

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Hadj Lakhdar Batna
Faculté de Technologie
Département d'Electronique



THESE

Présentée en vue de l'obtention du
diplôme

N° d'ordre :

Série :

de Doctorat en Sciences en Electronique

OPTION

Microélectronique

Présentée par

M^{elle}. Soraya GOUDER

Intitulée

Nanostructures SiGe : Applications en
microélectronique

Soutenu le : 24 / 06 / 2014

Devant le jury :

<i>M. Z. DIBI</i>	<i>Prof. Univ. Batna</i>	<i>Président</i>
<i>M. R. MAHAMDI</i>	<i>Prof. Univ. Batna</i>	<i>Encadreur</i>
<i>M^{me}. I. BERBEZIER</i>	<i>Directrice de recherche, IM2NP Univ. Aix-Marseille</i>	<i>Co-encadreur</i>
<i>M^{me}. S. ESCOUBAS</i>	<i>M.C. Univ. Aix-Marseille</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. A. BENHAYA</i>	<i>Prof. Univ. Batna</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. A. MAHDJOUR</i>	<i>Prof. Univ. Oum El-Bouaghi</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. S. MADANI</i>	<i>Prof. Univ. Batna</i>	<i>Invité</i>

Ce travail a été réalisé avec l'appui scientifique et matériel de l'IM2NP, équipe NSE
Université Aix-Marseille-France

Remerciements

Ce travail de thèse s'inscrivait au début dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le département d'électronique université Hadj Lakhdar de Batna (Algérie) et l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) de l'université Aix Marseille sous la direction conjointe: du côté Algérie ; Monsieur Ramdane MAHAMDI, Professeur au département d'électronique université de Batna et du côté français ; Madame Isabelle Berbezier, Directrice de recherche CNRS université Aix Marseille. Le sujet de thèse a été proposé par Madame Isabelle BERBEZIER dans le cadre de la thèse en cotutelle. Malheureusement, plusieurs contraintes ont mis fin à cette cotutelle, d'une part, les délais impartis dans la réalisation des travaux et dans la rédaction du manuscrit de la thèse et d'autre part, des contraintes administratives. Dans ces conditions, un accord entre le deux directeurs de thèse a été établi pour annuler la thèse de doctorat en cotutelle et la transférer en thèse de doctorat en sciences algérienne sous la direction conjointe de : Encadreur : Monsieur Ramdane MAHAMDI et Co-encadreur : Madame Isabelle BERBEZIER. Sachant que, le comité scientifique du département d'électronique a donné une suite favorable à cette proposition.

Comme la majeure partie de ce travail a été réalisée au laboratoire IM2NP (Marseille) au sein de l'équipe nanostructure semi-conducteur épitaxie (NSE) à l'IM2NP je remercie vivement Madame Isabelle BERBEZIER pour m'avoir accueilli dans son équipe et pris en charge les frais des expériences faites au sein du laboratoire, ainsi que mon hébergement durant mes séjours. Je la remercie également de m'avoir fait partager ses connaissances, ce qui m'a permis de mener à bien ce travail, sans oublier de la remercier pour s'être déplacé pour être parmi nous au cours de la soutenance.

Mes sincères remerciements vont en premier lieu à Monsieur. MAHAMDI pour m'avoir proposé ce travail de thèse et ainsi m'avait ouvert la porte sur des domaines expérimentales intéressants et au même temps très passionnants.

Je tiens à remercier Monsieur. Z. DIBI professeur à l'université de Batna de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus sincères vont également à Madame Stéphanie ESCOUBAS Maitre de Conférences au sein de l'université Aix-Marseille pour avoir accepté d'être parmi

les membres de jury et de se donner la peine de se déplacer. Je la remercie également pour sa disponibilité et son aide constante au cours des caractérisations des différents échantillons par diffraction par rayons à haute résolution X (HR-DXR) et pour sa gentillesse et sa patience.

Je tiens également à remercier Monsieur. A. BENHAYA professeur à l'université de Batna pour avoir accepté de consacrer son temps et compétence à la lecture de ce manuscrit.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur. A. MAHDJOUR pour avoir accepté d'évaluer ce modeste travail.

Je voudrais également remercier Monsieur. S. MADANI professeur à l'université de Batna pour avoir accepté d'être parmi mon jury autant que membre invité.

Je remercie les membres du laboratoire (IM2NP) pour les discussions scientifiques et les relations humaines que nous avons développées durant les mois de mes stages. Je citerais en particulier Elise Ruiz-GOMES que je considère comme une amie, Guillaume AMIARD (GG), Luc FAVRE, Maître de Conférences au sein de l'université Aix-Marseille pour ses conseils dans la préparation des échantillons par TEM, Adrien GOUYÉ pour son aide et patience dans l'élaboration des premiers échantillons, sans oublier Antoine RONDA, Ingénieur de recherche au sein de l'équipe NSE. Aussi, Cyril HERRIER, que j'ai côtoyé seulement pendant ma dernière visite au laboratoire mais qui était très serviable et très généreux dans ses conseils pour l'AFM et pour les nettoyages chimiques faits aux échantillons, sans pour autant oublier de remercier Mansour AOUSSA pour son aide constante soit en salle blanche soit pour la préparation des échantillons pour TEM, je le remercie également de m'avoir fourni les spectres de photoluminescence caractérisés en Tunisie.

Mes remerciements vont à Monsieur S. SAHLI pour les mesures FTIR faites au laboratoire LMI département électronique de l'université Constantine1.

Enfin, j'aimerais exprimer ma gratitude et mes remerciements aux membres de ma famille pour leur constant soutien, à mon frère Salim pour son soutien moral et financier pour effectuer mes différents stages, Wafa mon adorable petite sœur, pour sa bonne humeur. Sans pour autant oublier de remercier mes amies Farah, Naima, Samia et Chahra pour leurs soutiens constants.

SOMMAIRE

Introduction générale

Introduction générale

1

Chapitre 1

Techniques expérimentales

1. Introduction	9
2. Technique d'élaboration	9
2.1. Introduction	9
2.2. Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale	10
2.3. Epitaxie par jets moléculaires	12
2.3.1. <i>L'origine de l'épitaxie par jets moléculaires</i>	13
2.3.2. <i>Description du système d'épitaxie</i>	13
2.3.3. <i>Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)</i>	15
3. Techniques de caractérisation structurales	16
3.1. La microscopie électronique à transmission	16
3.1.1. <i>Présentation du TEM</i>	16
3.1.2. <i>Préparation des échantillons</i>	17
3.1.3. <i>Observations en microscopie électronique à transmission</i>	18
3.2. La diffraction des rayons X	20
3.2.1. <i>Montage expérimental</i>	22
3.2.2. <i>Applications</i>	23
4. Techniques de caractérisation optiques : La photoluminescence	28
4.1. Principe du phénomène de photoluminescence	29
4.2. Montage expérimental	30
5. Spectroscopie Infrarouge à transformés de Fourier	30
5.1. Principes théoriques	30
5.2. Dispositif expérimental	31
5.3. Différents modes de vibration	32
6. Conclusion	33
7. Bibliographie	

Chapitre 2 Silicium poreux : élaboration et caractérisation

1. Introduction	38
2. Présentation du silicium poreux	38
2.1. Historique et état d'art	38
2.2. Elaboration du silicium poreux	40
2.2.1. <i>Anodisation électrochimique</i>	40
2.2.2. <i>Paramètres d'anodisation</i>	41
3. Propriétés physico-chimiques du silicium poreux	46
3.1. Paramètres structuraux fondamentaux	46
3.1.1. <i>Porosité et épaisseur</i>	46
3.1.2. <i>Taille des cristallites</i>	47
3.1.3. <i>Surface spécifique</i>	47
3.1.4. <i>La rugosité d'interface</i>	47
3.2. Chimie de surface et réactivité	48
4. Propriétés optiques du silicium poreux	48
4.1. La photoluminescence du silicium poreux	48
4.2. L'indice de réfraction du silicium poreux	49
4.3. Le coefficient d'absorption du silicium poreux	49
5. Le choix du silicium poreux	50
5.1. Etude préliminaire du silicium poreux	51
5.2. Caractérisation du silicium poreux monocouche	51
5.2.1. <i>Caractérisation structurale</i>	51
5.2.2. <i>Caractérisation cristalline</i>	53
5.3. Caractérisation du silicium poreux double couches	54
5.3.1. <i>Caractérisation structurale</i>	55
5.3.2. <i>Caractérisation cristalline</i>	57
5.4. Bilan partiel	60
6. Evolution de la structure poreuse avec la température	61
7. Utilisation du silicium poreux	62
7.1. Substrat « compliant »	62
7.2. Pseudosubstrat	63
8. Conclusion	65
9. Bibliographie	65

Chapitre 3 Couches épitaxiées sur Silicium poreux : Elaborations et caractérisations

1. Introduction	74
2. Reprise d'épitaxie sur Silicium Poreux	74
3. Elaboration et caractérisation des couches de Ge sur Silicium Poreux	75
3.1. Elaboration des échantillons: Choix et description	75
3.2. Traitement ex-situ des échantillons	75
3.3. Caractérisation structurale	77
3.3.1. Observations TEM	77
3.3.2. Observations AFM	80
3.4. Caractérisation cristalline	82
3.5. Bilan partiel	86
4. Elaboration et caractérisation des structures SiGe sur Silicium poreux double couches	87
4.1. Elaboration des échantillons	87
4.2. Caractérisation structurale	88
4.2.1. Observations TEM	88
4.2.2. Observations AFM	90
4.3. Caractérisation cristalline	91
4.4. Bilan partiel	94
5. Elaboration et caractérisation des couches de Si épitaxiées sur silicium poreux	94
6. Conclusion	97
7. Bibliographie	

Chapitre 4 Caractérisations des couches épitaxiées par Photoluminescence et FTIR

1. Introduction	103
2. Propriétés générales de la luminescence du silicium poreux	103
2.1. Modèles expliquant l'origine de la luminescence du silicium poreux	105
2.2. Modèle du confinement quantique couplé aux états d'interface	106
2.3. Récapitulatif	107
3. Caractérisation par photoluminescence des couches épitaxiées de Ge sur Silicium Poreux	108
3.1. Choix des échantillons	108

3.2.	Spectres de photoluminescence	108
3.3.	Evolution de l'énergie avec la taille des nanocristallites	110
3.3.1.	<i>Déconvolution des spectres de PL</i>	110
3.3.2.	<i>Calcul de la taille des nanocristallites pour les différents échantillons</i>	112
3.4.	Comparaison des tailles des nanocristallites obtenues par PL et TEM	116
3.5.	Bilan	117
4.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	118
4.1.	Caractérisation FTIR du silicium poreux	118
4.2.	Caractérisation FTIR des hétérostructures Ge/silicium poreux	120
5.	Corrélation entre la photoluminescence et FTIR	122
6.	Conclusion	124
7.	Bibliographie	
	Conclusion Générale	131
	ANNEXE 1	135

Introduction générale

La microélectronique est devenue un secteur central de l'économie mondiale, elle est omniprésente dans notre vie quotidienne, ce dont certifie la multiplicité de produits qui ont créé autant d'usages (téléphones portables, ordinateurs, radios...). L'atout de cette révolution technologique est le matériau choisi pour la microélectronique, le silicium (Si).

La prédominance de ce matériau peu onéreux et bien maîtrisé par l'industrie est loin d'être une coïncidence, sa grande disponibilité ainsi que la stabilité de son oxyde (SiO_2) en ont fait le matériau de choix pour la production industrielle des puces microélectroniques de faible coût. Le pilier de la technologie Si est la filière CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), qui représente à peu près 85 % de la production de puces électroniques actuelles [1]. Toutefois, l'optoélectronique reste un domaine qui échappe encore partiellement à ce matériau.

D'un autre côté, 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 dernières décennies, elle apporte aussi ses nouvelles solutions. Les propriétés du Si massif sont profondément bouleversées pour les dimensions nanométriques. Ce sont ces changements qui peuvent être utilisés à profit pour progresser dans la miniaturisation.

Comme la recherche actuelle s'oriente vers la possibilité d'effectuer une technologie entièrement à base de Si et cela par des systèmes multicouches qui permettent de réaliser à la fois des composants électronique (transistors, diodes,...) et des composants optiques (photo-détecteurs, diodes électroluminescentes,...) ainsi vient l'intérêt à l'épitaxie d'alliages SiGe.

L'épitaxie de films SiGe d'excellente qualité a permis d'élaborer des dispositifs microélectroniques à hétérojonctions [2-4]. Cependant, la limitation principale des hétérostructures SiGe est le désaccord de maille (4,2%) entre le Ge et le Si pur. Ce facteur limite l'épaisseur de la couche d'alliage afin d'éviter la relaxation des contraintes avec création d'un grand nombre de défauts (dislocations). Ce problème est surmonté en faisant croître une couche tampon de SiGe qu'on appelle substrat virtuel [5].

Le silicium poreux est un matériau doux (soft) qui peut accueillir au moins une partie de ce désaccord de maille, cette méthode permettrait un substrat virtuel de Ge à bas prix (de bon marché). En outre, le silicium poreux peut fournir un substrat de Si à bas prix pour

la croissance des matériaux III/V de hautes performances pour les cellules solaires [6], car le Ge a le même paramètre de maille que le GaAs.

L'intérêt grandissant pour le silicium poreux est porté par l'essor de l'électronique moderne sur silicium. Depuis sa découverte [7], son champ d'application s'est fortement élargi. Un nouvel engouement pour le silicium poreux est né de la découverte de sa photoluminescence à température ambiante [8], l'origine de cette caractéristique est généralement attribuée à l'effet du confinement quantique dans les cristallites qui constituent le squelette du silicium poreux [8-10]. L'une des raisons de cet engouement tient au fait que la technique d'anodisation permettant la fabrication du silicium poreux est simple et très peu onéreuse par comparaison avec les techniques utilisées jusque là pour l'élaboration de dispositifs électroniques tels que les procédés de photolithographie ou d'épitaxie.

Les analyses effectuées sur du silicium poreux révèlent que ce matériau présente des propriétés nécessaires à un vaste domaine d'application mécaniques, thermiques [11], optiques [12-16] ou technologie Silicon On Isolator (SOI) [17, 18]. En plus, le recuit haute température du silicium poreux montre les avantages de ce matériau en vue de l'étape d'épitaxie. Ces avantages se résument en la formation d'une fine couche monocristalline exempte de pore et de défaut ce qui permet une reprise d'épitaxie comparable à celle obtenue sur un substrat massif.

Plus récemment, le silicium poreux est apparu prometteur en tant que matrice hôte des atomes de Ge ou de Si, ce que lui apportera de nouvelles fonctionnalités. Remplir les pores du silicium poreux a été démontré en utilisant un dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais chemical vapor deposition) tout en contrôlant le taux de pénétrations des différents atomes dans les pores, et qui dépend fortement de la vitesse de croissance [19].

Le silicium poreux double couche a lui aussi sollicité un grand intérêt, il se présente sous forme d'une couche de silicium poreux de faible porosité surmontant une couche de silicium poreux de forte porosité. Le rôle de la couche supérieure est d'assurer une bonne reprise d'épitaxie, alors que la couche inférieure permet le décrochage de la couche mince épitaxiée. La structure double couche est elle aussi très sensible au recuit sous hydrogène et à haute température, où elle voit sa couche de faible porosité se restructurer tandis que les pores de la couche de forte porosité augmentent.

Nos travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de cet axe, l'utilisation de l'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) et ce pour :

- ✓ Remplir les pores du silicium poreux monocouche avec du Ge
- ✓ Épitaxier du SiGe sur du silicium poreux double couche recuit à haute température
- ✓ Faire croître du silicium sur du silicium poreux double couche recuit à haute température.

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous décrivons la technique utilisée pour l'élaboration des différents échantillons, qui est l'épitaxie par jets moléculaires. Nous présenterons par la suite, les différentes techniques de caractérisations utilisées au cours de ce travail. Les principes de fonctionnement du microscope électronique en transmission (TEM), la diffraction des rayons X à haute résolution (HR-XRD), la photoluminescence et enfin la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) seront détaillées dans le cadre des caractérisations des couches épitaxiées

Le deuxième chapitre présentera dans un premier temps un panorama du silicium poreux. Après un bref historique, nous passerons en revue les mécanismes de formation ainsi que les caractéristiques des couches poreuses telles que l'épaisseur, la porosité, la surface spécifique et la forme des pores en fonction du choix du substrat et des conditions de fabrication des couches poreuses. Dans un second temps, le chapitre 2 présente les structures du silicium poreux mono et double couche retenues dans notre étude. Après une description des méthodes d'élaboration, nous exposerons les résultats de caractérisations structurale et cristalline de ces deux structures, qui seront utilisées par la suite pour la reprise d'épitaxie de films minces de Ge et/ou de Si.

Le troisième chapitre sera dédié à l'élaboration et la caractérisation des couches épitaxiées. Il se divise en trois parties:

- La première partie sera consacrée à la réalisation et aux caractérisations structurale et cristalline des structures de Ge sur silicium poreux mono couche
- Dans la seconde partie, nous présenterons la méthode d'élaboration ainsi que les résultats de caractérisation des structures SiGe sur silicium poreux double couche.
- Enfin, la troisième et dernière partie dressera les propriétés des couches de silicium épitaxiées sur silicium poreux double couche

Dans le chapitre 4, nous donnerons les résultats obtenus par photoluminescence (PL) et par FTIR. Il se présente comme un complément à la caractérisation structurale et cristalline

faites sur quelques uns de nos échantillons. La première partie du chapitre fera l'objet de l'étude de spectres de PL. En effet, les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse ont permis la caractérisation directe ou indirecte des propriétés des couches épitaxiées. Cependant, concernant les propriétés de luminescence, elle se fait principalement par la PL en vue de la compréhension du comportement des couches épitaxiées mais aussi en raison de la corrélation entre l'énergie de PL et la taille des nanostructures. Par la suite, la deuxième partie du chapitre sera consacrée aux résultats de l'absorption infrarouge par FTIR, ce qui nous a permis d'obtenir plus d'informations sur les liaisons contenues dans les couches épitaxiées et de déterminer une corrélation entre ces résultats et ceux de la PL.

À la fin de ce manuscrit, nous présenterons notre conclusion générale, en insistant sur les points primordiaux à étudier, et en donnant les perspectives pour ce travail.

Bibliographie

- [1] <file:///H:/85/L'industrie%20des%20semi-conducteurs.htm>
- [2] E.Kasper. "*Prospects of SiGe heterodevices*" Jour of Crystal Growth 150 (1995) 921-925
- [3] A. Shuppen and H. Dietrich. "*High speed SiGe heterobipolar transistors*" Jour of Crystal Growth 157 (1995) 207-214
- [4] D. J. Paul, "*Silicon-Germanium Strained Layer Materials in Microelectronics*" Advanced Materials 11 (1999) 191-204
- [5] E. Kasper, K. Lyutovich, "*Strain adjustment with thin virtual substrates*", Solid-State Electronics, 48 (2004) 1257-1263.
- [6] M. Lueck, C.L. Andre, A.J. Pitera, M.L. Lee, E.A. Fitzgerald, S.A. Ringel, "*Dual Junction InGaP/GaAs Solar Cells Grown on Metamorphic SiGe Substrates*," *IEEE Electron Devices Letters* 27 (2006) 142-144.
- [7] A. Ulhir, "*Electrolytic shaping of germanium and silicon*", Bell System Technology Journal, 35 (1956) 333-47.
- [8] L. Canham. "*Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*". Applied Physics Letters, 57 (1990) 1046–1048
- [9] J. P. Proot, C. Delerue, G. Allan, "*Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: application to porous silicon*," Applied Physics Letters, 61 (1992) 1948–1950
- [10] V. Lehmann, U. Gosele. "*Porous silicon formation - A quantum wire effect*", Applied Physics Letters, 58 (1991) 856-858
- [11] P.Roussel, V. Lyssenko, B.Remaki, G. Delhomme, A. Dittmard, D. Barbier, "*Thick oxidised porous silicon layers for the design of a biomedical thermal conductivity microsensor*" Sensors and Actuators. 74 (1999) 100-103
- [12] M.G. Berger, M. Thonissen, R. Arens-Fischer, H.Munder, H.Luth, M. Amtzen and W.Theiss, "*Investigation and design of optical properties of porosity superlattices*", Thin Solid Film, 255 (1995) 313-316.
- [13] A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, H.Munder, H.Luth. H. Arrand, T. M. Benson, "*Porous silicon multilayer optical waveguides*", Thin Solid Film, 276 (1996)143-146.
- [14] V. Pelligrini, A. Tredicucci, C. Mazzoleni, L. Pavesi, "*Enhanced optical properties in porous silicon microcavities*", Phys. Rev. B, 52 (1995) 14328-14331.

- [15] O.Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, ***“Porous Silicon, a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics”***, Surf. Sci. Rep, 38 (2000) 1-126.
- [16] I. Mihalcescu, G. Léron del, R. Romestain, ***“Porous silicon anisotropy investigated by guided light”***, Thin Solid Films 297 (1997) 245-249
- [17] G. Bomchill, A. Halimaoui, R. Herino, ***“Porous Silicon: The Material and Its Applications to SOI Technologies,”*** Microelectronic Engineering, (8) (1988) 293-310.
- [18] R. W. Hardeman, M. I. J Beale, D. B. Gasson, J.M. Keen. C. Pickering, D. J. Robbins, ***“Porous silicon films: Preparation and examination with surface and optical methods”*** European Conference on Surface Science. York, 1984 (1985) 1051-1062
- [19] A. Halimaoui, Y. Campidelli, P. A. Badoz, D. Bensahel, ***“covering and filling of porous silicon pores with Ge and Si using chemical vapor deposition”*** Jour. Applied. Physics. 78 (1995) 3428-3430.

Chapitre 1

Techniques expérimentales

1. Introduction

2. Technique d'élaboration

2.1. Introduction

2.2. Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale

2.3. Epitaxie par jets moléculaires

2.3.1. *L'origine de l'épitaxie par jets moléculaires*

2.3.2. *Description du système d'épitaxie*

2.3.3. *Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)*

3. Techniques de caractérisation structurales

3.1. La microscopie électronique à transmission

3.1.1. *Présentation du TEM*

3.1.2. *Préparation des échantillons*

3.1.3. *Observation en microscopie électronique à transmission*

3.2. La diffraction des rayons X

3.2.1. *Montage expérimental*

3.2.2. *Applications*

4. Techniques de caractérisation optiques : La photoluminescence

4.1. Principe du phénomène de photoluminescence

4.2. Montage expérimental

5. Spectroscopie Infrarouge à transformés de Fourier

5.1. Principe théorique

5.2. Dispositif expérimental

5.3. Différents modes de vibration

6. Conclusion

7. Bibliographie

1. Introduction

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales employées dans l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons. Ce sont dans l'ensemble des techniques de pointe qui permettent un contrôle très précis tant dans la caractérisation que dans l'analyse. Dans un premier temps, nous décrivons la technique utilisée pour l'élaboration des différents échantillons, qui est l'épitaxie par jets moléculaires. Ensuite, nous expliquerons les principales techniques employées dans la caractérisation structurale et optique.

2. Technique d'élaboration

2.1. Introduction

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

L'étymologie du terme épitaxie vient du grec *épi* qui signifie « sur » et *taxis* qui signifie « arrangement ». Ce terme fut proposé à l'origine par L. Royer [1], un minéralogiste français en 1928 pour indiquer la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines différentes.

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

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

effet, si cet écart est trop grand, il peut introduire des contraintes mécaniques dans le film, et qui vont créer en se relaxant de nombreuses dislocations nuisant à la qualité du film, et l'interface entre le film déposé et le substrat devient *incohérent* dû à l'impossibilité d'accorder la différence de maille élastiquement. Cependant, si l'écart entre le paramètre de maille du film et celui du substrat est faible, la couche déposée se déforme uniformément pour adopter le réseau cristallographique du substrat dans le plan de l'interface. Il s'agit de l'épitaxie *cohérente* (Figure 1.1).

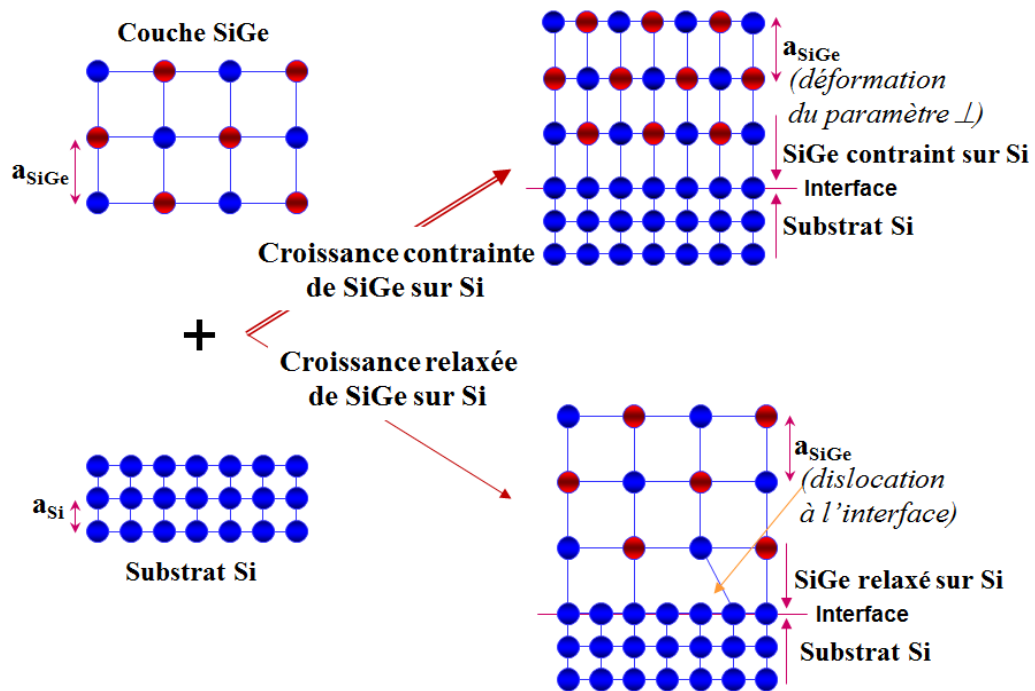


Figure 1.1 : Représentation schématique de l'interface film mince / substrat dans le cas d'une croissance contrainte (en haut) ou relaxée (en bas).

2.2. Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale

Pour comprendre la croissance épitaxiale, il faut prévoir la possibilité de fixation des atomes en présence près de la surface et leur accrochage possible au réseau cristallin. Pour cela, il est nécessaire d'apporter de l'énergie qui est en général sous forme thermique, un processus de condensation a alors lieu à la surface du substrat [2]. Les principaux mécanismes mis en jeu au cours de la croissance sont (Figure 1.2) :

- La condensation ou l'adsorption des atomes sur la surface de l'échantillon
- La migration des atomes en surface ou diffusion. La longueur de diffusion des atomes dépend de la vitesse de croissance, de l'énergie de surface et de la température du substrat

- La formation de liaisons chimiques entre les atomes absorbés et la surface qui conduit à leur incorporation.
- La ré-évaporation ou la désorption thermique des espèces non incorporées dans le réseau cristallin (passage ad-atome-vapeurs)

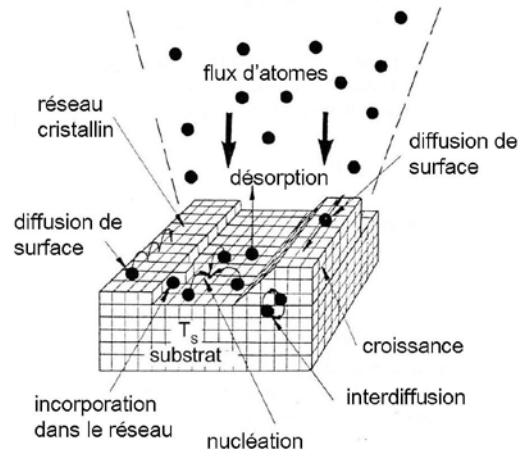


Figure 1.2: Illustration schématique des différents processus de croissance surfacique.

Le mécanisme de la croissance épitaxiale est de ce fait l'incorporation d'ad-atomes, faiblement liés mais très mobiles en surface d'un substrat. La surface réelle d'un cristal présente des sites d'agrégation de natures différentes, tels que des marches atomiques et des agrégats de nucléation. Un des plus importants facteurs pouvant décrire la cinétique de croissance est la longueur de diffusion λ d'un ad-atome sur la surface, qui s'écrit:

$$\lambda = \sqrt{2D\tau} \quad (1.1)$$

Où: D est le coefficient de diffusion et τ le temps moyen de résidence de l'ad-atome en surface entre les étapes d'adsorption et d'incorporation.

Le mécanisme de croissance peut se faire via plusieurs techniques :

- L'épitaxie en phase liquide ou LPE (Liquid Phase Epitaxy)
- L'épitaxie en phase vapeur ou VPE (Vapor Phase epitaxy)
- L'épitaxie par jets moléculaires, EJM ou MBE (Molecular Beam Epitaxy)

Dans notre cas, nous nous intéressons à cette dernière technique. La MBE est une technique de choix pour obtenir des interfaces abruptes et pour contrôler les épaisseurs à l'échelle de la monocouche. Un autre atout de la MBE est la possibilité de contrôler *in-situ* la croissance par diffraction d'électrons de haute énergie à incidence rasante RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction).

2.3. Epitaxie par jets moléculaires

La MBE est une technique de croissance, dont le principe consiste à produire dans des conditions d'ultravide (pression 10^{-10} à 10^{-11} Torr) des flux atomiques ou moléculaires qui viennent se condenser sur un substrat monocristallin porté à une température adaptée. Les flux des espèces en jeu sont généralement obtenus par évaporation thermique, et l'interaction entre les différentes espèces se produit lors de leur condensation à la surface du substrat de croissance. Le terme de " *jets moléculaires* " vient du fait que cette technique d'évaporation sous ultravide reste proche du domaine de l'effusion moléculaire (dite de Knudsen) de la théorie cinétique des gaz. Les sources d'évaporations peuvent être de nature et de dopage différents, pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, nous créons un jet de molécules en direction du substrat, nous pouvons ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes, avec une grande précision de croissance (**Figure 1.3**).

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

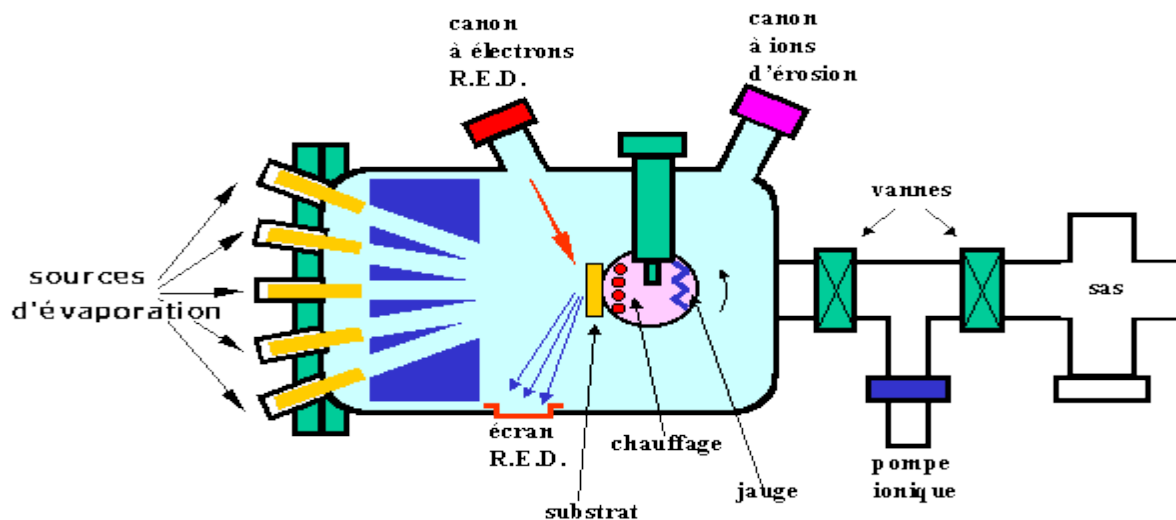


Figure 1.3: Bâti d'épitaxie par jets moléculaires (d'après D.V.Morgan et K. Board [3]).

2.3.1. *L'origine de l'épitaxie par jets moléculaires*

Le principe de base de l'épitaxie par jets moléculaires a été développé par Günther [4] à la fin des années cinquante et repose sur la technique des trois températures, où, il réussit la croissance de films minces stœchiométriques d'InAs et d'InSb. Cependant, Günther n'a pas obtenu un très bon résultat car d'une part, il ne possédait pas de substrat monocristallin et d'autre part le vide de l'enceinte n'était pas assez poussé. Il a fallu attendre dix ans avant que Davey et Pankey ne réalisent la croissance d'une couche mince cristalline de GaAs sur un substrat monocristallin [5]. Au début des années 70, les mécanismes de croissance des matériaux III-V par MBE furent principalement étudiés au sein des laboratoires Mullard en Angleterre et des laboratoires Bell aux Etats Unis [6, 7, 8]. En utilisant des sources solides pures de gallium et d'arsenic, ces derniers ont montré la bonne qualité de la croissance sur GaAs dans une enceinte où régnait un vide poussé (10^{-10} à 10^{-11} Torr). En 1983, Neave et al. [9] et Van Hove et al. [10] ont montré l'intérêt d'utiliser les oscillations RHEED durant la croissance cristalline pour contrôler précisément l'épaisseur des films minces et des super-réseaux de semi-conducteurs. L'étude des oscillations RHEED permettra aussi de mieux connaître les mécanismes d'incorporation de dopants ou les phénomènes de diffusion de surface [11]. Depuis, la MBE a connu un formidable essor et s'est révélée une des techniques de croissance les plus performantes.

Pour notre part, nous disposons d'un bâti de MBE au sein du laboratoire de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP- Aix Marseille).

2.3.2. *Description du système d'épitaxie*

Le système d'épitaxie par jets moléculaires de l'IM2NP-CNRS est un bâti Riber, illustré sur la **figure 1.4**, localisé en salle blanche NANOTECMAT.



Figure 1.4: chambre de croissance MBE et chambre d'analyse.

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

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

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

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

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

2.3.3. Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

La diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante appelée RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) est une technique expérimentale permettant l'analyse de l'état de surface et le contrôle des conditions de croissance pendant l'épitaxie. La géométrie du RHEED est relativement simple comme le montre la **Figure 1.5**.

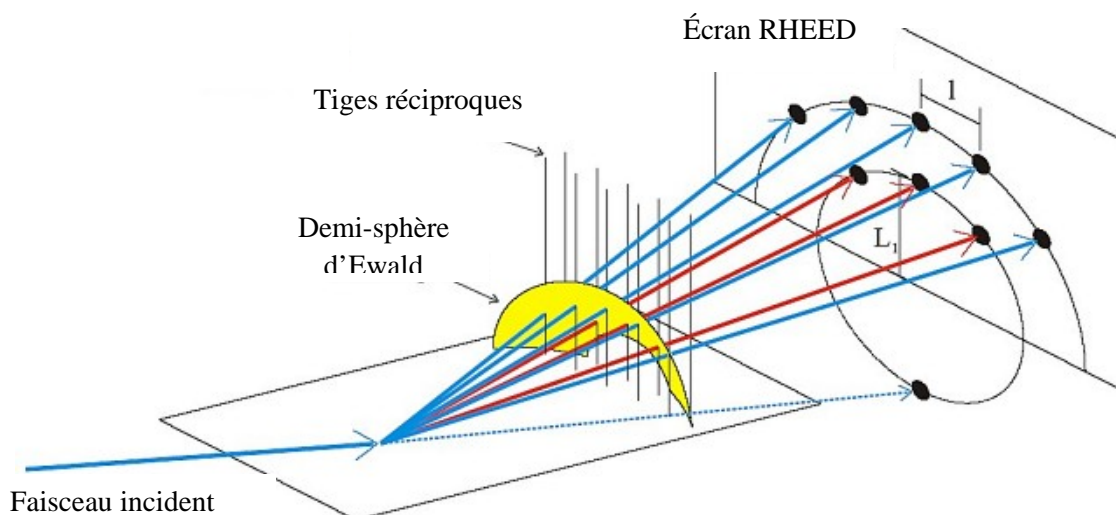


Figure 1.5 : Schéma de principe de la diffraction RHEED [12].

Son principe consiste à bombarder la surface du substrat par des électrons accélérés sous une tension de quelques kilovolts (10 kV dans notre système) à l'aide d'un canon à électron. Ce faisceau d'électrons dirigé sous incidence rasante ($\sim 1^\circ$) est diffracté par interaction avec la matière et recueilli sur un écran fluorescent, perpendiculaire au plan de l'échantillon, sur lequel peut être observé le diagramme de diffraction (**Figure 1.6**).

La tache spéculaire est la trace des électrons ayant été réfléchis sur la surface sans interaction avec le matériau. La variation de son intensité au départ de la croissance sur une surface nominale permet d'en estimer la vitesse. En effet, elle présente des oscillations dont la période correspond au dépôt d'une monocouche atomique.

Le diagramme de diffraction d'un matériau amorphe est réduit à un fond diffus. Cependant, celui d'un polycristal contient des taches de diffractions supplémentaires du fait de la présence de régions différemment orientées. Une surface reconstruite est repérée par l'apparition de taches de position fractionnaire, dont l'espacement est relié à la symétrie de la surface dans l'azimut d'observation.

Le RHEED est une technique in-situ et peut être utilisé pendant toutes les étapes d'une épitaxie. Nous l'avons utilisé pour vérifier les conditions expérimentales (reconstructions de surface) et calibrer les vitesses de croissance.

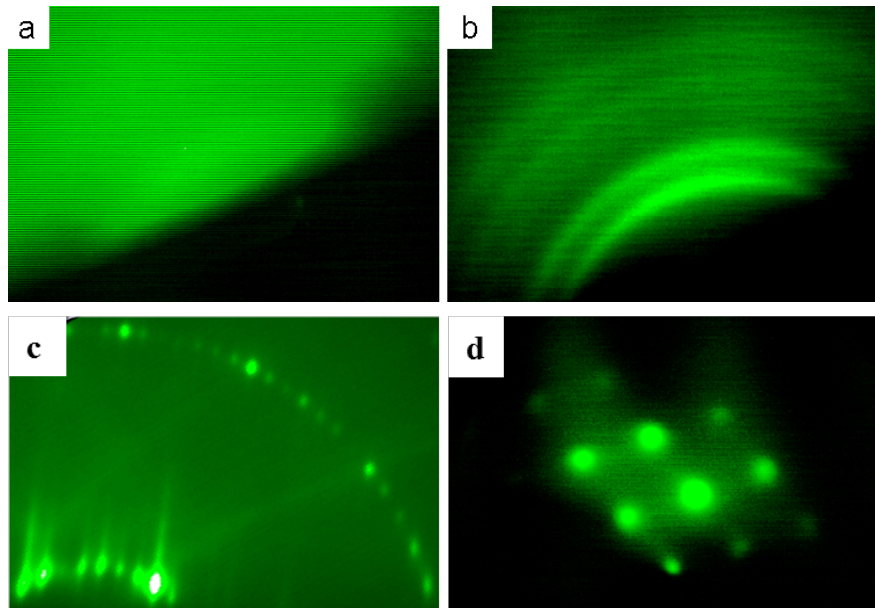


Figure. 1.6 : Clichés de diffraction RHEED : a) d'une couche amorphe ; b) d'une couche polycristalline ; c) de la surface Si (111) parfaitement lisse et propre après nettoyage thermique. Le cliché enregistré à 500 °C, met clairement en évidence la reconstruction de surface 7x7 du Si ; d) d'une surface 3D (îlots) [13].

3. Techniques de caractérisations structurales

3.1. La microscopie électronique à transmission (TEM)

3.1.1. Présentation du TEM

La microscopie électronique à transmission (TEM) permet de visualiser à l'échelle nanométrique des informations microstructurales. Cette méthode consiste en la « transmission » d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince, pour produire une image de celui-ci.

Une source émet un flux d'électrons qui est focalisé par deux lentilles magnétiques appelées lentilles condenseurs 1 et 2 et un diaphragme condenseur. Ces lentilles magnétiques sont des bobines dans lesquelles on fait passer un courant, elles produisent un champ magnétique qui focalise plus ou moins (selon le courant appliqué) le faisceau d'électrons.

Après être passé par ce système de lentilles, un faisceau très fin est produit et des parties de celui-ci vont être transmises à travers l'échantillon. Cette image est agrandie en

passant par les 2 lentilles appelées lentilles intermédiaires 1 et 2 et une troisième lentille dite lentille de projection, pour se retrouver sur un écran phosphorescent où nous pourrions l'observer (**Figure 1.7**).

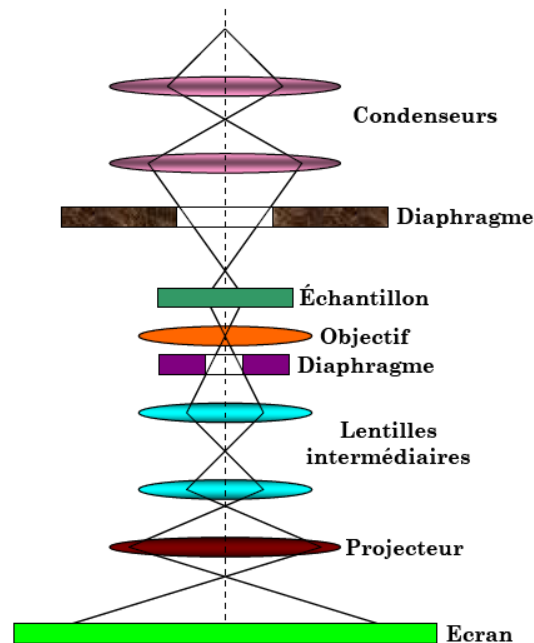


Figure. 1.7: Schéma de la structure interne d'un TEM

Une étape importante pour l'observation en TEM est la préparation des échantillons puisqu'elle déterminera en partie la qualité des résultats obtenus, ce qui nécessite une longue et délicate préparation.

