvert d'une couche hydrocarbonée dans le domaine photovoltaïque en vue de l'amélioration de la réponse spectrale des cellules solaires grâce à l'absorption optique accrue du côté des hautes énergies.

---

# Bibliographie

- [1] L. T canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.
- [2] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsisey, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 304.
- [3] B. Gelloz, *Appl. Surf. Sci.* 108 (1997) 449.
- [4] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fisher, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand, T. M. Benson, *Thin Solids Films* 276 (1996) 143.
- [5] G. Vincent, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2367.
- [6] U. Grüning, V. Lehmann, C. M. Engehardt, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3254.
- [7] P. Menna, G. DI Francia, V. LA Ferrara, *Solar Energy Mat. and Solar Cells* 37 (1995) 13.
- [8] G. Kaltas, A. G. Nassiopoulos, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 459 (1997) 249.
- [9] L. T. Canham, *Advanced Materials* 7 (1995) 1033.
- [10] A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackda, P. Combette, A. Boyer, *Thin Solid Films* 297 (1997) 317.
- [11] M.J. Sailor, *Properties of porous silicon*, edited by L. T. Canham, (Inspec, IEE, London, (1997) 364.
- [12] E. J. Connolly, G. M. O'Halloran, H. T. M. Pham, P. M. Sarro, P. J. French, *Sensors and Actuators A* 99 (2002) 25.
- [13] C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, G. Di Francia, F. De Filippo, V. La Ferrara, L. Quercia, L. Lancellotti, *Sens. and Actuators B* 65 (2000) 257.
- [14] C. Baratto, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, A. Taroni, V. La Ferrara, L. Quercia, G. Di Francia, *Sens. and Actuators B* 77 (2001) 62.
- [15] L. Seals, J. L. Gole, L. A. Tse, P. J. Hesketh, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2519.
- [16] L. Pancheri, C. J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, L. Pavesi, *Sens. and Actuators B* 89 (2003) 237.
- [17] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, M. J. Sailor, *Phys. Stat. Sol. (a)* 197 (2003) 365.
- [18] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* 35 (1956) 333.
- [19] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 402.
- [20] R. Memming at G. Schwandt, *Surf. Sci.* 4 (1966) 109.
- [21] M. J. J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 351.
- [22] L. T. Canham, *New Scientist*, 138 (1993) 23.
- [23] T. Nychporuk, *Thèse INSA Lyon* 2006.
- [24] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 856.
- [25] N. L. Alexandrov, P. L. Novikov, *JETP Lett. (USA)*, 65 (1997) 714.
- [26] V. P. Parkhutik, J. M. Albella, J. M. Martinez-Duart, J. M. Gómez- Rodriguez, A. M. Barô, V. I. Shershulsky, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 366.
- [27] V. M. Dubin, *Surf. Sci.* 274 (1992) 82.
- [28] R. L. Smith, S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71 (1991) R1.
- [29] Y. Kang, J. Jorne, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2258.

- [30] A. Valance, Phys. Rev. B, 52 (1995) 8323.
- [31] A. Valance, Phys. Rev. B, 55 (1997) 9706.
- [32] R. B. Wehrspohn, J. –N. Chazaviel, F. Ozanam, I. Solomon, Thin Solid Films, 297 (1997) 5.
- [33] J. –N. Chazaviel, R. B. Wehrspohn, F. Ozanam, Mat. Sci. & Eng. B, 69-70 (2000) 1.
- [34] V. M. Aroutiounian, M. ZH. Ghoolinian, H. Tributch, Appl. Surf. Sci. 162-163 (2000) 122.
- [35] P. Allongue, C. Henry De Villeneuve, L. Pinsard, M. C. Bernard, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 941.
- [36] Porous Silicon [en ligne]. Disponible sur : [http://www.umaine.edu/misl/porous\\_silicon.html](http://www.umaine.edu/misl/porous_silicon.html) > (consulté le 17.12.2007).
- [37] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, J. Appl. Phys 82 (1997) 909.
- [38] A. Halimaoui, Porous silicon material processing properties and applications, dans Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8. Les éditions de physique-Springer (1994) 33.
- [39] F. Koch, V. Petrova-Koch, J. of non-cryst. Solids. 198 ( 1996) 840
- [40] P. M. Fauchet, J. of Lumin. 70 (1996) 294.
- [41] J. F. Harvey, H. Shen, R. A. Lux, M. Dutta, J. Pamulapati, R. Tsu, Materials Research Society Symposium Proceedings 256 (1992) 175.
- [42] D. T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Freng, R. A. Rosemberg, J. Appl. Phys. 74 (1993) 6335.
- [43] P. M. Fauchet, E. Ettergui, A. Raisanen, L. J. Brillson, F. Seiferth, S. K. Kurinec, Y. Gao, C. Peng, L. Tsybeskov, Materials Research Society Symposium Proceedings 298 (1993) 271.
- [44] S. Setzu, Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble I (1999)
- [45] T. Le, V. Dang, K. Phan, G. Gerlach, Sens. and Actuators B 84 (2002) 226.
- [46] Miguel A. Martin, JP. Santos, JA. Agapito, Sens. and Actuators B 77 (2001) 468.
- [47] S. green ; P. Kathirgamanathan, Materials Letters 52 (2002) 106.
- [48] L. Pancheri, C. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, L. Pavesi, Sens. and Actuators B, 6974 (2003) 1.
- [49] S. Zangoonie, R. Bjorklund, H. Arwin, Vapor sensitivity of thin porous silicon layers, Sens. and Actuators B, 43 (1997) 168.
- [50] T. Gao, J. Gao, Scientific Report of the University California San Diego (2003)
- [51] A. Halimaoui, Porous silicon science and technology edited by J. C. Vial and J. Derrien, Springer-Verlag, Berlin, (1995) 33.
- [52] M. Ouchabane, M. Aoucher, A. Sekkal, K. Henda, J. C. Sanchez-Lopez, H. Lahmar, 16th Internat. Symp. On Plasma Chem. (2003)
- [53] G. C. Chemnitiu, U. Bilitewski, Sens. and Actuators B, 32 (1996) 107.
- [54] J. Wang, Q. Chen, M. Pedrero, J. M. Pingarron, Anal. Chim. Acta 300 (1995) 111.
- [55] A. L. Hart, H. Cox, D. Janssen, Biosens. And Bioelectr. Vol. 11, 8 (1996) 833.

- [56] B. Wehrspohn, J. N. Chazaviel, F. Oznam, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2958.
- [57] G. M. O'Halloran, M. Kuhl, P. J. Trimp, P. J. French, Sensors and Actuators A 61 (1997) 415.
- [58] H. Föll, M. Christophersen, J. Cartensen, G. Hasse, Mat. Sci. Eng. R 39 (2002) 93.
- [59] R. T. Collins, M. A. Tischler, J. H. Stathis, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1649.
- [60] W. Theiss, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Herino, M. Ligeon, Appl. Surf. Sci. 63 (1993) 240.
- [61] Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka, M. Iwasaki, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 195.
- [62] D. Petit, J. N. Chazaviel, F. Ozanam, F. Devreux, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 191.
- [63] M. P. Stewart, J. M. Buriak. J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 7821.
- [64] A. Grill, V. Patel, Appl. Phys. Lett. 60, 17 (1992) 2089.
- [65] Y. Cheng, Y. Wu, J. Chen, D. Xu, X. Qiao, C. Xie, Surf. and Coat. Technol. 111 (1999)141.
- [66] X. L. Wu, G. G. Siu, M. J. Stokes, D. L. Fan, Y. Gu, X. M. Bao, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1292.
- [67] X. Liu, J. Zhang, Z. Yan, S. Ma, Y. Wang, Mater. Phys. Mech. 4 (2001) 85.
- [68] M. P. Stewart, E. G. Robins, T. W. Geders, M. J. Allen, H. Cheul Choi, J. M. Buriak, Phys. Stat. Sol. (a) 182 (2000) 109.
- [69] J. N. Chazaviel, F. Ozanam, Properties of Porous silicon, edited by L. T. Canham, Inspec, IEE, London (1997) 59.
- [70] M. Yamada, K. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1993) L993.
- [71] R. Kumar, Y. Kitoh, K. Hara, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3032.
- [72] L. Tsybeskov, Ju. V. Vandyshev, P. M. Fauchet, Phys. Rev. B 49 (1994) 7821.
- [73] J. Salonen, V. P. Lehto, M. Björkqvist, E. Laine, L. Niinistö, Phys. Stat. Sol. (a) 182 (2000) 123.
- [74] J. Salonen, V. P. Lehto, M. Björkqvist, E. Laine, L. Niinistö, Mat. Res. Soc. Symp . Proc. 638 (2001) F14.19.1.
- [75] A. M. Orlov. A. A. Skvortsov, Inorganic Materials 37 (2001) 761.
- [76] M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, Surf. Sci. 192 (1987) 383.
- [77] F. Rochet, G. Dufour, P. Prieto, F. Sirotti, F. C. Stedile, Phys. Rev. B 57 (1998) 6738.
- [78] G. Lerondel, Thèse Université Joseph Fourier Grenoble I 1997.
- [79] G. Lerondel, R. Romestain, Thin. Solid. Films 297 (1996) 114.
- [80] L. Pavesi, V. Mulloni, J. Lumin. 80 (1999) 43.
- [81] W. Theiss, Surf. Sci. Rep. 29 (1997) 91.
- [82] Y. Kim, K. Lee, S. Shim, S. Yang, S. Park, H. Shin, J. Korean. Phys. Soc. 43 (2003) 170.
- [83 ] T. Heitz, C. Godet, J. E. Bourrée and B. Drévillon, Phys. Rev. B, **60** (1999) 8.
- [84 ] T. Heitz, B. Drévillon, C. Godet and J. E. Bourrée, Phys. Rev.B, **58**, (1998) 20.
- [85] Y. Cheng, Y. Wu, J. Chen, D. Xu, X. Qiao, C. Xie, Surf. Coat. Technol. 111 (1999) 141.
- [86] M. Ouchabane, R. Tadjine, H. Lahmar, M. Zekkara, K. Henda, O. Kessi, Proc. of the 14th Inter. Symp. on Plasma Chemistry, Prague, Czech Republic (1999) 1709.

- [87] A. Grill, V. Patel, S. Cohen, *Diamond and Related Mater.* 3 (1994) 281.
- [88] J. C. Angus, P. Koidl, and S. Domitz, in *Plasma Deposited Thin Films*, J. Mort and F. Jansen, Eds., CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1986, p. 89.
- [89] A. Grill, V. Patel, and B. S. Meyerson, *J. Mater. Res.* **5**, 2531 (1990).
- [90] A. Grill, V. Patel, and B. S. Meyerson, in *Diamond and Diamondlike Films and Coatings, NATO-ASI Series B: Physics*, R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus, and P. Koidl, Eds., Plenum Publishing Co., New York, (1991) 417.
- [91] A. Grill, V. Patel, K. L. Saenger, C. Jahnes, S. A. Cohen, A. G. Schrott, D. C. Edelstein, J. R. Paraszczak, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 443, (1997). 155
- [92] N. Savvides, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 4133.
- [93] J. Fink, T. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, *Solid State Commun.* 47 (1983) 687.
- [94] L. Saenger, A. Grill, A. G. Schrott, V. Patel, S. A. Cohen, and D. C. Edelstein, in *Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications in 1996*, R. Haveman, J. Schmitz, H. Komiyama, and K. Tsubouchi, Eds., Materials Research Society, Pittsburgh, (1997) 499.
- [95] N. Gabouze, *Surf. Sci.* 507-510 (2002) 695.
- [96] Lord Rayleigh, *Nature* 64 (1901) 385.
- [97] H. Davies, G. G. Macfarlane, *Proc. Phys. Soc.* 58 (1946) 717.
- [98] H. Davies, *Proc. Inst. Elec. Engrs.* 101 (1954) 209.
- [99] V. Celli, A. Marvin, F. Toigo, *Phys. Rev. B* 11 (4) (1975) 1779.
- [100] H. E. Bennett, J. O. Porteus, *J. Opt. Soc. Am.* 51 (1960) 123.
- [101] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surf. Sci. Reports* 38 (2000) 1.
- [102] A.G. Cullis, L.T. Canham, D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 909.
- [103] L. T. Canham, M. R. Houlton, M. Y. Leong, C. Pickering, J. M. Keen, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 422.
- [104] F. Kozlowski, A. Wiedenhofer, W. Wagenseil, P. Steiner, W. Lang, *Thin Solid Films* 276 (1996) 284.
- [105] A. Loni, A. J. Simons, P. D. J. Calcott, J. P. Newey, T. I. Cox, L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 107.
- [106] H. Koyama, L. Tsybeskov, P. M. Fauchet, *J. Lumin.* 80 (1999) 99.
- [107] O. I. Dacenko, V. A. Makara, S. M. Naumenko, T. V. Ostapchuk, O. V. Rudenko, V. B. Shevchenko, O. V. Vakulenko, M. S. Boltovets, *J. Lumin.* 81 (1999) 263.
- [108] T. V. Torchinskaya, N. E. Korsunskaya, L. Yu. Khomenkova, B. R. Dhumaev, S. M. Prokes, *Thin Solid Films* 381 (2001) 88.
- [109] D. Zhu, Q. Chen, Y. Zhang, *J. Lumin.* 99 (2002) 125.
- [110] S. N. Sharma, R. Banerjee, A. K. Barua, *C. Appl. Phys.* 3 (2003) 269.
- [111] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsisey, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 304.
- [112] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17 (1984) 6535.