3.1.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés par la technique du tripode « tripode polisher » [14, 15, 16]. Cette technique permet de préparer une lame mince mécaniquement, grâce à un polissage par frottement abrasif sur un échantillon, conduisant à des surfaces transparentes aux électrons. La première étape vise à préparer l'échantillon pour l'amincissement par découpage et collage de l'échantillon initial. Cela permet d'orienter la surface du matériau pour l'obtention d'une section transverse et de multiplier la quantité du matériau observable sur le même échantillon. Cela consiste à assembler plusieurs morceaux de l'échantillon (1mm par 2mm environ), pour former un empilement prêt à être aminci par la technique du tripode (**Figure 1.8**)

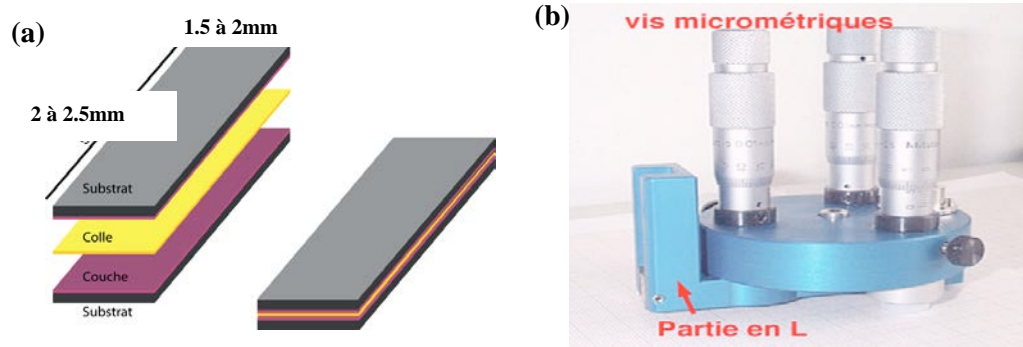


Figure 1.8: a) schéma d'un échantillon en multicouche préparé en sandwich pour un amincissement par la méthode tripode ; b) image de l'outil tripode vu de profil.

Arrivant à une épaisseur d'échantillon de 15 μ m environ, nous pourrions arrêter le polissage mécanique et passer à l'étape suivante, qui est l'amincissement par bombardement ionique au PIPS (Precision Ion Polishing System).

Le PIPS est constitué d'une enceinte sous vide comportant deux canons qui génèrent des ions argon Ar⁺. Les canons sont réglables en inclinaison par rapport à la surface de l'échantillon, en incidence rasante (de +10° à -10°). Les faisceaux d'ions sont accélérés avec une tension allant de 0 à 6kV.

Les échantillons sont préparés en vue de coupe « cross section ».

3.1.3. Observations en microscope électronique à transmission

Pour effectuer ce travail, nous avons utilisé un microscope à transmission à haute résolution de type JEOL 2010F présent au centre pluridisciplinaire de microscopie électronique et de microanalyse (CP2M, Aix-Marseille) (**Figure 1.9**), et qui permet l'observation des structures à l'échelle atomique. Il est équipé d'un :

- Dispositif de balayage STEM (Scanning transmission Electron microscope).
- Spectromètre dispersif en énergie (EDS : Energy-dispersive Spectroscopy) piloté par un système INCA (Oxford).
- Spectromètre Digi-PEELS de Gatan pour l'analyse des pertes d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).

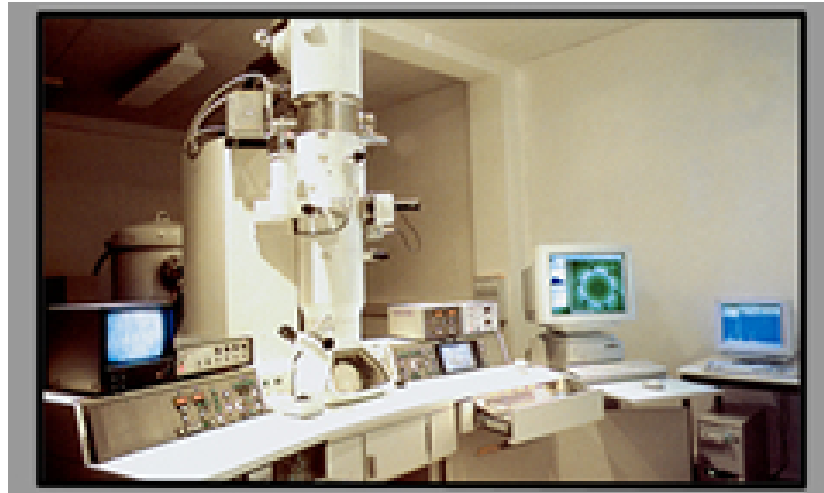


Figure 1.9: Photographie du MET JEOL 2010F.

Le microscope électronique à transmission a deux principaux modes de fonctionnement :

- **Le mode image :** le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans ce plan, nous pouvons observer une image par transparence de la zone irradiée.
- **Le mode diffraction :** au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallographique, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, qui se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques. L'analyse des diagrammes de diffractions permet de déterminer la structure cristalline du matériau étudié, et dans certains cas, celle des inclusions dues à la présence d'impuretés

Lors d'une utilisation en mode image, la sélection de l'un ou l'autre des faisceaux précédents permet d'obtenir des images dites en champ « clair » (Bright Field), s'il s'agit du faisceau transmis, ce qui permet par exemple la visualisation des défauts étendus. Ou en champ « sombre » (Dark Field), s'il s'agit d'un des faisceaux diffractés. Dans les deux cas, le contraste des images obtenues résulte des variations locales des conditions d'interaction du faisceau incident dans l'échantillon étudié, et permet d'accéder sur, par exemple, l'orientation cristalline ou la taille des cristallites dans le matériau.

Le microscope électronique à transmission permet aussi de recueillir des informations à caractère chimique et ce par une :

- Analyse élémentaire quantitative par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X de fluorescence (EDS : Energy Dispersive Spectrometry) dont le principe est le suivant: les électrons apportent une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation critique de l'élément. Des électrons des couches K et L sont excités vers la bande de conduction créant des lacunes qui sont comblées par des électrons de couches supérieures provoquant l'émission des photons X (**Figure 1.10**). Le spectre résultant comporte des raies discrètes distinctes, signature d'un élément chimique particulier.

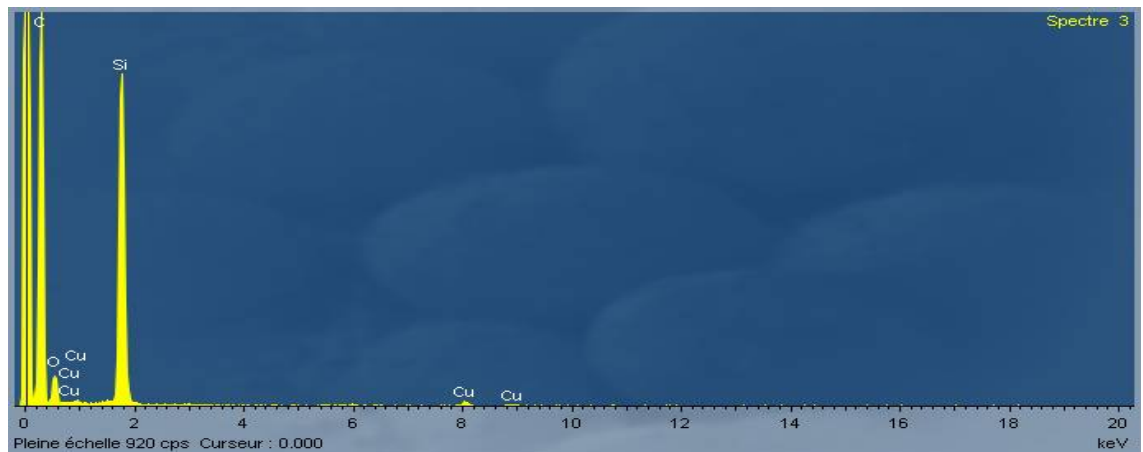


Figure 1.10 : Spectre EDS d'une couche poreuse de silicium.

- Spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy), dont le principe est très simple, il suffit de former un spectre avec les électrons sortant de l'échantillon, plus simplement, compter les électrons de chaque énergie et transcrire le résultat sur une courbe. Ce qui permet de faire une analyse chimique de la zone éclairée.

3.2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique macroscopique, non destructive et facile à mettre en œuvre, du fait de sa grande sensibilité aux paramètres cristallins, aux défauts structuraux et à l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire.

Un matériau est en général un polycristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des ensembles de plans cristallins définis par une distance interréticulaire d_{hkl} en fonction des indices de MILLER (hkl). Cette distance d_{hkl} est mesurable par diffraction

des rayons X grâce à la loi de Bragg [17] donnée par la relation suivante:

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

Avec

- d_{hkl} : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n : ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser, et un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspond à la famille de plans considéré est obtenu sur le diffractomètre. (**Figure 1.11**).

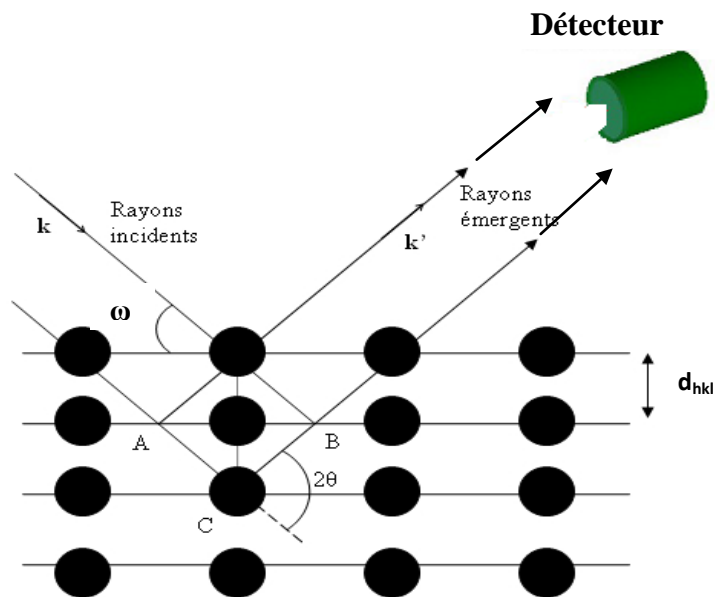


Figure 1.11: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d_{hkl} .

3.2.1. Montage expérimental

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un diffractomètre X'PERT PRO MRD à Haute-Résolution de la société PANalytical (**Figure 1.12**).



Figure 1.12: Photographie du diffractomètre 4 cercles X'pert PRO MRD de PANalytical

Le rayonnement X est produit par une anticathode en cuivre dont la raie $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), le X'PERT est muni d'un monochromateur « arrière » (situé entre l'échantillon et le détecteur) afin d'éliminer la composante fluorescente du Fer et des fentes de divergence permettant de travailler entre 2 et 140° . Les caractéristiques d'alimentation du tube sont : $V=40\text{kV}$ et $I=30\text{mA}$. Le goniomètre haute résolution possède 4 cercles (ω , 2θ , φ et ψ) indépendants. Ces quatre angles permettant de faire les réglages sont présentés sur la (**Figure 1.13**). L'angle ω est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon, l'angle 2θ est l'angle formé entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, cependant, φ et ψ sont les angles de rotation respectivement, autour de la normale à la surface de l'échantillon et autour de l'axe perpendiculaire à la normale et appartenant au plan de diffraction.

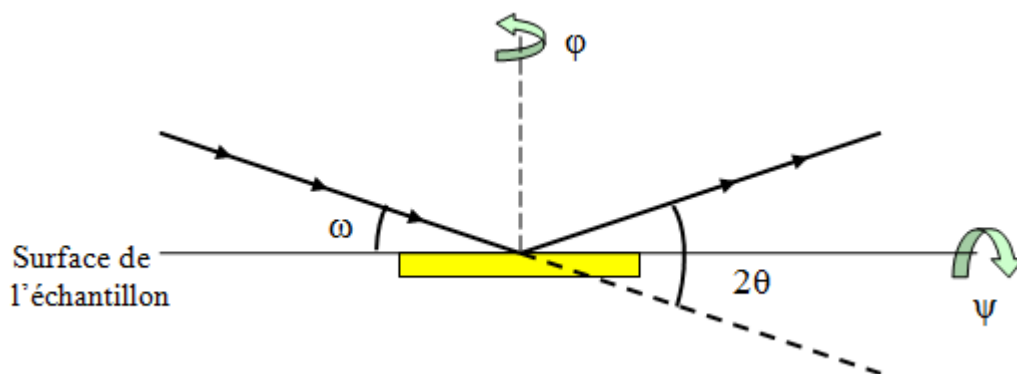


Figure 1.13: Schéma représentatif des 4 angles de rotation de l'échantillon.

Le porte échantillon du X'PERT est en platine et fait un rayon de 320 mm. Le pas minimum en ω et 2θ , est de 0.0001° soit 0.36 arcsec, avec une reproductibilité de $\pm 0.0001^\circ$.

Il s'agit d'un instrument extrêmement performant, spécifiquement dédié aux études de films minces et nanostructures.

3.2.2. Applications

Les pics de diffraction apparaissent lorsque la relation de Bragg, $2d\sin\Theta=n\lambda$, est satisfaite, c'est à dire lorsque le faisceau X incident et un plan de l'échantillon forment un angle de Bragg. Le pic de Bragg est représenté par un point sur la (Figure 1.14) dans l'espace réciproque dont les coordonnées se notent q_x , q_y et q_z ou alors H, K, L en coordonnées réduites.

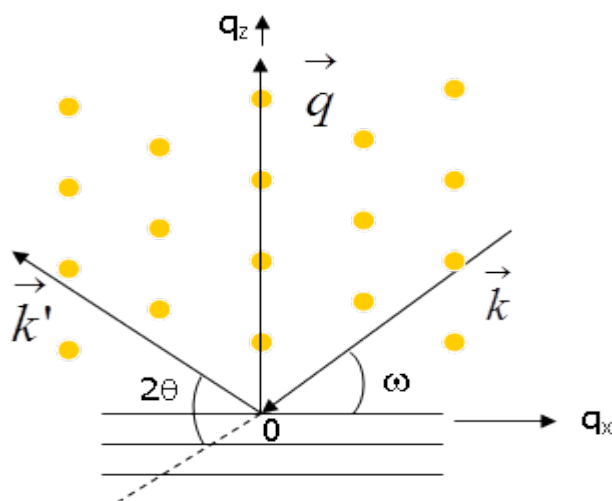


Figure 1.14: Représentation de l'espace réciproque d'un cristal cubique (001) orienté [110] avec \vec{k} vecteur d'onde incident et \vec{k}' vecteur d'onde diffusé.

- La diffraction est dite symétrique si l'angle de sortie est égal à l'angle incident ($\omega=2\theta/2$) comme on le voit sur le schéma (**Figure 1.15 (a)**). Dans cette géométrie, le vecteur de diffusion \vec{q} n'a pas de composante suivant x car il est normal à la surface. Les mesures de raies symétriques donnent des informations suivant la direction z uniquement.
- La diffraction est dite asymétrique, dans le cas contraire ($\omega \neq 2\theta/2$) (**Figure 1.15 (b)**). Dans cette géométrie, l'angle d'incidence ω n'est plus égal à θ , et le vecteur de diffusion possède alors une composante suivant chaque direction x et z.

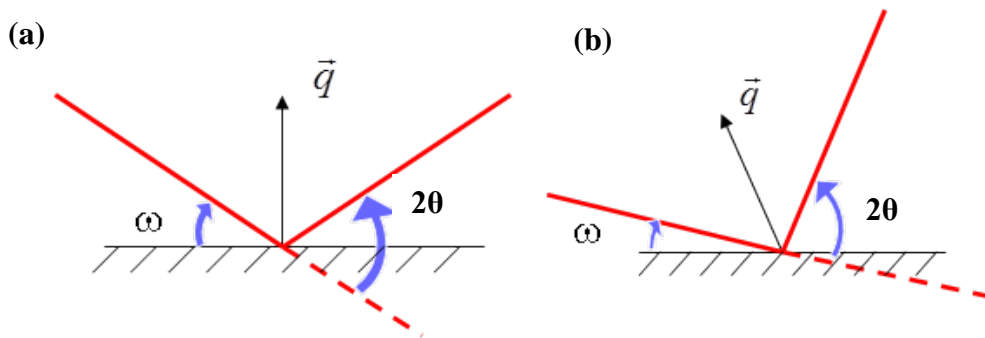


Figure 1.15: Schéma représentant les configurations de diffraction :
a) symétrique ; b) asymétrique.

On peut définir l'espace réciproque accessible en condition de réflexion à partir des vecteurs \vec{k} et \vec{k}' . Ceci peut être expliqué par la construction d'Ewald (**Figure 1.16**).

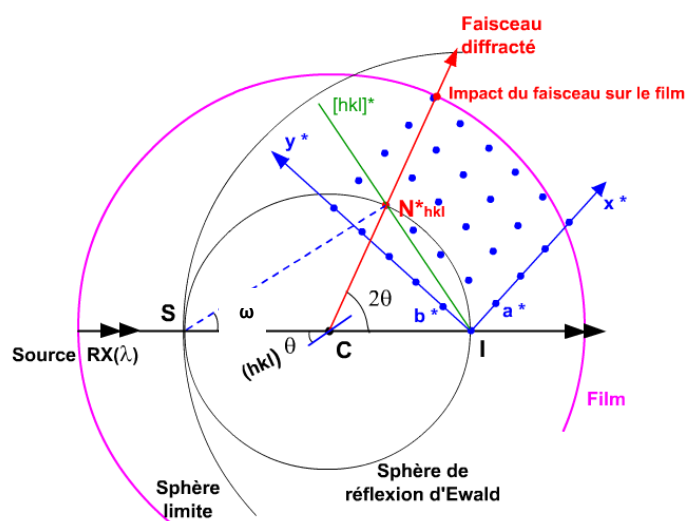


Figure 1.16: Notions de sphère d'Ewald.

Chaque fois qu'un nœud hkl du réseau réciproque touche la sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal, on trouve que la loi de Bragg est vérifiée et par conséquent une réflexion peut avoir lieu. La direction du faisceau diffracté est celle du rayon de la sphère d'Ewald passant par le point où le nœud hkl touche la sphère. Pour observer une réflexion hkl, il suffira d'amener le nœud hkl sur la sphère d'Ewald, et pour cela il faudra tourner le cristal et par conséquent le réseau réciproque qui lui est associé [18, 19].

Généralement, les coordonnées réduites h k l de l'espace réciproques sont les plus utilisées, elles sont définies dans le repère cristallographique [100] [010] et [001] par :

$$\left. \begin{aligned} q_x &= H \frac{2\pi}{a_{Si}} \\ q_y &= K \frac{2\pi}{a_{Si}} \\ q_z &= L \frac{2\pi}{a_{Si}} \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

Avec : $a_{Si}=3,5656 \text{ \AA}$, le paramètre de maille du Silicium.

Lorsque le repère cristallographique est [110] [$\bar{1}$ 10] et [001], les coordonnées h k l s'écrivent :

$$\left. \begin{aligned} q_x &= H \cdot \frac{2\sqrt{2}\pi}{a_{Si}} \\ q_y &= K \cdot \frac{2\sqrt{2}\pi}{a_{Si}} \\ q_z &= L \cdot \frac{2\pi}{a_{Si}} \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

Cependant, selon les logiciels d'acquisition, il est aussi possible de balayer directement l'espace réciproque dans les directions des vecteurs de diffusion \vec{q}_x et \vec{q}_z . Les composantes Q_x et Q_z sont reliées aux angles ω et θ par les équations suivantes :

$$Q_x = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \sin(\theta - \omega) \quad (1.4)$$

$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \cos(\theta - \omega) \quad (1.5)$$

➤ **Balayage angulaire ω : "Rocking-curve"**

En mode de balayage en ω « rocking-curve » sur l'échantillon, le détecteur est maintenu fixe en position 2θ , on fait varier l'angle d'incidence de $\pm\Delta\omega/2$ autour de θ , donc on parcourt un arc centré sur la normale à l'échantillon.

Si l'on balaye en ω avec une vitesse deux fois plus faible que la vitesse de balayage en 2θ , le balayage $\omega / 2\theta$ correspondant est radial dans le réseau réciproque. Les balayages ω sont perpendiculaires aux balayages $\omega / 2$

➤ **Mesure de contraintes**

Les contraintes sont les forces internes à la matière, si elles induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), les distances interréticulaires d_{hkl} varient, ceci entraîne une variation de la position des pics. Θ

En mesurant le déplacement des pics, on peut en déduire la déformation de la maille, et donc, à partir des coefficients élastiques, déterminer la contrainte résiduelle dans le matériau (Figure 1.17).

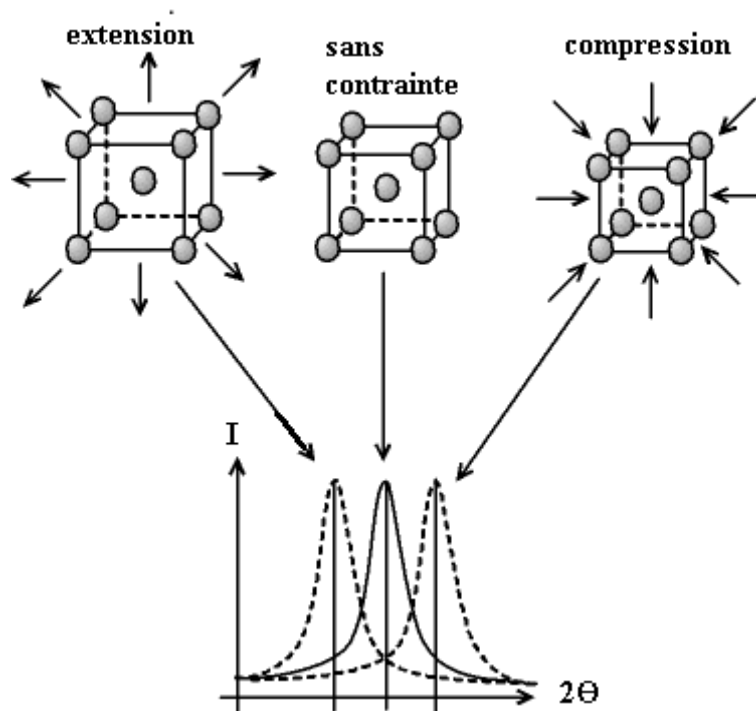


Figure 1.17: Schéma montrant le déplacement du pic de diffraction en fonction de la contrainte.

➤ **Méthode d'analyse de cartographie**

L'analyse des cartes du réseau réciproque, permet de déterminer les états de contrainte dans le matériau, les concentrations d'alliage ainsi que le paramètre de maille.

Les désaccords de maille perpendiculaire (ε_{\perp}) et parallèle (ε_{\parallel}) peuvent être déduits d'une carte du réseau réciproque en utilisant les équations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\perp} &= \frac{\Delta Q_x}{Q_x} \\ \varepsilon_{\parallel} &= \frac{\Delta Q_z}{Q_z} \end{aligned} \right\} \quad (1.6)$$

Où Q_x et Q_z sont donnés par les équations (1.4) et (1.5).

Le taux de relaxation R de la couche contrainte se calcule de la manière suivante :

$$R = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \quad (1.7)$$

La (Figure 1.18) montre les cartographies 224 du SiGe/Si, lorsque les pics du Si et Ge sont alignés sur la même verticale ($\Delta q_x=0$), la maille de l'alliage est complètement contrainte. Cependant, si $\Delta q_x \neq 0$ la maille est relaxée et le taux de relaxation est calculé par l'équation (1.8).

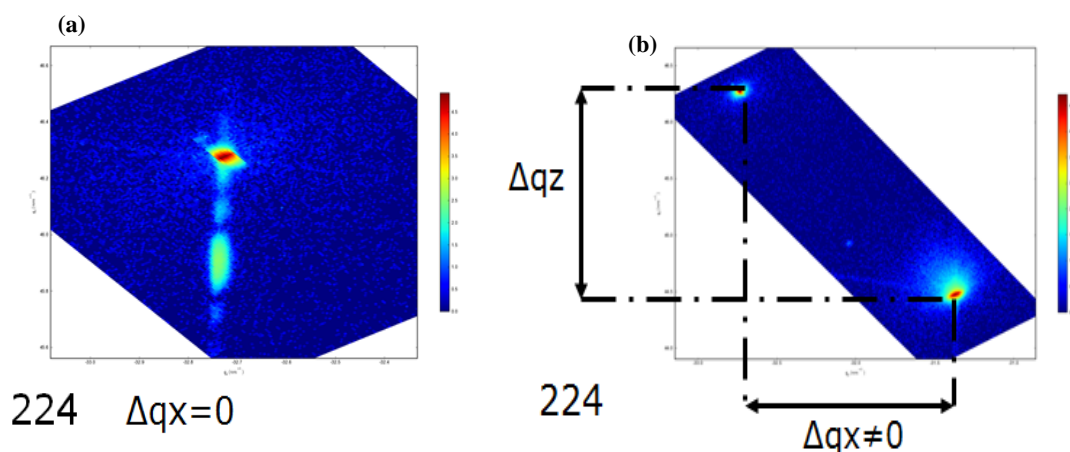


Figure 1.18: Cartographies XRD du SiGe sur Silicium; a) maille parfaitement contrainte; b) maille relaxée [13].

Comme on peut calculer le pourcentage x du Ge dans l'alliage par la loi de Végard [20]:

$$x = \frac{a_{SiGe} - a_{Si}}{a_{Ge} - a_{Si}} \quad (1.8)$$

Ou par la position du pic SiGe en mode de balayage en ω par l'équation (1.9) (Figure 1.18).

$$x = \frac{d_{SiGe} - d_{Si}}{d_{Ge} - d_{Si}} = \frac{1}{0.0417} \left(\frac{\sin\theta_{Si}}{\sin\theta_{SiGe}} - 1 \right) \quad (1.9)$$

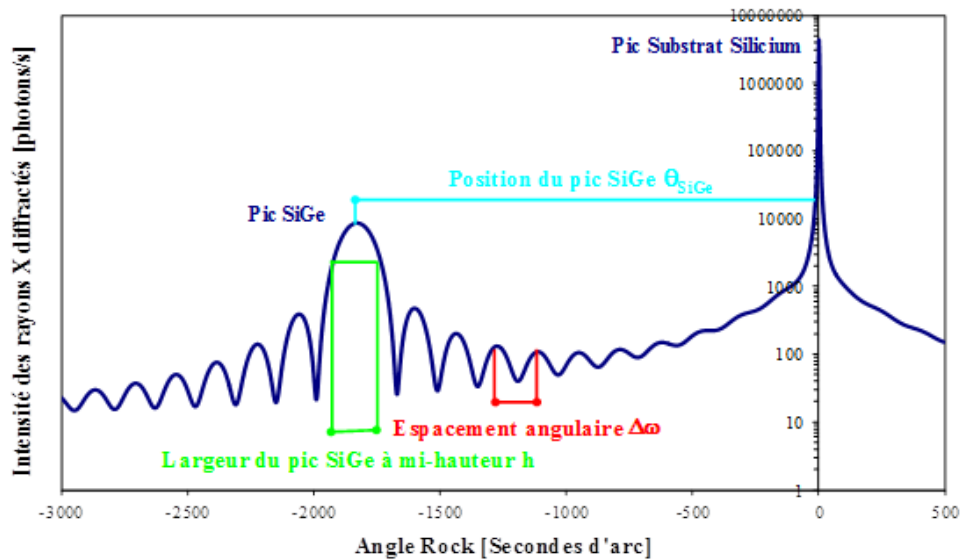


Figure 1.19: Un spectre XRD de multicouches de SiGe contraintes en épitaxie sur Si [13].

4. Techniques de caractérisation optique

4.1. La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70. En sciences des matériaux, la photoluminescence est la technique de spectroscopie la plus utilisée pour caractériser les matériaux semi-conducteurs et

les isolants. Elle permet de mesurer les recombinaisons radiatives au sein d'un matériau, quand celui-ci est excité par des photons.

4.1.1. Principe du phénomène de photoluminescence

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

D'après le diagramme de Jablonski [21], le phénomène de photoluminescence peut se résumer en trois étapes (**Figure 1.20**) :

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

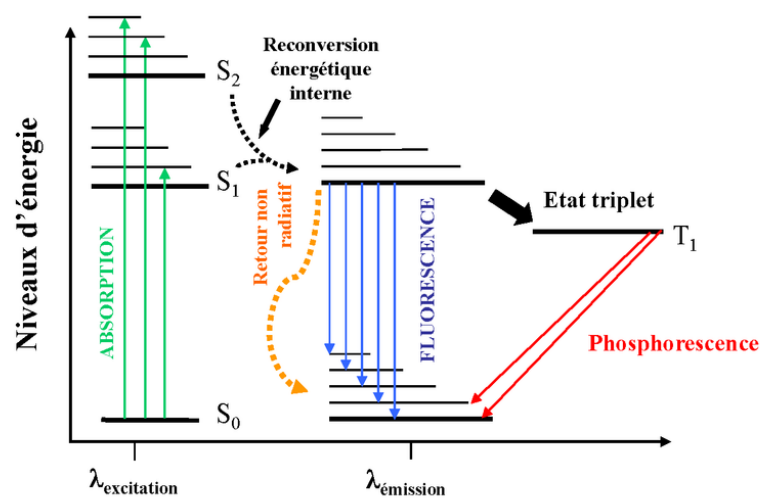


Figure 1.20: Diagramme de Jablonski

4.1.2. Montage expérimental

Les quelques caractérisations de la spectroscopie de photoluminescence, effectuées dans cette thèse, ont été réalisées au laboratoire LMON (Laboratoire de Micro-Optoélectronique et Nanostructures) à Monastir (Tunisie). Le montage expérimental de photoluminescence est montré sur la (**Figure 1.21**). L'excitation optique de l'échantillon est assurée par un Laser à Argon ionisé, dont on sélectionne la raie à la longueur d'onde de 488 nm, La luminescence est recueillie à environ 45° de la normale à l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est collectée à l'aide d'un système à focal composé de deux lentilles, permettant d'optimiser le flux recueilli. La lumière collectée est ensuite analysée à l'aide d'un spectromètre (Jobin Yvon) qui disperse la lumière à l'aide des réseaux. L'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre est réglée en fonction de la résolution désirée et du flux disponible. Un moteur pas-à-pas contrôlé par ordinateur permet de déplacer les réseaux. Les détecteurs utilisés sont en InGaAs étendu en longueur d'onde de 300 à 1650 nm.

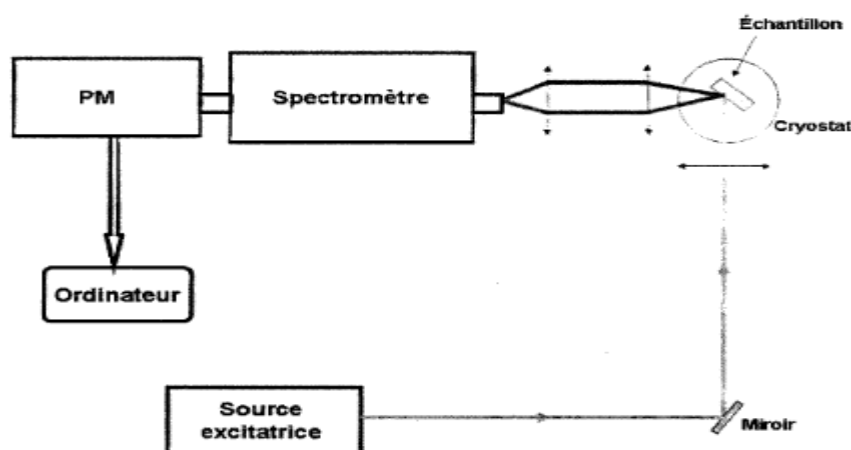


Figure 1.21: Schéma de principe d'un montage de photoluminescence

5. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

5.1. Principes théoriques

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

Le principe de la spectroscopie est le suivant: lorsque l'énergie du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise à cette longueur d'onde. Le domaine spectral entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au

domaine de l'énergie de vibration des diverses molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une seule bande d'absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des Groupes. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

5.2. Dispositif expérimental

L'étude des propriétés physico-chimiques des substrats déposés a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Nicolet (Avatar 360 N) (**Figure 1.22**) du laboratoire microsystemes et instrumentation (LMI) disponible au département d'électronique à l'université de Constantine 1. Ce spectrophotomètre balaie un domaine de nombre d'onde s'étendant de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution maximale de 1 cm^{-1} . Dans nos mesures, la résolution a été choisie égale à 4 cm^{-1} et les spectres enregistrés sont la moyenne de 32 balayages. Rappelons qu'avant toute caractérisation d'un échantillon, un spectre de référence du substrat vierge (dans notre cas un substrat de Silicium dopé Bore) acquis dans les mêmes conditions que celles relatives aux échantillons déposés (même nombre de balayages et même durée de stockage dans la chambre d'analyse du spectromètre) est préalablement enregistré et stocké dans la mémoire du PC pilotant le banc de spectrométrie FTIR.

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



Figure 1.22 : Spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet (Avatar 360 N) utilisé pour la caractérisation FTIR.

5.3. Différents modes de vibration

a) Mode d'élongation (Stretching ν)

Le mode d'élongation (ou vibration de valence) correspond à un déplacement des atomes suivant l'axe de la liaison. Les élongations sont au nombre de deux, symétrique et antisymétrique (**Figure 1.23**).

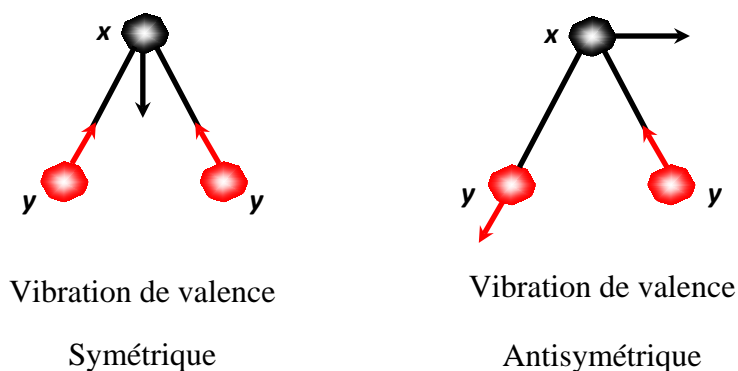


Figure 1.24: Modes d'élongation.

b) Modes de déformation

Il existe quatre types de modes de déformation [22] (**Figure 1.25**) :

- Deux modes de déformation dans le plan :
 - Cisaillement
 - Rotation
- Deux modes de déformation hors du plan :
 - Torsion
 - Balancement

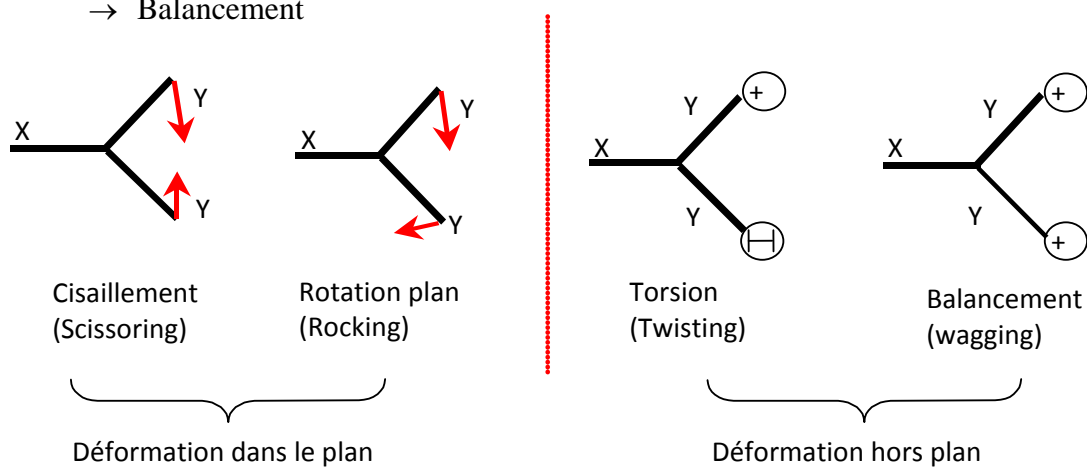


Figure 1.25: Modes de déformation.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les outils expérimentaux qui ont servi à l'élaboration et à la caractérisation de nos échantillons. Dans les prochains chapitres, nous allons exposer les résultats obtenus à l'aide de ces techniques. En premier lieu, nous avons décrit la technique d'épitaxie par jets moléculaires utilisée pour l'élaboration des différents échantillons.

En second lieu, nous avons explicité les différentes techniques de caractérisation:

- La microscopie électronique à transmission (TEM) qui permet de déterminer la morphologie et la structure des couches fabriquées ; de part sa lourdeur de mise en œuvre, tous nos échantillons ont été caractérisé par cette technique.
- La diffraction des rayons X (XRD) pour déterminer l'état cristallin mais aussi et avec une grande précision les paramètres de maille des couches épitaxiées. Si ces derniers sont connus, elle permet de déterminer la composition des différents échantillons.
- La photoluminescence, afin de caractériser les propriétés optiques des couches fabriquées
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui permet d'effectuer l'analyse physico-chimique des différents échantillons.

7. Bibliographie

- [1] http://www.zingomineral.com/Page%20E/mineraux_E.html.
- [2] R. Kerne et al, "*Basic mechanisms in the early stages of epitaxy*", Kaldis, Amsterdam (1979).
- [3] D.V. Morgan, K. Board, "*An introduction to semiconductor technology*", 2nd edition, John Wiley & sons, (1990).
- [4] K. G. Günther, Z. Naturforsch, Titre Inconnu, 13A (1958), p 1081.
- [5] J. E. Davey, T. Pankey, "*Epitaxial GaAs films deposited by vacuum evaporation*", Jour Applied. Physics., 39 (1968) 1941-1948.
- [6] J. R. Arthur, "*Interaction of Ga and As₂ molecular beams with GaAs surfaces*", Jour Applied. Physics. 39 (1968) 4032-4034.
- [7] A. Y. Cho, "*GaAs epitaxy by a molecular beam method: Observations of surface structure on the (001) face*", Jour. Applied. Physics., 42 (1971) 2074.
- [8] A.Y. Cho, M.B. Panish, I. Hayashi, 3rd Int. Symp. "*On Gallium Arsenide and related compounds*", The institute of physics, conference series number 9, (1970) 18-29.
- [9] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson et N. Norton, "*Dynamic RHEED observations of the MBE growth of GaAs. Substrate temperature and beam azimuth effects*", Jour. Applied. Physics. A, 34 (1983) 179.
- [10] J. V. Hove, C. S. Lent, R. P. Pukite et P. I. Cohen, "*Damped oscillations in reflection high energy electron diffraction during GaAs MBE*", Jour. Vac. Sci. Technol. B, 1 (1983)741.
- [11] C. T. Foxon, B. A. Joyce, "*Interaction kinetics of As₄ and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique*", Surf. Sci., 50 (1975) 434-450.
- [12] Jürgen Klein, "*Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*", Thèse de doctorat, Université de Cologne, 2001.
- [13] Aoussa.M, "*Elaboration et caractérisation de nanostructures SiGe*", Thèse de doctorat, l'université d'Aix-Marseille III, 23 Mai 2012.
- [14] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, "*Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission*", Tome II, Editeur : Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2007.

- [15] **"TEMsamprep-Guide méthodologique"** [En ligne], Disponible sur: http://temsamprep.in2p3.fr/guides_methodologiques.php?lang=fr
- [16] Danièle Laub, **"Préparation d'échantillons pour l'observation au microscope électronique transmission (MET) en sciences des matériaux"**, EPFL-SB-CIME, Lausanne CH, journées de formation IMEC BP du 04 au 08/12/2006.
- [17] Bragg W. H. The universe of light Macmillan New York (1934).
- [18] **"Construction d'Ewald"** [En ligne], Disponible sur : < <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/ewald.html?width=80%2525&height=80%2525&jqmRefresh=false> >
- [19] **"Ewald sphere"** [Online Dictionary of Crystallography], Disponible sur: http://reference.iucr.org/dictionary/Ewald_sphere
- [20] Gérard. FOURNET, **"Etude de la loi de Végard"**, le journal de Physique et le Radium, Tome 14, Juin 1953, Page 374.
- [21] **"Mesures corrélées de spectre et de temps de vie de fluorescence"** [En ligne], Disponible sur : http://confocal.medecine.uhpncancy.fr/TEKCO2005/9Juin2005_1_CSpriet.pdf
- [22] G. Dana, **"Constantes des spectres infrarouges"**, Technique de l'ingénieur, France, Vol K1010, Page 1-19.

Chapitre 2

Silicium poreux : élaboration et caractérisation

- 1. Introduction**
- 2. Présentation du silicium poreux**
 - 2.1. Historique et état d'art
 - 2.2. Elaboration du silicium poreux
 - 2.2.1. *Anodisation électrochimique*
 - 2.2.2. *Paramètres d'anodisation*
- 3. Propriétés physico-chimiques du silicium poreux**
 - 3.1. Paramètres structuraux fondamentaux
 - 3.1.1. *Porosité et épaisseur*
 - 3.1.2. *Taille des cristallites*
 - 3.1.3. *Surface spécifique*
 - 3.1.4. *La rugosité d'interface*
 - 3.2. Chimie de surface et réactivité
- 4. Propriétés optiques du silicium poreux**
 - 4.1. La photoluminescence du silicium poreux
 - 4.2. L'indice de réfraction du silicium poreux
 - 4.3. Le coefficient d'absorption du silicium poreux
- 5. Le choix du silicium poreux**
 - 5.1. Etude préliminaire du silicium poreux
 - 5.2. Caractérisation du silicium poreux monocouche
 - 5.2.1. *Caractérisation structurale*
 - 5.2.2. *Caractérisation cristalline*
 - 5.3. Caractérisation du silicium poreux double couches
 - 5.3.1. *Caractérisation structurale*
 - 5.3.2. *Caractérisation cristalline*
 - 5.4. Bilan partiel
- 6. Evolution de la structure poreuse avec la température**
- 7. Utilisation du silicium poreux**
 - 7.1. Substrat « compliant »
 - 7.2. Pseudosubstrat
- 8. Conclusion**
- 9. Bibliographie**

1. Introduction

Depuis la découverte de l'intense photoluminescence émise à température ambiante par le silicium poreux, de très nombreuses études ont été consacrées de part le monde entier au silicium nanostructuré dans ses formes les plus variées. Le spectre intense du silicium poreux dans le domaine du visible obtenu à 300°K permet d'envisager une utilisation de ce matériau pour des dispositifs optoélectroniques, ce qui représente le double avantage d'être de bien moindre coût que les matériaux utilisés jusqu'ici (GaAs, GaAlAs, InP...) et de s'intégrer aisément à la technologie à grande échelle (Very Large Scale Integration : VLSI) du silicium.

Ainsi ce chapitre sera consacré à la présentation d'un panorama du silicium poreux, ce matériau, à morphologie spongieuse et nanostructurée. Après un rapide historique, nous aborderons ses mécanismes de formations et les caractéristiques des couches poreuses obtenues (morphologie, épaisseur, porosité) et nous passerons en revue les différents paramètres et conditions expérimentales qui les affectent. Nous nous intéresserons aussi aux propriétés optiques du silicium poreux.

Finalement, nous aborderons l'élaboration et la caractérisation du silicium poreux mono et double couches utilisé par la suite pour la reprise d'épitaxie de films minces de Ge et/ou de Si.