- [113] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Müller, R. Romestain, R. M. Macfarlane, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 14171.
- [114] A. Bsiesy, F. Müller, I. Mihalcescu, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Hérino, R. Romestain, J. C. Vial, *J. Lumin.* 57 (1993) 29.
- [115] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Müller, R. Romestain, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3071.
- [116] A. Bsiesy, J. C. Vial, *J. Lumin.* 70 (1996) 310.
- [117] S. Billat, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1055.
- [118] D. J. DI MARIA, J. R. KIRTLEY, E. J. PAKULIS, D. W. DONG, T. S. KUAN, F. L. PESAVENTO, N. THEIS, J. A. CUTRO, *J. of Appl. Phys.* 56, 2 (1984) 401.
- [119] A. J. READ, R. J. NEEDS, K. J. NASH, L. T. CANHAM, P. D. J. CALCOTT, A. QTEISH, *Phys. Rev. Lett.* 69, 8, (1992) 1232.
- [120] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brmhead, *J. Phys. Cond. Matt* 5 (1993) L91.
- [121] L. T. Canham, *Nato A. S. I. Series Workshop Meylan Vol.* 244 (1993) 81.
- [122] S. M. Prokes, O.J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf, P. C. Searson, , *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13788.
- [123] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzman, J. Weber, M. Cardona, *Sol. State. Commun.* 84 (1992) 307.
- [124] S. M. Prokes, *J. of Materials Research* 11, 2, (1996) 305.
- [125] Stutzmann M., Brandt M. S., Rosenbauer M., Fuchs H. D., Finkbeiner S., Weber J., Deak, P., *J. Lumi* 57 (1993) 321.
- [126] Kanemitsu Y., Uto H., Matsumoto Y., Matsumoto T., Futagi T., Mimura H., *Physical review B*, (1993), 48, 4883.
- [127] Koch F., Petrova-Koch V., Muschhik T., Nikolov A., Gavrilenko V., *materials science and devices* » édité par Fauchet P. M., Tsai C. C., Canham L. T., Shimizu I., Aoyagi Y., (materials research society, Pittsburgh),(1992) 197.
- [128] Delerue C., Allan G., Lannoo M., *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 11024.
- [129] G. Fishman, I. Mihalcescu, R. Romestain, *Phys. Rev. B* 48, 3, (1993) 1464.
- [130] J. P. Proot, C. Delerue, G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* 61, 16, (1992) 1948.
- [131] J. P. Proot, C. Delerue, G. Allan , M. Lannoo, *Appl. Sur. Sci.* 65/66 (1993)423.
- [132] Zeman J., Zigone M., Rikken G. L. J. A., Martinez G., Hanfland M., Häusermann D., *J. of lumin.*, 72-74 (1997) 411.
- [133] T. Ito, T. Ohta, A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 31 (1992) LI.
- [134] M. Sacilotti, B. Champagnon, P. Abraham, *J. Lumin.* 57 (1993) 33.
- [135] G. G. Qin, Y. Q. Jia, *Solid State Commun.* 86 (1993) 559.
- [136] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, *J. Lumin.* 57 (1993) 271.
- [137] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* 48, 7, (1993) 4883.
- [138] T. S. Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 6018.
- [139] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 197.

- [140] G. Vincent, F. Leblanc, I. Sagnes, P. A. Badoz, A. Halimaoui, J. Lumin. **57** (1993) 217.
- [141] P. Basmaji, B. Matvienko, V. Grivickas, Solid State Commun. **87** (1993) 89.
- [142] Y. Kanemitsu, J. Lumin. 100 (2002) 209.
- [143] H. J. Von Bardeleben, D. Stievenard, A. Grosman, C. Ortega, J. Siejka, Phys. Rev. B 47 (1993) 10899.
- [144] I. Mihalcescu, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, J. C. Vial, J. Lumin. **57** (1993) 111.
- [145] S. Fellah, R. B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J-N. Chazaviel, J. Lumin. 80 (1999) 109.
- [146] S. Fellah, F. Ozanam, N. Gabouze, , J-N. Chazaviel, Phys. Stat. Sol. (a) 182 (2000) 367.
- [147] J. L. Gole, L. T. Seals, United States Patent Application, 20030207147, November 6, (2003).
- [148] J. L. Gole, L. T. Seals, United States Patent Application, 20010046785, November 29, (2001).
- [149] A. G. Cullis, L. T. Canham, G. M. Williams, P. W. Smith, O. D. Dosser, J. Appl. Phys. 75 (1994) 493.
- [150] H. Koyana, Y. Matsushita, N. Koshida, J. Appl. Phys. 83 (1998) 1776.
- [151] W. Liu, M. Zhang, C. Lin, Z. Zeng, L. Wang, P. K. Chu, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 37.
- [152] X. L. Wu, G. G. Siu, M. J. Stokes, D. L. Fan, Y. Gu, X. M. Bao, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1292.
- [153] T. V. Torchinskaya, N. E. Korsunskaya, L. Yu. Khomenkova, B. R. Dzhumaev, A. Many, Y. Goldstein, E. Savir, Semic. Phys, Quantum Electron & Optoelects.. 1 (1998) 61.
- [154] Be. Mahmoudi,\_, N. Gabouze, L. Guerbous, M. Haddadi, K. Beldjilali, ,J. Lumin. 127 (2007) 534.
- [155] P. Goudeau, A. Naudon, G. Bomchil, R. Hérino, J. Appl. Phys. 66 (1989) 625.
- [156] V. Vezin, P. Goudeau, A. Naudon, A. Halimaoui, G. Bomchil, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2625.
- [157] A. Naudon, P. Goudeau, , A. Halimaoui, B. Lambert, G. Bomchil, J. Appl. Phys. 75 (1994) 780.
- [158] M. Binder, T. Edelmann, T. H. Metzger, G. Mauckner, G. Goerigk, J. Peisl, Thin Solid Films 276 (1996) 65.
- [159] Y. M. Weng, Zh. N. Fan, X. F. Zong, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 168.
- [160] E. A. Petrova, K. N. Bogoslovskaya, L. A. Balagurov, G. I. Kochoradze, Mat. Sci. Eng. B 69-70 (2000) 152.
- [161] S. Komuro, T. Morikawa, P. O’Keeffe, Y. Aoyagi, J. Non-Cryst. Solids 198-200 (1996) 965.
- [162] M. A. Butturi, M. C. Carotta, G. Martinelli, L. Passari, G. M. Youcef, A. Chiorino, G. Ghiotti, Solid State Commun. 101 (1997) 11.
- [163] V. Petrova-Koch, T. Mushik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, V. Lehmann, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 943.

- [164] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, N. Nakayama, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 46.
- [165] R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1393.
- [166] R. Boukherroub, D.D.M. Wayner, G.I. Sproule, D.J. Lockwood, L.T. Canham, *Nanoletters* 1 (2001) 713.
- [167] R. Boukherroub, D.D.M. Wayner, D.J. Lockwood, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 601.
- [168] R. Boukherroub, S. Morin, D.D.M. Wayner, I. Bensebaa, G.I. Spoule, J.M. Baribeau, D.J. Lockwood, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2002.
- [169] J. Coates, J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach*, Wiley, 2000.
- [170] T. Heitz, C. Godet, J. E. Bourrée and B. Drévillon, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 8.
- [171] J.L. Gole, F.P. Dudel, D. Grantier, D.A. Dixon, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 2137.
- [172] J.L. Gole, D.A. Dixon, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 12002.
- [173] J.L. Gole, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. B* 101 (41) (1997) 8098.
- [174] D.A. Dixon, J.L. Gole, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14830.
- [175] J.L. Gole, E. Veje, R.G. Egeberg, A. Ferreira da Silva, I. Pepe, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2064.
- [176] I. Coulthard, W.J. Antel, Jr. and J.W. Freeland, T.K. Sham, S.J. Naftel, P. Zhang *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 498.
- [177] Y.J. Chabal, K. Raghavachari, X. Zhang, E. Garfunkel, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 161315-1.
- [178] U. Gösele, V. Lehmann, *Mat. Chem. and Phys.* 40 (1995) 253.
- [179] A. Sa'ar, Y. Reichman, M. Dovrat, D. Krapf, J. Jedrzejewski, I. Balberg, *Nano Lett.* 5 (2005) 2443.
- [180] J. S. Biteen, N. S. Lewis, H. A. Atwater, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 5389.
- [181] M. Adam, Zs.J. Horvath, I. Barsony, L. Szölgvényi, E. Vazsonyi, Vo Van Tuyen, *Thin Solid Films* 255 (1995) 266.
- [182] V. P. Parkhutik, E. S. Matveeva, F. Namavar, N. Kalcoran, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3943.
- [183] C. Busseret, Thèse INSA Lyon 2001.
- [184] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd Edition N. Y, J. Willey and Sons, 1981.
- [185] G. Di Francia, M. Della Noce, V. La Ferrara, L. Lancelotti, P. Morvillo, L. Quercia, *Mat. Sci. Tech.* 18 (2002) 767.
- [186] D. Stievenard, D. Deresmes, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 1570.
- [187] S. Belhousse, H. Cheraga, N. Gabouze, R. Outemzabet, *Sens. Actuators B* **100** (2004) 250.
- [188] P. T. Ivanov, PhD thèse Université Rovira i Virgili Espagne 2004.
- [189] G. Di Francia, V. La Ferrara, L. Quercia, G. Faglia, *J. Porous Mat.* 7 (2000) 287.
- [190] Y. Kim, K. Lee, S. Shim, S. Yang, S. Park, H. Shin, *J. Korean. Phys. Soc.* 43 (2003) 170.

- [191] D. Ninno, G. Iadonisi, F. Buonocore, G. Cantele, G. Di Francia, *Sens. And Actuators B* 68 (2000) 17.
- [192] J. Harper, M. J. Sailor, *Langmuir* 13 (1997) 4652.
- [193] M. J. Sailor, E. J. Lee, *Adv. Mater.* 9 (1997) 783.
- [194] W. J. Salcedo, F. J. R. Fernandez, J. C. Rubim, *Spectrochimica Acta A* 60 (2004) 1065.
- [195] T. Kimura, A. Yokoi, Y. Nishida, R. Saito, S. Yugo, T. Ikoma, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2687.
- [196] S. Content, W. C. Trogler, M. J. Sailor, *Chem. Eur. J* 6, 12 (2000) 2205.
- [197] S. Fellah, R. B. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J-N. Chazaviel, *J. Lumin* 80 (1999) 109.
- [198] S. Green, P. Kathirgamanathan, *Thin Sol. Films* 374 (2000) 98.