2. Présentation du silicium poreux

2.1. Historique et état d'art

La découverte du silicium poreux remonte aux années 50. C'est lors d'une expérience d'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (HF), que Uhlir [1] remarqua la formation d'une couche colorée sombre sur la plaquette de silicium. Il attribua ce phénomène à la formation d'une couche d'oxyde de silicium.

En 1957, Fuller et Ditzenberg [2] font la même observation alors qu'ils utilisèrent une solution HF-HNO₃ soumise à un courant électrique. La nature poreuse de ce film est avancée par Turner [3] puis confirmée par les travaux de Watanabe et al. [4, 5]. En effet, leurs études ont permis de démontrer qu'il s'agissait d'une dissolution localisée du substrat de silicium.

Suivant les conditions de sa préparation, les morphologies du silicium poreux peuvent être très différentes, mais elles ont toutes en commun [6] :

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

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

La grande surface spécifique assure au silicium poreux une forte réactivité physico-chimique, vis-à-vis de son environnement et donc sa facilité à s'oxyder. Son oxydation est beaucoup plus aisée et plus rapide que pour le silicium massif. Depuis, beaucoup d'efforts ont été sacrifiés pour la mise au point de nouveaux procédés technologiques, tels la réalisation de substrats SOI (Silicon-On-Insulator) à partir de l'oxydation complète de couches de silicium poreux [7, 8, 9, 10], la mise au point du procédé (FIPOS) (Full Isolation by Porous Oxidized silicon) [11], ou encore la technologie ELTRAN développé par la société Canon [12].

En 1990, Canham [13] découvre la photoluminescence à température ambiante du silicium poreux. Cette propriété suscite un grand intérêt dans la communauté scientifique, et fait l'objet de nombreux projets de recherches. Cependant, de nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer cette photoluminescence, la plus fréquente attribue l'augmentation apparente de la bande interdite du silicium poreux à un effet de confinement quantique dans les nanocristallites de silicium constituant la couche poreuse [13, 14].

La luminescence du Si poreux lui offre de nombreuses possibilités d'applications dans le domaine de l'optoélectronique interdites au silicium massif à cause de son gap indirect. L'électroluminescence, mise en évidence par Halimaoui [15], lors de l'oxydation anodique du silicium poreux a offert la possibilité de réaliser des LEDs (Light Emitting Device) intégrées sur silicium [16]. Malheureusement, la mauvaise stabilité des diodes électroluminescentes réalisées à partir du silicium poreux dans le temps, limite fortement leur utilisation. D'autre part, le changement de l'indice de réfraction en fonction de la porosité a permis de fabriquer des cristaux photoniques d'une morphologie macroporeuse [17, 18], de réaliser des guides d'onde [19] et aussi des miroirs de Bragg intégrés [20].

Par ailleurs, le silicium poreux offre des propriétés intéressantes comme couche antireflet, améliorant ainsi l'efficacité de la conversion énergétique photovoltaïque [21, 22], ou comme couches sacrificielles comme le proposent Bergmann [23] ou tayanaka [24].

D'autres propriétés du silicium poreux sont étudiées et appliquées à des domaines technologiques variés tels que le micro-usinage [25, 26, 27, 28], les capteurs bio/chimiques [29, 30, 31] et capteurs de gaz [32].

On peut retenir que l'adaptabilité des propriétés du silicium poreux permet de l'utiliser pour de nombreuses applications. Toutefois, pour une présentation complète de ses applications, nous renvoyons notre lecteur à la consultation des références [33, 34, 35].

2.2. Elaboration du silicium poreux

Plusieurs méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées : la dissolution chimique ou « stain etching », la structuration de surface par gravure plasma ou « spark etching » et l'anodisation électrochimique, aussi il y a la gravure par laser « laser grooved ». Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de silicium poreux (de l'ordre de quelques micromètres).

La méthode, la plus simple et certainement la plus utilisée est l'anodisation électrochimique, elle permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies. Cette technique a été utilisée au cours de ce travail et sa mise en œuvre est décrite dans ce chapitre.

2.2.1. Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique est une méthode simple et efficace pour nanostructurer le silicium. Cette technique permet d'obtenir des couches de silicium poreux dont les nanostructures solides, spongieuses ou colonnaires, et les nano-pores sont fortement interconnectés comme l'indique la (**Figure 2.1**). Le Si poreux conserve (dans la plupart des cas) la cristallinité du substrat initial.

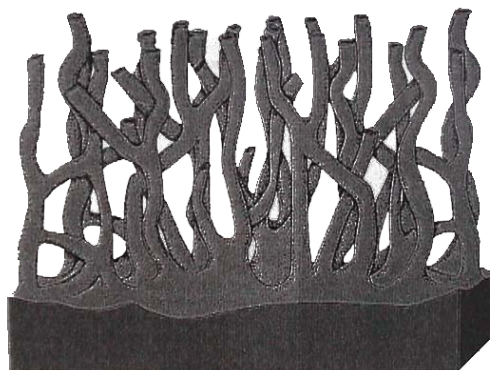


Figure 2.1: Coupe schématique d'une couche de silicium poreux sur un substrat de silicium monocristallin.

Le silicium poreux se forme par dissolution électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF), placée dans une cuve en téflon (pour résister à l'action corrosive de l'HF) appelée "cellule d'anodisation", montée suivant le schéma de la (Figure 2.2).

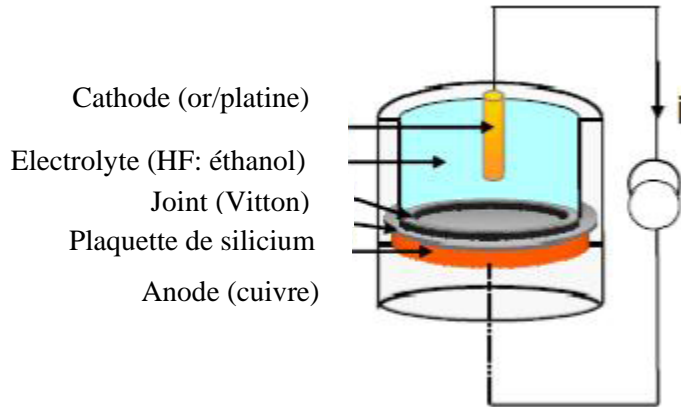


Figure 2.2: schéma d'une cellule d'anodisation électrochimique

Dans la cellule de la figure ci-dessus, une face de la plaquette du silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec l'électrolyte dans lequel plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation. La dissolution partielle et localisée du silicium par anodisation peut être réalisée soit à courant constant soit à tension constante. Dans ce travail, l'anodisation a été faite à courant constant car elle permet un meilleur contrôle de la porosité et de l'épaisseur de la couche poreuse élaborée.

2.2.2. Paramètres d'anodisation

Les caractéristiques morphologiques du silicium poreux telles que la porosité, la taille des pores et des cristallites ou encore l'épaisseur de la couche poreuse, sont contrôlées par les paramètres d'anodisation suivants :

- La nature et le niveau de dopage du silicium monocristallin
- La densité de courant anodique de formation et le temps d'anodisation
- La concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte
- L'éclairement du substrat (pour les substrats de type n).

➤ **Type et nature du substrat**

La morphologie du silicium poreux est tout d'abord déterminée par le type du dopage et la résistivité du substrat initial de silicium. Par morphologie, on entend principalement deux types de caractéristiques que sont la taille et la forme des pores.

Trois grandes familles de morphologie de Si poreux [36] peuvent être distinguées, comme montrée par la (**Figure 2.3**) :

- Silicium *nanoporeux* montré en (**Figure 2.3, a**) : L'anodisation du substrat de silicium de type p (résistivité $\rho \sim 1-10 \Omega \cdot \text{cm}$) génère un réseau aléatoire de nanocristallites de taille comprises entre 1 et 5 nm. Les nanocristallites sont séparées par des nanopores de même dimension. La structure spongieuse obtenue est appelée silicium *nanoporeux*.
- Silicium *macroporeux* montré en (**Figure 2.3, b**) : il est obtenu par anodisation de substrats de type n sous éclaircissement [37] ou sous un fort potentiel [38]. En ce qui concerne le substrat de type n légèrement dopé ($\rho \sim 1-10 \Omega \cdot \text{cm}$), la morphologie du silicium poreux dépend fortement de l'éclaircissement au cours de l'anodisation.
 - En absence d'éclaircissement, l'interface silicium / électrolyte est un contact Schottky polarisé en inverse. Un faible nombre de porteurs s'accumulent au fond des pores et une gravure fortement anisotrope perpendiculaire à la surface du silicium est amorcée. Un réseau de cristallites de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm est ainsi formé. Le matériau obtenu est le silicium *macroporeux*.
 - Si on éclaire une des faces de la plaquette de silicium, des paires électron/trou sont générées dans le substrat et affectent le caractère anisotrope de la gravure.

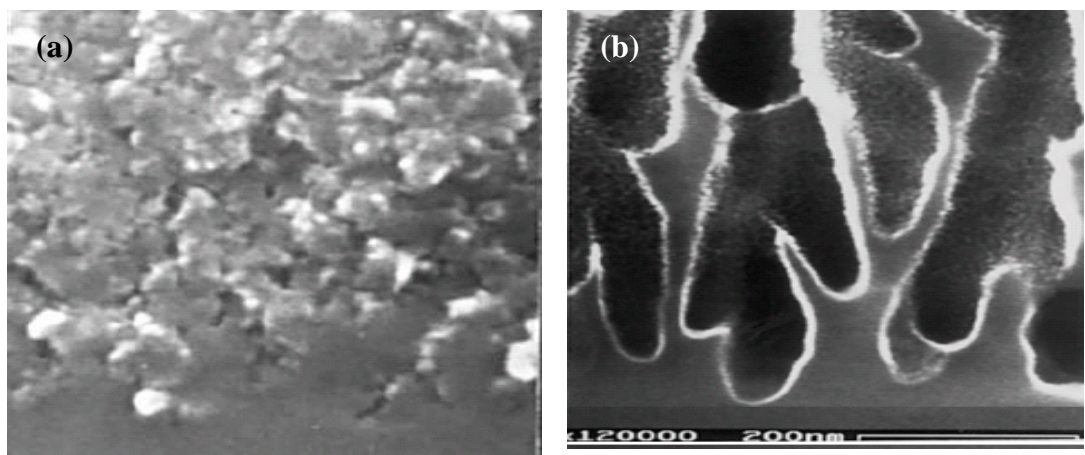


Figure 2.3: Images TEM de Si: a) nano- ; b) macro-poreux, d'après [39].

Une couche de faible épaisseur de silicium nanoporeux est formée en surface. Au-delà de quelques centaines de nanomètres, des macropores se forment.

- Silicium *mésoporeux* : Lorsqu'on augmente le niveau de dopage (p^+ , $\rho \sim 10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$), la taille des nanocristallites augmente. Dans ce cas la taille typique des nanocristallites est de 8 à 20 nm. La structure poreuse obtenue est de type colonnaire, fortement anisotrope. On obtient le silicium *mésoporeux*. La même structure peut être également obtenue à partir de substrat de type n^+ ($\rho \sim 10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$).

L'image présentée en figure 2.4 montre le silicium mésoporeux retenu dans le cadre de notre étude, ses caractéristiques (dopage, taille des pores...) sont détaillées ultérieurement.

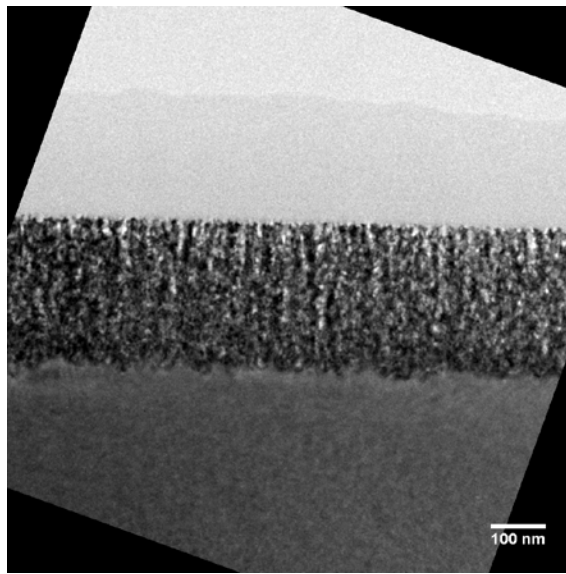


Figure 2.4: Images TEM de Si mésoporeux.

On peut retenir que la classification de la morphologie du silicium poreux porte sur la taille maximale des pores ou le diamètre moyen (d) des trous : le macroporeux ($d > 50 \text{ nm}$), le mésoporeux ($10 < d < 50 \text{ nm}$) et le nanoporeux ($d < 10 \text{ nm}$). Aussi, il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse.

➤ Densité du courant

La densité du courant d'anodisation du silicium est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du silicium poreux. Pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée, la porosité et la vitesse de gravure (vitesse de propagation des pores) augmentent avec la densité de courant.

Il existe deux principaux régimes de courant d'anodisation qui sont fonction de la valeur de la densité de courant :

- Le régime de nano-structuration : Pour une faible densité de courant, le nombre d'ions fluor à la surface est supérieur à celui des trous. Les trous peu nombreux s'accumulent au fond des pores sous l'action du champ électrique local plus élevé. La gravure est alors dominante au fond des pores (**Figure 2.5, a**). Pour une densité de courant plus élevée, la résistance de l'interface diminue et une plus large surface des pores est polarisée en direct favorisant une gravure latérale plus importante et par conséquent une augmentation de la porosité (**Figure 2.5, b**).
- Le régime d'électropolissage : Au-delà d'un certain seuil de courant, la dissolution anodique est contrôlée par la densité de charges fournies par le substrat et non plus par la diffusion des espèces ioniques de l'électrolyte. Les trous migrent sur toute la surface du silicium et la dissolution est alors tétravalente et non plus divalente comme dans le régime de nano-structuration. Les ions fluors sont attirés préférentiellement au niveau des défauts de la surface sous l'action d'effets de pointe du champ électrique, tendant à graver ces aspérités et ainsi à lisser la surface du substrat (**Figure 2.5, c**).

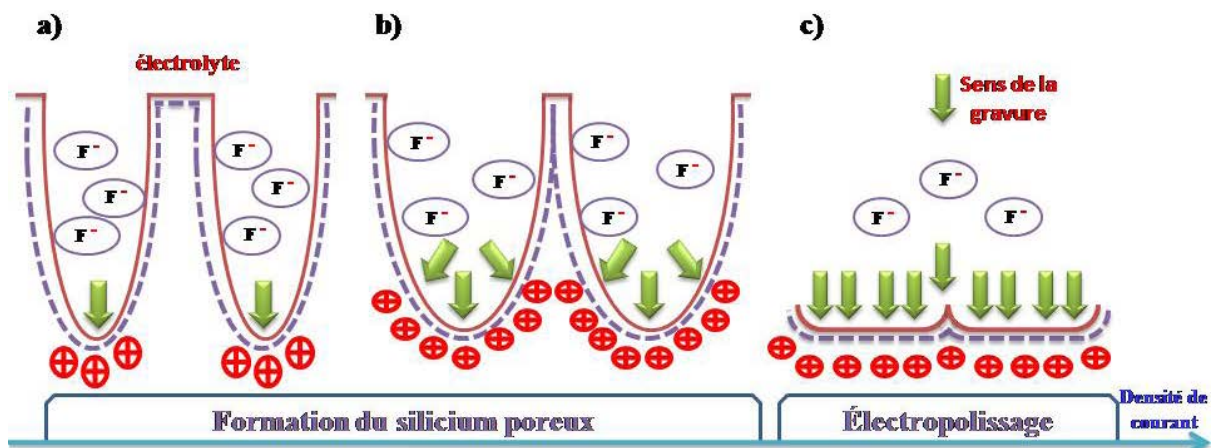


Figure 2.5 : Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation: a) Faible densité de courant: gravure localisée au fond des pores; b) Moyenne densité de courant: élargissement des pores; c) Forte densité de courant: régime d'électropolissage.

➤ Composition de l'électrolyte

La morphologie à nano-échelle d'une couche poreuse est déterminée principalement par la concentration d'électrolyte et sa composition chimique. Il est à noter que le dégagement gazeux de bulles de dihydrogène accompagne l'anodisation électrochimique du silicium poreux. Une inhomogénéité de gravure peut être induite par leur accumulation dans les pores.

La composition de l'électrolyte permet de résoudre ce problème par adjonction d'un agent mouillant qui favorise l'infiltration de l'électrolyte et de ce fait l'élimination du gaz [4]. L'éthanol est le plus couramment utilisé car il mouille parfaitement la surface du silicium.

Pour une même densité de courant, la porosité décroît lorsque la proportion du HF augmente dans l'électrolyte. Pour une faible concentration en HF, la quantité d'ions fluor participant à la gravure est limitée et induit ainsi une gravure lente favorisant une propagation latérale plutôt isotrope des pores et donc leur élargissement (**Figure 2.6, a**).

En termes de porosité, la couche constituée de pores filiformes est moins poreuse que celle ayant des pores « arrondis » (**Figure 2.6, b**).

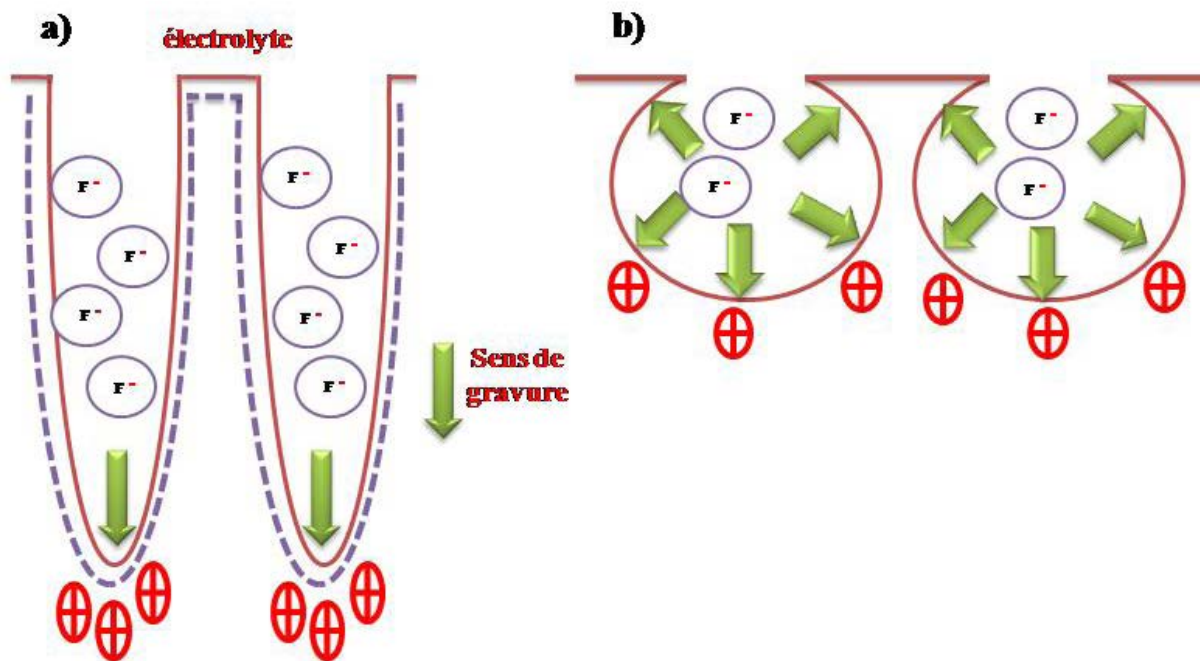


Figure 2.6 : Morphologie de la couche de silicium poreux pour une densité de courant constant: a) avec une forte [HF]: gravure anisotrope au fond des pores; b) avec une faible [HF]: gravure isotrope des pores.

➤ Température du bain

Il a été observé que la température du bain influence la vitesse de propagation des pores et la porosité [40], cette dernière baisse avec l'augmentation de la température. Le mécanisme contrôlant cette baisse est accordé à la baisse de la mouillabilité, car le mouvement des ions dus à l'excitation thermique est plus important. La vitesse d'attaque est plus importante si on augmente la température d'anodisation car la cinétique d'une réaction électrochimique est croissante avec la température.

Dans la pratique, la majorité des expérimentateurs fixent tous les paramètres et varient la densité de courant, ainsi, cette dernière contrôle totalement la porosité et la vitesse d'attaque.

3. Propriétés physico-chimiques du silicium poreux

3.1. Paramètres structuraux fondamentaux

Le silicium poreux est un matériau nanostructuré composé d'un réseau de cristallites de silicium et de pores interconnectés. Une couche poreuse peut être caractérisée par les paramètres structuraux suivants : épaisseur, porosité, distribution en taille des nanocristallites et surface spécifique.

3.1.1. Porosité et épaisseur

La couche de silicium poreux se caractérise premièrement par sa porosité (P), définie comme la fraction volumique de l'espace vide de la couche poreuse :

$$P = \frac{V_0 - V_{Si}}{V_0} \quad (2.1)$$

Où, V_0 est le volume total occupé par la couche poreuse et V_{Si} le volume de silicium qui reste dans cette couche.

Une des méthodes d'évaluation de la porosité est la méthode gravimétrique. La relation 2.2 permet d'obtenir la porosité connaissant la masse de l'échantillon avant et après anodisation (m_1 et m_2) ainsi que la masse après dissolution de la couche poreuse dans la soude m_3 (électropolissage).

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (2.2)$$

Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues. La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. Une linéarité remarquable est observée entre l'épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant d'anodisation et une concentration en HF donnés. Dans la limite du régime de formation du silicium poreux, on observe des comportements similaires quels que soient le courant d'anodisation et la concentration en acide fluorhydrique. D'une manière plus générale les tendances observées sont valables quel que soit le type de substrat utilisé.

3.1.2. Taille des cristallites

Comme déjà mentionné, le silicium poreux est constitué de nombreuses nanocristallites fortement interconnectées. La taille moyenne des nanocristallites peut varier de 1 nm jusqu'à 1 μm et dépend du niveau de dopage du substrat initial et des paramètres d'anodisation. L'estimation de la taille moyenne des nanocristallites peut être effectuée, par exemple, à partir de l'observation directe d'une couche en microscopie électronique (TEM ou MEB) [41].

3.1.3. Surface spécifique

Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. La surface spécifique (appelée aussi « surface développée ») d'une couche poreuse représente toute cette surface interne par unité de masse ou par unité de volume [42]. Elle s'exprime en m^2/cm^3 lorsqu'elle désigne la surface développée par unité de volume, ou en m^2/g lorsqu'elle désigne la surface développée par unité de masse.

3.1.4. La rugosité d'interface

La rugosité aux interfaces est un paramètre physique important dans le contexte d'une exploitation du silicium poreux dans le domaine de l'optique. Dans ce cas, il existe deux types de rugosité :

- une rugosité à l'échelle du millimètre, appelée "waviness". Elle est due aux stries de croissance du substrat, et peut être observée à l'œil nu. Les caractéristiques de ce type de rugosité ont été mesurées à l'aide d'un profilmètre par G. Lerondel [43]. Cette rugosité a pour origine une vitesse d'attaque inhomogène sur la surface de l'échantillon, ce qui donne lieu à l'apparition de stries en fond de couche.
- la seconde à une échelle nanométrique. Son origine est liée à la fabrication du silicium poreux et elle est due à une inhomogénéité du front de dissolution durant l'électrolyse. Elle est sensible aux paramètres de formation du silicium poreux notamment, la densité de courant et la viscosité de l'électrolyte. Un moyen pour réduire cette rugosité est de réaliser le silicium poreux à basse température en refroidissant l'électrolyte de façon à augmenter la viscosité [44], ce qui favorise sa mouillabilité sur le substrat et l'évacuation des gaz de la réaction.

3.2. Chimie de surface et réactivité

La grande surface interne du silicium poreux permet à un nombre important de liaisons de se former entre le Si et des agents chimiques introduits, et ce, spontanément ou par activation thermique. Ces agents chimiques sous formes de gaz ou liquide, sont introduits dans le silicium poreux via ses pores.

Aussitôt après l'anodisation, la surface interne du silicium poreux est recouverte par des liaisons hydrogène SiH_x [45, 46], ce qui facilite son utilisation comme source de dihydrogène pour la réalisation de pile à combustible [47]. Le silicium poreux peut être modifié soit partiellement soit complètement par recuit à basse température en : oxyde de Si [48], ou aussi en nitrure de Si [49].

4. Propriétés optiques du silicium poreux

Le silicium poreux présente des propriétés optiques très intéressantes, fortement liées à sa nature poreuse. Dans cette section, nous présenterons ces différentes propriétés, citons, sa luminescence à des longueurs d'onde variables, son indice de réfraction, et son coefficient d'absorption.

4.1. La photoluminescence du silicium poreux

La découverte de la forte luminescence du silicium poreux à température ambiante a suscité beaucoup d'intérêt pour ce matériau, surtout que, le silicium cristallin possède une faible efficacité optique.

La photoluminescence (PL) a été surtout étudiée dans le domaine du visible sur des couches de silicium poreux formées sur des substrats de type P. Toutefois, la PL observée pour le silicium poreux élaboré sur des substrats de type P⁺ est faible. En revanche, la luminescence du silicium poreux diminue dans le visible, et ce, après oxydation partielle de ses couches, ceci est attribué essentiellement à la réduction des tailles des cristallites. Par contre, après une oxydation totale, la luminescence disparaît complètement dans le visible pour apparaître dans le domaine du proche Infrarouge.

La PL bleue a été observée la première fois sur des échantillons vieillis (type P) [50, 51]. Cette luminescence n'est observée que pour des couches conservées à l'air, ou après une oxydation thermique [52]. Les auteurs expliquent cette PL par la présence d'oxyde à la surface du silicium poreux [13]. Cette luminescence est peu intense et a une durée de vie très courte de l'ordre de la nanoseconde. De plus, elle est caractérisée par une

bande de largeur à mi-hauteur très importante et la position moyenne en énergie est autour de 2.4 eV.

4.2. L'indice de réfraction du silicium poreux

Le silicium poreux peut être décrit comme un milieu composite (air-silicium), dont l'indice varie sur un grand intervalle entre celui du silicium et celui de l'air. L'indice de réfraction du silicium poreux varie avec la porosité, il diminue lorsque la porosité augmente, comme le montre la (**figure 2.7**). Cependant, il s'avère difficile de calculer avec précision l'indice d'une couche poreuse connaissant sa porosité. Pour cela, plusieurs modèles ont été élaborés (Bruggeman, Looyenga, . . .) pour décrire ce matériau [53, 54]. L'indice de réfraction du silicium poreux diminue après oxydation, cependant, si la couche poreuse est partiellement oxydée, l'indice va dépendre de la fraction volumique de silicium transformé en silice [55].

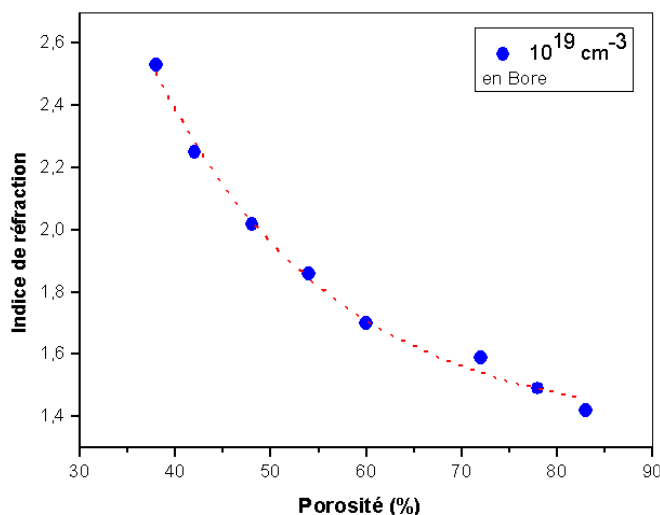


Figure 2.7: variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour un substrat de silicium dopé avec 10^{19} cm^{-3} de bore [56].

4.3. Le coefficient d'absorption du silicium poreux

L'étude des spectres d'absorption du silicium poreux permet d'expliquer l'origine physique de sa luminescence dans le visible. Différentes études du coefficient d'absorption [26] ont été réalisées par des mesures de transmission ou de photoconductivité.

Sur la **figure 2.8**, nous discernons une forte diminution du coefficient d'absorption des échantillons réalisés sur des substrats de type P dans le domaine des basses énergies. Cette

diminution est due à un effet de confinement quantique remarquable sur ce type d'échantillons, et qui sont constitués de cristallites de silicium de faibles dimensions. Cependant, il a été observé que le coefficient d'absorption diminue fortement dans le visible et est même négligeable dans l'infrarouge, et ce après oxydation des couches poreuse [58].

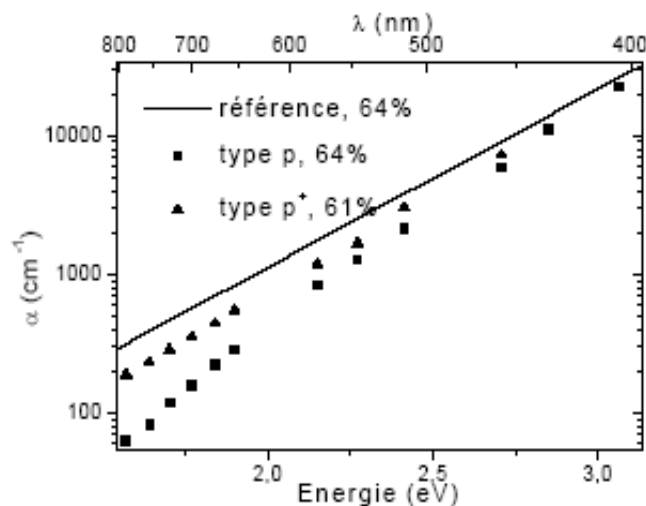


Figure 2.8: les spectres d'absorption d'échantillons de silicium poreux de porosités voisines réalisés à partir de substrat de types P et P⁺, comparés à celui du silicium massif (en trait plein) [57].

5. Le choix du silicium poreux

Notre choix du silicium poreux s'est porté sur le silicium *mésoporeux* du fait de la taille et de la forme des pores qu'il présente.

Le silicium poreux est utilisé comme couche compliant pour permettre la croissance de films minces SiGe relaxés sans dislocations ou comme pseudo-substrat pour la croissance de films totalement relaxés de Ge. Des définitions sur la couche compliant et le pseudo-substrat sont données en fin de ce chapitre.

Notre choix s'est aussi porté sur des couches de porosités graduelles (bicouches) réalisées en variant la densité de courant pendant l'électrolyse. La couche de faible porosité est en surface pour faciliter la croissance épitaxiale, par contre, celle de forte porosité est en profondeur pour assurer le détachement de la couche épitaxiée, elle joue le rôle de couche sacrificielle.

L'hétéro-structure (couche mince) / (silicium poreux) constitue ainsi un « pseudosubstrat accordable en paramètre de maille » fabriqué à partir d'un substrat peu onéreux, qui est le silicium poreux.

Ainsi dans les sections suivantes, nous aborderons l'élaboration et la caractérisation de silicium poreux mono et double couches. Ces structures seront utilisées par la suite (chapitre 3) pour la reprise d'épitaxie de films minces de Ge et/ou de Si.

5.1. Étude préliminaire

Le silicium poreux utilisé dans ce travail, est obtenu par voie électrochimique, à partir d'un substrat de silicium monocristallin de type p⁺, d'orientation <001>, et avec une résistivité de ~0.01Ω.cm ce qui correspond à un dopage de Bore de 10¹⁸.cm⁻³. Les échantillons du silicium poreux utilisés sont :

- Silicium poreux monocouche
- Silicium poreux double couches sans et avec recuit à de haute températures (900°C, 1000°C et 1100°C).

Notons que ces échantillons ont été fabriqués au CEA-LETI.

5.2. Caractérisation du silicium poreux monocouche

5.2.1. *Caractérisation structurale*

Le silicium poreux obtenu a des cristallites de type colonnaire, avec des branchements latéraux (**Figure 2.9**), on peut comparer leur croissance à celle des branches de « sapin » [59, 60, 61, 62]. Ces cristallites sont constituées de Si résiduel, interconnectées entre elles et constituent le squelette du silicium poreux. En plus, elles possèdent la même orientation que le substrat initial, la diffraction électronique montre parfaitement la mono-cristallinité de la couche poreuse (insert **Figure 2.9 (b)**). Les observations TEM exhibent une épaisseur de 270nm de la couche poreuse, ainsi qu'un diamètre de pores compris entre 10nm et 40nm, ceci révèle une structure méso-poreuse [63].

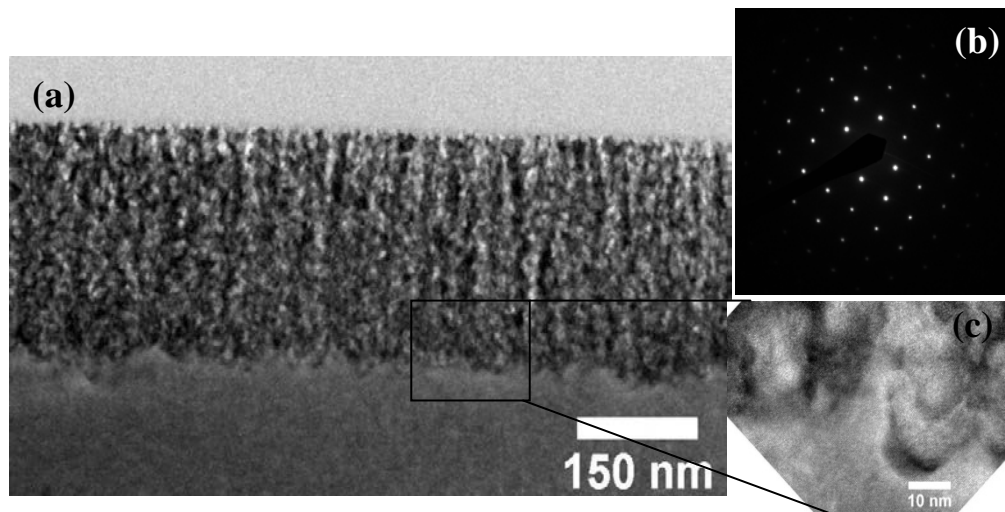


Figure 2.9: Image MET en coupe transverse de la couche poreuse: a) Image à grande échelle, b) Diffraction électronique de la couche poreuse, c) fond des pores à l'interface SiP/Si [63].

L'état de la surface du même échantillon du silicium poreux est dévoilé par les observations AFM (**Figure 2.10**), elle est caractérisée par une forte rugosité ce qui est confirmé par la valeur quadratique moyenne RMS, $RMS=1.73\text{Å}$.

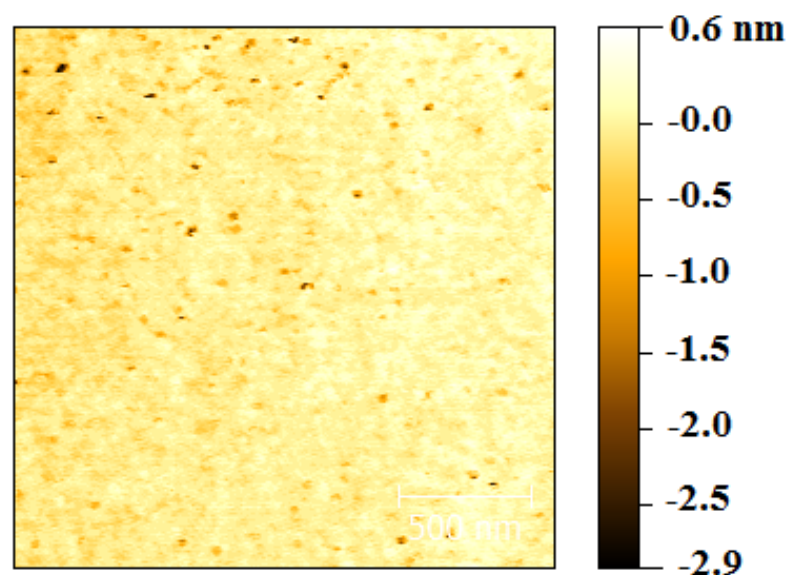


Figure 2.10: Image AFM du silicium poreux [63].

Après recuit à haute température ($T^{\circ}>600^{\circ}\text{C}$), la morphologie du silicium poreux a totalement changé (**Figure 2.11**), les pores sont devenus plus larges ($>40\text{nm}$) avec des formes de cercles ou facettes. Toutefois, sa surface est devenue plus lisse avec une valeur de $RMS=1.55\text{Å}$ [63], ce qui permet facilement la reprise d'épitaxie.

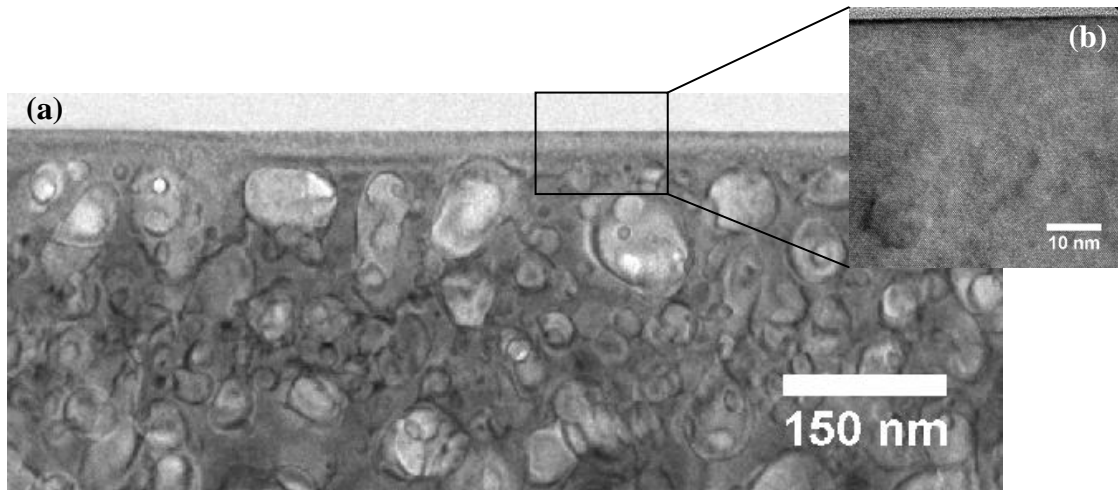


Figure 2.11: Image MET en coupe transverse de la couche poreuse après recuit: a) Image à grande échelle, b) mise en évidence de la surface plane [63].

5.2.2. Caractérisation cristalline

En plus des observations TEM, le silicium poreux a été caractérisé par la diffraction par rayons X (HR-XRD) (**Figure 2.12 (a)**). Le spectre montre l'existence de deux pics de Bragg, un pic principal intense qui présente le substrat du Si et se situe à un angle de 69° , et un second pic se trouvant à des angles plus petits et qui correspond au silicium poreux. Ce décalage du pic signifie que la maille est déformée par rapport à la maille de Si. Cette déformation est attribuée à la présence des groupements $-OH$, dans la maille de Si, insérés lors du traitement électrochimique dans la couche poreuse [63]. Ceci est en bon accord avec les travaux de la référence [64].

Pour accéder au paramètre de maille horizontal, nous avons effectué une cartographie du réseau réciproque (224) (**Figure 2.12 (b)**), où, nous avons observé 2 pics alignés sur le même axe, ce qui montre que la maille du silicium poreux est totalement contrainte [63].

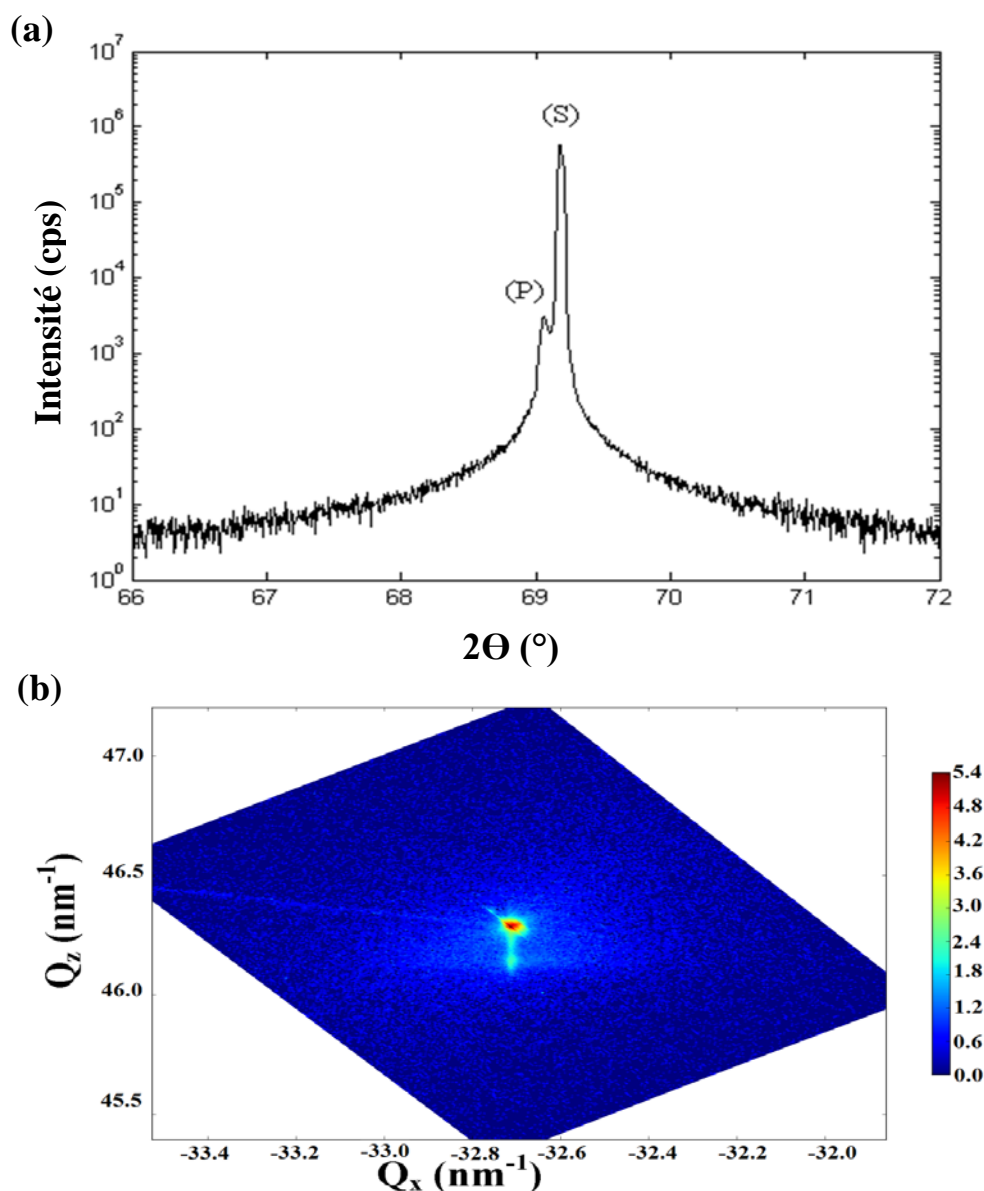


Figure 2.12: a) Spectre XRD du silicium poreux; b) Cartographie du réseau réciproque de la tache (224) pour le silicium poreux [63].