---

# Liste des communications et publications

- **Be. Mahmoudi**, N. Gabouze, M. Haddadi, H. Cheraga, S. Belhousse, “Gas sensitive porous silicon sensor using rapid thermal annealing screen printing contacts”  
5th International Conference on Porous Semiconductors—Science and Technology, Barcelone, Spain, Mars 2006.
- **Be. Mahmoudi**, N. Gabouze, M. Haddadi, M. Ouchaabane, L. Guerbous and Belhousse, “Enhancement of the porous silicon photoluminescence by surface modification using a hydrocarbon layer”  
5th International Conference on Porous Semiconductors—Science and Technology, Barcelone, Spain, Mars 2006.
- N. Gabouze, N. Benzekkour, **Be. Mahmoudi**  
“Study and applications of plasma-modified Si and porous Si surfaces”  
International Conference on Network for Nanostructured Materials of ACC, Brno, Czech Republic, November 2005
- **Be. Mahmoudi**, N. Gabouze, L. Guerbous, M. Haddadi and K. Beldjilali, “Long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by surface modification”,  
Journal of luminescence 127 (2007) 534.
- **Be. Mahmoudi**, N. Gabouze, M. Haddadi, H. Cheraga, S. Belhousse, “Gas sensitive porous silicon sensor using rapid thermal annealing screen printing contacts “  
physica status solidi © 4 No.6 (2007) 2068
- **Be. Mahmoudi**, N. Gabouze, M. Haddadi , Br. Mahmoudi, H. Cheraga, K. Beldjilali, D. Dahmane, “The effect of annealing on the sensing properties of porous silicon gas sensor: Use of screen printed contacts”, Sensors and Actuators B 123 (2007) 680.
- **Be. Mahmoudi**, N. Gabouze, L. Guerbous, M. Haddadi , H. Cheraga, K. Beldjilali, “ Photoluminescence response of gas sensor based on CH<sub>x</sub>/porous silicon-Effect of annealing treatment”, Materials Science and Engineering B 138 (2007) 293
- N. Gabouze, N. Benzekkour, **Be Mahmoudi**, S. Belhousse, H. Cheraga , N.Ghellai  
“Study and applications of plasma-modified Si and porous Si surfaces”  
Applied Surface Science 254 (2008) 3648.
- **Be. Mahmoudi**, N. Gabouze, M. Haddadi, L. Guerbous, K. Beldjilali,  
”Enhancement of the porous silicon photoluminescence by surface modification using a hydrocarbon layer”, Thin Solid Films 516 (2008) 8707.

# The effect of annealing on the sensing properties of porous silicon gas sensor: Use of screen-printed contacts

Be. Mahmoudi<sup>a,\*</sup>, N. Gabouze<sup>a</sup>, M. Haddadi<sup>b</sup>, Br. Mahmoudi<sup>a</sup>,  
H. Cheraga<sup>a</sup>, K. Beldjilali<sup>a</sup>, D. Dahmane<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Unité de Développement de la Technologie du Silicium, 2 Boulevard Frantz Fanon, B.P. 399, Alger-Gare, Algiers, Algeria*

<sup>b</sup> *Ecole Nationale Polytechnique, LDCCP, 10 Avenue Hassan Badi—Belfort, Algiers, Algeria*

Received 21 June 2006; received in revised form 1 October 2006; accepted 3 October 2006

Available online 9 November 2006

## Abstract

A gas sensor utilizing a porous silicon layer and a thick film printing technique, instead of thin film deposition and photolithographic methods for fabricating such a device, is presented. The contact structure consists of a printed silver metal grid on the top of the porous silicon surface and an aluminium ohmic contact at the bottom, which were formed by a screen-printed metallization process.

Freshly prepared porous silicon (PS) surfaces have been modified with organic molecules ( $\text{CH}_x$  groups) in a thermal process in order to replace the hydrogen termination by monolayers attached to the surface through Si–C bonds.

In this work, we report the experimental results of a porous silicon based sensor whose contacts were treated at different temperatures, ranging from 200 to 750 °C, and the effect of this thermal process on the reorganization of the PS bond configuration.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Porous silicon; Gas sensor; Screen printing; Hydrocarbon film; Thermal carbonisation

## 1. Introduction

Porous silicon (PS) is a potential material for gas and humidity sensors [1,2], as the specific surface area is large and it is possible to integrate PS with existing silicon technology.

Several treatments to stabilize the PS structure have been introduced. One of the earliest reported stabilization treatment was a thermal and controlled oxidation [3]. This was found suitable only for certain application. In the field of gas sensor application, the aim is to find a stabilizing treatment that prevents the long-lived instability, while maintaining the large specific surface area of PS. In addition, screen-printed metallization is preferred due to economic reasons and for the fast deposition of the thick films of Ag conductor paste [4].

The screen printing technique can be carried out at substantially lower cost than the thin film deposition and photolithographic methods. Thick film technology is at present predom-

inantly applied for manufacturing of various electrochemical sensors [5,6].

In a previous study, we introduced a way to produce a SiC layer on the PS surface [7] by the use of a hydrocarbon layer ( $\text{CH}_x$ ) deposited by plasma of methane [8]. In this work, we tried to combine these two parameters (stabilization and screen printing technique) to study the thermal stability of the carbonised PS surface and the electrical gas induced modification of PS properties by the high temperature annealing effect.

## 2. Experimental

PS samples were prepared from anodization of p-type Si(1 0 0) with a resistivity of 1  $\Omega$  cm, in a HF (48%): methanol mixture under a constant current density of 10 mA cm<sup>-2</sup> for 10 min. An ohmic contact was formed on the back side of the 1 cm<sup>2</sup> surface sample by Al screen printing and annealing at 850 °C.  $\text{CH}_x$  thin films of varied thickness were coated over the PS samples by RF (13.56 MHz) plasma decomposition of a methane–argon mixture. Then, the silver contact was deposited by the screen printing process in the form of a grid, as shown in

\* Corresponding author. Tel.: +213 214 388 24; fax: +213 214 335 11.  
E-mail address: [benyahiabedra@hotmail.com](mailto:benyahiabedra@hotmail.com) (Be. Mahmoudi).