5.3. Caractérisation du silicium poreux double couches

Pour les échantillons double couches, l'anodisation a été effectuée dans un électrolyte HF à 35%, tout en faisant varier la densité de courant. Après, l'obtention d'une couche supérieure de faible porosité, d'une épaisseur de 400nm avec une densité de courant $\sim 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, cette dernière est augmentée à 80 mA.cm^{-2} , afin d'obtenir une couche inférieure de forte porosité et d'une épaisseur de $\sim 7\mu\text{m}$. Les échantillons du silicium poreux double couches ont subi des recuits à différentes températures (900°C , 1000°C et 1100°C) pendant 60 secondes sous H_2 . Le but du recuit est de fermer les pores de la couche supérieure, ainsi que d'éliminer toute trace d' O_2 à la surface.

5.3.1. Caractérisation structurale

La (**Figure 2.13**) montre les observations TEM effectuées sur le silicium poreux double couches, elle montre la différence de porosité entre les deux couches ainsi que leurs différence d'épaisseur, comme, elle met en évidence la planéité de la couche supérieure de faible porosité. L'analyse par TEM de la structure double couches confirme aussi son caractère monocristallin (insert. **Figure 2.13 (b)**).

La structure du silicium poreux est très sensible au recuit sous hydrogène à haute température. Après l'étape de recuit sous hydrogène du cycle d'épitaxie (prebake), la couche de faible porosité se remodèle, alors que la couche de forte porosité voit la taille de ses pores augmenter (**Figure 2.13**).

Ces transformations structurales sont très intéressantes. Comme le silicium poreux conserve la mono-cristallinité du substrat de départ et que les pores se referment en surface, la couche supérieure recristallisée du silicium poreux constitue une surface propice à l'épitaxie de couches 2D. Les pores élargis de la couche de forte porosité forment quant à eux la structure fragile permettant le décrochage. La séparation de cette couche est due essentiellement à la migration des atomes de silicium.

Les caractéristiques de la couche de forte porosité résultent d'un compromis entre la tenue mécanique de la couche poreuse et fragilité. En effet, si la tenue mécanique n'est pas suffisante, la structure poreuse ne supportera pas la montée en température lors du cycle d'épitaxie. Par contre, si la tenue mécanique est meilleure, le décrochage ne sera pas possible.

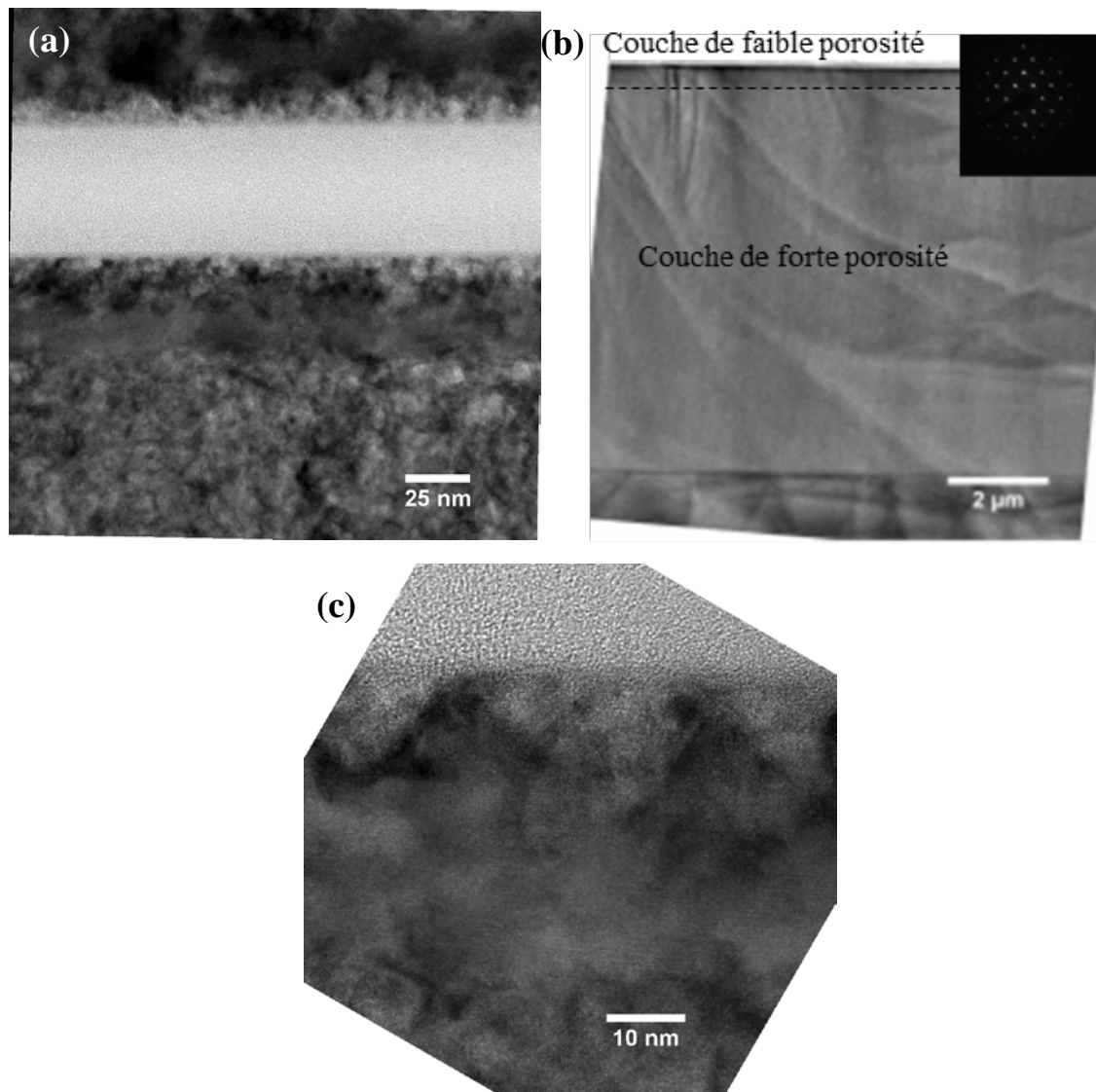


Figure. 2.13 : Images TEM en coupe transverse du substrat double couches: a) image à grande échelle montrant le substrat, la couche de 7 μm de Si poreux et la couche externe de faible porosité est extrêmement plane, b) image à plus fort agrandissement de la surface de la couche externe , c) mise en évidence de la faible porosité de la couche externe.

Toutefois, la température de recuit ne paraît pas avoir trop de conséquences sur la morphologie du silicium poreux double couches entre 900°C et 1100°C. La **Figure 2.14** montre les observations TEM de l'échantillon double couches recuit à 1100°C.

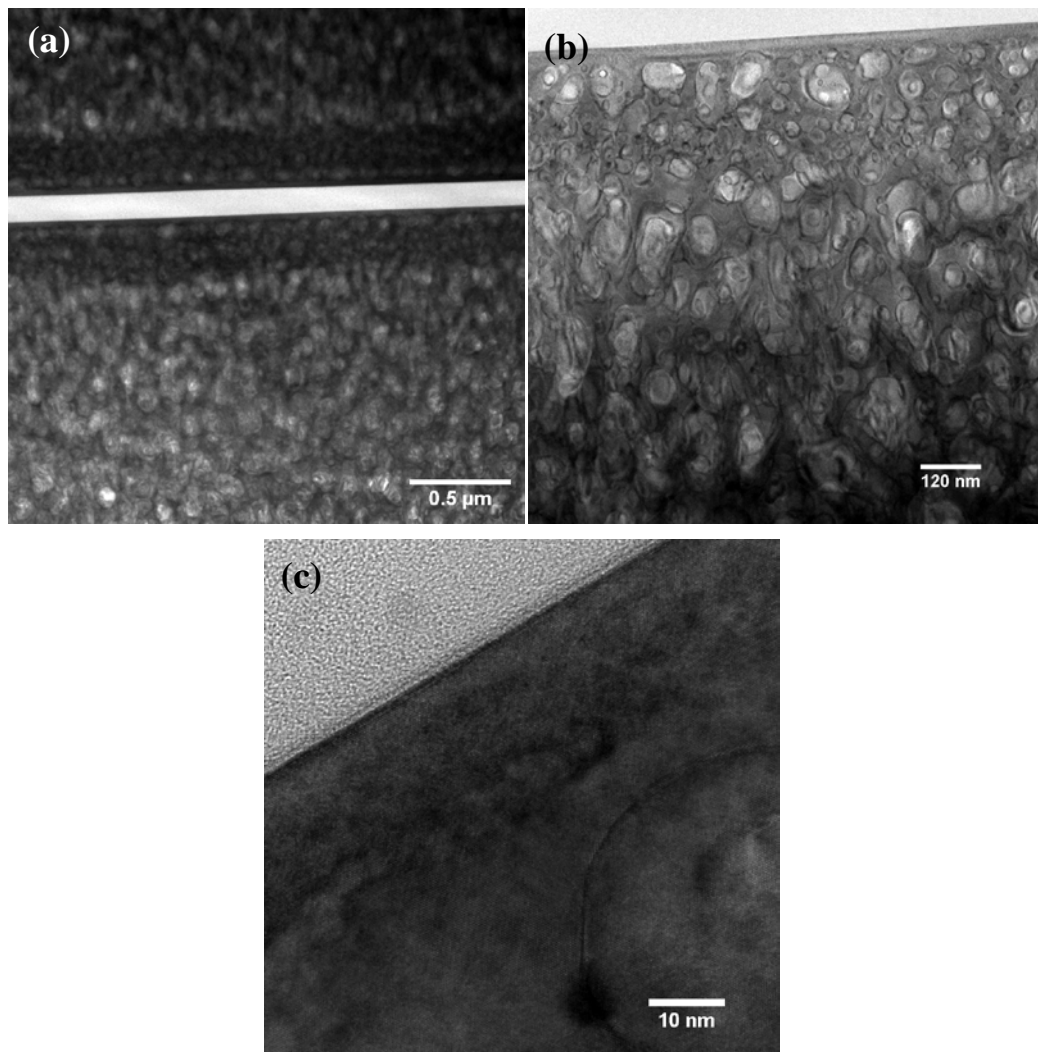


Figure 2.14 : Images TEM en coupe transverse du substrat SiP-1100°C : a) image à grande échelle, b) couche de surface , c) zoom de la rugosité de la surface.

5.3.2. Caractérisation cristalline

Sur les spectres HR-XRD de la **figure 2.15**, apparaît deux pics : un pic, le plus intense correspond au substrat de silicium et un pic correspondant à la couche de silicium poreux. Lors du traitement chimique, des groupements –OH sont insérés aléatoirement dans la maille du silicium ce qu’induisent sa déformation et ainsi le décalage du pic. Après recuit, l’intensité des pics a légèrement augmenté pour les échantillons recuits à 900°C et 1100°C, cependant, elle a diminué pour l’échantillon recuit à 1000°C. La signification la plus plausible est la désorption des groupements –OH durant le recuit. Un léger élargissement du pic est aussi observé pour les différents échantillons recuits ce qui évoque des désorientations à de faibles angles des plans cristallins dans le silicium poreux.

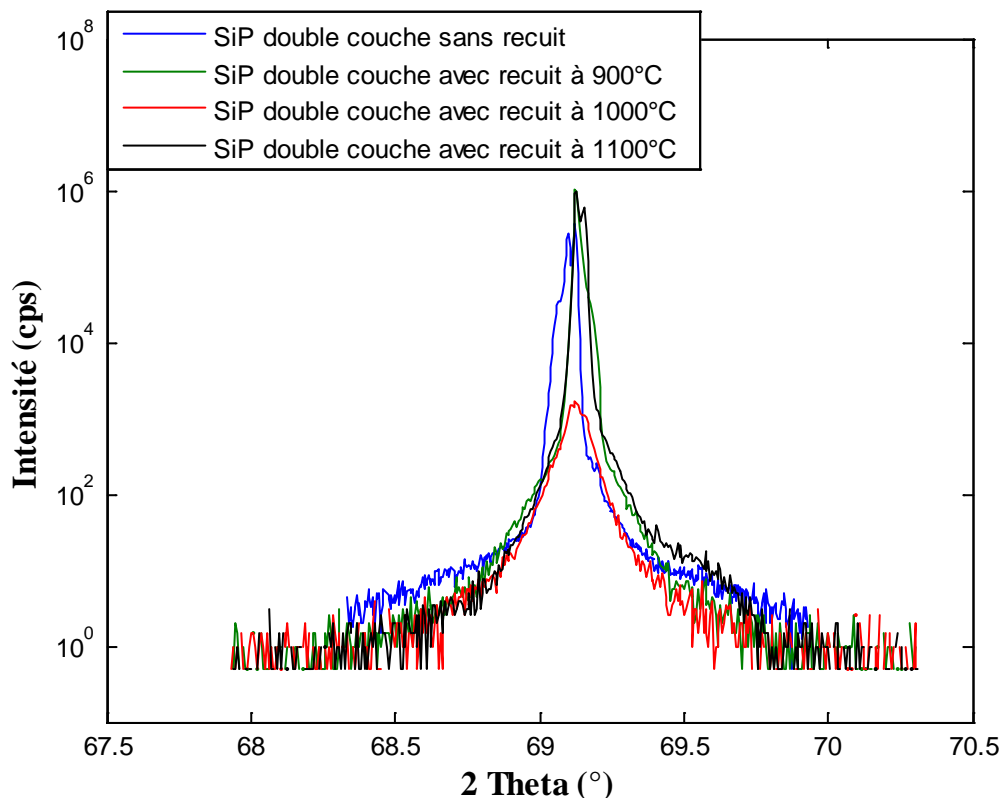


Figure 2.15: Spectres HR-XRD pour les échantillons poreux double couche sans recuit et recuit à : 900°C, 1000°C et 1100°C.

Pour parvenir au paramètre de maille horizontal (et remonter à la maille 3D), nous avons réalisé des cartographies du réseau réciproque (224) (**Figure 2.16**). Pour tous les échantillons, nous avons observé un seul pic. Ceci conclut que le substrat et la couche poreuse ont un paramètre de maille horizontal identique. Il n'y a donc aucune relaxation latérale de la couche. Toutefois, cela montre que le gonflement de la maille causé par l'absorption de groupement -OH et considéré par le second pic de Bragg vu précédemment, est uniquement élastique et n'induit aucun changement latéral de la maille. Nous observons de plus une largeur de raie importante à des inhomogénéités dans la couche de 7 μ m (en accord avec la mosaïcité observée sur les spectres de la (**Figure 2.15**)).

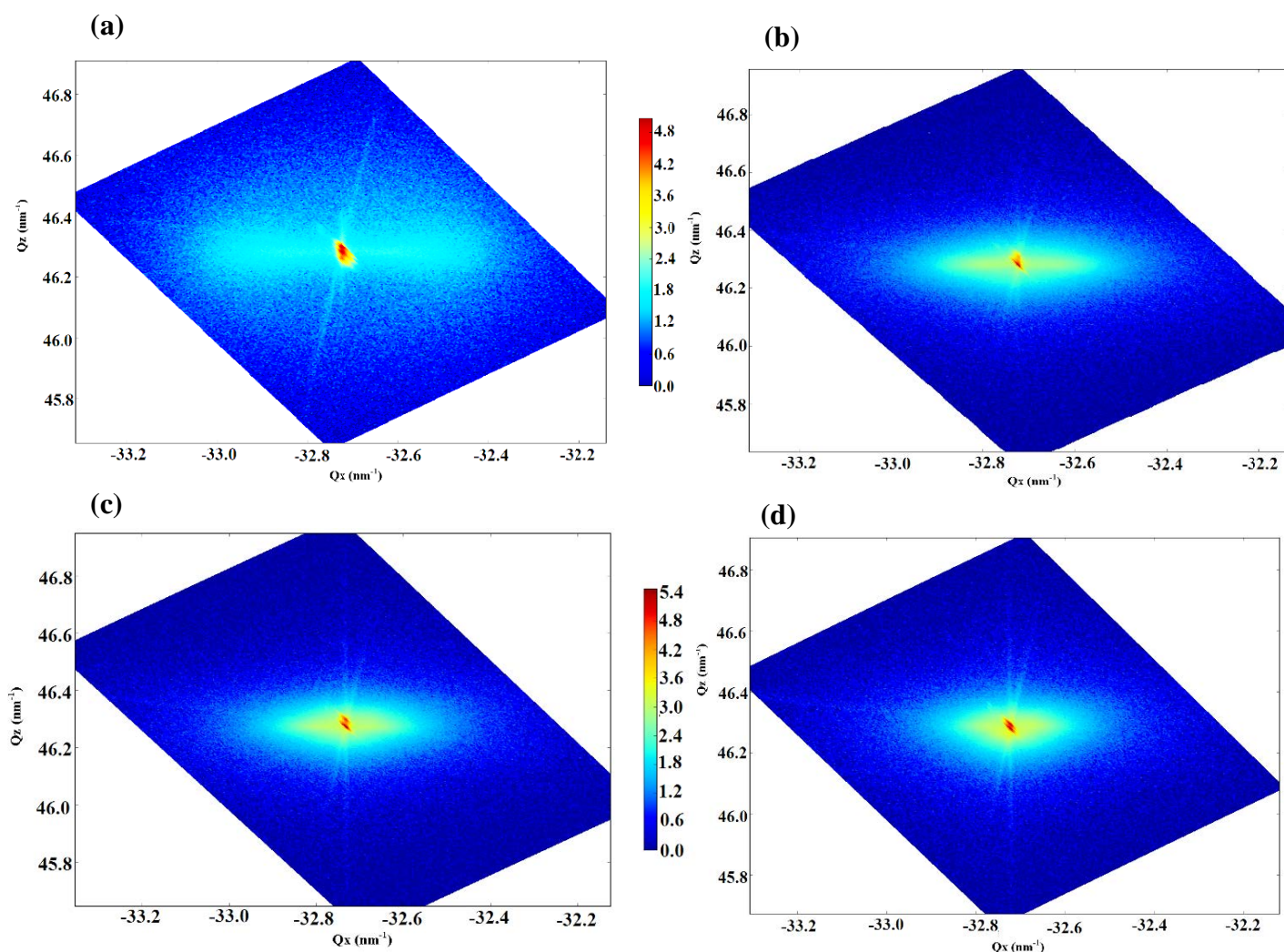


Figure 2.16 : Cartographies du réseau réciproque (224) pour les échantillons du silicium poreux double couche: (a) sans recuit et recuit à : (b) 900°C ; (c) 1000°C et (d) 1100°C

Il est à noter que, après les recuits, les échantillons du silicium poreux double couches exhibent des ondulations de faible amplitude et de grande longueur d'onde. La rugosité moyenne et la profondeur des ondulations diminuent en fonction de la température de recuit. Ces ondulations sont dues à la contrainte imposée par la couche très poreuse sous-jacente sur la couche lisse formée en surface par le recuit. Les valeurs de la rugosité moyenne RMS sont de l'ordre de 5.896 nm pour l'échantillon recuit à 900°C, RMS=1.688 pour l'échantillon recuit à 1000°C et RMS=0.841 nm pour l'échantillon recuit à 1100°C.

La (**Figure 2.17**) présente les images AFM des échantillons recuits aux températures 900°C, 1000°C et 1100°C.

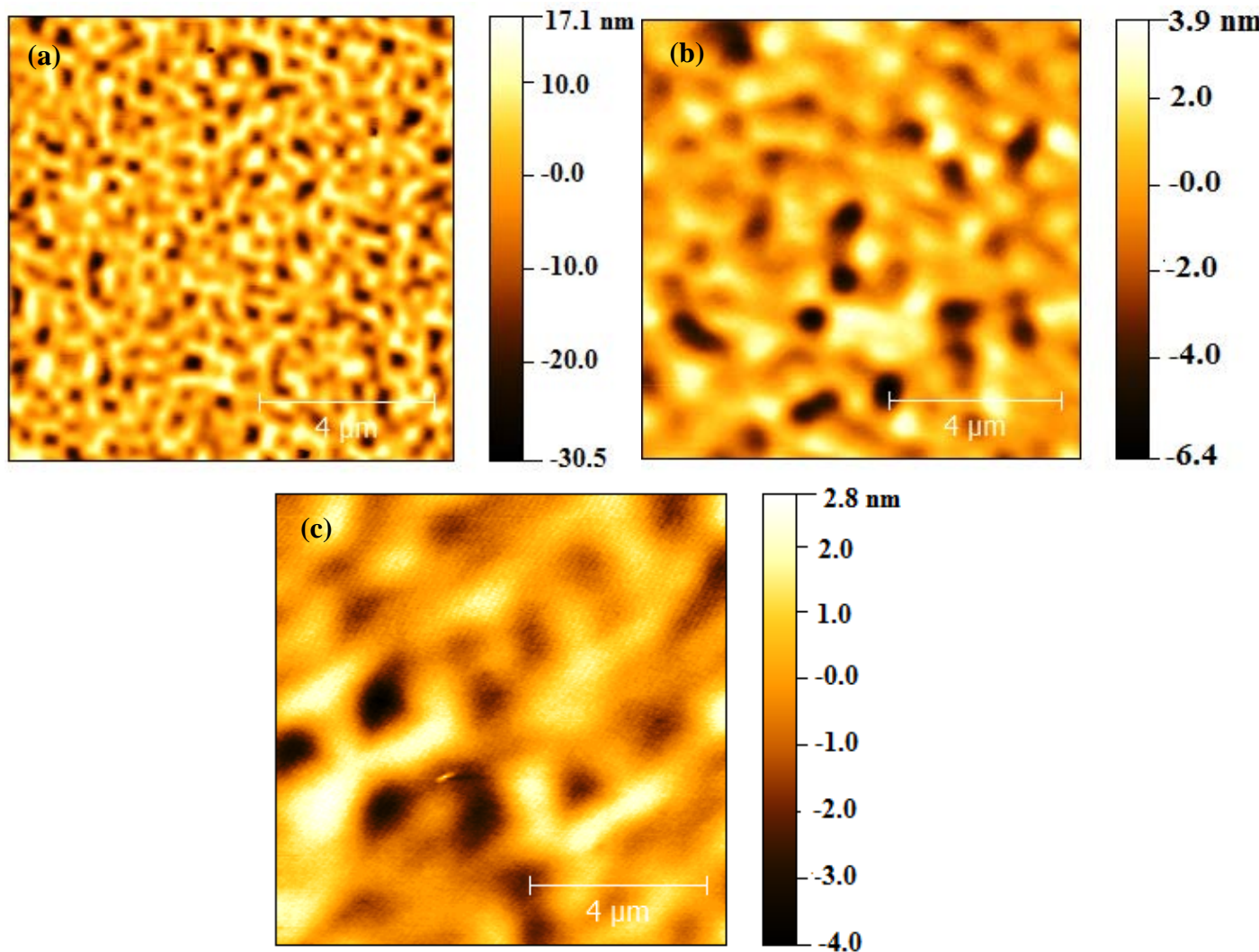


Figure 2.17: Images AFM du silicium poreux double couches recuit à:

(a) 900°C ; (b) 1000° et (c) 1100°C.

5.4. Bilan partiel

En conformité avec la littérature, la couche méso-poreuse retenue au cours de ce travail présente une morphologie colonnaire avec une maille complètement contrainte, avec une structure cristalline analogue à celle du substrat Si. Le recuit à haute température (>600°C) engendre une couche mince à la surface du méso-poreux totalement libre de pores et adaptée à la reprise d'épitaxie. Cependant, pour la couche poreuse double couche, nous avons remarqué:

- Une fermeture des pores de la couche supérieure induite à partir de 900°C,
- Une augmentation considérable de la taille des pores avec en parallèle une diminution de leurs profondeurs
- Une diminution de la rugosité avec l'élévation de la température du recuit
- La planétisation de la surface de la couche poreuse supérieure

6. Evolution de la structure poreuse avec la température

L'évolution du silicium poreux avec la température lors de recuit sous hydrogène a suscité beaucoup d'intérêt et attiré l'intention de plusieurs auteurs.

Les premiers intéressés furent Unagmi et Seki [65]. Ils montrent que, après recuit sous hydrogène à des températures supérieures à 1070°C, le silicium poreux présente un caractère monocristallin avec une forte rugosité de surface et une plus grande taille des pores.

En 1984, Herino et al [66] montrent une modification de la structure poreuse pour des recuits à des températures aussi basses que 450°C. Ce changement de structure est traduit par la formation de cavités enterrées de plusieurs centaines d'Angstrom de large et séparées par d'épaisses parois de silicium, avec un remplissage des pores en surface. Ce dernier phénomène est confirmé par les travaux de Sato et al [67]. Herino a attribué ces phénomènes à l'importante surface spécifique du silicium poreux.

Une étude menée par Muller et Brendel [68] démontre l'augmentation du diamètre moyen des pores avec la température et avec la durée du recuit. Leur étude est basée sur la simulation de l'évolution du silicium poreux et la confrontation des résultats avec ceux obtenus pour du silicium poreux de porosité variable. Ils ont trouvé que pour les faibles porosités (20%), les pores s'élargissent en volume et se ferment en surface, tandis que, pour les fortes porosités (50-80%), la taille des pores augmentent pendant le recuit.

Plus récemment, Ott et al [69] ont étudié l'évolution de la structure du silicium poreux, en considérant, soit une couche de porosité constante (30 ou 40%), soit deux couches superposées: une couche de faible porosité (20%) sur une couche de forte porosité (40%).

En accord avec les résultats obtenus par Sato [67], Ott observe aussi en surface du silicium poreux restructuré une fine couche monocristalline, qui ne présente ni pore ni défaut cristallin, et ce quels que soient les paramètres du recuit : mono ou double couches poreuses, durée de recuit de 30 à 120min sous une température comprise entre 880°C et 1150°C. Comme, il observe aussi une autre fine couche monocristalline mais entre les deux couches poreuses. Ott explique l'existence d'une couche monocristalline par le fait que la surface, tout

comme la couche de forte porosité, joue le rôle d'un site vacant vers lequel vont diffuser les pores, laissant ainsi dans le silicium une région sans pore.

À cause du recuit, la morphologie de la couche poreuse de faible porosité évolue d'une porosité ouverte vers une porosité fermée. Ott attribue ce phénomène à l'élargissement des connexions entre les pores [70]. Cependant, la couche de forte porosité voit la taille de ses pores augmenter de 200nm de hauteur sur 200 à 800nm de large, avec une porosité qui change de 40% à 80%. Toutefois, la taille des pores s'avère supérieure à celle obtenue après le recuit d'une monocouche ayant la même porosité initiale. Cette différence de distribution en taille des pores entre la monocouche et la double couche poreuse montre que l'étape de formation de la couche de forte porosité influe sur la couche de faible porosité.

Ce bref résumé sur l'effet du recuit haute température sur le silicium poreux montre les avantages de ce matériau en vue de l'étape d'épitaxie. Ces avantages se résument en deux points importants. En un premier lieu, la formation d'une fine couche monocristalline exempte de pore et de défaut traduit la restructuration de la couche de faible porosité et permet une reprise d'épitaxie comparable à celle obtenue sur un substrat massif. D'autre part, l'agrandissement des pores dans la couche de forte porosité mène à la formation d'une couche fragile avec une faible tenue mécanique ce qui autorise le détachement de la couche épitaxiée.

7. Utilisations du silicium poreux

7.1. Substrat « compliant »

Un nouveau concept dit « de substrat compliant » a été proposé par Y.H.Lo en 1991 [71]. Un substrat se déforme élastiquement (compliance élastique) ou disloque (compliance plastique), lors de la croissance d'une couche contrainte pour qu'elle retrouve son paramètre de maille non contraint et ceci sans générer de dislocations. Y.H.Lo a proposé de réaliser l'épitaxie d'une couche contrainte sur une membrane libre d'épaisseur très faible (inférieure à l'épaisseur critique de relaxation). Cette couche germe serait déformée préférentiellement à la couche épitaxiale qui resterait libre de défauts structuraux. La seule et importante difficulté de ce procédé est l'impossibilité d'obtenir une couche germe de quelques nanomètres d'épaisseur sur de grandes surfaces, principalement en raison de la fragilité de la couche. Dans la même voie, Ejackam et ses collaborateurs [72] ont fabriqué des membranes de GaAs relativement épaisses (600Å) suspendues par des bras, et réalisées sous gravure chimique (**Figure 2. 18**). Lors de la reprise d'épitaxie d'une couche contrainte en compression, l'observation MEB a montré une courbure en raison de la contrainte de la bicouche. De plus, ces couches minces

sont très fragiles à cause de leur suspension et peuvent ne pas supporter les techniques nécessaires à la fabrication de composants.

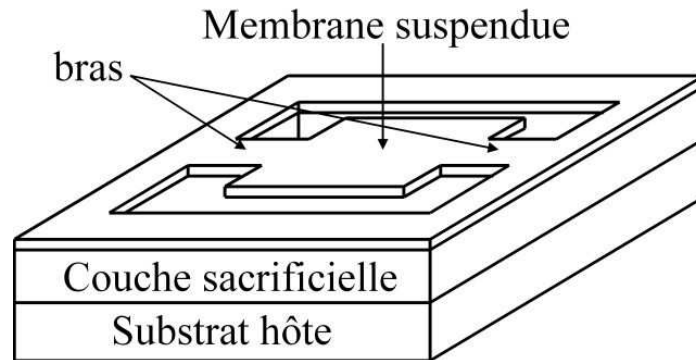


Figure 2. 18: schéma d'une membrane soutenue par des bras.

La nanostructuration de matériaux monocristallins pourrait leur donner des propriétés mécaniques appropriées pour en faire des substrats compliants. Plusieurs auteurs [73-75] ont utilisé cette nouvelle approche en utilisant du silicium poreux. Le silicium poreux est en effet considéré comme un matériau d'une grande élasticité capable de se déformer pour permettre la relaxation d'une couche en contrainte élastique lors de l'épitaxie. Pour cela ils ont épitaxié une couche germe de silicium de quelques nanomètres d'épaisseur sur ce substrat de silicium poreux, puis des couches de $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$. Les observations TEM qu'ils ont obtenu en vue plane et en coupe transverse ne présentent pas de dislocations montantes. Toutefois ils ont observé une rugosité de surface due à la nanostructuration du substrat.

7.2. Pseudosubstrat

Contrairement à un substrat compliant qui s'adapte à la couche épitaxiale en cours de croissance, le pseudosubstrat est une couche initialement contrainte qui est relaxée avant la reprise d'épitaxie. Le taux de contrainte initiale de cette couche doit être prédéterminé en fonction de l'application demandée. L'idée de départ consiste à épitaxier sur un substrat une couche pseudomorphique contrainte puis à relaxer cette couche afin de permettre une reprise d'épitaxie au paramètre de maille recherché (**Figure 2. 19**).

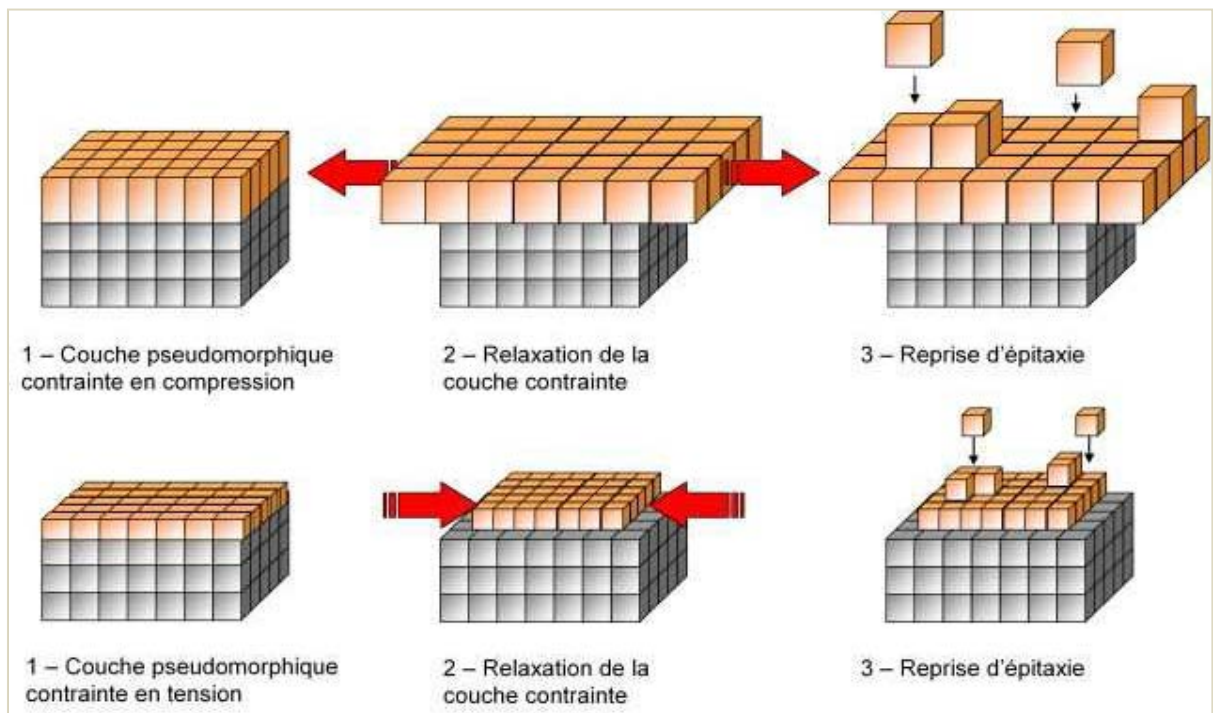


Figure 2.19: Schéma présentant le principe du pseudosubstrat: une couche pseudomorphique contrainte en compression ou en tension est épitaxiée sur un substrat standard avant d'être relaxée pour l'utiliser comme couche germe pour la reprise d'épitaxie.

Le principal problème rencontré en cette technique est la relaxation de la couche contrainte (étape 2). Pour remédier à ce problème, plusieurs chercheurs utilisent une couche visqueuse pour relaxer la couche contrainte. Dans ce cas, la couche pseudomorphique obtenue par croissance est reportée sur la couche visqueuse par collage puis séparée de son substrat. La viscosité de la couche support permet alors la relaxation élastique de cette couche contrainte (**Figure 2. 20**).

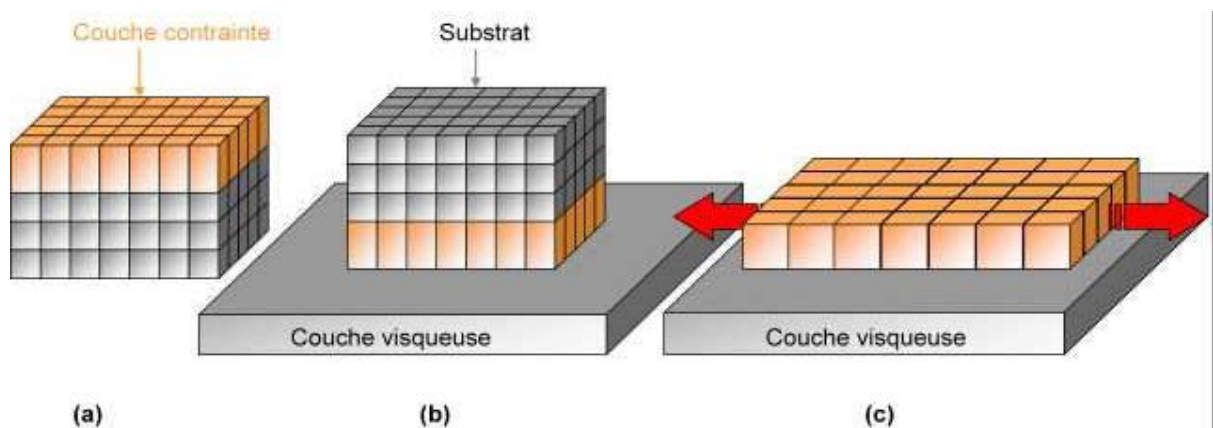


Figure 2.20 : Principe de la relaxation via une couche visqueuse (a) une couche contrainte est épitaxiée sur un substrat standard (b) cette couche est reportée par collage sur un substrat avec une couche visqueuse (c) retrait du substrat et relaxation de la couche contrainte.

Dans la littérature, il a été reporté que le matériau le plus utilisé pour relaxer une couche contrainte est le borophosphosilicate glass (BPSG), un verre dopé en Bore et Phosphore. Plusieurs auteurs [76, 77] l'ont utilisé pour relaxer des couches de SiGe et ce en raison de sa température de transition vitreuse proche de la température d'épitaxie de ces couches. Cependant, le BPSG s'avère un matériau non important pour les composés III-V, ce qui a mené d'autres chercheurs [78] à utiliser de la cire Apiezon comme matériau visqueux pour la relaxation des membranes de InGaAs précontrainte à 0.8%. Pour des dimensions latérales inférieures à 100 nm une relaxation élastique des membranes avec une bonne planéité a été obtenue. Au delà de ces dimensions, il ya apparition d'ondulations.

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le silicium poreux, ce matériau qui a suscité beaucoup d'intérêt depuis la découverte de sa photoluminescence. Nous avons vu que, l'élaboration du silicium poreux par anodisation électrochimique permet d'avoir différentes morphologies et par conséquent de moduler et d'accorder ses propriétés physiques. La résistivité, le type du substrat, la densité de courant et la concentration de l'électrolyte permettent de concevoir une morphologie adaptée à l'application voulue.

Nous avons également présenté les deux structures mono et double couches du silicium poreux retenues pour notre étude, où, nous avons donné les résultats de leurs caractérisations structurale et cristalline.

Nous avons montré aussi que, les changements structuraux de la couche poreuse après recuit à haute température sous hydrogène, garantissent d'une part une bonne reprise d'épitaxie sur la couche de faible porosité, et permettent d'autre part la création d'une couche fragilisée au niveau de la couche de forte porosité.

Ensuite, nous avons donné un aperçu sur la technique dite de « matériau compliant », cependant, les difficultés technologiques pour obtenir ce type de matériau a fait évoluer la technique vers la réalisation de pseudosubstrats.

C'est donc dans cette optique que, nous allons utiliser le silicium poreux comme couche compliant pour faire croître du Ge et/ou du Si, pour obtenir des couches relaxées voire même contraintes en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires. Le chapitre suivant sera entièrement consacré aux résultats de la reprise d'épitaxie obtenus.

9. Bibliographie

- [1] A. Ulhir, “*Electrolytic shaping of germanium and silicon*”, Bell System Technology Journal, **35**, (1956) 333-347.
- [2] C. S. Fuller, J. A. Ditzenberger, “*Diffusion of donor and acceptor element in silicon*”, Jour. Applied. Phys, 27 (1957) 544-553.
- [3] D. R. Turner, “*Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions*”, Journal of Electrochemical Society, 105 (1958) 402-408.
- [4] Y. Watanabe, T. Sakai, “*Application of a thick anode film to semiconductor devices*”, Rev. Electrical. Commun. Labs, 19 (1971) 899-903.
- [5] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi, “*Formation and properties of porous silicon and its application*”, Journal of Electrochemical Society, 122 (1975) 1351–1355.
- [6] L. Canham, “*Chemical composition of aged porous silicon, Properties of porous silicon*”, INSPEC, the IEE, London, (1997) 154 -159.
- [7] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, “*Stress in oxidised porous silicon layers*”, Jour. Applied. Physics, 59 (1986) 439-441.
- [8] S. S. Tsao, “*Porous silicon techniques for SOI structures*”, IEEE Circuits Devices Mag, 3 (1987) 3-7.
- [9] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino, “*Porous silicon: The material and its applications in SOI technologies*”, Microelectr. Eng, 8 (1988) 293-310.
- [10] N. J. Thomas, J. R. Davis, J. M. Keen, J.G. Castledine, D. Brumhead, M. Goulding, J. Alderman, J.P.G. Farr, L.G. Earwaker, J. L'Ecuyer, I.M. Stirland, J.M. Cole, “*High performance thin film silicon- oninsulator CMOS transistors in porous anodised silicon*”, IEEE Electron Device Lett, 10 (1989) 129-131.
- [11] K. Imai, “*A new dielectric isolation method using porous silicon*”, Solid State Electron, 24 (1981) 159-164.
- [12] T. Yonehara, K. Sakaguchi, N. Sato, “*Epitaxial layer transfer by bond and etch back*”. Applied Physics Letters, 64 (1994) 2108–2110.
- [13] L. T. Canham, “*Silicon quantum wire array fabrication by electromechanical and chemical dissolution of wafers*”, Applied Physics Letters, 57 (1990) 1046-1048.

- [14] V. Lehmann, U. Gösele, "*Porous silicon formation: a quantum wire effect*". Applied Physics Letters, 58 (1991) 856-858.
- [15] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, "*Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films*", Applied Physics Letters, 59 (1991) 304-306.
- [16] A. Ritcher, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, "*Current-induced light emission from porous silicon device*", IEEE Electron Dev Lett, 12 (1991) 691-692.
- [17] U. Grüning, V. Lehmann, C. M. Engelhardt, "*Two-dimensional infrared photonic band gap structure based on porous silicon*", Applied Physics Letters, 66 (1995) 3254-3256.
- [18] R. Hillebrand, S. Senz, W. Hergert, U. Gosele, "*Macroporous-siliconbased three-dimensional photonic crystal with a large complete band gap*", Journal Applied Physics, 94 (2003) 2758-2760.
- [19] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fisher, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand, T. M. Benson, "*Porous silicon multilayers optical waveguides*", Thin Solid Films, 276 (1996) 143-146.
- [20] G. Vincent, "*Optical properties of porous silicon superlattices*", Applied Physics Letters, 64 (1994) 2367-2369.
- [21] P. Menna, G. DI Francia, V. LA Ferrara, "*Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating*", Solar Energy Materials and Solar Cells, 37 (1995) 13-24.
- [22] M. K. Lee, Y. H. Wang, C. H. Chu, "*Characterization of porous silicon photovoltaic devices through rapid thermal oxidation, rapid thermal annealing and HF-dipping processes*", Solar Energy Materials and Cells, 59 (1999) 59-64.
- [23] R. B. Bergmann, T. J. Rinke, T. A. Wagner, J.H. Werner "*Thin film solar cells on glass based on the transfer of monocrystalline Si films*". Solar Energy Materials and Solar Cells, 65 (2001) 355-361.
- [24] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, "*Thin -film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer*". Proc. of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, (1998) 1272-1277.
- [25] W. LANG, "*Silicon microstructuring technology*", Materials Science and Eng, R17 (1996) 1-55.