Short communication

## Photoluminescence response of gas sensor based on CH<sub>x</sub>/porous silicon—Effect of annealing treatment

Be. Mahmoudi<sup>a,\*</sup>, N. Gabouze<sup>a</sup>, L. Guerbous<sup>b</sup>, M. Haddadi<sup>c</sup>, H. Cheraga<sup>a</sup>, K. Beldjilali<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Unité de Développement de la Technologie du Silicium, 2 Boulevard Frantz Fanon, B.P. 140, Alger-7 Merveilles, Algiers 16200, Algeria*

<sup>b</sup> *Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, CRNA, 2 Boulevard Frantz Fanon, B.P. 140, Alger-7 Merveilles, Algiers 16200, Algeria*

<sup>c</sup> *Ecole Nationale Polytechnique, LDCCP, 10 Avenue Hassan Badi, Belfort, Algiers, Algeria*

Received 7 October 2006; received in revised form 8 January 2007; accepted 20 January 2007

### Abstract

The most spectacular feature of porous silicon (PS) is its ability of emitting very intense visible light at room temperature and to use this light emission as a sensor signal. In this paper, we report the sensitivity of porous silicon photoluminescence (PL) to carbon dioxide and propane gases. A hydrocarbon film has been applied to PS surface to enhance its luminescence since a complete surface passivation is important to suppress or reduce non-radiative recombination centres. The operation sensor effect is based on the variation of the photoluminescence of the CH<sub>x</sub>/PS region due to the interaction with gaseous substances. Presence of carbon dioxide reduces the PL intensity while propane provokes an opposite behaviour. The PL quenching phenomenon leads itself to interesting optical sensor applications. The annealing effect on the photoluminescence of a p-type CH<sub>x</sub>/PS has been investigated. The orange light disappears and an intense blue light is obtained. Moreover, the effect of this treatment on the PL response of porous silicon in presence of CO<sub>2</sub> and propane gases has also been studied.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Porous silicon; Gas sensor; Photoluminescence; Annealing

### 1. Introduction

The discovery of room temperature visible photoluminescence (PL) from porous silicon (PS) has attracted considerable attention [1]. Due to its large internal surface and high chemical reactivity with the environment, PS has stimulated great interest on sensing applications [2,3]. Properties such as PL and electrical conductivity change when molecules are adsorbed to the PS surface [4,5]. When an oxidizing or reducing gas interacts with the nanostructure surface, the local charge transfer induces electric dipoles, which can either give a positive or negative contribution to the confining potential. These potential height variations may significantly change the quantum wire electronic structure to a point where a clear signature is detectable in the optical and transport properties [6].

Stabilization of PS photoluminescent properties in the actual device is an important step towards the fabrication of devices for

characterization in reactive environments. As a matter of fact, the nature of visible photoluminescence of PS has not been established yet, as the efficiency and wavelength range of the emitted light can be affected by the physical and electronic structures of PS surface [7–9]. However, the most basic questions concerning the origin of the PL of porous silicon films still remain not completely understood.

Strong PL emission is generally in the red-green region and blue light emitting porous silicon materials are difficult to prepare. Some approaches, such as high-temperature annealing, boiling water treatment and carbon plasma implantation have been attempted. Their objective is the same, reducing the size of the silicon nanocrystal to further enlarge the band gap and a blue light emission could result [10–12].

In this work, porous silicon coated with a hydrocarbon groups (CH<sub>x</sub>) was annealed at different temperatures, where the C will react with Si to produce SiC [13] and an intense blue light is emitted from the thermally carbonised PS surface after annealing at 600 °C.

Luminescence properties of modified PS samples towards carbon dioxide and propane gases before and after the annealing treatment were investigated.

\* Corresponding author. Tel.: +213 214 388 24; fax: +213 214 335 11.  
E-mail address: benyahiaabedra@hotmail.com (Be. Mahmoudi).

## Gas sensitive porous silicon sensor using rapid thermal annealing screen printing contacts

Be. Mahmoudi<sup>\*,1</sup>, N. Gabouze<sup>1</sup>, M. Haddadi<sup>2</sup>, H. Cheraga<sup>1</sup>, and S. Belhousse<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Unité de Développement de la Technologie du Silicium 02, Bd. Frantz Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Algiers, Algeria

<sup>2</sup> Ecole Nationale Polytechnique, LDCCP, 10 Avenue Hassan Badi – Belfort, Algiers, Algeria

Received 17 March 2006, revised 15 September 2006, accepted 15 November 2006

Published online 9 May 2007

PACS 07.07.Df, 68.43.-h, 73.40.Qv, 84.37.+q

The development of sensitive porous silicon (PS) gas sensor which utilizes screen printing for the front and back contacts metallization has been reported. Application of the thick-film technology results in highly reproducible and economic fabrication of the contacts. We present the design, fabrication, characterization and results when devices were submitted to different gases as opposed to a controlled environment such as vacuum. The C-V and I-V measurements performed on metal/CH<sub>x</sub>/porous silicon/silicon structure showed that the electrical properties of the device are extraordinary sensitive to various gases, oxygen, propane, carbon dioxide at disproportionate level. The response of this device, which operates at bias voltages of 10–100 mV, is rapid and reversible. The electrically operated sensor is more sensitive to oxygen and shows an opposite behaviour if exposed to a reducing environment.

© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

### 1 Introduction

Since porous silicon (PS) has several unique properties, it has been extensively studied for many applications. The discovery of its efficient photoluminescence in the visible region in 1990 [1] aroused interests on optoelectronic applications. After that, the field of interests has also expanded on micro machining [2] and biomaterial applications [3], among others. Due to its large specific surface area, porous silicon has also been found as a potential material for gas and humidity sensors [4–6]. The porous silicon is an electrochemical derivative of the crystalline silicon which has sponge-like structure with varied pore dimensions and vapours or gases penetrating into its pores can affect several physical properties of the PS. The gas detection can be carried out thanks to a wide range of physical, chemical, electrochemical and optical principles [7, 8].

In this paper, we have fabricated an easily prepared, sensitive and renewable chemical sensor by incorporating screen printing technique for the contacts. One of the challenges in fabricating PS devices has been in establishing electrical contact to the PS structure through a hydrocarbon layer (CH<sub>x</sub>) deposited on the porous surface by plasma of methane /argon mixture [9].