- [26] G. Kaltsas, A. G. Nassiopoulou, "*Application of porous silicon to bulk silicon micromachining*", Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 459 (1997) 249-253.
- [27] M. Morel, M. Le Berre M, V. Lysenko V, G. Delhomme, A. Dittmar, D. Barbie, "*Porous silicon as a sacrificial material for microstructures fabrication*", Mater. Res. Soc. Proc, 605 (2000) 281-285.
- [28] H. Ohji, P. J. Trimp, P. J. French, "*Fabrication of free standing structure using single step electrochemical etching in hydrofluoric acid*", Sensors and Actuators A, 73 (1999) 95-100.
- [29] L. T. Canham, "*Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques*", Advanced Materials, 7 (1995) 1033-1037.
- [30] R. L Smith, D. C. Scott, "*An integrated sensor for electrochemical measurements*". IEEE Trans. Biomed. Eng, BME-33 (1986) 83-90.
- [31] M. J. Schöning, A. Kurowski, M. Thust, P. Kordos, J. W. Schultze, H. Lüth, "*Capacitive microsensors for biomedical sensing based on porous silicon technology*". Sensors and Actuators B, 64 (2000) 59- 64.
- [32] A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackda, P. Combette, A. Boyer, "*Porous silicon layers used for gas sensor applications*", Thin Solid Films, 297 (1997)317-320.
- [33] O. Bisi, S. Ossicini. L. Pavesi, "*Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics*", Surf. Science Reports, 38 (2000) 1-126.
- [34] V. Lehmann, "*Electrochemistry of Silicon*", Weinheim: Wiley-VCH, (2002) 286.
- [35] L. Canham. "*Application Areas*", INSPEC, the IEE, London, (1997) 154 -159 .
- [36] R. Hérino, "*Pore size distribution in porous silicon, Properties of porous silicon*". INSPEC, the IEE, London, (1997)89 - 96.
- [37] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi, "*Formation and properties of porous silicon and its application*", Journal of Electrochemical Society, 122 (1975) 1351–1355.
- [38] M. J. J. Theunissen, "*Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid*", Journal of The Electrochemical Society, 119 (1972) 351–360.
- [39] V. lehmann, R. Stengl, A. Luigart, "*the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon*", Materials Science And Engineering, 70 (2000) 11-22.

- [40] S. Setzu, G. Lerondel, R. Romestain, "*Temperature effect on the roughness of the formation interface of p-type porous silicon*", Journal Applied Physics, 84 (1998) 3129–3133.
- [41] D. B. Williams, C. B. Carter, "*Transmission Electron Microscopy*", New York: Plenum, (1996) 321.
- [42] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K.K. Unger, "*Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis*", Pure and Appl. Chem, 66 (1994) 1739-1758.
- [43] G. Lerondel, R. Romestain, S. Barret. "*Roughness of porous silicon dissolution interface*", Journal Applied Physics, 81 (1997) 6171-6178.
- [44] S. Setzu, G. Lerondel, R. Romestain. "*Temperature effect on the roughness of the formation interface of P+-type porous silicon*", Journal Applied Physics, 84 (1998) 3129-3133.
- [45] Y. Diawara, J. F. Currie, A. Yelon, V. Petrova-Koch, A. Nikolov, "*Temperature dependence of stresses and h desorption in porous silicon*", Boston, MA, USA, tome 358 (1995) 555 – 560.
- [46] V. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, D. Barbier, V. Skryshevsky, "*Nanoscale morphology dependent hydrogen coverage of meso-porous silicon*". Applied Surface Science, 230 (2004) 425 – 430.
- [47] V. Lysenko, F. Bidault, S. Alekseev, V. Zaitsev, D. Barbier, C. Turpin, F. Geobaldo, P. Rivolo, E. Garrone, "*Study of porous silicon nanostructures as hydrogen reservoirs*". Journal Applied Physics, 109(2005) 19711–19718.
- [48] J. Yon, K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, "*The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-si substrates*". Journal Applied Physics, 62 (1987) 1042 – 1048.
- [49] R. L. Smith, R. W. Bower, S. D. Collins, "*The design and fabrication of magnetically actuated micromachined flow valve*", Sensors and Actuators A-Physical, 24 (1990) 47–53.
- [50] J.F. Harvey, H Shen, R.A Lux, M. Dutta, J. Pamulapati, R. Tsu. Mater Res Soc Proc, 265 (1992) 175.
- [51] D. T. Jiany, I. Corclthard, T.K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. Hfeng, R. H. Rosemberg. "*Observations on the surface and bulk luminescence of porous silicon*". Journal Applied Physics, 74 (1993) 6335.

- [52] L. Tsybskov, J.V. Vandyshev, P.M. Fauchet. *“Blue emission in porous silicon : Oxygenrelated photoluminescence”*. Phys Rev B49 (1994) 7821-7824.
- [53] D. E. Aspnes, *“Optical properties of thin films”*, Thin Solid Films, 89 (1982) 249-262.
- [54] H. Looyenga, *“Dielectric constants of heterogeneous mixtures”*, Physica, 31 (1965) 401-406.
- [55] W. Theiss, *“Structural and optical properties of porous silicon nanostructures”*, Eds G. Amato, C. Delerue, H. J. Von Bardeleben - Gordon Breach, (1997).
- [56] M.G. Berger. *“Poröse silicium für die mikrooptik, mikrostruktur und optische eigenschaften von einzelschichten und schichtsystemen”*. PhD thesis, Forschungszentrum Jülich, (1996).
- [57] H. Diesenger, A. Bsiesy, R. Hérino, B. Gelloz, *“Effect of the quantum confinement on the optical absorption of porous silicon investigated by a new in-situ method”*, Materials Science and Engineering: B, 69-70 (2000) 167-170.
- [58] M. Guendouz, M. Ben Salah, B. Le Jeune, S. Rivet, G. Le Brun, M. Gaillet. *“Porous silica composite material for nonlinear optical properties: characterisation by spectroscopic ellipsometry and second harmonic generation”*, Phys Stat Sol (c), 2 (2005) 3370-3374.
- [59] R.L. Smith, S. D. Collins, *“Porous silicon formation mechanisms”*, Journal Applied Physics 71 (1992) R1-R22.
- [60] W. Liu, X.Xie, M. Zhang, Q. Shen. C. Lin, L. Wang, P. K. Chu. J. Vac. Sci Technol. B 21 (1), Jan/Feb 2003
- [61] N. Ott, M. Nerding, G. Muller, R. Brebdel, and H. P. Strunk, *“Evolution of the microstructure during annealing of porous silicon multilayers”*, Journal Applied Physics, 95 (2004) 497.
- [62] D. Buttard, G.Dolino, Y. Campidelli, A. Halimaoui, *“X-ray study of UHV-CVD filling of porous silicon by Ge”*, Jour Cryst Growth 183 (1998) 294-304.
- [63] S. Gouder, R. Mahamdi, M. Aouassa, S. Escoubas, L. Favre, A. Ronda, I. Berbezier. *“Investigation of microstructure and morphology for the Ge on Porous Silicon/Si substrate hetero-structure obtained by Molecular Beam Epitaxy”*. Thin solid Films 550 (2014) 233-238.
- [64] I.Berbezier, J. M. Martin, C. Bernardi, and J. Derrien, *“EELS investigation of luminescent nanoporous p-type silicon”*, Appl. Surf. Sci, 102 (1996) 417-422.

- [65] T. Unagmi, M. Seki, “*Structure of Porous Silicon Layer and Heat-Treatment Effect*”. J. Electrochem. Soc, 125 (1978) 1339-1344.
- [66] Herino R., Perio A., Barla K, G. Bomchil, “*Microstructure of Porous Silicon and its evolution with temperature*”, Metrials letters, 2 (1984) 519-523.
- [67] N. Sato, K. Sakaguchi, K. Yamagata, Y. Fujiyama, T. Yonehara, “*Epiatxial Growth on Porous Silicon for a new bond and Etchback Silicon-on-insulator*”, J. Electrochem. Soc, 142 (1995) 3116-3122.
- [68] Muller G., Brendel R, “*Simulated Annealing of Porous Silicon*”. Phys. Stat. Sol (a), 197 (2000) 313-318.
- [69] N. Ott, M. Nerding, G. Muller, R. Brendel, H. P. Strunk, “*Structural changes in porous silicon during annealing*”, Phys. Stat. Sol (a), 197 (2003) 93-97.
- [70] V. Labunov, V. Bondarenko, L. Glinenko, A. Dorofeev, L. Tabulina, “*Heat effect on porous silicon*”. Thin Solid Films, 137 (1986) 123-134.
- [71] Y. Lo, “*New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness*”, Applied Physics Letters, 59 (1991) 2311.
- [72] F. Ejeckam, Y. H. Lo, S. Subramanian, H. Q. Hou, B. E. Hammons, “*Lattice engineered compliant substrate for defect-free heteroepitaxial growth*”. Applied Physics Letters, 70 (1997) 1685–1687.
- [73] S. Romanov, V. I. Mashanov, L.V. Sokolov, A. Gutakovskii, O. P. Pchelyakov, “*GeSi films with reduced dislocation density grown by molecular-beam epitaxy on compliant substrates based on porous silicon*”, Applied Physics Letters 75 (1999) 4118.
- [74] Y. Hayashi, Y. Agata, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, N. Sato, T. Yonehara, “*Thermal Stress Relaxation in GaAs Layer on New Thin Si Layer over Porous Si Substrate Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*”, JPN. J. Appl. Phys. 37 (1998) L1354.
- [75] S. Saravanan, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, N. Sato, T. Yonehara, “*Growth of GaAs epitaxial layers on Si substrate with porous Si intermediate layer by Chemical Beam Epitaxy*”, Journal of Crystal Growth, 237-239 (2002) 1450-1454.
- [76] H. Yin, R. Huang, K. Hobart, Z. Suo, T. Kuan, C. Inoki, S. Shieh, T. Duffy, F. Kub, J. Sturm, “*Strain relaxation of SiGe islands on compliant oxide*”, Journal Applied Physics, 91 (2002) 9716.
- [77] C. Yu, C. Lee, C. Lee, J. Lee, M. Liao, C. Liu. “*Buckling characteristics of SiGe layers on viscous oxide*”, Journal of Applied Physics 100 (2006) 063510.

[78] M. Kostrzewa, G. Grenet, P. Regreny, J. Leclercq, P. Perreau, E. Jalaguier, L. Di Cioccio, G. Hollinger, "*Feasibility of iii-v on-silicon strain relaxed substrates*", tome 275 (2005) 157 – 166.

Chapitre 3

Couches épitaxiées sur Silicium Poreux : Elaborations et caractérisations

- 1. Introduction**
- 2. Reprise d'épitaxie sur Silicium Poreux**
- 3. Elaboration et caractérisation des couches de Ge sur Silicium Poreux**
 - 3.1. Elaboration des échantillons: Choix et description
 - 3.2. Caractérisation structurale
 - 3.2.1. *Observations TEM*
 - 3.2.2. *Observations AFM*
 - 3.3. Caractérisation cristalline
 - 3.4. Bilan partiel
- 4. Elaboration et caractérisation des structures SiGe sur Silicium poreux double couches**
 - 4.1. Elaboration des échantillons
 - 4.2. Caractérisation structurale
 - 4.2.1. *Observations TEM*
 - 4.2.2. *Observations AFM*
 - 4.3. Caractérisation cristalline
 - 4.4. Bilan partiel
- 5. Elaboration et caractérisation des couches de Si épitaxiées sur silicium poreux**
- 6. Conclusion**
- 7. Bibliographie**

1. Introduction

Ce chapitre aborde les propriétés structurales et cristallines des couches de silicium épitaxiées sur silicium poreux, ce dernier est utilisé comme couche compliant pour faire croître du Ge et/ou du Si, afin d'obtenir des couches totalement relaxées ou contraintes, et ce en utilisant l'épitaxie par jets moléculaires. Les échantillons obtenus comportent des propriétés microélectroniques intéressantes ce qui permet leur applications en optoélectronique.

Il se décompose en trois grandes parties :

Dans la première partie, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur la reprise d'épitaxie sur silicium poreux mono couche, en relation avec les résultats publiés.

La seconde partie de ce chapitre présentera, les résultats relatifs aux dépôts d'alliage SiGe sur silicium poreux double couche recuit à 1100°C.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous décrirons les propriétés des couches de silicium épitaxiées sur silicium poreux double couche toujours recuit à 1100°C.

2. Reprise d'épitaxie sur Silicium Poreux

La croissance de Ge sur Si a de nombreuses applications en microélectronique [1-4]. Cependant, la limitation principale des hétéro-structures SiGe est le désaccord de maille (misfit de 4,2%) entre le Ge et le Si pur (Si : 5.4309Å, Ge : 5.6575Å). Ce problème est surmonté en faisant croître une couche tampon de SiGe qu'on appelle substrat virtuel [5, 6]. Les chercheurs tentent de remplacer cette couche tampon par une couche « compliant ». Pour cela, différentes méthodes ont été menées [7]. L'une d'entre elles est l'utilisation du silicium poreux.

Le silicium poreux est un matériau doux (soft) qui peut relaxer au moins une partie de la contrainte induite lors de l'hétéro-épitaxie SiGe, et ce en raison de sa grande surface spécifique. Ceci permettrait d'utiliser le silicium poreux autant que couche tampon pour l'épitaxie des couches de Ge relaxées. En outre, cette méthode peut fournir un substrat de silicium à bas prix pour la croissance des matériaux III/V de haute performances pour les cellules solaires [8], car le Ge a le même paramètre de maille que le GaAs.

Dans ce contexte, l'étude de la croissance du Ge sur silicium poreux suscite un grand intérêt. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la réalisation et aux caractérisations des structures de Ge sur silicium poreux monocouche.

3. Elaboration et caractérisation des couches de Ge sur Silicium Poreux

3.1. Elaboration des échantillons : choix et description:

La première étape de notre travail consiste à déterminer les structures les plus adaptées à notre étude. Le seul critère réellement « imposé » est l'utilisation des couches de Ge pure. Elles sont donc un élément clé du procédé de fabrication envisagé, les dépôts de Ge sur une surface poreuse sont de plus fortement sélectifs par rapport au Si. L'épaisseur des couches de Ge peut avoir, en un premier temps, un effet non négligeable sur l'évolution de l'interdiffusion au cours de dépôts, comme nous le verrons par la suite, et doit donc être suffisamment importante pour le limiter. En second lieu, cette épaisseur peut avoir un effet sur la rugosité dans l'interface Ge/silicium poreux. En effet, lors des premiers essais réalisés au tout début de cette étude, nous avons pu observer une importante ondulation dans l'interface couche déposée/silicium poreux laissant suggérer à une croissance rugueuse de type 3D et ce, lors du dépôt d'une couche de Ge de 13nm élaborée à 400°C. Cette rugosité est due à la lente diffusion des atomes de Ge, due principalement à la faible épaisseur de la couche déposée (**Figure 3.1**). Pour cela, nous avons opté pour des épaisseurs > 40nm.

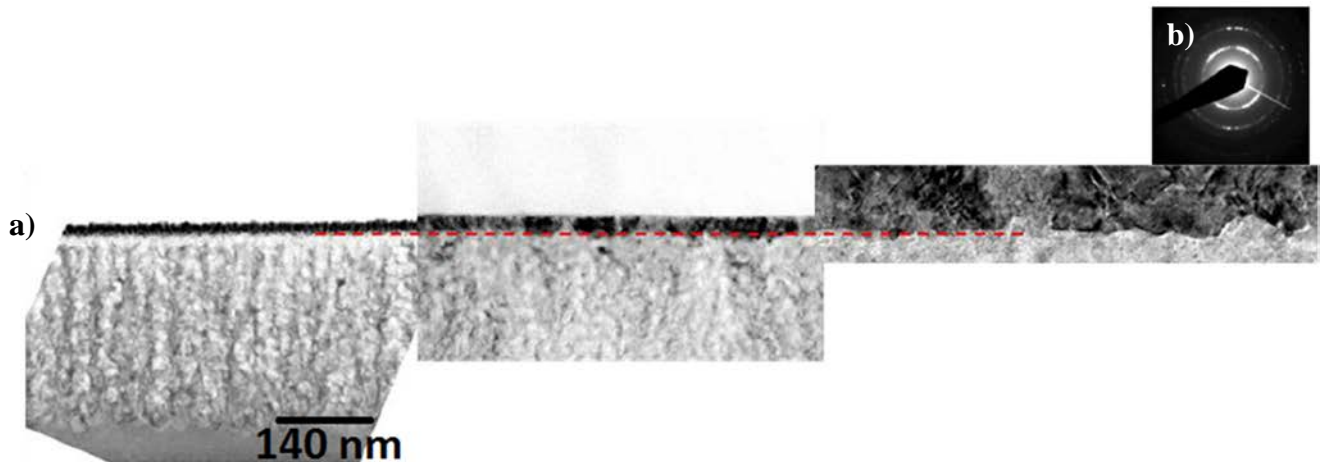


Figure 3.1: a) Image TEM de la couche de Ge déposée à 400°C sur le SiPoreux exhibant une grande rugosité interface Ge/SiPoreux; b) diffraction électronique de la couche de Ge [9].

3.2. Traitement ex-situ des échantillons

Avant dépôt, les échantillons du silicium poreux ont subi un nettoyage chimique (Piranha modifié) adapté au substrat poreux. Les étapes de ce nettoyage sont les suivantes :

- H_2O_2 (30%) : H_2SO_4 (96%) (1 : 3) chauffé à 80°C pour former un oxyde qui piège les impuretés métalliques ;
- Rinçage pendant quelques secondes dans de l'eau désionisée (pour éviter le mélange des acides) ;
- 10'' dans une solution HF (49 %) : H_2O_2 (1 : 10) pour éliminer l'oxyde et les impuretés piégées ;
- Rinçage dans de l'eau désionisée ;
- Séchage au N_2 .

Par la suite, les échantillons sont introduits rapidement dans la chambre d'épitaxie où ils subissent un second nettoyage qui consiste en un flash thermique à 400°C pendant 15min. Cette étape permet de dégazer les contaminants ainsi que les groupements hydrogénés.

Le Ge est déposé par épitaxie par jet moléculaire sous un vide de 10^{-11} torrs, ce dépôt est effectué de façon à remplir les pores du silicium poreux.

Une série d'échantillons (série 1) de différentes épaisseurs et sous différentes températures de dépôts a été réalisée (Voir **tableau 3.1**). Durant tout ce processus la vitesse de croissance du Ge est estimée à $5\text{Å}/\text{mn}$.

N°	épaisseur du Ge (nm)	T° de dépôt
1	40	400°C
2	40	600°C
3	40	700°C
4	80	400°C
5	80	500°C
6	150	400°C

Tableau 3.1: Paramètres de dépôt de la 1^{ère} série des échantillons de Ge/silicium poreux.

Les températures sont choisies pour permettre aux pores du silicium poreux de se dilater afin que le Ge s'introduise au maximum au fond des pores.

Pour l'étude des différentes propriétés des échantillons, elles sont soumises à différentes techniques de caractérisation structurale (TEM, AFM) et cristalline (HR-XRD).

3.3. Caractérisation structurale

3.3.1. Observations TEM

Les images TEM ont montré des observations peu différentes de chaque échantillon, ces observations dépendent de l'épaisseur de la couche de Ge déposée et de la température du dépôt.

La **Figure 3.2** présente l'échantillon de 40nm de Ge élaboré à 400°C, on remarque que, le procédé d'épitaxie n'a pas porté de modifications sur la structure du silicium poreux qui est restée colonnaire (cf. paragraphe 2.1.1), comme, elles dévoilent aussi une totale pénétration du Ge dans les pores.

L'image du cliché de diffraction dévoile une structure monocristalline, ceci montre que, la croissance du Ge par épitaxie sur silicium poreux mène à la formation d'une couche de même orientation cristalline que le substrat.

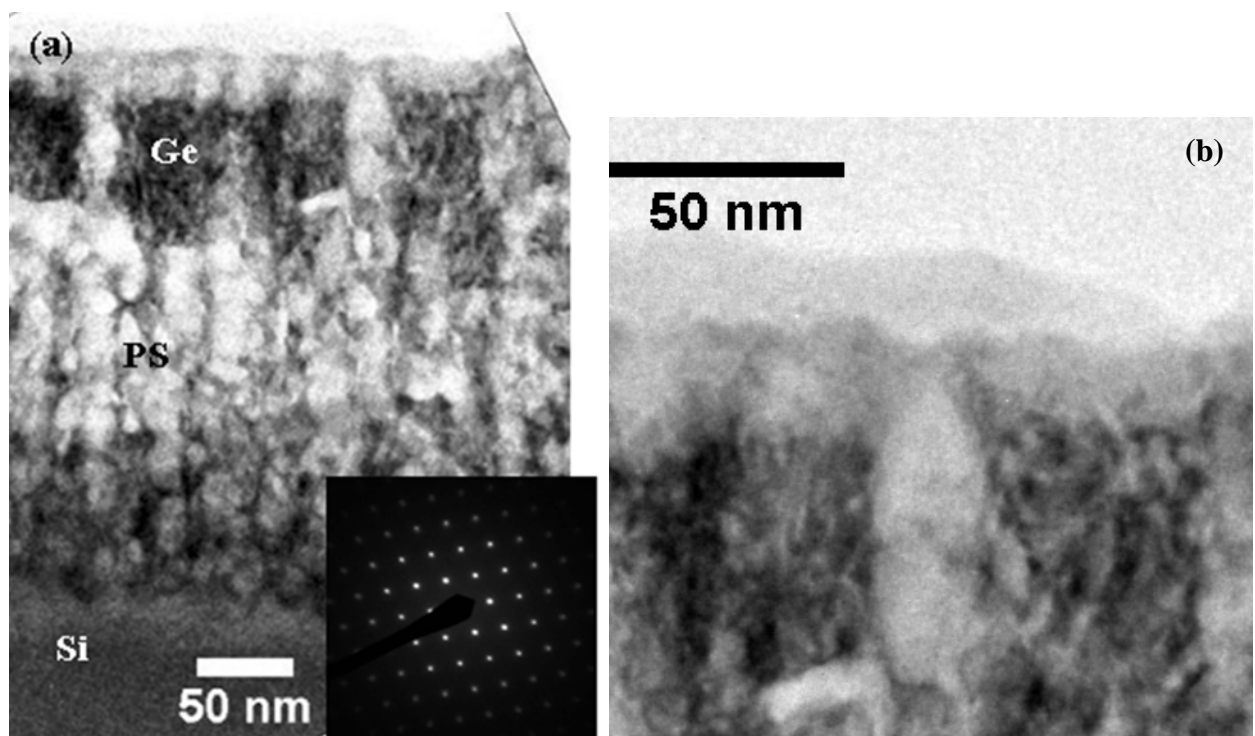


Figure 3.2: Images TEM de la couche de Ge 40 nm déposée à 400 °C sur le SiP : a) image à grande échelle de la structure Si(001)/SiP/Ge entière ; inset : diffraction électronique de la couche de Ge [9]; (b) zoom d'un pore rempli de Ge.

L'analyse EDS effectuée sur le même échantillon (**Figure 3.2 (d)**) montre une pénétration du Ge sur une profondeur de 100 nm dans les pores sans pour autant atteindre leur fond. Le Ge s'est déposé sur les parois et a formé des agrégats de Ge le long des pores. Le reste de Ge n'a donc pas pu pénétrer jusqu'au fond de ceux-ci.

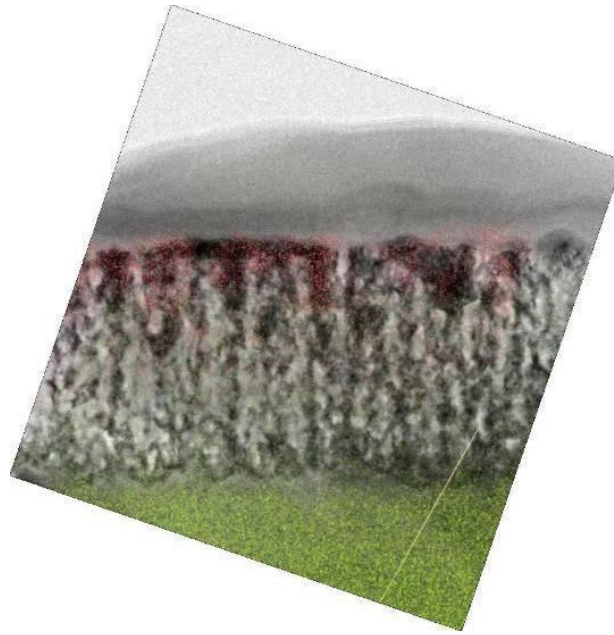


Figure 3.2: Image filtrée à partir de l'analyse chimique EDS de l'échantillon de Ge 40 nm déposée à 400 °C montrant en rouge le Ge et en vert le Si [10].

Cependant, pour les plus grandes épaisseurs (80 et 150nm), une partie de la couche du Ge pénètre dans les pores et subisse une large interdiffusion, par contre, l'autre partie couvre la surface du poreux avec une faible interdiffusion (**Figure 3.3**).

Toutefois, la pénétration partielle du Ge dans les pores est accompagnée par une nette apparition de défauts étendus. Ces défauts peuvent être attribués principalement à des dislocations avec une surface très rugueuse. De plus, une couche épaisse du Ge a été observée sur le substrat poreux

À partir d'une température de croissance $> 400^{\circ}\text{C}$ (500°C , 600°C , 700°C), la couche de silicium poreux est totalement modifiée et présente des pores de grande dimension ($\sim 0.1\text{--}1\mu\text{m}$). C'est dans ces pores que le Ge s'incorpore le mieux pour former une couche cristalline très plane.

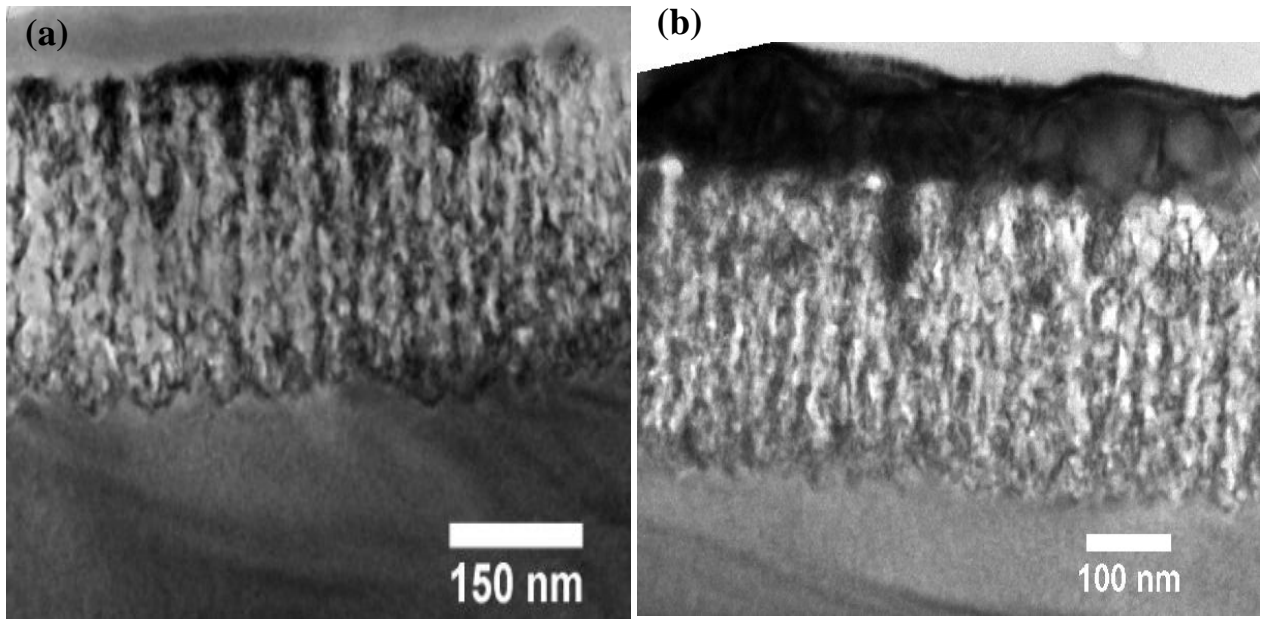


Figure 3.3 : Images TEM de la couche de Ge déposée à 400 °C sur le SiP :

a) 80 nm ; b) 150 nm [9].

La **figure 3.4** montre les observations TEM pour le 3^{ème} échantillon de la 1^{ère} série (40 nm/700°C), la surface de la couche du Ge déposée est parfaitement plane et devrait permettre une reprise d'épitaxie facilitée. Cette couche de Ge peut servir de pseudo-substrat pour la croissance d'hétérostructures hétérogènes. De plus la présence de larges pores rend la couche poreuse encore plus fragile ce qui facilite son élimination si l'on veut, par exemple, récupérer une membrane de Ge ultra-mince (**Figure 3.4**).

La distribution des couches de Si, Ge et O est présentée par l'analyse EDS (Figure 3.4 (c)).

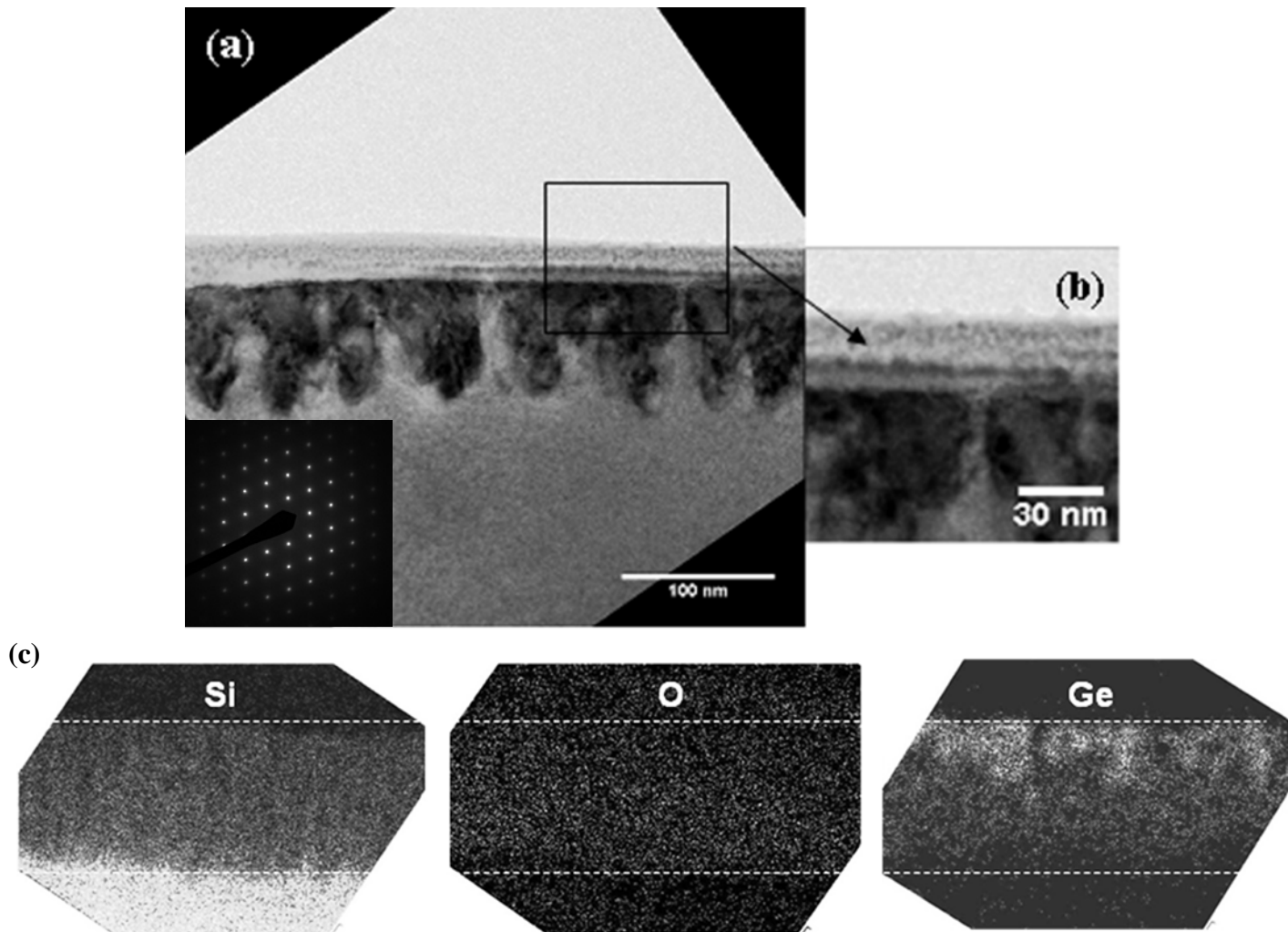


Figure 3.4: Images TEM de la couche de Ge 40 nm déposée à 700 °C sur le SiP ; a) image à grande échelle de la structure Si(001)/SiP/Ge entière ; insert : diffraction électronique de la couche de Ge ; b) zoom des pores rempli de Ge ; c) Image filtrée à partir de l'analyse chimique EDS [9]

3.3.2. Observations AFM

Un autre point important concerne l'état de surface des couches de Ge en fin de croissance. Pour le mettre en évidence, nous avons effectué des mesures de microscopie à force atomique (AFM), afin d'estimer la rugosité de surface (RMS). Cette analyse a été faite en mode tapping, il est à noter aussi qu'aucune préparation préalable des échantillons n'a été nécessaire.

La rugosité de la surface a été évaluée de quelques nms à une dizaine de nms, dépendant de l'épaisseur de chaque échantillon (voir **tableau 3.2**). Cette rugosité évolue avec l'épaisseur de croissance du Ge, et est due principalement à la croissance 3D du Ge sur le silicium poreux.

L'imagerie AFM a montré des morphologies qui diffèrent d'un échantillon à un autre (**figure 3.5**).

Les dépôts des épaisseurs de 40nm et 80nm induisent des distributions en taille bimodale des atomes de Ge comme nous l'observons sur les images AFM (**Figure 3.5 (a), (d)**). Par contre, pour les épaisseurs plus élevées (150 et 180nm) (**Figure 3.5 (b), (c)**), les images révèlent comme des clusters de Ge en surface du silicium poreux.

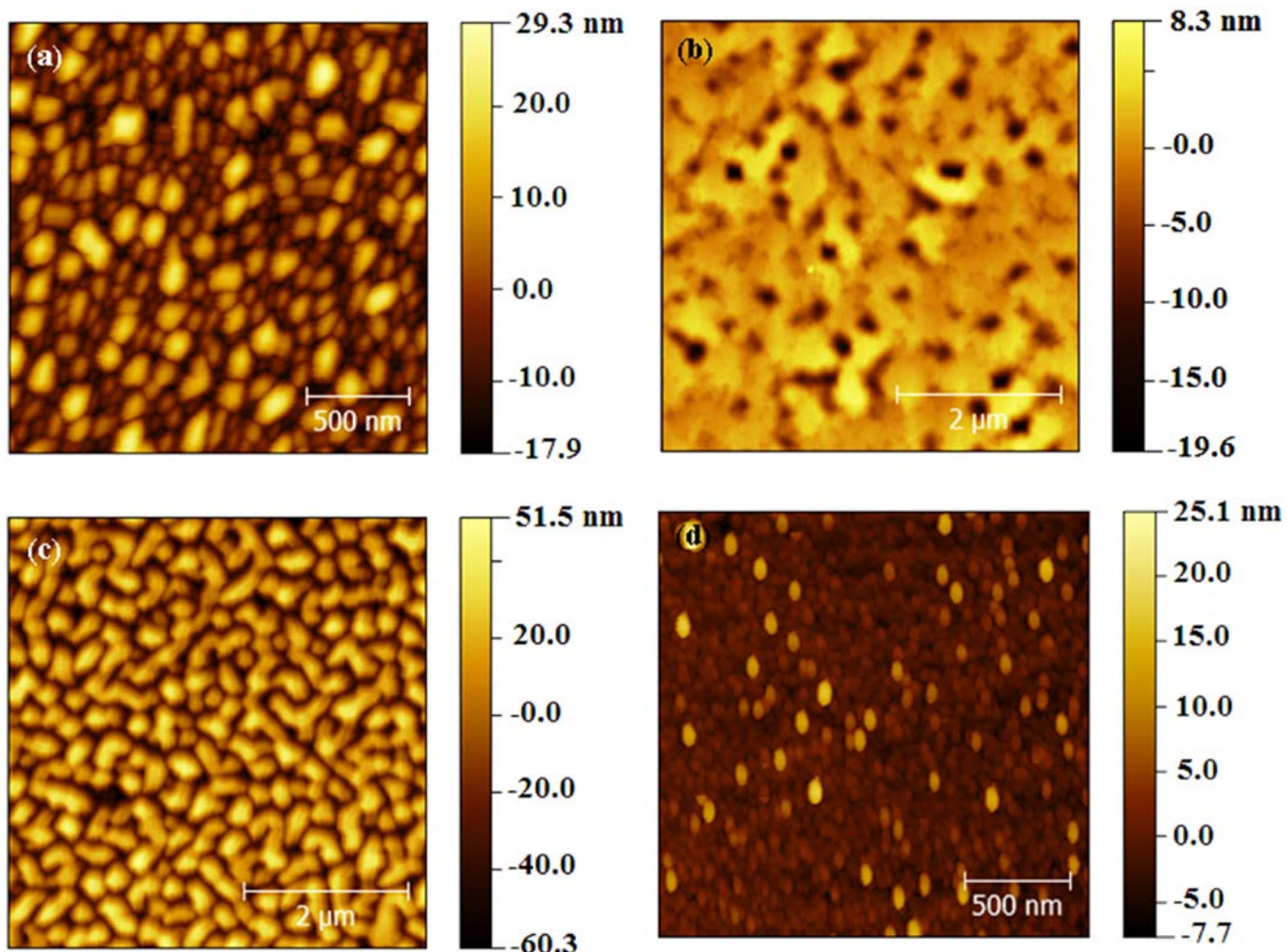


Figure 3.5: Images AFM des couches de Ge déposées à 400°C ; a) 40 nm ; b) 150 nm ; c) 180 nm et à 500°C ; d) 80 nm [9].

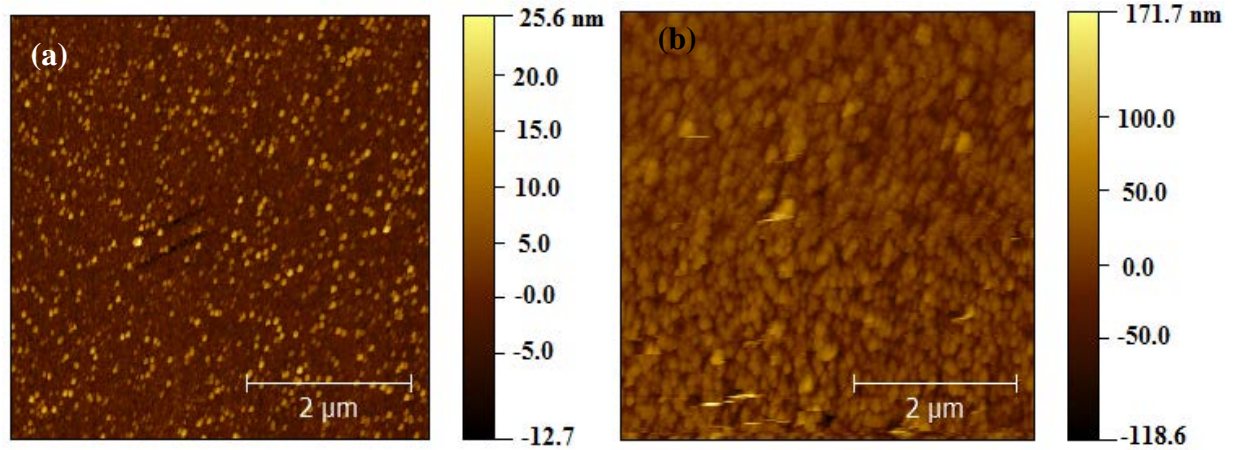


Figure 3.6: Images AFM des couches de Ge déposées à 400°C et 600°C ;
a) 80 nm et b) 40 nm simultanément.

N°	épaisseur e (nm)	T (° C)	RMS (nm)
1	40	400°C	6
2	40	600°C	15.2
3	40	700°C	/
4	80	400°C	3
5	80	500°C	3
6	150	400°C	12

Tableau 4. 2: Valeurs de la rugosité quadratique moyenne RMS des différents échantillons.

3.4. Caractérisation cristalline

La structure cristalline des différents échantillons est étudiée par la diffraction de rayons X à haute résolution (HR-XRD). Les mesures ont été effectuées dans une configuration $\Omega/2\theta$ en utilisant la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre, $\lambda_{K\alpha}=1.541\text{\AA}$. Les pics de diffraction apparaissent lorsque la relation de Bragg est satisfaite (cf. paragraphe 1).

Les spectres HR-XRD de la plupart des échantillons montrent la présence de deux pics de Bragg, un pic intense correspondant au substrat et un autre pic relatif à la présence du Ge dans la matrice initial du Silicium.

La (**Figure 3.6**) représente les spectres des échantillons élaborés à 400°C où nous pouvons voir l'effet de l'épaisseur de croissance sur le pic du Ge, ce dernier décale vers les angles les plus petits tout en augmentant la couche de Ge. En outre, pour la couche de 150nm, nous avons pu constater la division du pic de Ge, ceci évoque les deux couches observées en TEM, une couche en surface avec une faible interdiffusion et une autre couche à l'intérieur du silicium poreux et qui a subi une forte interdiffusion.