Application of the thick film technology has resulted in reproducible and economic fabrication of one of the sensor steps. Thick film technology is at present predominantly applied for manufacturing of various electrochemical sensors [10]. Screen printing is rarely applied for fabrication of porous siliconbased sensors. An Ag/CH<sub>x</sub>/PS/Si/Al structure was employed for detecting propane, oxygen and carbon dioxide at room temperature and was investigated by capacitance and current-voltage measurements.

\* Corresponding author: e-mail: benyahiahedra@hotmail.com, Phone: +213 214 324 88, Fax: +213 214 335 11

# Long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by surface modification

Be. Mahmoudi<sup>a,\*</sup>, N. Gabouze<sup>a</sup>, L. Guerbous<sup>b</sup>, M. Haddadi<sup>c</sup>, K. Beldjilali<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Unité de Développement de la Technologie du Silicium, 2 Boulevard Frantz Fanon, B.P. 140, Alger-7 Merveilles, Algiers 16200, Algeria

<sup>b</sup>Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, CRNA, 2 Boulevard Frantz Fanon, B.P. 140, Alger-7 Merveilles, Algiers 16200, Algeria

<sup>c</sup>Ecole Nationale Polytechnique, LDCCP, 10 Avenue Hassan Badi—Belfort, Algiers, Algeria

Received 15 October 2006; received in revised form 3 March 2007; accepted 5 March 2007

Available online 14 March 2007

## Abstract

We present results on the photoluminescence (PL) properties of porous silicon (PS) as a function of time. Stabilization of PL from PS has been achieved by replacing silicon–hydrogen bonds terminating the surface with more stable silicon–carbon bonds. The composition of the PS surface was monitored by transmission Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy at intervals of 1 month in ageing time up to 1 year. The position of the maximum PL peak wavelength oscillates between a blue-shift and a red-shift in the 615–660 nm range with time.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.Mb; 81.15.Gh; 81.70.Fy; 82.80.Gk

Keywords: Porous silicon; Hydrocarbon layer; Photoluminescence; FTIR spectroscopy; PL stabilization

## 1. Introduction

The discovery of intense visible luminescence at room temperature from porous silicon (PS) [1] has generated both technological and fundamental interest. A great deal of research effort has been devoted to the fabrication of Psi-based optoelectronic devices, which include light-emitting diodes [2], waveguides, Bragg reflectors [3] and photonic crystals [4].

However, the most fundamental question concerning the origin of luminescence of PS still remains unclear and in controversy. A range of possible mechanisms for photoluminescence (PL) has been proposed. The most spectacular proposal is the model of the quantum confinement (QC) effect [5], which leads to an increased band gap of the remaining silicon skeleton. However, surface passivation effects also have to be considered together with the QC model, because the model alone cannot explain the ageing

effect and the luminescence peak position, which strongly depends on the surface conditions, as reported [6–8].

Though, several studies have addressed the problem of enhancement and stabilization of PS PL by different treatments. Some authors introduced chemical modifications to preserve the PL against oxidation [9]. Much effort has been devoted towards PS passivation using the electrochemical post-anodization and the chemical derivatization to protect the non-oxidized regions [10]. They demonstrate that the thermal hydrosilylation of alkenes and aldehydes preserves the PL during 2 months and provides a high chemical stability under harsh environment [11].

Others have shown that the incorporation of oxygen in a controlled manner in PS enhances the PL efficiency [12].

In this paper, the surface modification is performed by the deposition of a hydrocarbon layer by plasma of methane/argon mixture. The effect of this layer on the PS photoluminescence and its stability is discussed. We have studied the PL from three points distributed on the sample. We have investigated the evolution of PL properties of CH<sub>x</sub>/PS samples during the time.

\*Corresponding author. Tel.: +213 21 43 24 88; fax: +213 21 43 35 11.

E-mail address: [benyahiedra@hotmail.com](mailto:benyahiedra@hotmail.com) (Be. Mahmoudi).



## Enhancement of the porous silicon photoluminescence by surface modification using a hydrocarbon layer

Be. Benyahia <sup>a,\*</sup>, N. Gabouze <sup>a</sup>, M. Haddadi <sup>b</sup>, L. Guerbous <sup>c</sup>, K. Beldjilali <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Unité de Développement de la Technologie du Silicium, 2 Boulevard Frantz Fanon, B.P. 140, Alger-7 merveilles, Algiers16200, Algeria*

<sup>b</sup> *Ecole Nationale Polytechnique, LDCCP, 10 Avenue Hassan Badi – Belfort, Algiers, Algeria*

<sup>c</sup> *Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, CRNA, 2 Boulevard Frantz Fanon, B.P. 140, Alger-7 merveilles, Algiers16200, Algeria*

Received 28 February 2007; received in revised form 16 March 2008; accepted 16 May 2008

Available online 24 May 2008

### Abstract

Efficient visible photoluminescence (PL) is obtained from a hydrocarbon (CH<sub>x</sub>) layer coated porous silicon (PS). PL and its dependence upon aging have been investigated. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy has been used to study the bonding characteristics at the surface before and after the CH<sub>x</sub> deposition. The enhancement of the PL properties and its features with aging time are explained by the FTIR spectroscopy studies. In this paper, we present experimental evidence that emphasises the role that surface recombination plays in the luminescence of PS.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.Mb; 78.60.-b; 78.67.Bf; 81.40.Cd; 82.80.Gk

Keywords: Porous silicon; hydrocarbon layer; Photoluminescence; Fourier-transformed infrared spectroscopy; plasma deposition

### 1. Introduction

Fabrication of efficient light emitting devices from indirect band-gap materials such as silicon has been investigated for some time. Of all the methods studied to date porous silicon (PS) offers us an effective method of producing visible light from Si. The observation by Canham in 1990 that crystalline silicon, appropriately anodically etched in hydrofluoric acid, leads to a porous silicon structure that shows efficient photoluminescence in the visible at room temperature generated an enormous research effort in this and related materials [1]. The mechanism responsible for photoluminescence (PL) is not completely understood and the PL is subject of severe fatigue [2–4]. Some studies have addressed the problem of enhancement and stabilization of the PL efficiency. Several treatments to stabilize the porous silicon structure have been reported [5].