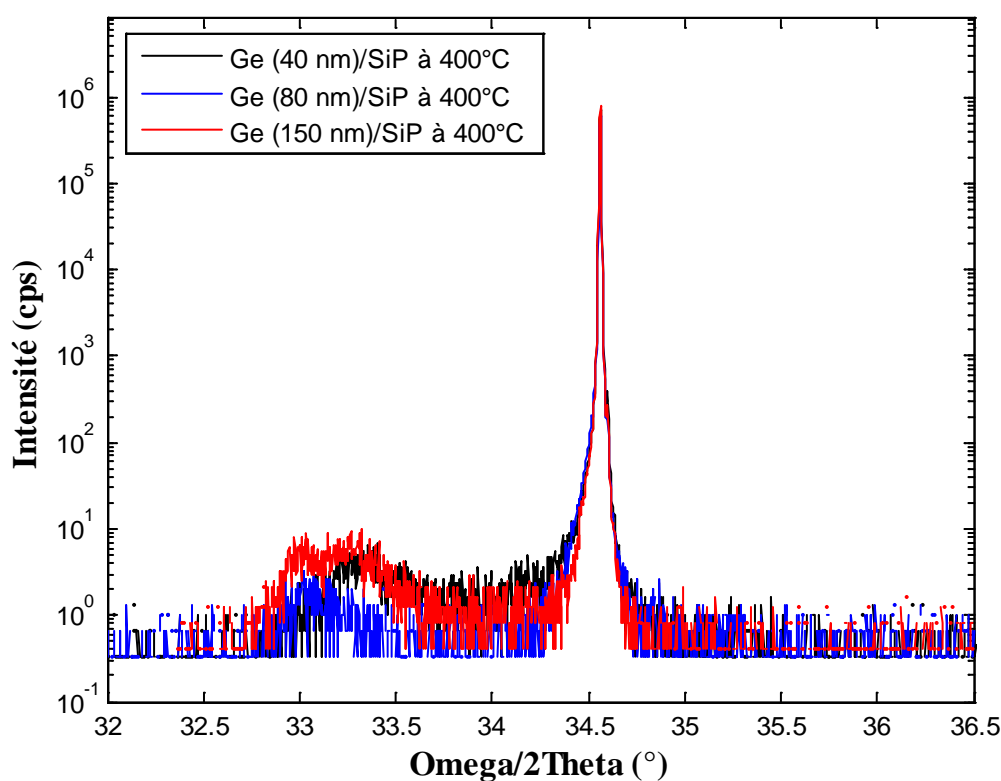


Figure 3.6: Spectres HR-XRD $\Omega/2\Theta$ des différentes couches de Ge épitaxiées sur silicium poreux à 400°C [9].

L'effet de la température sur le pic du Ge est montré sur la **figure 3.7**, qui représente les spectres HR-XRD des échantillons 4 et 5 (Voir **tableau 3.1**). Pour la même épaisseur et différentes températures, on remarque que l'intensité du pic du Ge croît et est décalé vers les angles élevés, ce qui est dû principalement à l'augmentation de l'interdiffusion du Ge à l'intérieur du silicium poreux.

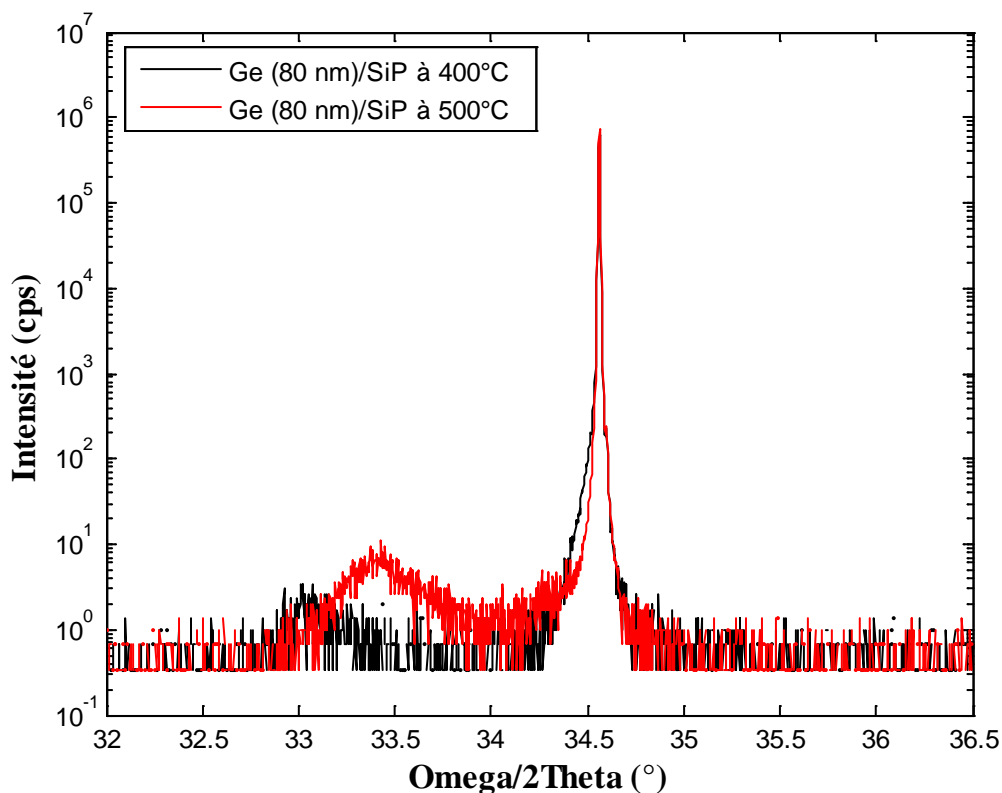


Figure 3.7: Spectres HR-XRD $\Omega/2\Theta$ de la couche de Ge de 80nm épitaxiée sur silicium poreux.

Cependant, une observation bien différente a été faite pour le 2^{ème} et le 3^{ème} échantillon (**Figure 3.8**), où le pic du Ge n'est pas résolu pour l'échantillon élaboré à 600°C. Par contre, pour l'échantillon préparé à 700°C, il apparaît plutôt comme un grand épaulement attaché au pic principal, ce qui évoque l'effet de la température sur la morphologie des pores. Ces derniers se sont élargis et ont permis une grande pénétration du Ge.

D'autre part, pour accéder au paramètre de maille horizontal (et remonter à la maille 3D), nous avons effectué des cartographies du réseau réciproque (224).

Pour tous les échantillons, nous avons observé deux taches. Une tache intense correspondant au substrat du silicium et la tache moins intense correspond au Ge. Sauf, pour le 3^{ème} échantillon où le pic de Ge n'était pas observé (**Figure 3.9**). Le décalage en Qx indique que la maille du Ge est totalement relaxée.

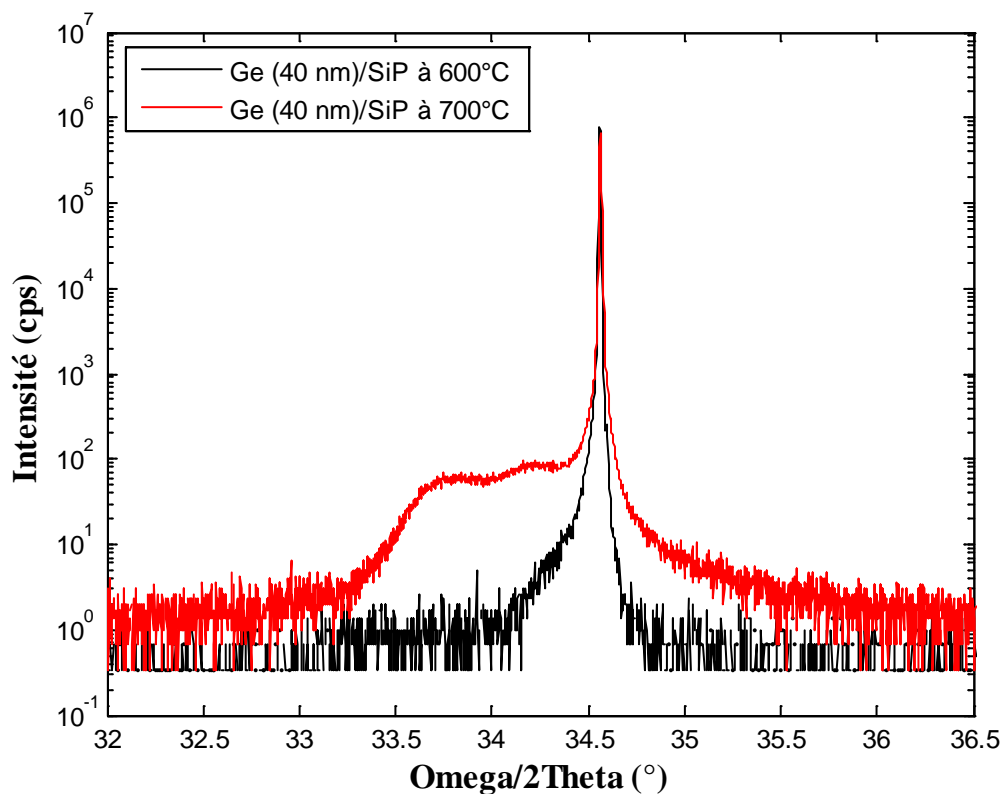


Figure 3.8: Spectres HR-XRD $\Omega/2\Theta$ de la couche de Ge (40nm) épitaxiée sur silicium poreux à 600°C et 700°C.

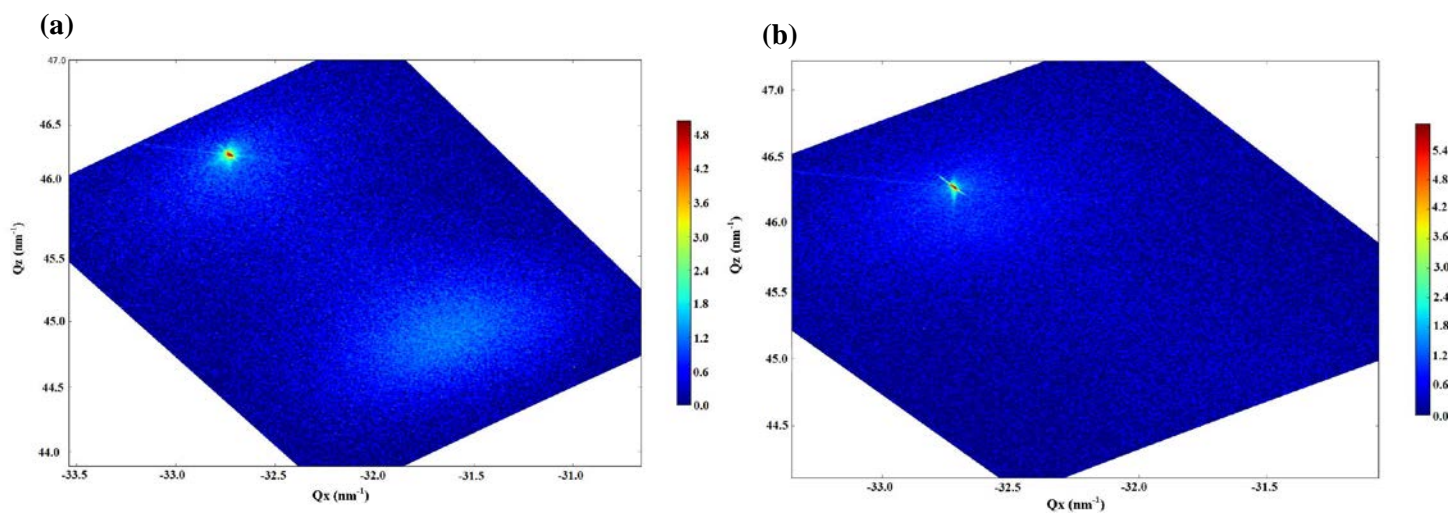


Figure 3.9: Cartographies du réseau réciproque de la tache (224) pour l'échantillon de Ge : a) 80nm élaboré à une température de 500°C [9] ; b) 40nm élaboré à une température de 600°C.

Les cartographies du réseau réciproque nous ont permis d'accéder aux valeurs de paramètre de maille (a_{SiGe}), le taux de relaxation (R%) et la teneur en Ge (x) de chaque échantillon.

Variant linéairement avec (x) [11], le paramètre de maille des couches épitaxiées peut être approximé par la loi de Végard (équation 3.2) :

$$a_{Si_{1-x}Ge_x} = a_{Si}(1 - x) + a_{Ge}x \quad (3.2)$$

Les différentes caractéristiques cristallines des couches épitaxiées sont regroupées dans le **tableau 3.3**.

N°	Epaisseur e (nm)	T (° C)	a_{SiGe}	R%	x ($Si_{1-x}Ge_x$)
1	40	400	5.6159	105	81.5
2	40	600	/	/	/
3	40	700	5.5366	100	49
4	80	400	5.6446	100	94.2
5	80	500	5.5987	104	73.9
6	150	400	5.6481	101	95.7
			5.6208	106	83.7

Tableau 3.3: Caractéristiques cristallines des différents échantillons [9].

3.5. Bilan partiel

Pour la température de croissance la plus faible (400°C), la concentration en Ge est plus élevée dans les couches déposées. À cette température, l'inter-diffusion entre Ge et Si est faible et la pénétration dans les pores du silicium poreux reste partielle. Le dépôt dans de telles conditions a permis de réaliser des pseudo-substrats totalement relaxés avec une concentration en Ge bien plus élevée que celle obtenue avec des dépôts sur Si (001) [12], à noter aussi que le taux de relaxation ne varie pas trop avec l'épaisseur de dépôt, contrairement

à ce qu'on trouve en littérature, où le taux de relaxation augmente avec l'épaisseur du dépôt [13]. Il est également important de préciser que les phénomènes d'interdiffusion Ge-silicium poreux ayant lieu n'ont pas empêché l'obtention d'une surface plane parfaitement adaptée à la reprise d'épitaxie.

L'étude de la diffraction du faisceau électronique pour tous les échantillons montre que dans chaque cas la couche de Ge épitaxiée est parfaitement monocristalline.

4. Elaboration et caractérisation des structures SiGe sur Silicium poreux double couche

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la structure double couches du silicium poreux retenue dans le cadre de notre étude. Les modifications structurales de la structure poreuse, modifications consécutives au recuit haute température sous hydrogène du cycle d'épitaxie, déterminent deux points importants. D'une part, elles assurent une bonne reprise d'épitaxie sur la couche de faible porosité. D'autre part, elles autorisent la création d'une couche fragilisée au niveau de la couche de forte porosité.

Dans ce contexte, une nouvelle approche a été suivie, elle consiste à utiliser les substrats de silicium poreux recuits à haute température, comme substrat compliant pour la croissance de couches SiGe épaisses. Notre choix est porté sur le silicium poreux double couche recuit à une $T^\circ=1100^\circ\text{C}$, et ce pour, la faible rugosité qu'il représente $\text{RMS}=0.841 \text{ nm}$.

4.1. Elaboration des échantillons

Comme mentionné précédemment, le silicium poreux est considéré comme un matériau de grande élasticité, ce qui lui donne la capacité de se déformer pour permettre la relaxation d'une couche en contrainte élastique lors de l'épitaxie, pour cela nous avons épitaxié une couche tampon de 20 nm de Si préalablement au dépôt de SiGe. Cette approche a été suivie par plusieurs auteurs [14-16], où ils ont déposé une couche germe de Si de quelques nanomètres sur silicium poreux avant le dépôt des couches de $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$.

En déposant du SiGe avec différents pourcentage de Ge sur du poreux double couches, nous avons réalisé une 2^{ème} série d'échantillons (Voir **tableau 3.4**).

Avant dépôt, les échantillons sont nettoyés suivant le même procédé que décrit précédemment.

N° échantillon	Pourcentage du Ge (%)	Traitement in-situ
1	15	500°C
2	20	500°C
3	30	500°C

Tableau 3.4: paramètres de dépôts de la série 2 des échantillons de SiGe/silicium poreux double couches.

4.2. Caractérisation structurale

4.2.1. Observations TEM

Les analyses structurales par TEM (**Figure 3.10**) mettent en évidence à nouveau la différence de porosité et d'épaisseur entre les deux couches du silicium poreux. Elles révèlent des structures sans défauts structuraux avec des surfaces très planes pour tous les échantillons élaborés. Aussi, l'étude de la diffraction du faisceau électronique exhibe la monocristallinité des couches SiGe épitaxiées.

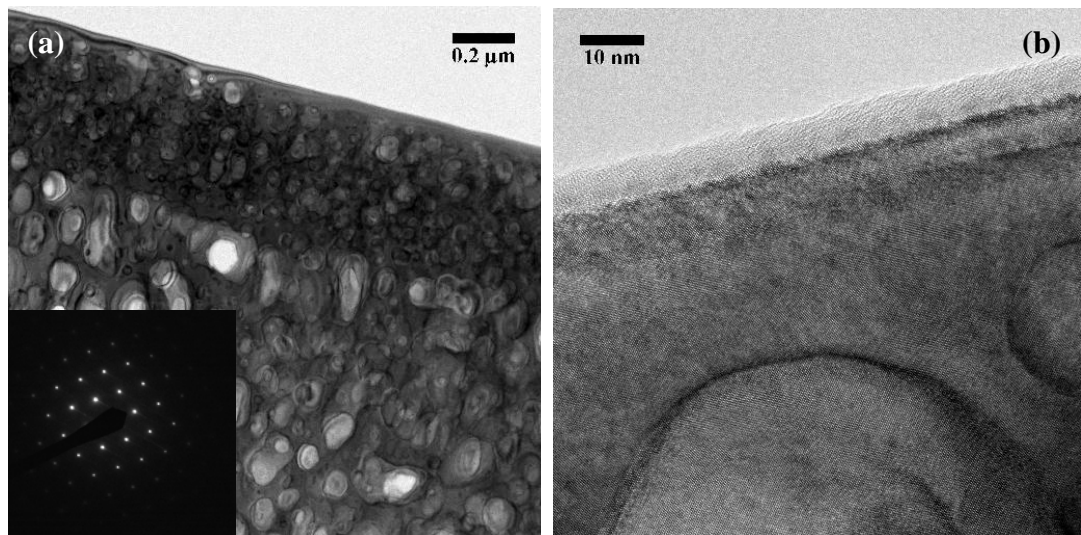


Figure 3.10 : Images TEM en coupe transverse de la structure SiP-1100°C/Si/SiGe pour $x=0.15$: a) Image à grande échelle de la structure complète ; insert : cliché de diffraction Et b) Image de la surface mettant en évidence la faible rugosité de celle-ci.

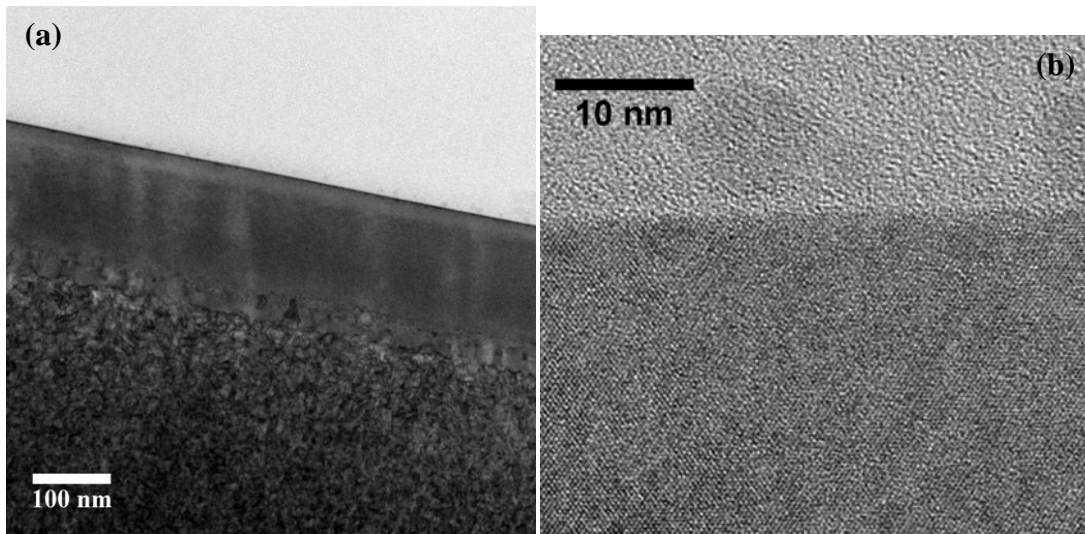


Figure 3.11 : Images TEM en coupe transverse de la structure SiP-1100°C/Si/SiGe pour $x=0.2$: a) Image à grande échelle de la structure complète et b) Image mettant en évidence la faible rugosité de la surface.

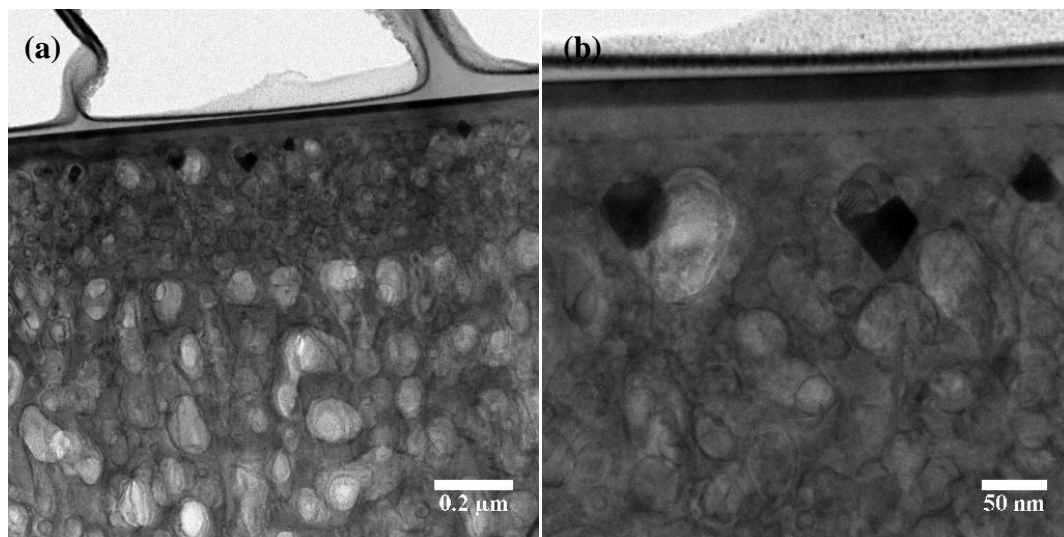


Figure 3.12 : Images TEM en coupe transverse de la structure SiP-1100°C/Si/SiGe pour $x=0.3$: a) Image à grande échelle de la structure complète et b) Zoom sur l'image complète.

La distribution des couches de Si et Ge est présentée par l'analyse EDS effectuée sur l'échantillon SiGe 20%, comme titre d'exemple (**Figure 3.11**).

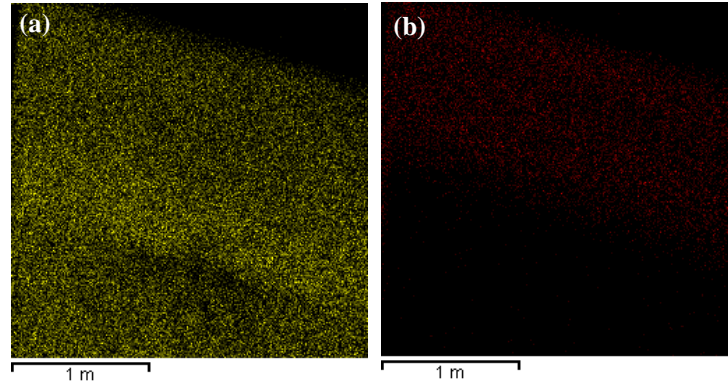


Figure 3.11: Images filtrées à partir de l'analyse EDS de l'échantillon SiGe 20% montrant: a) en vert le Si et b) en rouge le Ge.

4.2.2. Observations AFM

Les images AFM révèlent une structure presque identique pour tous les échantillons élaborés (**Figure 3.12**). Ces analyses montrent que la rugosité de ces couches épitaxiées évolue avec la rugosité initiale du substrat.

La concentration en Ge (x) influe considérablement sur la rugosité moyenne des hétérostructures épitaxiées. Ceci est confirmé par les valeurs RMS calculées, celles-ci diminuent quand la valeur de (x) augmente. RMS=0.97nm pour $x=0.15$; RMS=0.81nm pour $x=0.2$ et pour $x=0.3$ la valeur de RMS=0.76nm.

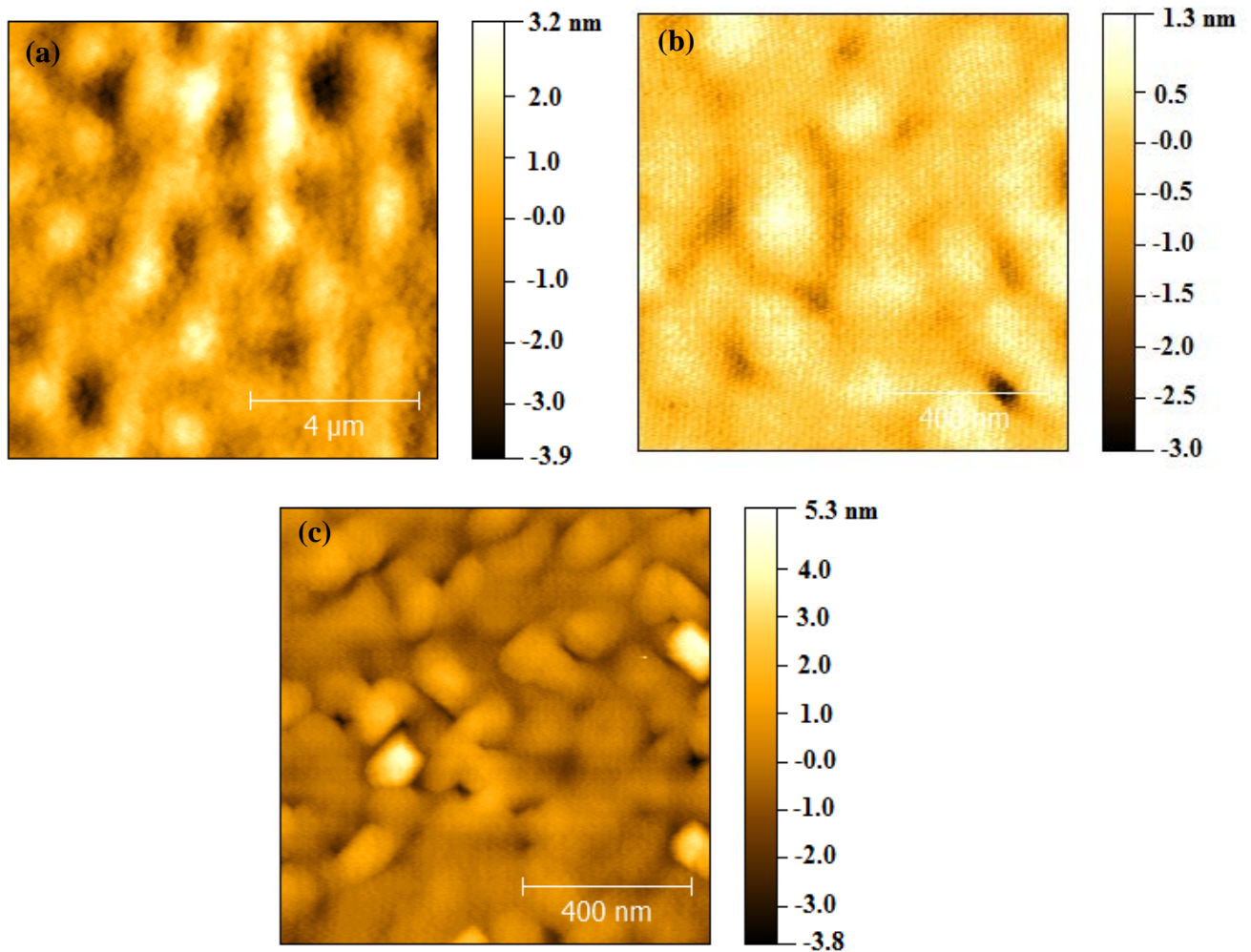


Figure 3.12: Images AFM de couches de SiGe: a) 15%; b) 20% et c) 30%

4.3. Caractérisation cristalline

Sur les spectres HR-XRD de la (Figure 3.13), apparaît deux pics : un pic correspondant au substrat Si et un pic correspondant à la couche SiGe qui est assez épaisse pour pouvoir le visualiser, ce pic est d'autant plus intense que la concentration en Ge (x) est plus importante. Des franges d'interférence sont également visibles.

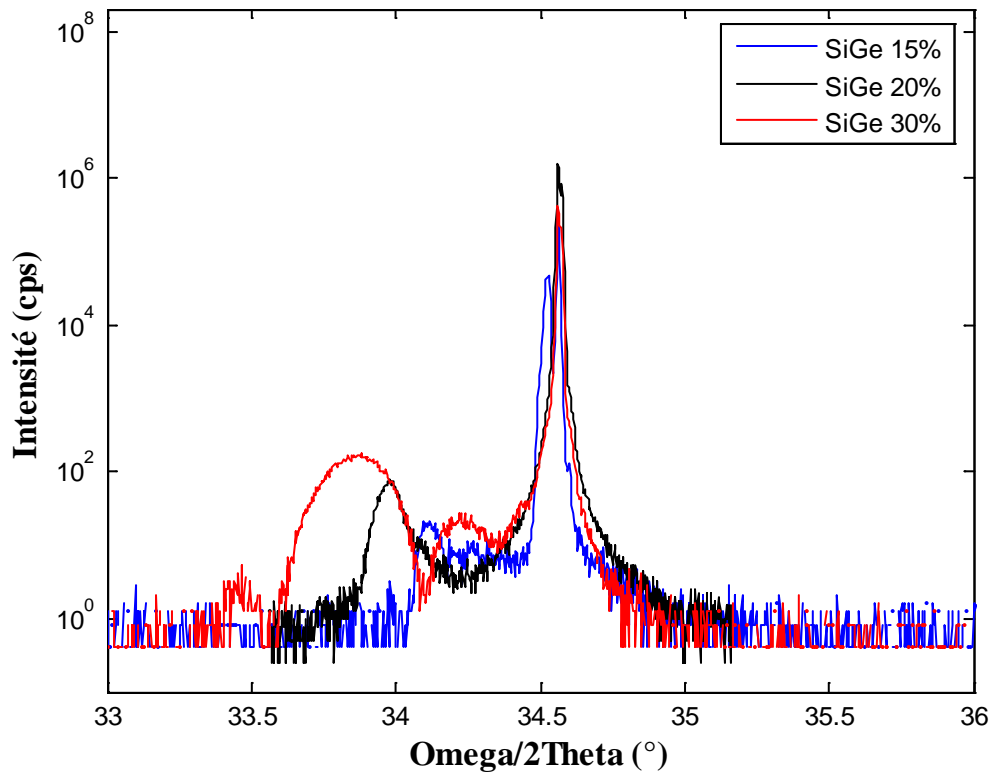


Figure 3.13 : Spectres HR-XRD des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour :
 $x=0.15$; $x=0.2$; $x=0.3$

Les cartographies du réseau réciproque (224) montrent deux taches intenses qui représentent simultanément, la bicouche poreuse et la couche épitaxiée SiGe (**Figure 3.14**). Les couches épitaxiées sont contraintes et sans défauts structuraux (Absence de décalage en Q_x), seule la couche $x=0.2$ (**Figure 3.14 (b)**) présente une certaine relaxation probablement due à la présence de dislocations induites lors de la formation des couches graduelles SiGe, et qui sont cependant non visibles sur les images TEM.

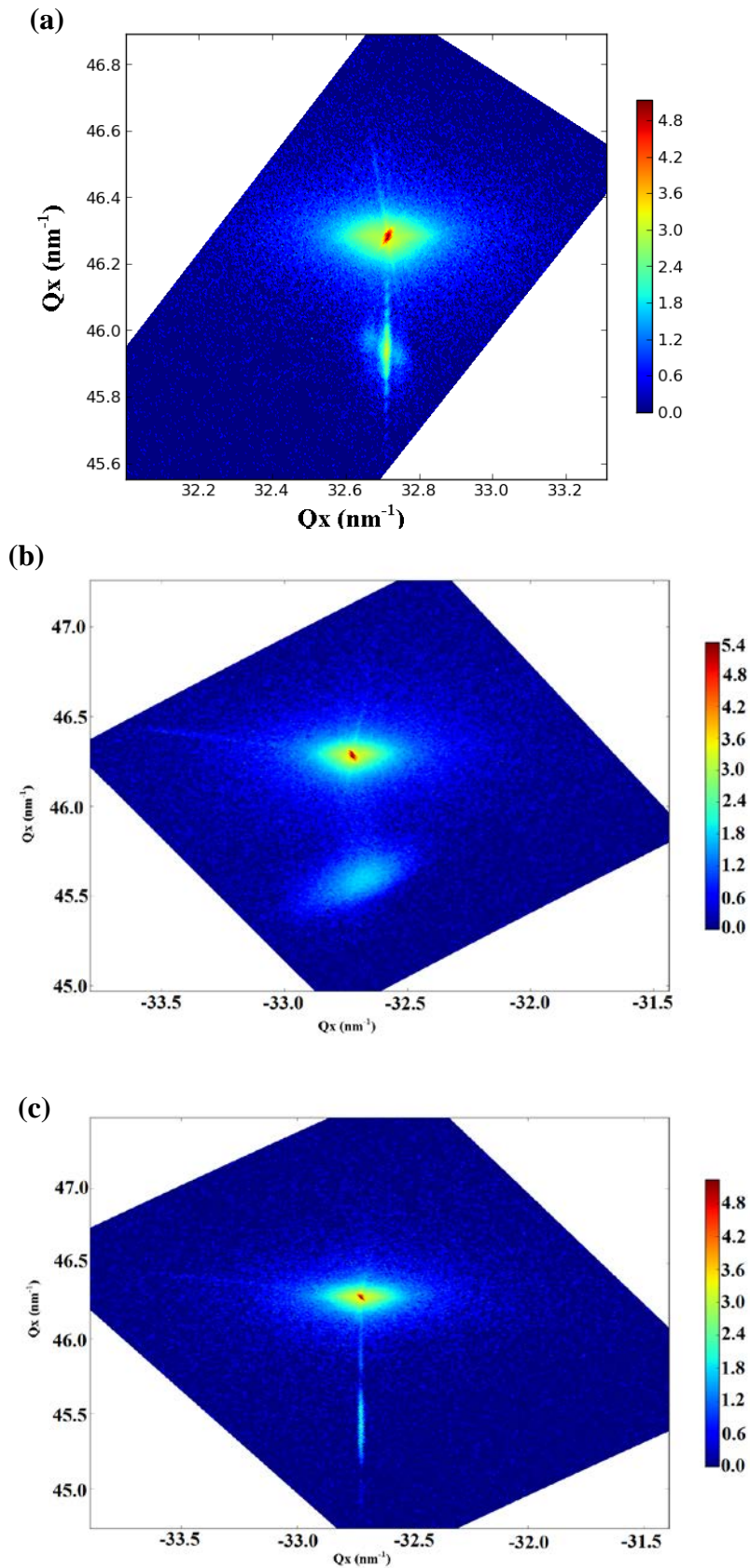


Figure 3.14 : Cartographies de la raie (224) montrant des couches de SiGe contraintes (a) : $x=0.3$ et (c) : $x=0.15$ ou de relaxation très faible pour $x=0.2$ (b).

4.4. Bilan partiel

Dans cette partie du chapitre, une nouvelle théorie a été suivie, et qui consiste à utiliser les substrats de silicium poreux recuits à haute température, comme substrat compliant pour la croissance de couches SiGe épaisses et contraintes. Le silicium poreux sert à accumuler une partie des contraintes et permet de retarder la relaxation plastique par germination des dislocations d'interface. Les épaisseurs déposées sont considérablement supérieures aux épaisseurs critiques de germination des dislocations dans tous les cas.

Les couches épitaxiées sont parfaitement planes, et ne présentent aucune instabilité morphologique, contrairement à ce qui est observé lors de l'épitaxie de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ sur Si(001). Ce dernier point est très bien exposé dans la thèse de doctorat de M.G [17]. Il est très intéressant de noter aussi que la CVD permet l'obtention de couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de très bonnes qualités structurales [18].

5. Elaboration et caractérisation des couches de Si épitaxiées sur silicium poreux

En parallèle avec la réalisation des couches contraintes de SiGe, nous avons réalisé des structures de Si sur silicium poreux double couches de même type que celui utilisé précédemment (3^{ème} série). Deux échantillons ont été élaborés, le premier échantillon (E_1) consiste en une couche de Si amorphe de 300nm d'épaisseur, cependant, le 2^{ème} échantillon (E_2) comporte une couche similaire de Si amorphe mais avec une épaisseur de 15nm plus une couche de Si cristallin de 300nm (Voir **tableau 3.4**) Ces couches on été réalisées avec des paramètres identiques à ceux de la croissance sur silicium massif : température de 1100°C, vitesse de croissance... Avant dépôt, les échantillons ont subi le nettoyage piranha décrit précédemment.

Echantillons	Descriptif	Traitement in situ
E_1	Dépôt de 300nm du Si amorphe	Flash de 550°C
E_2	Dépôt de 15nm du Si amorphe+300nm du Si cristallin	Flash de 530°C

Tableau 3.4: Descriptif des différents échantillons de la 3^{ème} série.

La caractérisation cristalline pour ces deux échantillons est présentée par les spectres de diffraction de la (Figure 3.15). Les pics observés sont attribués au substrat du Si d'une part et à la couche épitaxiée d'autre part, cependant, l'élargissement dans le 2^{ème} pic pour l'échantillon E₂ montre que les contraintes induites par le dépôt pour cet échantillon sont plus importantes par rapport à l'échantillon E₁.

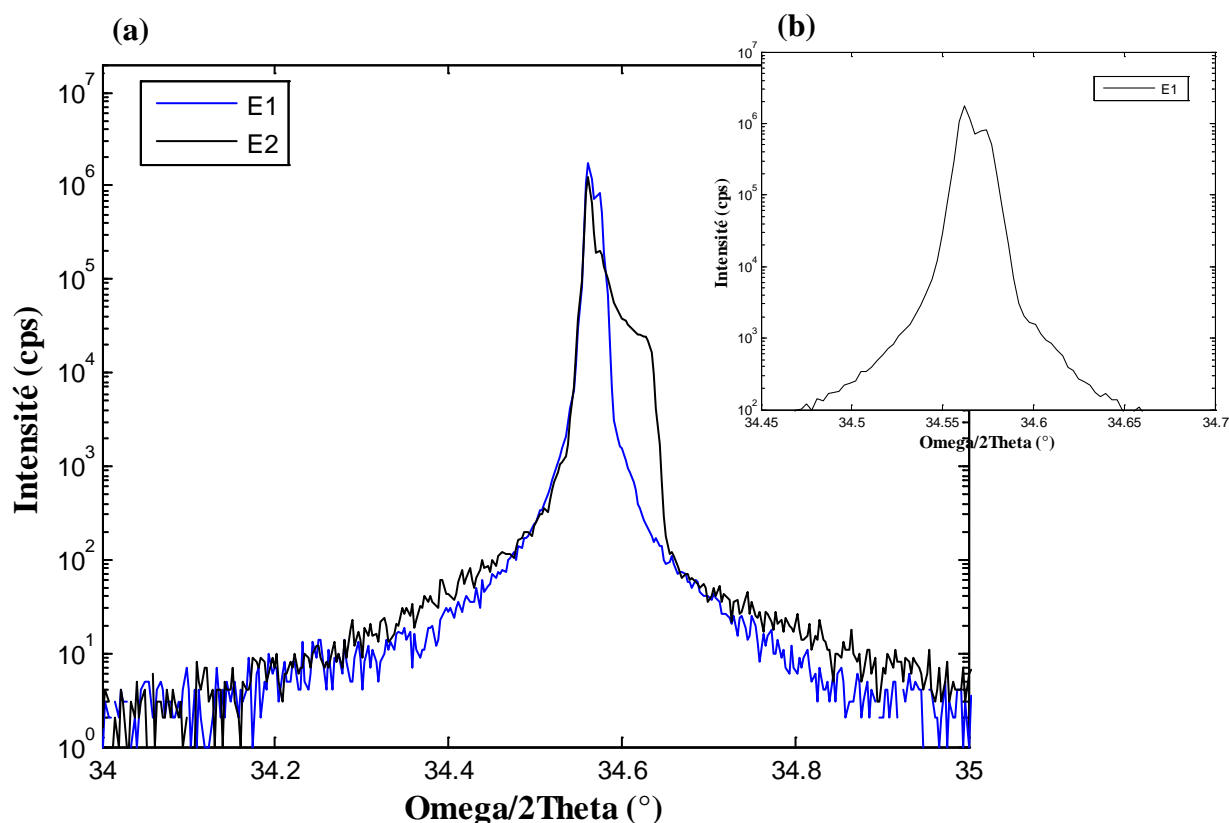


Figure 3.15: a) Spectres HR-XRD des couches de Si épitaxiées sur silicium poreux ; b) un grandissement des pics de E₁.

Ces contraintes sont induites par une bonne densité de dislocations (Figure 3.16), ceci est due probablement à l'épaisseur de Si mise en jeu (300nm), le seuil critique de relaxation plastique a été fortement dépassé entraînant la création de nombreuses dislocations qui sont toutefois totalement contenues dans la couche du Si (Figure 3.16(b)). La diffraction électronique révèle la poly-cristallinité de la couche épitaxiée vu les cercles observés sur la (Figure 3.16(c)).

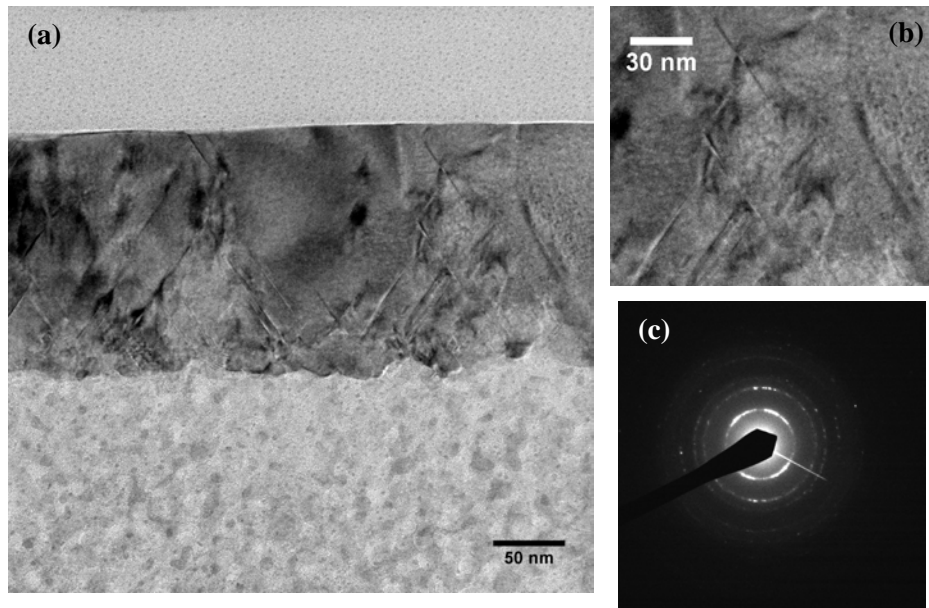


Figure 3.16: Image TEM en coupe transverse de l'échantillon E₂: a) Image à grande échelle de la structure complète; b) Zoom de la couche épitaxiée ; et c) Diffraction électronique de la couche.

La densité des défauts structuraux présents dans la couche épitaxiée est bien supérieure à la densité des défauts initialement présents dans le substrat double couches. Ces résultats sont bien qualifiés et sont en accord avec la littérature. En effet, pour un grand nombre de travaux menés sur la reprise d'épitaxie sur silicium poreux, leurs auteurs montrent l'existence d'une considérable densité de défauts structuraux [19-21].

Les observations AFM de la surface de l'échantillon E₂ exhibent une rugosité remarquable, cette dernière est confirmée par la valeur de RMS mesurée et égale à 8,4nm. Toutefois, nous pouvons observer la présence d'une considérable densité de points en surface de la couche épitaxiée (**Figure 3. 17**) et qui sont probablement dus à la présence de défauts.

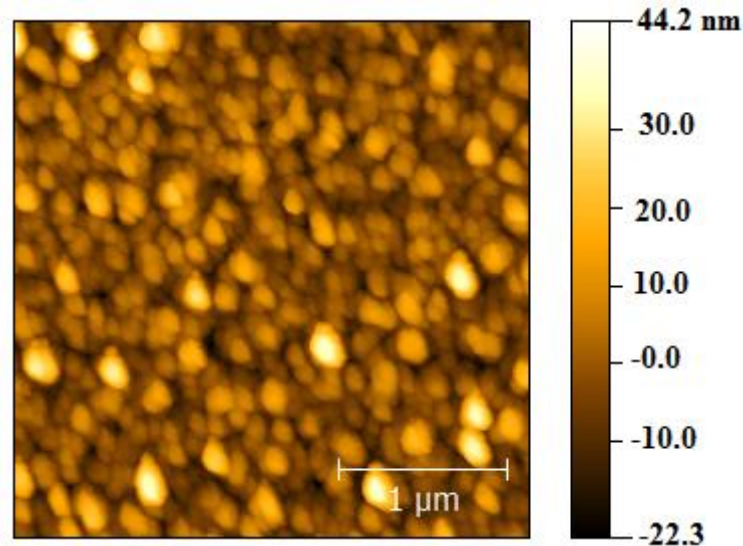


Figure 3. 17: Image AFM faite de l'échantillon E2

En fin de cette dernière partie, il faut noter que l'épitaxie Si sur silicium poreux a suscité beaucoup d'intérêt notamment pour l'obtention de substrats SOI.

6. Conclusion

À partir d'une approche bien récente, et qui consiste en l'utilisation du silicium poreux mono ou bicouche comme couche compliant, nous avons pu réaliser des couches de Ge totalement relaxées ou des couches de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ contraintes et ce pour des valeurs de x variant de 0.15 à 0.3.

L'étude des propriétés structurales des couches épitaxiées sur silicium poreux montre que ces dernières sont monocristallines, de surfaces parfaitement planaires et ne présentent pas d'impureté.

Pour la reprise d'épitaxie des couches relaxées de Ge sur silicium poreux, nous avons pu montrer l'effet de la température du dépôt sur la concentration du Ge ainsi que sur l'interdiffusion Ge/Si. Les couches élaborées représentent des pseudo-substrats adaptés à la reprise d'épitaxie d'hétéro-structures hétérogènes.

Dans une autre partie, nous avons réalisé des structures de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ contraintes sur du silicium poreux double couches recuit à haute température (1100°C). Ces structures ont des épaisseurs largement supérieures à l'épaisseur critique de germination des dislocations généralement observée sur Si (100).

Cependant, la croissance du Si sur silicium poreux double couches a donné des structures poly-cristallines avec une remarquable densité de défauts cristallographiques.

Finalement, nous pouvons dire que ce chapitre nous a permis de déterminer la qualité des couches épitaxiées sur substrat poreux, ce dernier s'avère très efficace autant que couche compliant. Les structures élaborées présentent des possibilités d'application importantes en microélectronique.

7. Bibliographie

- [1] E. Kasper, D. J. Paul, “*Silicon Quantum Integrated Circuits, Silicon-Germanium Heterostructure; Devices: Basics and Realization*”. Springer Verlag, Heidelberg, Germany, (2005).
- [2] J. D. Cressler, “*Silicon Heterostructure Handbook: Material, Fabrication, Devices, Circuits, and Applications of SiGe and Si Strained-Layer Epitaxy*”. CRC PRESS, New York, (2006).
- [3] C. Claeys, E. Simoen, “*Germanium based Technologies: From Material to Devices*”. Elsevier, Amsterdam, (2007).
- [4] M. Oehme, J. H. Werner, E. Kasper, M. Jutzi, and M. Berroth, “*High bandwidth Ge pin photodetector integrated on Si*”, Appl. Phys. Lett 89 (2006) 071117.
- [5] E. Kasper, K. Lyutovich, “*Strain adjustment with thin virtual substrates*”, Solid-States Electronics. 48 (2004) 1257-1263.
- [6] Y. Shiraki, A. Sakai, “*Fabrication of SiGe hetero-structures and their properties*”, Surface. Sci. Rep., 59 (2005) 153-207.
- [7] B. Ghyselen, “*Strain engineering in SOI-type materials for future technologies*”, Materials Sciences Eng, 16 (2005) 124-125,
- [8] M. R. Luek, C. L. Andre, A. J. Pitera, M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, S. A. Ringel, “*Dual junction GaInP/GaAs solar cells grown on metamorphic SiGe/Si substrates with high open circuit voltage*”, Electron Device Letters, IEEE 26 (2006) 142-144.
- [9] S. Gouder, R. Mahamdi, M. Aouassa, S. Escoubas, L. Favre, A. Ronda, I. Berbezier, “*Investigation of microstructure and morphology for the Ge on porous silicon/Si substrate hetero-structure obtained by molecular beam epitaxy*” Thin Solid Films 550 (2014) 233-238.
- [10] M. Aouassa L. Favre, A. Ronda, S. Gouder and al. “*Porous-Si /Ge heterostructures for photovoltaic applications*”. Nanosea 2010.
- [11] R. A. Logan, J. M. Rowell, F. A. Trumbore, “*Phonon Spectra of Ge-Si Alloys*”, Phys. Rev., 136 (1964) 1751-1755.
- [12] H. U. Ehrke, and H. Maul, “*Quantification of Ge and B in SiGe using secondary ion mass spectrometry*”, Mater Sci. Semicond. Proc., 8, (2005) 111-114.
- [13] F. Schäffler, “*High-mobility Si and Ge structures*”, Semicond. Sci. Technol., 12, (1997) 1515.

- [14] S. Romanov, V. I. Mashanov, L. V. Sokolov, A. Gutakovskii, O. P. Pchelyakov, “*GeSi films with reduced dislocation density grown by molecular beam epitaxy on compliant based on porous silicon*”, Appl. Phys. Lett, 75 (1999) 4118-4120.
- [15] Y. Hayashi, Y. Agata, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, N. Sato, T. Yonehara, “*Thermal stress relaxation in GaAs layer on new thin Si layer over porous Si substrate grown by metalorganic chemical vapor deposition*”, JPN J A P 2, 37 (1998) L1354-1357.
- [16] S.Saravanan, Y. Hayashi, T.Soga, T.Jimbo, M. Umeno, N. Sato, T.Yonehara, “*Growth of GaAs epitaxial layers on Si substrate with porous Si intermediate layer by chemical beam epitaxy*”, Journal of Crystal Growth, 239 (2002) 1450-1454
- [17] M. Gavelle, “*Etude expérimentale de l’interdiffusion Ge-Si à partir de sources solides Germanium sur Silicium. Application à la formation de couches graduelles Si1-xGex pour les transistors pMOSFETs*”, these de doctorat, INSA Toulouse, (2008).
- [18] D. J. Paul, “*Silicon-Germanium Strained Layer Materials in Microelectronics*”, Advanced Materials, 11(1999) 191-204.
- [19] S. Jin, H. Bender, L. Stalmans, R. Bilyalov, J. Poortmans, R. Loo, M. Caymax, “*Transmission electron microscopy investigation of the crystallographic quality of silicon films grown epitaxially on porous silicon*”. Journal of crystal Growth, 212 (2000) 119-127
- [20] C. Oules, A. Halimaoui, J. L. Regolini, A. Perio, G. Bomchil, “*Silicon on insulator structures obtained by epitaxial growth of silicon over porous silicon*”. J. Electrochem. Soc, 139 (1992) 3595-3599.
- [21] N. Sato, S. Ishii, S. Matsumura, M. Ito, “*Defect engineering in epitaxial layers over porous silicon for Eltran SOI wafers*”. Solid State Devices and Materials, (1998) 302-303

Chapitre 4

Caractérisations des couches épitaxiées par Photoluminescence et FTIR

1. Introduction
2. Propriétés générales de la luminescence du silicium poreux
 - 2.1. Modèles expliquant l'origine de la luminescence du silicium poreux
 - 2.2. Modèle du confinement quantique couplé aux états d'interface
 - 2.3. Récapitulatif
3. Caractérisation par photoluminescence des couches épitaxiées de Ge sur Silicium Poreux
 - 3.1. Choix des échantillons
 - 3.2. Spectres de photoluminescence
 - 3.3. Evolution de l'énergie avec la taille des nanocristallites
 - 3.3.1. *Deconvolution des spectres de PL*
 - 3.3.2. *Calcul de la taille des nanocristallites pour les différents échantillons*
 - 3.4. Comparaison des tailles des nanocristallites obtenues par photoluminescence et TEM
 - 3.5. Bilan
4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
 - 4.1. Caractérisation FTIR du silicium poreux
 - 4.2. Caractérisation des hétérostructures Ge/silicium poreux
5. Corrélation entre la photoluminescence et FTIR
6. Conclusion
7. Bibliographie

1. Introduction

Les applications du silicium poreux sont de plus en plus importantes, notamment dans les domaines optoélectronique et microélectronique [1], dans le sens où le silicium poreux possède de très bonnes propriétés d'électroluminescence (EL) et de photoluminescence (PL) dans les spectres visible et infrarouge (IR) [2, 3], surtout grâce à sa surface spécifique. L'explication la plus commune à cette luminescence est d'origine quantique : le confinement des porteurs dans les nanocristallites, augmente leur énergie et leurs recombinaisons radiatives. Cette émission de lumière induite se réalise surtout dans le spectre rouge, avec un décalage vers le bleu lorsque la porosité augmente [4].

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de photoluminescence (PL) réalisée sur quelques uns de nos échantillons de Ge déposé sur du silicium poreux monocouche. Si l'origine exacte de la PL du silicium poreux est encore soumise à débat, il est clair que les dimensions nanométriques et, comme nous le verrons par la suite, le caractère cristallin du silicium poreux sont fondamentaux pour l'expliquer.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous présenterons une étude d'absorption infrarouge par FTIR, ce qui nous a permis d'obtenir plus d'informations sur les types des liaisons existantes dans les échantillons élaborées.

L'obtention d'une PL intense est intimement liée aux propriétés structurales du matériau (taille des nanocristallites) et sa composition chimique. Pour cela en fin du chapitre, nous essayerons d'établir une corrélation entre les résultats PL et FTIR.

2. Propriétés générales de la luminescence du silicium poreux

Le silicium massif est un semi-conducteur qui présente une configuration de bande interdite indirecte, d'où sa faible efficacité quantique (0.0001%). Nous comprenons donc bien l'intérêt de la découverte de la forte luminescence (efficacité 1-5%) du silicium poreux à température ambiante par Canham [5].

Le silicium poreux peut émettre la lumière dans quatre bandes spectrales à température ambiante.

La première bande, la plus connue dans la littérature, s'appelle « S-bande » ou « la bande rouge ». Elle s'étale entre 1.4 et 2.2eV et se caractérise par un long temps de vie de la luminescence (μs à ms) [6]. Il existe de nombreuses interprétations de l'origine de cette luminescence basées sur les modèles décrits ci-dessous, comme le confinement quantique, les hydrures sur la surface, les états d'interface, etc.

La deuxième bande de la luminescence observée entre 1.8 et 2.8eV [7] est la « F-bande » ou « la bande bleue », elle est caractérisée par une courte durée de vie (ns). Des études ont montré que la luminescence dans cette région est liée à l'oxydation partielle de la surface du silicium poreux [8].

La troisième bande se trouve dans la région infrarouge [9]. La luminescence à température ambiante dans cette région a été observée pour la première fois par fauchet et al [10] sur les structures recuites sous ultra vide. Le mécanisme de la luminescence de cette bande a été attribué à la recombinaison des paires électron-trou sur les liaisons pendantes.

En 1993, Jiang et al [11] en étudiant le silicium poreux oxydé par rayonnement X doux ont découvert la luminescence de ce matériau dans la région ultraviolette. L'étant observée que sur des couches poreuses oxydées, cette bande d'émission est probablement liée à l'oxyde défectif [12].

Depuis sa découverte par Canham [5] la bande rouge attirait l'attention des chercheurs car elle est très facile à exciter. C'est pourquoi cette région de la luminescence a été choisie pour les descriptions suivantes.

Dans la « bande rouge » il existe un seuil de porosité minimale à partir duquel la luminescence efficace peut être observée. L'augmentation de la porosité influe sur le pic de la luminescence qui se déplace de l'infrarouge vers le visible (Figure 5.1). La luminescence effective dans le visible n'est atteinte que pour des couches poreuses homogènes de haute porosité obtenues à partir de tous les types de substrats (n, p, n⁺, p⁺).

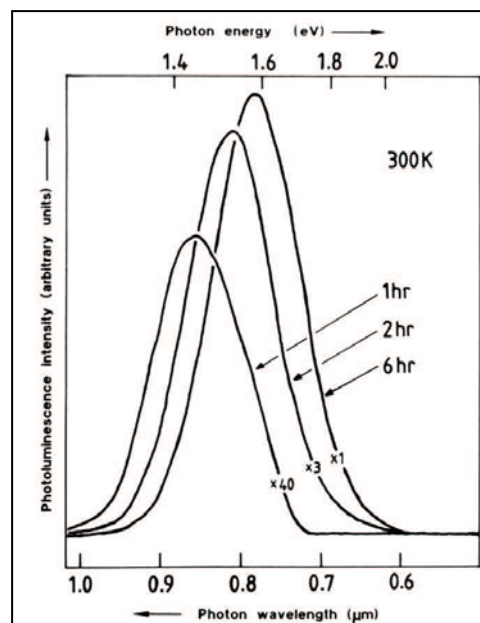


Figure 4.1: Spectres de luminescence d'un échantillon de silicium poreux de porosité initiale 70%, ayant séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 ou 6 heures [5].

La section suivante regroupe les différents modèles proposés pour expliquer l'origine de la photoluminescence du silicium poreux, et qui ont été classés en six groupes [13].

2.1. Modèles expliquant l'origine de la luminescence du silicium poreux

Ces modèles peuvent être présentés brièvement :

- **Modèle du confinement quantique** : le modèle de confinement quantique dans les cristallites de silicium est le premier modèle proposé pour expliquer la photoluminescence du silicium poreux [5]. La luminescence dans ce modèle a pour origine la recombinaison des porteurs confinés dans la partie cristalline du squelette poreux. D'après ce modèle, les effets quantiques augmentent la largeur de la bande interdite des nanostructures. La taille et la forme de la structure de silicium sont les facteurs dominants qui déterminent la position spectrale et la largeur à mi-hauteur de la bande de photoluminescence. Un autre modèle analogue au modèle du confinement quantique est le modèle de confinement spatial qui s'applique aux nanostructures amorphes [14].
- **Modèle du silicium amorphe hydrogéné**
Ce modèle considère que l'origine de la luminescence se situe dans une phase hydrogénée et désordonnée qui est observée pendant la création des nanostructures de silicium [15]. Cependant de nombreuses observations au TEM des nanostructures de silicium, notamment du silicium poreux, montrent que parfois la phase est absente, alors que la luminescence existe. Mais des expériences ultérieures en Raman ont montré des corrélations entre les spectres de photoluminescence et ceux Raman et qui montrent dans certains cas la présence d'une phase amorphe dans les couches poreuses. Parmi les autres points faibles de ce modèle on peut citer l'impossibilité d'expliquer correctement la dépendance de l'intensité de la luminescence de la température. En effet, d'après ce modèle l'intensité de la luminescence diminue fortement en augmentant la température. En réalité, elle augmente au début et diminue ensuite. Cependant, l'augmentation initiale de l'intensité de la luminescence du silicium poreux avec l'augmentation de la température n'est pas expliquée par ce modèle.
- **Modèle des hydrures à la surface (Si-H_x)**
Proposé par Prokes et al. [16], ce modèle est apparu après avoir observé que l'intensité de la luminescence du silicium poreux diminue fortement après désorption thermique

de l'hydrogène. Ce modèle attribue l'origine de la luminescence du silicium poreux aux chaînes Si-H_x.

Cependant, les études par Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR) ont montré que la majorité de l'hydrogène reste à la surface du silicium poreux bien que la photoluminescence soit éteinte [17].

➤ **Modèle des siloxanes**

Des molécules luminescentes siloxanes ($Si_6O_3H_6$) se forment sur la surface de silicium poreux pendant sa préparation et peuvent être considérées comme la source de la luminescence efficace dans ce matériau [18]. Néanmoins, les couches réalisées sous atmosphère neutre ne présentent aucune raie d'oxygène en spectroscopie infrarouge.

➤ **Modèle des défauts**

Ce modèle est basé sur la supposition que la photoluminescence du silicium poreux est due à la localisation des porteurs de charges aux centres des défauts dans le silicium ou dans une couche d'oxyde qui couvre la surface de la nanostructure [19].

➤ **Modèle des états d'interface**

Les états d'interface peuvent être de plusieurs formes : des liaisons interatomiques cassées ou perturbées, un pincement dans la forme de la cristallite [20], etc. Ce modèle fait appel à celui du confinement quantique en considérant que l'adsorption se fait au cœur des cristallites, mais la recombinaison radiative se passe aux états localisés à la surface de la cristallite où à la région inter-faciale entre Si et SiO₂.

2.2. Modèle du confinement quantique couplé aux états d'interface

Ce modèle est le plus récent, il essaye de relier les deux modèles les plus reconnus, celui du confinement quantique et celui des états d'interface, ce modèle est proposé par Wolkin et al [21]. Si la passivation de la surface se fait avec de l'hydrogène, la recombinaison radiative se passe via les excitons libres à l'intérieur des nanocristaux, ce mécanisme est valable pour les nanocristaux de toutes les tailles. Dans ce cas, l'intensité de la luminescence du silicium poreux est efficace et a tendance à décroître après la désorption d'hydrogène. Malheureusement, cet effet n'est pas réversible. Il est possible de reconstituer partiellement l'intensité initiale de la luminescence par immersion de l'échantillon dans l'acide fluorhydrique.

Par contre, si la passivation des cristallites se fait avec de l'oxygène, le processus se complique puisque l'électron est rapidement piégé dans les états localisés à la surface (provoqué par les liaisons Si=O). Dans ce cas l'énergie de luminescence est inférieure au gap

excitonique des ilots et c'est le modèle des états d'interfaces qui explique l'origine de luminescence. Toutefois, il est à noter que le pic de la luminescence se déplace vers le bleu quand la couche poreuse s'oxyde. Pourtant, les résultats expérimentaux décrivant l'influence de l'oxydation sur l'intensité du signal sont contradictoires. Il a été montré que l'oxydation anodique augmente l'efficacité de la luminescence, tandis que l'oxydation thermique à 400-700°C entraîne une forte chute de l'intensité du signal [22, 23, 24]. Une des explications possibles de ce phénomène est une mauvaise qualité de l'interface Si/SiO₂ formée à ces basses températures.

Récapitulatif

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

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

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

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

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

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

Dans la partie suivante nous allons aborder les résultats de photoluminescence obtenus sur quelques uns de nos échantillons.

3. Caractérisation par PL des structures de Ge sur Silicium Poreux

3.1. Choix des échantillons:

Comme mentionné au chapitre précédent, le silicium poreux utilisé dans notre travail est du silicium mésoporeux obtenu à partir d'un substrat de type P, le choix du silicium mésoporeux est basé sur ses atouts dans le domaine de la photoluminescence où il fournit de meilleurs résultats [25, 26]

La photoluminescence a été appliquée sur 3 de nos échantillons : l'échantillon de base qui est le silicium poreux mono couche, et 2 échantillons de différentes épaisseurs (40nm et 80nm) élaborés à 400°C, il s'agit des échantillons 1 et 4 de la 1^{ère} série (voir **tableau 4.1**).

Echantillons	Ge (nm)	T _{dépôt} (°C)
Silicium poreux	/	/
1	40	400
4	80	400

Tableau 4.1: descriptif des différents échantillons.

3.2. Spectres de photoluminescence

Le spectre de PL du silicium poreux (Figure 4.2) est constitué d'un pic large ayant une forme à peu près gaussienne. Une telle allure est induite par l'émission résultante d'un très grand nombre de nanocristaux de tailles variées. Toutefois, nous pouvons remarquer que la forme du spectre est légèrement tirée coté hautes longueurs d'ondes, alors que nous observons une queue de distribution de taille plutôt coté des faibles longueurs d'ondes (grands diamètres). Cette dissemblance peut être attribuée au fait que les nanocristaux de petits diamètres ont un rendement plus élevé.

Ce spectre est comparé avec ceux représentant les deux autres échantillons des couches de Ge épitaxiées sur silicium poreux (**figure 4.3**).

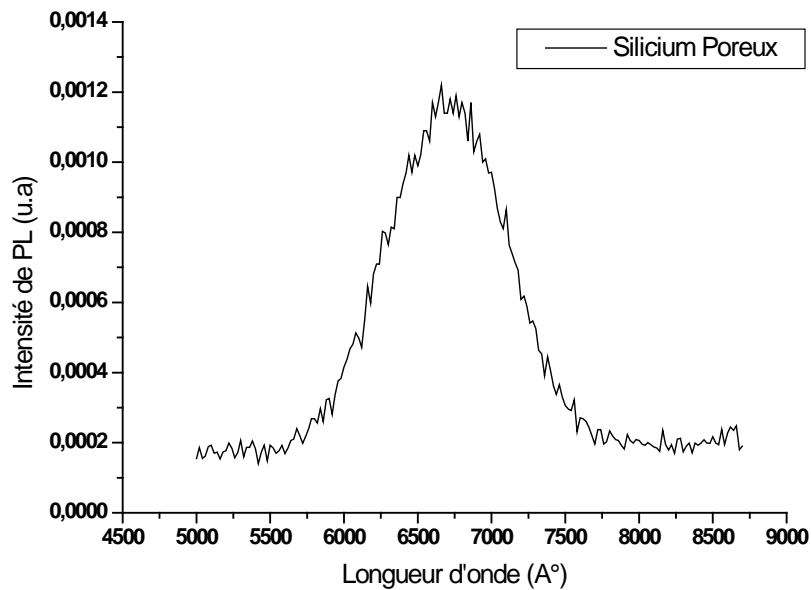


Figure 4.2: Spectre de PL pour le silicium poreux

Les spectres de la **figure 4.3** montrent une évolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur pour les échantillons contenant du Ge, où nous avons remarqué que l'intensité du signal de PL a presque doublé après dépôt du Ge. Toutefois, nous avons constaté que l'épaisseur de la couche déposée n'a aucune influence significative sur le signal de PL. Les maximums de photoluminescence sont situés respectivement en 660nm pour le silicium poreux, 667nm pour l'échantillon 2 et 665nm pour l'échantillon 3. Les largeurs à mi-hauteur des pics valent 807nm pour le silicium poreux, 870nm et 889nm pour les échantillons 2 et 3 respectivement. Les pics de photoluminescence des échantillons contenant du Ge sont plus larges par rapport au pic du silicium poreux avec une forte intensité. Ceci peut être attribué à la présence des nanocristaux de Ge qui renforce la luminescence des premières couches du silicium poreux.

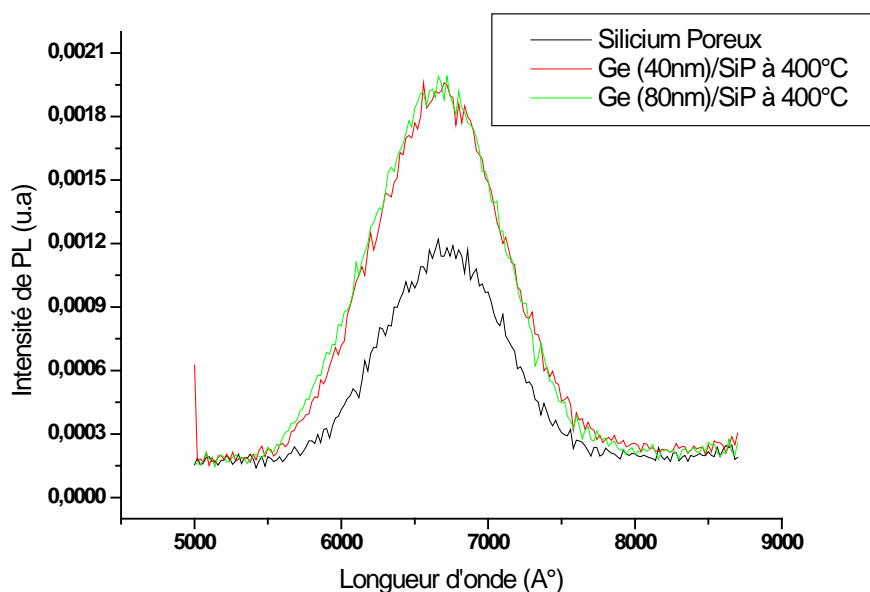


Figure 4.3: Spectres de PL du silicium poreux et des différentes couches de Ge épitaxiées sur silicium poreux à 400°C.

Par la suite, nous essayerons de mieux comprendre les spectres de photoluminescence et de les corrélérer avec les propriétés structurales par une étude approfondie basée sur la déconvolution de ces spectres.

3.3. Evolution de l'énergie avec la taille de la nanostructure

3.3.1. Deconvolution des spectres de PL

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

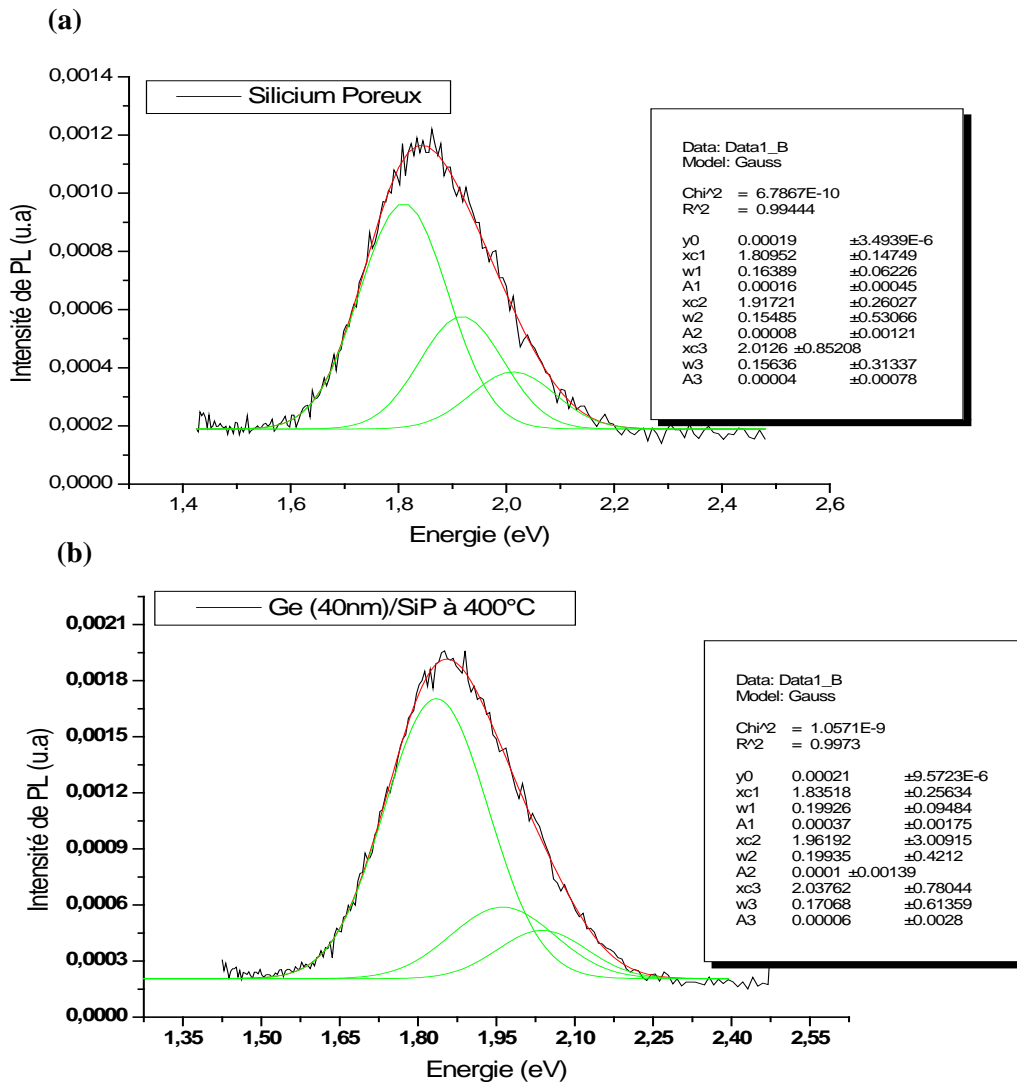
Pour estimer l'évolution de l'énergie de luminescence avec la taille des nanostructures, nous avons fait appel à la deconvolution du spectre de PL de chaque échantillon. Toutefois, comme les spectres de PL sont initialement fournis par l'appareil en fonction des longueurs d'ondes (λ), il fallait convertir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

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

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

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

Les spectres de photoluminescence (**Figure 4.4**) réalisés sur le silicium poreux et les couches épitaxiées de Ge/silicium poreux montrent une bande de pic d'absorption située dans le rouge entre 1.6 eV et 2.2 eV. Toutefois, La deconvolution de ces spectres a permis d'identifier clairement 3 bandes de luminescence, leurs valeurs sont centrées autour des valeurs (1.81, 1.92 et 2.01 eV) pour le silicium poreux (**Figure 4.4. a**), (1.84, 1.96 et 2.04 eV) pour l'échantillon 2 (**Figure 4.4 b**) et (1.84, 1.97 et 2.09 eV) pour l'échantillon 3 (**Figure 4.4 c**). Le décalage de ces bandes de luminescence vers les hautes énergies est dû principalement au confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites.



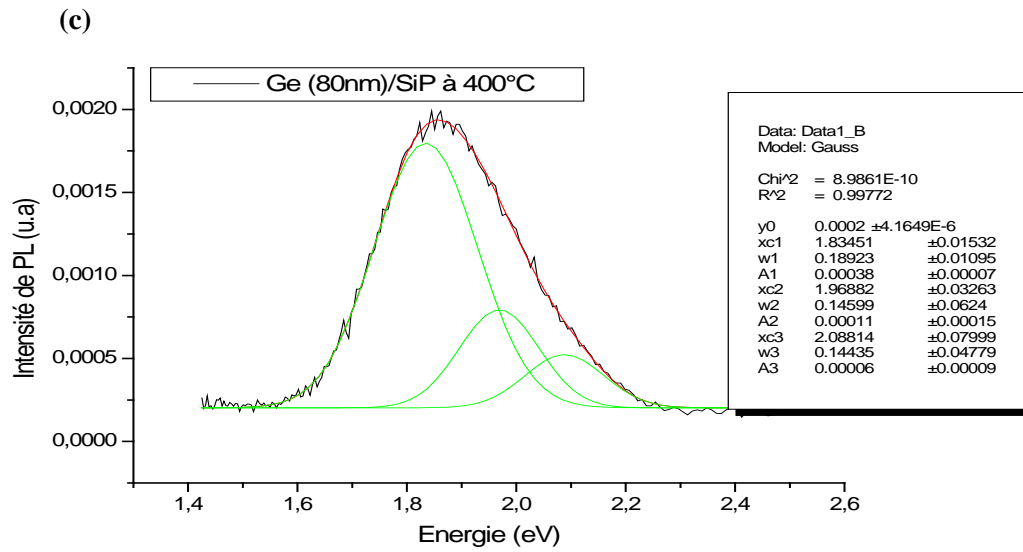


Figure 4.4: Deconvolution du spectre de PL du : (a) silicium poreux ; (b) Ge (40nm) déposé sur silicium poreux à 400°C et (c) Ge (40nm) déposé sur silicium poreux à 400°C.

3.3.2. Calcul de la taille des nanocrystallites des différents échantillons

a) Silicium poreux

L'observation par Canham [5] de la luminescence intense dans le visible du silicium poreux a été attribuée au confinement des paires électrons-trous dans les nanoparticules qui composent le silicium poreux. Depuis de nombreuses études ont été réalisées afin de développer théoriquement et de contrôler et maîtriser expérimentalement ce phénomène. Ceci conduit à conclure que le modèle de confinement quantique était proposé pour étudier les propriétés électroniques du silicium poreux.

Le modèle de confinement quantique est fondé sur le principe suivant: quand la taille des structures est assez petite, on peut suggérer que les particules sont piégées à l'intérieur d'un puits de potentiel avec des barrières élevées. Ce phénomène a lieu car la taille des structures est de l'ordre de grandeur de la période de la fonction d'onde des particules piégées. Ainsi, l'énergie des états permis associés à la particule augmente avec le degré de confinement.

Les études théoriques, basées sur le confinement quantique des états électroniques d'un système dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de son rayon de Bohr montrent que l'expansion de l'énergie du gap optique est étroitement liée au diamètre du nanocrystal.

Un premier modèle a été proposé par Brus [27] basé sur la théorie du confinement, où ils ont fait apparaître les masses effectives des électrons m_e , des trous m_h et le rayon R des nanoparticules.

$$E_g = E_g^{Bulk} + \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \hbar^2 / 8R^2 \quad (4.2)$$

L'ensemble de ces travaux débouche sur un modèle simple décrivant le gap comme une fonction inversement proportionnelle aux rayons des nanoparticules suivant l'équation [28, 29, 30, 31] :

$$E_g = E_g^{Bulk} + \left(\frac{\alpha}{D} \right)^n \quad (4.3)$$

Où:

- E_g^{Bulk} est le gap du matériau passif,
- D est le diamètre moyen du nanocristal,
- α et n sont des paramètres dont les valeurs dépendent des approximations théoriques utilisées dans le calcul des spectres de l'énergie de gap en fonction de la taille. Ces valeurs varient en fonction des auteurs.

Les équations (4.2) et (4.3) ainsi que les énergies calculées par la deconvolution des spectres de photoluminescence nous ont permis d'estimer la taille des nanocristaux du silicium. À noter que les valeurs des coefficients α et n que nous avons utilisées sont extraites des références [28, 32]. En effet, pour le calcul de l'énergie de gap des nanocristaux en forme d'îlots sphériques, deux modèles seulement semblent cohérents, il s'agit des travaux de Zunger et al. [28] et Delerue et al. [32]. Zunger et al. Ainsi que Delerue et al. Donnent respectivement l'expression de l'énergie de gap E_g (eV) en fonction du diamètre D (nm) de la nanostructure par:

$$E_g = E_g^{Bulk} + 3.77 / D^{1.37} \quad (4.4)$$

$$E_g = E_g^{Bulk} + 3.73 / D^{1.39} \quad (4.5)$$

Les estimations des diamètres des nanocristaux de silicium correspondants aux différentes énergies calculées de la (**figure 4.4 (a)**) donnent pour les valeurs comprises entre 1.8 eV et 2.0 eV, une taille des nanocristallites variant de 2.9 nm à 3.7 nm, voir tableau ci-dessous :

Echantillon	Bande	Energie de PL (eV)	Diamètre (nm) d'après [28]	Diamètre (nm) d'après [32]
Silicium poreux	1	1.81	3.7	3.6
	2	1.92	3.3	3.2
	3	2.01	3.0	2.9

Tableau 4.2: Valeurs des diamètres des nanocristallites de silicium correspondant aux différentes valeurs des énergies.

Il faut noter que, initialement, des simulations ont été effectuées sur des nanostructures constituées de fils quantiques [33] ou de boîtes quantiques [34]. L'utilisation de fils quantiques permet de bien simuler les nanostructures initiales du silicium poreux, tandis que les nanostructures en boîtes quantiques décrivent plutôt le cas du silicium poreux oxydé partiellement, où les cristallites de Si sont isolées par une couche d'oxyde.

Dans nos calculs, l'hypothèse que les particules sont sphériques est basée sur les observations AFM et TEM faites sur l'échantillon du silicium poreux. Les images AFM prises en zoomant sur les pores du silicium poreux dévoilent qu'elles ont toutes la même forme. De plus les mesures faites sur le même échantillon par TEM montrent la forme sphériques des pores et des nanocristaux qu'elles contournent.

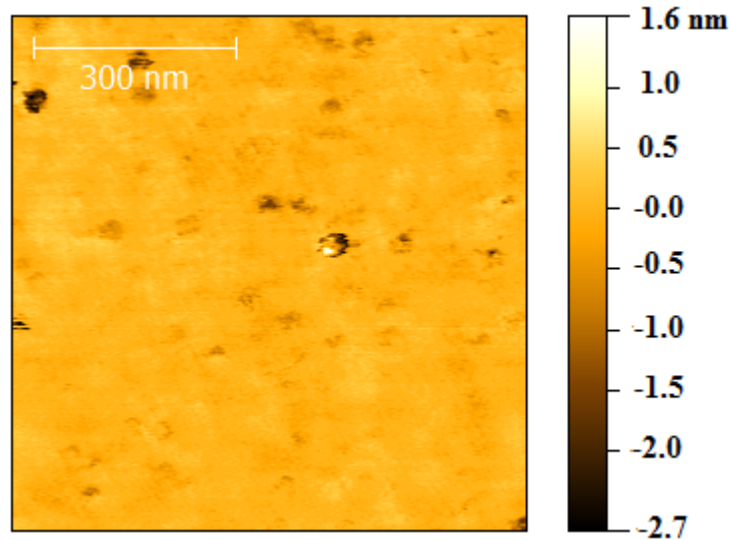


Figure 4. : Image AFM du silicium poreux.

b) Couches épitaxiées de Ge sur silicium poreux

Après le silicium poreux, nous nous sommes penchés sur l'étude des spectres de PL des couches de Ge épitaxiées sur silicium poreux. L'intérêt porté réside dans l'expansion de la largeur à mi-hauteur ainsi que l'augmentation de l'intensité de ces spectres. À l'état massif le Ge présente une structure de bande du type indirect avec une faible valeur de gap estimée à 0.66 eV [35]. Plusieurs facteurs diffèrent le Ge du Si, nous pouvons citer le rayon de Bohr excitonique, qui est plus large pour le Ge (24.3 nm [36]) que celui du Si (5 nm). Toutefois, la réduction de sa taille à quelques nanomètres infère une forte énergie de confinement de l'exciton comparé au Si de même taille. En conséquence, nous pouvons entrevoir que les effets du confinement sur les propriétés optiques en présence du Ge seront plus prononcés. En effet, le pic de PL des couches épitaxiées de Ge sur silicium poreux est plus intense en plus de la largeur à mi-hauteur qui est beaucoup plus étendue que dans le cas du silicium poreux seul.

Les équations citées ci-dessus ont été utilisées pour le calcul des nanocristaux de Si en présence du Ge. Les diamètres des nanocristaux de Si correspondants aux différentes énergies calculées de la (**figure 4.4 (b et c)**) donnent pour les valeurs comprises entre 1.8 eV et 2.1 eV, une taille des nanocristallites variant de 2.7 nm à 3.5 nm (**Tableau 4.3**).

Echantillon	Bande	Energie de PL (eV)	Diamètre (nm) d'après [28]	Diamètre (nm) d'après [32]
2	1	1.83	3.5	3.4
	2	1.96	3.1	3.1
	3	2.04	2.9	2.9
3	1	1.83	3.5	3.4
	2	1.97	3.1	3.0
	3	2.09	2.8	2.7

Tableau 4.3: Valeurs des diamètres des nanocristallites de silicium correspondant aux différentes valeurs des énergies.

3.4. Comparaison des tailles des nanocristallites obtenues par PL et TEM

Des informations structurales concernant la taille des nanocristaux de silicium sont obtenues par TEM. Comme déjà mentionné, le silicium poreux est constitué de nombreuses nanocristallites fortement interconnectés. Sur la **figure 4.7**, on peut voir l'image TEM des nanocristallites et des pores qui les contournent. La taille des nanocristallites est estimée de 2.5 nm à 4 nm. Les résultats expérimentaux obtenus par PL ont montré que pour des énergies variant de 1.8 à 2 eV, correspond une variation de diamètres des nanocristaux entre 2.9 et 3.5 nm. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux retrouvés dans la littérature, où une variation de l'énergie de PL entre (1.5 et 1.7 eV) coïncide aux diamètres variant entre (2.9 et 3.5 nm), et pour le silicium poreux passivé par hydrogène, une variation de l'énergie entre (1.4 et 2.4 eV) correspond à une variation des diamètres de nanocristaux de (2.5 et 4.5 nm) [37]. La même énergie peut être aussi obtenue pour des nanocristaux constitués de fils quantiques très fins. Par exemple, la bande interdite de 2 eV correspond aux fils quantiques avec un diamètre d'environ 2.3 nm [37].

À noter que, plusieurs auteurs estiment que la nanocristallite du silicium poreux correspond au modèle intermédiaire entre les fils et les boîtes [38, 39].

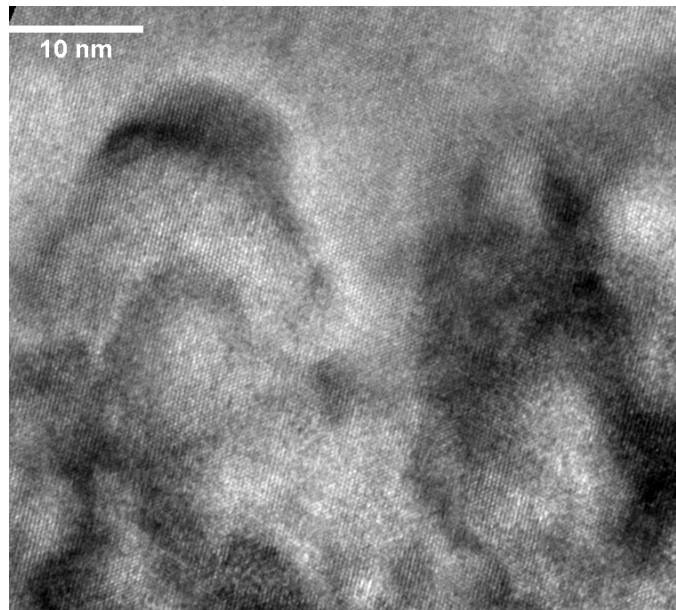


Figure 4.7 : Image TEM mettant en évidence les nanocristaux et les pores qui les contournent.