Some have shown that the incorporation of oxygen in a controlled manner in PS enhances the PL efficiency [6,7]. Others [8] introduced chemical treatments to preserve the PS photoluminescence against oxidation during aging in air. In this study, the surface modification is performed by the deposition of a hydrocarbon layer by plasma of methane/argon mixture [9]. The effect of this layer on the PS photoluminescence and its stability is discussed.

### 2. Experimental details

Porous silicon was formed on silicon substrate, (100) oriented and 1 Ωcm p-type silicon wafers by anodisation in a 25% hydrofluoric acid solution. Then porous silicon samples were coated with hydrocarbon groups (CH<sub>x</sub>) for different layer thickness. Polymeric films have been deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) using methane gas plasma excited at radio frequency RF (13,56) MHz

The CH<sub>x</sub> films were deposited in an apparatus consisting of a stainless steel vacuum discharge chamber of 23 cm diameter and 25 cm height with two electrodes. Around its lateral wall,

\* Corresponding author. Tel.: +213 214 388 24; fax: +213 214 335 11.

E-mail address: [benyahibedra@hotmail.com](mailto:benyahibedra@hotmail.com) (B. Benyahia).

في هذا البحث لقد درسنا، أنجزنا وميزنا أجهزة الاستشعار ذو بنية تسمح بتخفيض استهلاك الطاقة. هذه الأجهزة تتكون من ركيزة السيلكون و شكلت فوقها طبقة مسامية. بعد ايداع طبقة هيدروكربونية بتقنية PECVD، الملامس المعدنية تم ايصالها، هذه المرة، بتقنية الطبقات السمكية التي تسمى السيريقرافية. أجهزة الاستشعار تم اختبارها للكشف عن مجموعة متنوعة من الغازات والأبخرة مثل الاوكسجين وثاني أكسيد الكربون، البروبان، الهيدروجين، الأمونيا، وكلوريد الهيدروجين والميثانول. نوعان من آليات الكشف استغلتي، الكهربائي والبصري. كلا النهجين نوقشت في منظور إتقان تصميم وتشغيل الأجهزة التجريبية في ظروف قريبة من مناخ استخدامها. وهكذا فإن دراسة الجواب الكهربائي والسعة لجهاز الاستشعار في بيئة غازية وفرت مجموعة من النتائج التي توضح دور الوصلات في بنية غاز (بخار) /CH<sub>x</sub>/طبقة مسامية. ومن ناحية أخرى، فإن تأثير بعض المعالم ذات الصلة ببوابة حرارة تحمية الملامس المعدنية و سمك طبقات الهيدروكربونية و المسامية في تحسين حساسية أجهزة الاستشعار قد تجلى. ومن أبرز نتائج هذا العمل هو تحسين و تثبيت الناقل الضوئي الفتوني للهيكل CH<sub>x</sub>/طبقة مسامية/السليسيوم خلال فترة 30 شهرا والذي أدى إلى صنع جهاز استشعار باستجابة الناقل الضوئي تتغير في وجود غاز.

كلمات مفتاحية : سيليسيوم مسامي ، جهاز استشعار الغاز، الناقل الضوئي الفتوني ، طبقة هيدروكربونية، تثبيت الناقل الضوئي الفتوني

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié, réalisé et caractérisé des capteurs dont la structure devrait permettre une faible consommation d'énergie. Ces capteurs sont composés d'un substrat de silicium sur lequel une couche poreuse a été formée. Après dépôt d'une couche hydrocarbonée par PECVD, les contacts métalliques sont réalisés, cette fois-ci, par la technique des couches épaisses, la sérigraphie. Les capteurs fabriqués ont été testés pour la détection d'une variété de gaz et de vapeurs tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, le propane, l'hydrogène, l'ammoniaque, le chlorure d'hydrogène et le méthanol. Deux types de mécanismes pour la détection ont été exploités, électrique et optique. Ces deux approches ont été abordées avec la perspective de maîtriser la conception et le fonctionnement des dispositifs dans des conditions expérimentales proches de celles de leur utilisation. Ainsi, l'étude de la réponse électrique et capacitives des capteurs dans un environnement gazeux a permis de disposer d'un ensemble de résultats qui explique le rôle des interfaces gaz (vapeur)/CH<sub>x</sub>/PS dans la détection. D'autre part, l'influence de certains paramètres liés à la température de recuit des contacts et l'épaisseur de la couche hydrocarbonée et poreuse dans l'amélioration de la sensibilité des capteurs a été démontrée. Un des résultats le plus marquant de ce travail est l'amélioration et la stabilisation de la photoluminescence de la structure CH<sub>x</sub>/PS/Si sur une durée de 30 mois et qui a donné naissance à un capteur dont la réponse lumineuse se trouve modifiée en présence d'un gaz.

**Mots clés : Silicium poreux, Capteur de gaz, Photoluminescence, Couche hydrocarbonée, Stabilisation PL**

## Abstract

In this work, we have studied fabricated and characterized sensors which configuration should allow low power consumption. These sensors consist of a silicon substrate on which a porous layer was formed. After the deposit of a hydrocarbon layer by PECVD, the metal contacts are made, this time, by the thick layers technique, screen printing. The sensors fabricated were tested for the detection of a variety of gases and vapors such as oxygen, carbon dioxide, propane, hydrogen, ammonia, hydrogen chloride and methanol. Two types of mechanisms for the detection have been exploited, electrical and optical. Both approaches were discussed with the prospect of mastering the design and operation of the devices in experimental conditions close to those of their use. Thus, the study of the electrical and capacitive response of the sensor in a gas environment has provided a set of results which explains the role of gas (vapor)/CH<sub>x</sub>/PS interfaces in detection. On the other hand, the influence of certain parameters related to the temperature annealing contacts and the thickness of the hydrocarbon and porous layers in improving the sensors sensitivity has been demonstrated. One of the most striking results of this work is improving and stabilizing the photoluminescence of the structure CH<sub>x</sub>/PS/Si over a period of 30 months and who gave birth to a sensor whose luminescent response is quenched in the presence of gas.

**Keywords : Porous silicon, Gas sensor, Photoluminescence, Hydrocarbon layer, PL stabilization**