3.5. Bilan

La corrélation entre la taille des nanocristaux et le gap optique obtenu par photoluminescence a été sujet de longues discussions dans la littérature, car, plusieurs facteurs peuvent influencer l'estimation du gap optique par photoluminescence, étant donné que :

- Il est difficile de déterminer exactement la taille moyenne et la distribution de taille d'un ensemble de nanocristaux luminescents.
- Le pic de PL ne correspond pas forcément à l'émission des nanocristaux de taille moyenne, mais de ceux dont la taille présente un meilleur rendement.
- De plus, le choix des conditions de PL (longueur d'onde, puissance) est aussi très important, car elles influencent la forme du spectre.

En comparant en détail les résultats de PL dans la littérature, il apparaît que, pour des tailles de nanocristallites estimées supérieures à 3 nm, l'évolution des spectres de PL suit bien la loi attendue par un modèle de confinement quantique. Cependant, au-dessous de 3nm, les attitudes diffèrent selon les auteurs. Ceux qui ont fait des expériences in situ ou, après avoir transféré leurs échantillons dans une atmosphère inerte, perçoivent une évolution continue en dessous de 3nm qui est constamment bien décrite par un confinement quantique [40, 41]. Par contre, lorsque les échantillons sont laissés à l'air libre, la photoluminescence reste autour de

600nm, même pour des porosités très élevées. Dans ce cas, effectivement, les mesures d'excitation de PL ne correspondent pas aux spectres de PL.

4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge (IR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des complexes chimiques, d'effectuer l'analyse chimique d'un matériau (Voir chapitre 1).

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

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

Les échantillons soumis à la caractérisation FTIR sont les mêmes ayant subi la photoluminescence et ce pour corréler entre les résultats photoluminescence et FTIR.

4.1. Caractérisation FTIR du silicium poreux

Avant de fournir nos résultats pour les échantillons contenant le Ge, il est nécessaire de présenter la chimie de surface du silicium poreux. Lors de l'enregistrement des spectres, nous commençons par relever en premier lieu le spectre du substrat seul (silicium résistif) qui servira de référence, puis nous enregistrons le spectre relatif au film avec le substrat. Le spectre final obtenu est le résultat de la soustraction du spectre de la référence de celui du film avec son substrat.

La **figure 4.8** présente le spectre FTIR en mode transmission d'une couche de silicium poreux. Elle présente la variation de l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde. Il est remarquablement simple, avec des pics caractéristiques des vibrations d'élongation (ν) et de déformation (δ) des liaisons Si-H_x, ν (Si-H_x) autour de 673.1 cm^{-1} , 1119 cm^{-1} et 2195 cm^{-1} , pour $x=2$, nous avons pu remarquer la présence de δ (SiH₂) à 919 cm^{-1} , 833 cm^{-1} et 2108 cm^{-1} . Une présence très réduite de matière organique dans le silicium poreux est indiquée sur le spectre par un pic de faible intensité ν (C=O) situé autour de 1643 cm^{-1} . Une bande peu large mais de forte intensité située entre 875.6 et 1173 cm^{-1} correspond au mode d'élongation des liaisons Si-O-Si. La présence des ponts siloxanes

(Si-O-Si) est due généralement à une oxydation spontanée et superficielle des cristallites survenue après l'élaboration du silicium poreux ainsi qu'à la présence d'oxygène (O₂) dans son environnement.

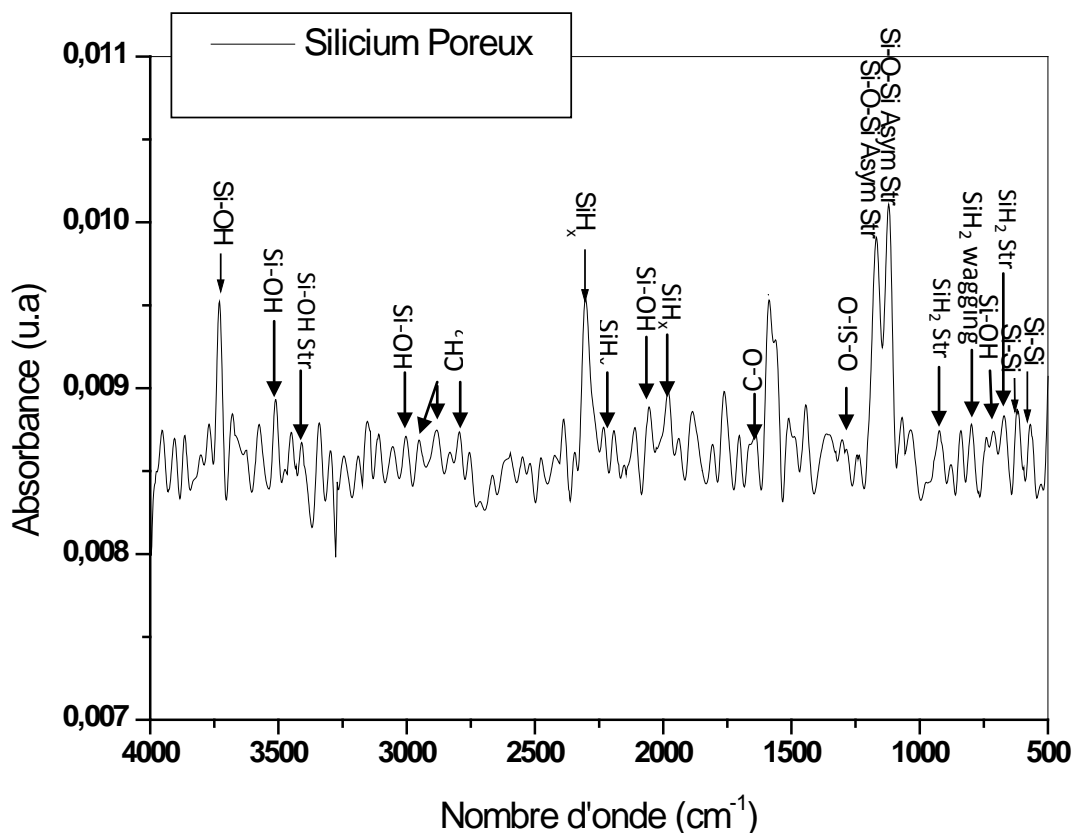


Figure 4.8 : Spectre FTIR en transmission du silicium poreux

Des pics définis et un peu intenses caractérisent des groupements silanols Si-OH et se trouvent autour de 796.6 cm⁻¹; 21565 cm⁻¹; 3001 cm⁻¹ et 3650 cm⁻¹, des bandes de type Si-Si sont aussi observées sur le spectre du silicium poreux et ce autour de 617 cm⁻¹. La formation d'une couche d'oxyde de silicium est confirmée par la présence des liaisons de type O-Si-O aux alentours de 1300 cm⁻¹ (voir **tableau 4.3**).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bandes associées	Références
833	SiH₂ (wag)	[42]
919.9	SiH₂ (Sci)	[42]; [43, 47]
2108	SiH₂ (Str)	[43]
1034; 1070; 1173	Si-O-Si (Asym Str)	[45] ; [43, 46] ; [44]
875.6	Si-O-Si (bend)	[44]
1246	Si-O-Si (Str)	[47]
2050 ; 2195 ; 673.1; 1119 ; 2052	SiH_x (Str)	[48]; [49] ; [50] ; [47]
3001 ; 796.6 ; 3650 ; 2156 ; 3508	Si-OH (Str)	[46] ; [38] ; [41]
617	Si-Si	[43] ; [50] ; [47]
1300	O-Si-O (Str)	[51]; [50, 47]
2855 ; 2912 ; 2978	CH₂ (Str)	[47]; [51]

Tableau 4.3: Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur le spectre du silicium poreux.

4.2. Caractérisation FTIR des hétérostructures Ge/silicium poreux

Sur les **figure 4.9** et **4.10** sont reportés les spectres FTIR des échantillons (2 et 3) respectivement. Ils sont principalement composés des liaisons Ge-H_x ; Ge-O-Ge ; et Ge-OH comme indiqué dans le **tableau 4.4**. Ces liaisons remplacent les liaisons : SiH_x ; Si-O-Si et SiOH_x initialement présentes dans la matrice du silicium poreux et ce selon le nombre d'onde. Comme titre d'exemple, la liaison Si-H se trouvant initialement à 835 cm⁻¹ est remplacée par la liaison Ge-H, Si-O-Si (875.6 cm⁻¹) est remplacée par Ge-O-Ge, le pic caractérisant la liaison Si-OH se trouvant initialement à 3731 cm⁻¹ est remplacée par une liaison de Ge-OH (Str) (3741 cm⁻¹).

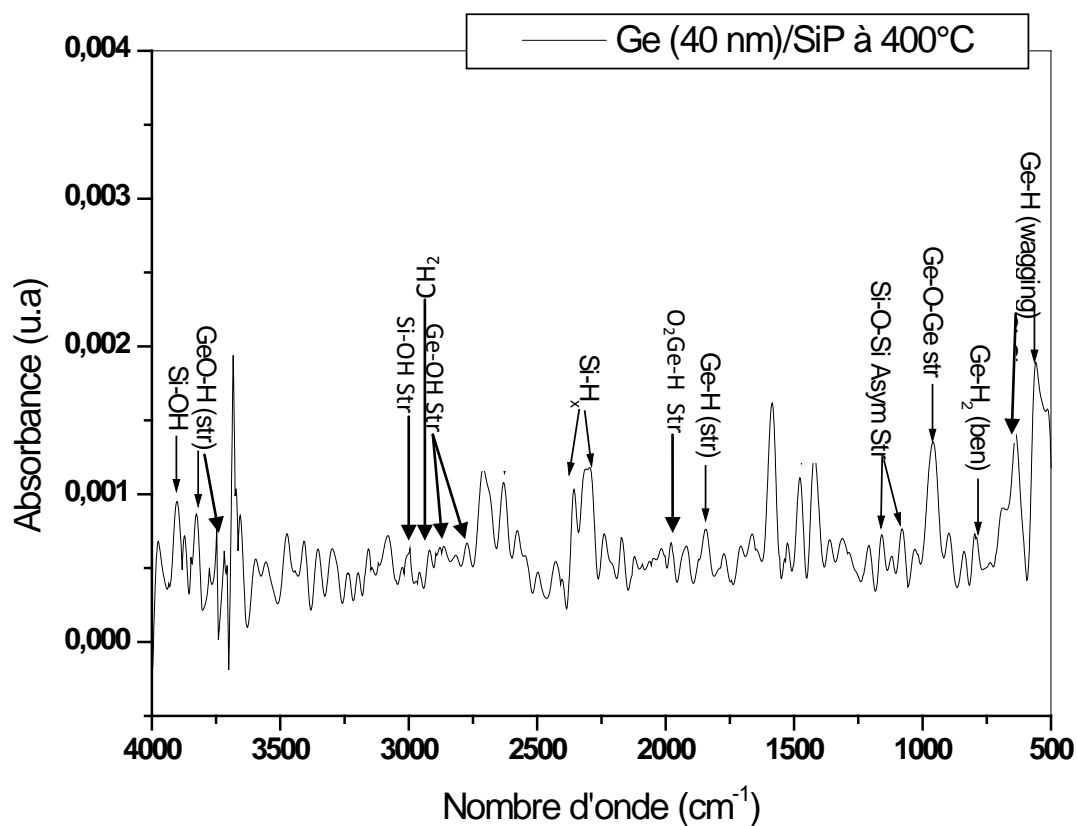


Figure 4.9: Spectre FTIR en transmission de l'échantillon de Ge (40nm) épitaxié sur silicium poreux.

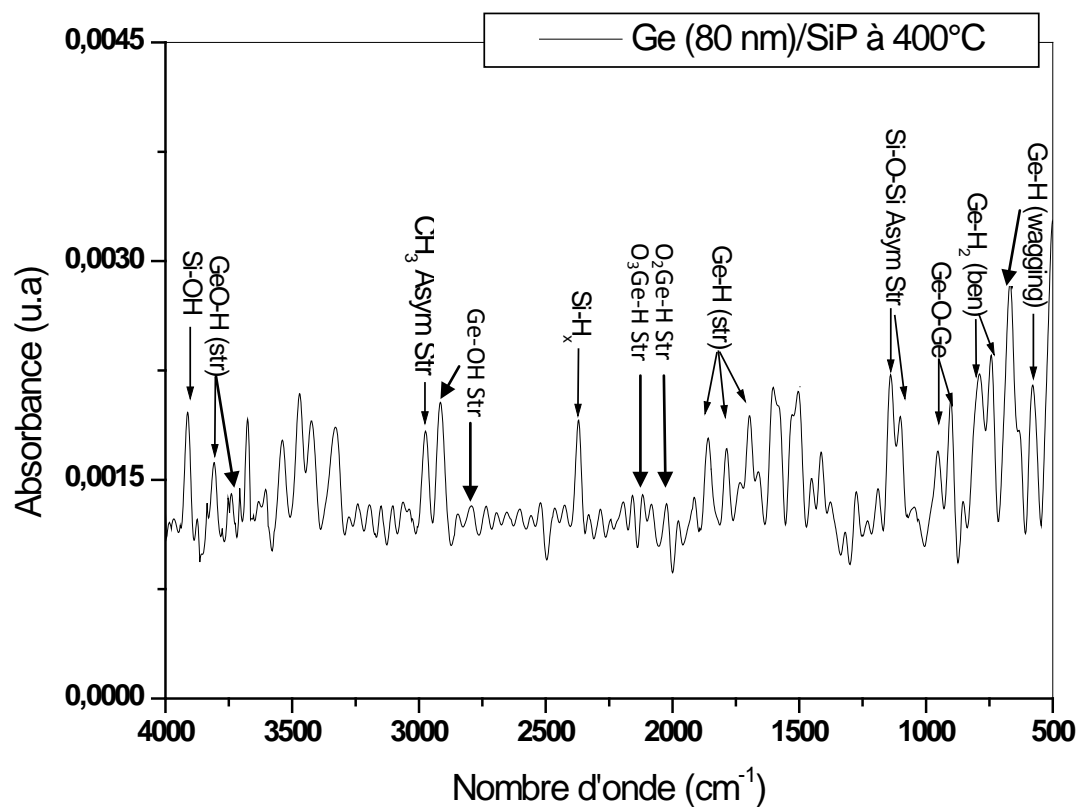


Figure 4.10: Spectre FTIR en transmission de l'échantillon de Ge (80nm) épitaxié sur silicium poreux.

Toutefois, nous avons pu signaler la présence des pics peu définis et peu intense des ponts siloxanes (Si-O-Si; autour de 1078 cm^{-1} et 1155 cm^{-1} [44, 42]) et des groupements silanols (Si-OH ; autour de 2999 cm^{-1} et 3749 cm^{-1} [44, 51]).

5. Corrélation entre la photoluminescence et FTIR

En couplant les résultats FTIR avec ceux de PL, nous constatons que de manière quantitative, l'abondance des chaînes SiH_x semble être responsable de la PL du silicium poreux. Ceci nous mène à dire que notre silicium poreux est passivé par l'hydrogène, sans pour autant négliger l'effet de l'oxyde natif créé et manifesté par la présence des liaisons silanols (Si-O-Si), ce qui concorde bien avec les résultats cités ci-dessus (cf paragraphe 4.1). En plus dans le chapitre 2, nous avons montré que la maille du silicium poreux est totalement contrainte (**voir paragraphe 2.1.2**). L'origine de la contrainte est attribuée à la grande surface spécifique du silicium poreux, la plus plausible explication est donnée par Sugiyama et al [56] et qui attribue la contrainte à la présence de SiH_x sur la surface des cristallites, cette hypothèse est étayée par une étude faite par Buttard et al [57]. L'analyse FTIR faite sur le silicium poreux montre une présence dense des groupements SiH_x et qui peuvent être la cause de la totale contrainte de l'échantillon.

Le décalage des bandes à 2.09 eV et 1.8 eV coïncide avec l'apparition de plusieurs modes de vibrations Ge-O-Ge ; Ge-H et Ge-O-H ce qui est attribué à l'insertion des de la couche de Ge dans la matrice poreuse. Ceci nous mène à suggérer que le Ge joue le rôle d'un passivant pour la surface du silicium poreux, ce qui augmente l'intensité du signal de PL.

Echantillon	Bandes associées	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Références
(1)	Ge-O-Ge (Str)	895	[52, 53, 54, 55]
	Ge-H (wag) ; Ge-H ₂ (ben); Ge-H (Str)	576 ; 835 ; 1983	
	O ₂ Ge-H (Str)	2019	
	Ge-OH (Str)	2777 ; 2818 ; 3830	
	Si-O-Si (Asy Str)	1078 ; 1155	[44, 42]
	Si-OH	2999 ; 3749	[44, 51]
	SiH _x	2361 ; 2250	[43, 48]
	CH ₂ (Str); CH ₂ (Asy Str); CH ₃ (Asy Str))	2866; 2916; 2956	[47, 51]
(2)	Ge-O-Ge	898.7 ; 949	[52, 53, 54, 55]
	Ge-H ₂ (ben) ; Ge-H (wag) ; Ge-H (Str)	1977; 582 ; 739	
	O ₂ Ge-H (Str) ; O ₃ Ge-H (Str)	2019 2069	
	Ge-OH(Str)	2789 ; 2910 ; 3805	
	Si-O-Si	1047 ; 1186	[41, 42]
	SiH _x	2368	[43]
	Si-OH	3745	[51]
	CH ₂ (Str)	2980	[47, 51]

Tableau 4.4: Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres des échantillons (2) et (3).

6. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons analysé les spectres de PL du silicium poreux et des échantillons de Ge/silicium poreux. Nous avons ainsi pu constater sur les échantillons épitaxiés une luminescence intense associée à la présence de la couche de Ge. Grâce à la déconvolution des spectres de PL, nous avons pu démontrer que le décalage des bandes de luminescence vers les hautes énergies est dû principalement au confinement quantique induit par la faible taille des nanocristallites.

Une étude d'absorption infrarouge par FTIR, nous a permis d'obtenir plusieurs informations sur les liaisons contenues dans les couches épitaxiées, où la présence dense des liaisons SiH_x a causé la contrainte du substrat de silicium poreux. Nous avons pu percevoir que la présence des modes de vibrations associés au Ge influence la luminescence de ces couches.

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

7. Bibliographie

- [1] H. Hamadeh, M. Naddaf, A. Jazmati, “*Near infrared photoluminescence properties of porous silicon prepared under the influence of light illumination*”, Jour. Phys. D: Applied Physics, 41 (2008) 245108-245112
- [2] H. Wong, V. Filip, C.K. Wong, P.S. Chung, “*Silicon integrated photonics begins to revolutionize*”, Microelectronics Reability, 47 (2007) 1-10
- [3] Philippe M. Fuchet, Journal of Luminescence 70 (1996) 294-309
- [4] E. Guillermain, “*Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux : Technologie et application à la bio-détection*”, thèse de l'Université de Lyon (2007)
- [5] L. Canham. “*Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*”. *Applied Physics Letters*, 57 (1990) 1046–1048
- [6] Vial J. C., Bsiesy A., Gaspard F., Hérino R., Ligeon M., Muller F., Romestain R., Macfarlane R. M., “*Mechanisms of visible-light emission from electrooxidized porous silicon*”, Phys. Rev. B, 45 (1992) 14171–14176.
- [7] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, D. Brumhead, “*Identification of radiative transitions in highly porous silicon*”, J. Phys: Condens. Matter. 5 (1993) L91-L98.
- [8] D. I. Kovalev, I. D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-koch, F. Koch, “*Fast and slow visible luminescence bands of oxidized porous Si*”, Applied Physics Letters, 64 (1994) 214-216.
- [9] Y. Mochizuki, M. Mizuta, Y. Ochiai, S. Matsui, N. Ohkubo, “*Luminescent properties of visible and near-infrared emissions from porous silicon prepared by the anodization method*”, Phys. Rev. B, 46 (1992) 12353–12357.
- [10] P.M. Fauchet, E. Etedgui, A. Raisanen, L.J. Brillson, F. Seiferth, S.K. Kurinec, Y. Gao, C. Peng, and L. Tsybeskov, “*Can Oxidation and Other Treatments Help Us Understand the Nature of Light-Emitting Porous Silicon?*” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 298 (1993) 271-276.
- [11] D. T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng, R. A. Rosenberg, “*Observations on the surface and bulk luminescence of porous silicon*”, Journal Applied Physics, 74 (1993) 6335-6340.
- [12] J. Lin, G. Q. Yao, J. Q. Duan, G. G. Qin, “*Ultraviolet light emission from oxidized porous silicon*”, Solid. State Commun, 97 (1996) 221-224.

- [13] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, "*Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics*", Surf. Science Reports, 38 (2000) 1-126.
- [14] M. J. Estes, G. Moddel, "*Luminescence from amorphous silicon nanostructures*", Phys. Rev. B, 20 (1996) 14633–14642.
- [15] R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, R. P. Vasquez, "*Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches*", Applied Physics Letters, 60 (1992) 995-997.
- [16] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf, P. C. Searson, "*SiHx excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence*", Phys. Rev. B, 45 (1992) 13788–13791.
- [17] Tetyana Nychporuk, "*Nouvelles Morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques: Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Applications*", these de doctorat, INSA Lyon, (2006).
- [18] Z. Y. Xu, M. Gal, M. Gross, "*Photoluminescence studies on porous silicon*", Applied Physics Letters, 60 (1992) 1375-1377.
- [19] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, "*Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites*", Phys. Rev. B, 48 (1993) 2827–2830.
- [20] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Futagi, H. Mimura, "*Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites*", Phys. Rev. B, 48 (1993) 2827–2830.
- [21] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, "*Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen*", Phys. Rev. Lett, 82 (1999) 197–200.
- [22] F. Koch, V. Petrova-koch, T. Muschik, "*The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism*", J. Lumin, 57 (1993) 271–281.
- [23] T. S.-Iwayama, N. Kurumado, D.E.Hole, P.D. Townsend, "*Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation*", Journal of Applied Physics, 83 (1998) 1998.
- [24] F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella, "*Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals*", Journal of Applied Physics, 87 (2000) 1295.
- [25] Y. Zhao, D. Yang, D. Li, M. Jiang, "*Annealing and amorphous silicon passivation of porous silicon with blue light emission*", Applied Surface Science, 252 (2005) 1065-1069.

- [26] H.F. Arrand. *“Optical Waveguides and components based on porous silicon”*. PhD, thesis, University of Nottingham, (1997).
- [27] L. Brus, J. Phys. Chem. 90, 2555 (1986).
- [28] A. Zunger, L. W. Wang, *“Theory of silicon nanostructures”*, Appl. Surf. Sci, 102 (1996) 350-359.
- [29] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino, R. Ferre, J. Moreno, L. Pavesi, M. Cazzanelli et J. Morante, Physica E 16, 429 (2003).
- [31] S. Ogut, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie, *“Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals”*, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1770.
- [32] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, *“Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon”*, Phys. Rev. B, 48 (1993) 11024-11036.
- [33] C. Y. Yen, S. B. Zhang, A. Zunger, *“Confinement, surface, and chemisorption effects on the optical properties of Si quantum wires”*, Phys. Rev. B, 50 (1994) 14405–14415.
- [34] Y. Kayanuma, *“Wannier excitons in low-dimensional microstructures: Shape dependence of the quantum size effect”*, Phys. Rev. B, 44 (1991) 13085–13088.
- [35] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>
- [36] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu et Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3168.
- [37] Tetyana Nychporuk, *“Nouvelles Morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques: Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Applications”*, these de doctorat, INSA Lyon, (2006).
- [38] I. G. Tigelis, J.P. Xanthakis, J. L. Vomvoridis, *“Localisation of Electrons in Wire-Like Porous Silicon”*, Phys. Stat. Sol. (a), 165 (1998) 125-129.
- [39] S. Ossicini, E. Degoli, D. Barbato, M. Luppi, E. Pettenati, V. Borisenko, A. B. Filonov, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, *“Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures”*, World Scientific, Singapore, 1999, p.3.
- [40] R. B. Wehrspohn, J. N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon, *“Spatial versus quantum confinement in porous amorphous silicon nanostructures”*, European physical journal, B8 (1999) 179-193.
- [41] Xie Y. H., Germanenko I. N., Voronin V. F., Gaponenko S. V., Semiconductors, 29 (1995)350.

- [42] W. Liu, M. Zhang, C. Lin, “*Intense blue-light emission from carbon-plasma-implanted porous silicon*”, Applied Physics Letters, 78 (2001) 37-39
- [43] M.A. Vasquez-A., G. Aguila Rodriguez, G. Garcia-Salgado, G. Romero-Paredes, R. Pena-Sierra, “*FTIR and photoluminescence studies of porous silicon layers oxidized in controlled water vapor conditions*”, Revista Mexicana De Fisica, 53 (2007) 431–435
- [44] W. Jaimes Salcedo, J. Francisco, R. Fernandez, E. Galeazzo, “*Structural Characterization of Photoluminescent Porous Silicon with FTIR Spectroscopy*”, Brazilian Journal of Physics, 27 (1997) 158-161.
- [45] A. Grunefwald, “*Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma*”, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 27 Juin 2011
- [46] J. Dian, M. Konečný, G. Broncová, M. Krondák, I. Matolínová, “*Electrochemical Fabrication and Characterization of Porous Silicon/Polypyrrole Composites and Chemical Sensing of Organic Vapors*”, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 1559 – 1572.
- [47] A.Bragaru, M. Simion, M. Miu, T. Ignat, I.Kleps, V.Schiopu, A. Avram, F. Craciunoiu, “*Study of the Nanostructured Silicon Chemical Functionalization*”, Romanian Journal of Information, 11 (2008) 379-407.
- [48] L. Lin, S. Guo, X. Sun, J. Feng, Y. Wang, “*Synthesis and Photoluminescence Properties of Porous Silicon Nanowire Arrays*”, Nanoscale Res Lett 5 (2010) 1822–1828.
- [49] Ersin Kayahan, “*The role of surface oxidation on luminescence degradation of porous silicon*” Applied Surface Science 257 (2011) 4311–4316.
- [50] Uday Muhsin Nayef, C. “*Fabrication and Characteristics of Porous Silicon for Photoconversion*”, International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS, 13 (2013) 61-65.
- [51] Mery. E, “*Intégration du silicium poreux dans des microsystèmes fluidiques : application aux laboratoires sur puce*”, thèse de doctorat, l’institut national des sciences appliquées de Lyon, 27 novembre 2006

- [52] P. Tolstoy, V. Chernychova, A. Skryshevsky, “*Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*”, A John Wiley & Sons, INC., Publication , 2003.
- [53] P. Hollins, “*The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species*”, Surface Science Reports, 16 (1992) 51-94.
- [54] R. Ryberg, “*Vibrational phase relaxation of the metal-molecule stretch mode: CO on Pt(111)*”, Phys. Rev. B 40, (1989) 8567 -8569.
- [55] X. L. Wu, G. G. Siu, Y. Gu, N. Tang, T. Gao, X. M. Bao, “*On the origin of strong visible photoluminescence in a Ge/porous Si structure*”, Appl. Phys. Lett 74 (1999) 827-829.
- [56] H. Sugiyama, O. Nittono, “*Microstructure and lattice distortion of anodized porous silicon layers*”, Jour. Cryst. Of Growth (Netherlands), 103 (1990) 156-163.
- [57] D. Buttard, D. Bellet, G. Dolino, “*X-ray-diffraction of the anodic oxidation of porous silicon*”, Jour. Appl. Phys. 79 (1996) 8060-8070.

Conclusion générale

Le silicium est à l'origine d'une évolution sans précédent dans la microélectronique. Toutefois, l'optoélectronique reste un domaine hors de la portée de ce matériau, ainsi, réussir à obtenir un rayonnement à partir du silicium conçoit un investissement économique très important, d'où vient l'intérêt grandissant envers le silicium poreux pour sa luminescence relativement intense. Depuis les recherches se sont focalisées sur le silicium poreux dans le but de comprendre ses différentes caractéristiques et la possibilité d'utiliser son électroluminescence dans des composants électroniques et ce, soit dans son état natif ou utilisé en tant que hôte pour d'autres matériaux.

Dans ce contexte, le travail de cette thèse a été consacré à l'utilisation du silicium poreux pour la reprise d'épitaxie de films minces de SiGe et à l'étude des propriétés structurales, cristallines, photo-luminescentes et physicochimiques des hétéro-structures élaborées.

Nous nous sommes intéressés à 2 axes importants :

- L'utilisation du silicium poreux monocouche comme couche sacrificielle pour le dépôt de couches totalement relaxées de Ge.
- L'utilisation du silicium poreux double couche recuit à haute température comme couche tampon pour l'épitaxie de couches de SiGe contraintes et des couches de Si.

L'effort majeur a porté sur l'élaboration des hétérostructures SiGe/silicium poreux par la voie MBE et sur la caractérisation de leurs propriétés structurales, cristallines, luminescentes et physicochimiques. Pour mener à bien notre étude, il a fallu faire appel à des techniques de caractérisation très sensibles et au même temps disponibles dans l'IM2NP (microscopie à force atomique, microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X), au laboratoire de Monastir en Tunisie (photoluminescence) et au laboratoire de Constantine (la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)).

Le premier volet de cette thèse a porté sur la caractérisation des couches du silicium poreux mono- et double couche (chapitre 2). Nous avons montré la différence entre la morphologie du silicium poreux monocouche qui se présente sous forme colonnaire et celle du silicium poreux double couche qui met en évidence la différence de porosité entre ses deux couches. Nous avons montré aussi que la structure poreuse est très sensible au recuit sous hydrogène à haute température. La modification structurale de la monocouche poreuse constitue une étape

inhérente au procédé d'épitaxie, notamment avec sa surface devenant lisse et adaptée à la reprise d'épitaxie. De même pour la double couche poreuse, lors du recuit, la couche de faible porosité se restructure, passant d'une porosité ouverte à une porosité fermée. Ce phénomène, associé à la création d'une couche monocristalline en surface, autorise la reprise d'épitaxie à la surface de la double couche. Parallèlement, l'élargissement de la taille des pores au sein de la couche de forte porosité conduit à la fragilisation de cette dernière et favorise ainsi le futur décrochage.

Le deuxième volet comporte les résultats des caractérisations structurales et cristallines des différents échantillons élaborés, il se décompose en trois parties bien distinctes, nous avons montré en première partie que:

- Le silicium poreux monocouche peut être utilisé comme une matrice hôte des atomes de Ge
- le dépôt de Ge sur du silicium poreux monocouche a permis de réaliser des pseudo-substrats totalement relaxés avec une concentration en Ge plus élevée que celle obtenue avec des dépôts sur Si (001).
- Le dépôt de Ge-silicium poreux a permis d'obtenir une surface plane parfaitement adaptée à la reprise d'épitaxie.

En deuxième partie, nous avons étalé les résultats obtenus pour les hétérostructures SiGe/silicium poreux double couche recuit à 1100°C, où nous avons pu montrer que ce dernier peut être utilisé comme couche compliant pour la croissance de couches SiGe épaisses et contrainte avec des surfaces parfaitement planes et qui ne présentent aucune instabilité morphologique. Ce qui n'est pas le cas pour l'épitaxie du silicium sur silicium poreux double couche, exposée dans la troisième partie. Lors de ce dernier dépôt, nous avons obtenu des structures poly-cristallines avec une remarquable densité de défauts cristallographiques.

Le dernier volet de cette thèse a porté sur la caractérisation de photoluminescence et FTIR faites sur quelques uns de nos échantillons. Nous avons pu percevoir que les échantillons contenant du Ge présentent une luminescence plus intense par rapport au silicium poreux seul, ce qui peut être attribué à la présence de la couche du Ge. Aussi, nous avons pu montrer que le décalage des bandes déconvoluées de photoluminescence vers les hautes énergies est dû principalement au confinement quantique induit par la faible taille des nanocristaux.

L'étude d'absorption infrarouge par FTIR nous a dévoilée plusieurs informations sur les liaisons contenues dans les couches épitaxiées. Le décalage dans le rouge coïncide avec l'apparition de plusieurs modes de vibrations comme le ; Ge-O-Ge ; Ge-H et Ge-O-H ce qui peut être attribué à l'insertion de la couche de Ge dans la matrice poreuse.

À l'issue de cette thèse, quelques points essentiels méritent d'être développés:

- Complémenter ce travail, en envisageant d'autres dépôts sur du silicium poreux double couches recuit.
- Utiliser d'autres méthodes de caractérisations, citons par exemple l'ellipsométrie ou notamment pour définir l'indice de réfraction pour les différents échantillons, XPS et le Raman pour approfondir les résultats principalement obtenus par FTIR, PL, ...
- Appliquer la PL pour le reste des échantillons, ceci devrait permettre de vérifier si la température de dépôt influe sur la luminescence. De même il serait intéressant d'élaborer des modèles théoriques basés sur les résultats de PL.

Finalement, nous pouvons dire que, que ce soit au niveau technologique ou fondamental, le silicium poreux constitue l'avenir de la nanotechnologie. Remplir la matrice poreuse par Ge ou Si attirent beaucoup d'attention surtout pour l'application de ces structures autant que pseudosubstrats totalement relaxées ou contraintes.

La microscopie à force atomique est devenue actuellement une technique de référence pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques de surface dans des différentes disciplines (physique, chimie, biologie) tant par sa simplicité et sa souplesse d'utilisation que par la large gamme de ses applications (topographie, élasticité, électrochimie, organisation moléculaire...). Son principe général consiste à déplacer une sonde ultrafine à proximité de la surface à étudier, et à mesurer les interactions locales entre les atomes de la surface et la sonde en fonction du déplacement de cette dernière. Elle concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semi-conducteurs.

a) Instrumentation

L'appareillage du microscope à force atomique est typiquement constitué :

- d'une **pointe** très fine permettant une mesure locale,
- d'un ressort de faible constante de raideur (**levier**) sur lequel est accrochée la pointe,
- d'une méthode de détection de la **déflexion du ressort**,
- d'un système mécanique permettant de **déplacer l'échantillon par rapport à la pointe**.

Ce sont en fait des éléments piézo-électriques de haute précision qui assurent le mouvement en z et le balayage en x et y de l'échantillon.

- D'un système de rétroaction, soit pour maintenir la force d'interaction constante ou bien pour fixer la position de l'échantillon en z. c'est **une boucle d'asservissement**.
- D'une **isolation de vibrations extérieures**. L'appareillage peut être suspendu par des ressorts ou posé sur un socle en caoutchouc. Un autre moyen d'isoler le microscope des vibrations du bâtiment est de le placer sur une table montée sur coussins d'air
- D'un ordinateur pour acquérir les mesures et les convertir en images. Le schéma de fonctionnement est résumé sur la **Figure A. 1**.

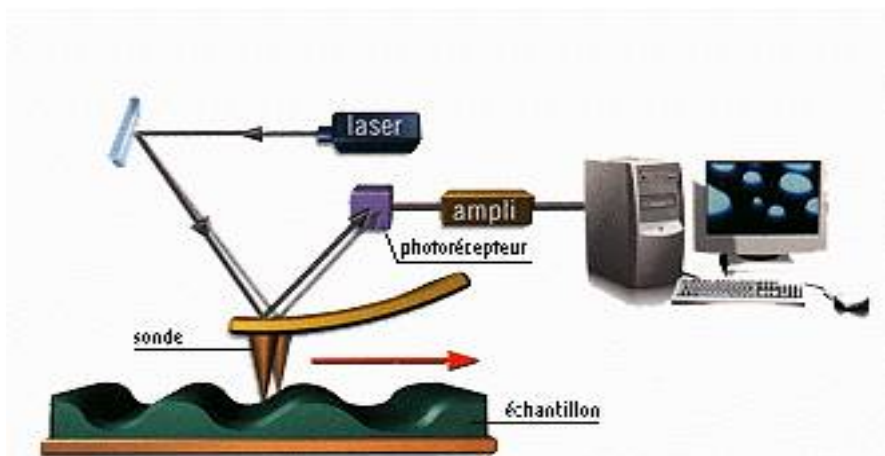


Figure A. 1: Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

b) Modes de fonctionnement de l'AFM

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont :

- Le mode contact ;
- Le mode contact intermittent ou mode Tapping ;
- Le mode non contact.

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

- Le mode contact ou mode répulsif, consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe supportée par le microlevier est mise en contact avec la surface de l'échantillon. La force d'interaction peut être évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier. Pour cela, le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité du levier, et est réfléchi vers une photodiode à quatre quadrants permettant de mesurer les déflexions verticales ou latérales. L'asservissement permet de maintenir le signal mesuré sur la photodiode constant et le compare à un signal de référence correspondant à une déflexion constante, donc une force constante. Dans ce mode de fonctionnement, il est possible d'enregistrer les déflexions latérales induites par les forces de frottement qui peuvent dépendre de la nature chimique de la surface imagée
- Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.
- Le mode modulation de fréquence a été initialement utilisé avec en moyenne des forces attractives, avec des exemples de résolution atomique. Plus délicat à gérer, il permet contrairement au mode modulation d'amplitude de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation de la fréquence de résonance.

c) Dispositif expérimental

La visualisation de la topographie de la surface de nos différents échantillons a été faite via un microscope à force atomique du type PSIA XE-100 disponible en salle blanche NANOTECMAT de l'IM2NP-CNRS (**Figure A.2**).



Figure A. 2: Schéma général d'un PSIA XE-100.

Résumé

Le silicium (Si) est le matériau semi-conducteur le plus utilisé par le monde scientifique, l'intérêt pour ce matériau provient de ses propriétés électroniques et de son potentiel d'application en nanotechnologie. Cependant, l'intense photoluminescence dans le visible observée sur le silicium poreux ouvre plusieurs perspectives d'application en optoélectronique et photovoltaïque où son utilisation comme matrice hôte pour d'autres matériaux (Si ou notamment le Ge) s'avère très prometteuse. En effet, l'étude de la croissance du Ge ou du SiGe sur silicium poreux a un grand intérêt, du fait que le silicium poreux est un matériau élastique qui peut accumuler partiellement le désaccord de maille entre Si et Ge.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés structurales, cristallines, photoluminescences et physico-chimiques des couches épitaxiées sur du silicium poreux mono- et double couche. Ces échantillons élaborés à l'IM2NP sont obtenus par épitaxie par jets moléculaires (EJM). L'objectif de notre étude est d'utiliser le silicium poreux comme substrat compliant pour la reprise d'épitaxie des couches totalement relaxées de Ge où nous avons obtenu des concentrations en Ge plus élevées que celles obtenues avec des dépôts sur Si, ou bien des couches contraintes de SiGe. Ces dernières sont parfaitement planes et ne présentent aucune instabilité morphologique. Nous avons pu montrer que la présence dense des groupements SiH_x obtenu par l'analyse FTIR faite sur le silicium poreux est la cause de sa totale contrainte, ceci a été observé en caractérisation cristalline. En couplant les résultats FTIR et photoluminescence, nous avons pu montrer que l'insertion des nanocristaux de Ge dans la matrice poreuse est responsable de l'intense photoluminescence des couches épitaxiées. La présence du Ge est confirmée par l'apparition de plusieurs modes de vibrations.

Mots clés : Silicium poreux, Germanium, épitaxie par jets moléculaires, microscopie électronique à transmission, diffraction par rayons X à haute résolution, photoluminescence, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, microscopie à force atomique, nanocristaux.

Abstract

Silicon is the semiconductor the most used by the scientific world due to its interesting fundamental electronic properties and its potential applications in nanotechnology. However, the intense photoluminescence in the visible range observed on the porous silicon opens prospects for applications in advanced optoelectronic devices. The use of porous silicon as a host matrix for other materials (including Si or Ge) is very promising. Therefore, study of Ge or SiGe grown on porous silicon is of high interest. Porous silicon is a soft material and could accommodate at least partly the lattice mismatch between Si and Ge.

In this work, we report the study of the structural, crystal, photoluminescence and physicochemical properties of epitaxial layers on porous silicon single and double layer. The samples are prepared in IM2NP and obtained by molecular beam epitaxy (MBE). The aim of our study is to use porous silicon layers as template to grow epitaxial and fully relaxed Ge membranes or strained SiGe layers. The deposition of Ge on porous silicon have a high Ge content ($74 < x < 96$), also the grown of SiGe on porous silicon double layer result are very flat and have no morphological instability. FTIR absorption measurements showed that the as-prepared PSi was hydrogen passivated with SiH_x bands. These modes caused the full strain of PSi. By coupling FTIR and photoluminescence results, we have shown that the insertion of Ge nanocrystals in the porous matrix is responsible for the intense photoluminescence of epitaxial layers. The presence of Ge is confirmed by the appearance of several modes of vibration.

Keywords: Porous silicon, germanium, molecular beam epitaxy, transmission electron microscopy, High Resolution X-ray diffraction, photoluminescence, infrared spectroscopy Fourier transform, nanocrystals.

ملخص

السليكون هو المادة الأكثر استخداما من قبل أشباه النواقل في العالم العلمي و الاهتمام بهذه المادة يأتي خصائصها في الإلكترونية و تطبيقاتها المحتملة في تكنولوجيا النانو ، و مع ذلك الخاصة الضوئية في المجال المرئي للسليكون المسامي يفتح آفاقا متعددة من التطبيقات في الإلكترونيات الضوئية والكهروضوئية حيث إستخدامه واعد جدا في شكل مصفوفة مضيفة لمواد أخرى مثل Si, Ge في الواقع ، دراسة إنماء Si أو Ge على سيليكون المسامي له فائدة كبيرة لان السيليكون المسامي هو مادة مرنة تمكنها من تقبل جزئيا الفرق البنيوي بين Si و Ge . في هذا السياق ، هذا العمل هو جزء من دراسة الخصائص الهيكلية , البنيوية , الفوتوضوئية و الفيزيوكيميائية للعينات التي قمنا بتركيبها علي السليكون المسامي الفردي والمزدوج الطبقة . تم الحصول علي هذه العينات في $IM2NP$ بواسطة تركيب قذف الجزيئات (EJM). الهدف من دراستنا هو استخدام السيليكون المسامي التي يسهل اختراقها باعتبارها الركيزة لاعادة النمو الفوقي للحصول على طبقات مسترخية تماما من على سيليكون مسامي ذو طبقة واحدة أو طبقات متوترة مع سطح أملس و مورفولوجيا مستقرة. نتائج FTIR أظهرت لنا وجود مكثف لمجموعات $SiHx$ في سيليكون المسامي مما أدى إلى توتره التام هذه الظاهرة تم الحصول عليها أيضا في التوصيف البلوري. نتائج FTIR و الفوتوضوي أظهرت أن ظاهرة الضوء المكثف المتحصل عليها في عيناتنا سببها الوجود المكثف البلورات الدقيقة من Si و Ge برتبة النانو. إن وجود Ge في العينات أظهره وجود الوسائط الاهتزازية .