

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Paul Sabatier

Spécialité : Electronique

par

André FOULANI

Phénomènes d'électroluminescence dans des
structures Métal-Isolant-Métal constituées d'un film
de carbone amorphe hydrogéné:
Corrélation avec le gap optique et application à
l'étude du transport électrique.

Soutenue le 13 Novembre 1996 devant le jury composé de

M. G. Ablart

Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse (Président)

Mme A. Gicquel
M. H. Carchano
M. C. Laurent
M. Y. Ségui

Professeur à l'Université Paris Nord
Professeur à l'Université Marseille St Jérôme
Directeur de Recherche CNRS, Toulouse
Directeur de Recherche CNRS, Toulouse

*A la mémoire de ma mère,
à mon père,
à mon épouse à qui je dois beaucoup,
à mon jasmin Mélissa,
à mes sœurs,
à mes frères,
à toute ma famille,
et à tous mes amis*

je dédie le présent travail.

A. Foulani.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Electrique sous la responsabilité de Monsieur Christian Laurent. Je lui témoigne ici ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de diriger mes travaux de thèse.

Je remercie vivement:

Monsieur G. Ablart, Professeur à l'Université Paul Sabatier, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse,

Madame A. Gicquel, Professeur à l'Université Paris Nord, et Monsieur H. Carchano, Professeur à l'Université Aix-Marseille, qui m'ont honoré en acceptant d'être les rapporteurs de ce travail,

Monsieur Y. Ségui, Directeur du LGET, non seulement pour avoir accueilli dans son laboratoire, mais aussi pour avoir accepté de participer au jury d'examen.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du laboratoire.

Je remercie Dominique, Gilbert, Cissé, Peter, Gisèle, Pascale, Ben, Lucile, Agnès, Mme Pugibet, Mme Monnereau, Mme Fourmeaux, Boubou, Cri-cri, Eric, M. Mayoux, Guastavino, P. Destruel, M. Hoang, P. Raynaud pour leur gentillesse, leur sollicitude, leur amitié.

SOMMAIRE



SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
Chapitre I: Electroluminescence des couches minces organiques.	9
I-Electroluminescence de la matrice (Phénomène de volume).	14
I-1-Mécanismes d'excitation	14
I-2-Mécanismes de désexcitation radiative	18
I-3-Composants organiques nouveaux utilisés dans les diodes électroluminescentes	22
I-3-1-Nature des matériaux	22
I-3-2-Structure des composants	25
a-Diodes constituées d'un composant émetteur (diode à une couche)	26
b-Diodes constituées d'un composant émetteur et d'une couche de transport de trous (diodes à deux couches)	28
I-4-Matériaux organiques synthétisés par dépôt plasma (avec décomposition des espèces réactantes)	29
I-4-1-Couches inorganiques	29
I-4-2-Couches organiques	34
a-Films de type Diamant et "Diamond-like"	34
b-Films de carbone amorphe hydrogéné	35
II-Electroluminescence due à un effet d'électrode ou de surface (Phénomène de surface)	37
II-1-Les modes de plasmon dans les métaux	38
II-1-1-Plasmons de Volume	38
II-1-2-Plasmons de Surface	39

II-2-Les diodes à effet tunnel	40
II-3-Les structures à injection d'électrons	42
II-4-Les structures Métal-Isolant-Métal (MIM) constituées d'un isolant épais	44
 Chapitre II: Dispositifs expérimentaux	 47
I-Les échantillons	47
I-1-Structure de l'échantillon	47
I-2-Synthèse des couches minces	47
I-3-Amélioration structurelle de nos jonctions Métal-Isolant- Métal (MIM)	51
II-L'enceinte de mesure de l'électroluminescence	55
II-1-Dispositif de détection optique	55
II-1-1-Le système de comptage de photons	55
II-1-2-Les dispositifs pour l'analyse spectrale	60
a-Dispositif avec système de filtres	60
b-Dispositif avec caméra CCC	60
II-2-Mesures électriques et diélectriques	67
 Chapitre III: Influence des paramètres d'élaboration des couches sur le gap optique.	 68
I-Analyse structurale des couches obtenues	68
II-Le principe de la mesure du gap optique	70
III-Variation du gap optique et des pertes diélectriques en fonction des paramètres de dépôt, et des recuits thermiques	73
III-1-Influence de la pression de méthane (CH ₄) dans le réacteur	73

III-2-Influence du courant de décharge dans le réacteur	77
III-3-Influence du recuit thermique	77
IV-Mesures de photoluminescence en fonction du gap optique des films, et effet du recuit thermique	80
V-Conclusion	85

Chapitre IV: Electroluminescence des structures Métal-Isolant-Métal (MIM) constituées d'un film élaboré dans les conditions de dépôt de la région 1: Application à la détermination des paramètres de transport. 86

I-Phénoménologie des phénomènes d'électroluminescence	87
I-1-Régime de conduction	90
I-2-Processus d'émission	93
I-3-Etude du spectre d'émission	99
I-4-Etude de l'efficacité quantique radiative	103
II-Etude des paramètres de transport électrique	103
II-1-Estimation de la concentration de pièges N_0 et de la densité d'états dans la bande de conduction des films N_c	103
II-1-1-Films enrichis de graphite	104
II-1-2-Films avec une faible proportion de graphite	108
II-2-Détermination de la mobilité électronique par mesure d'électroluminescence résolue dans le temps.	112
II-2-1-Principe des mesures d'électroluminescence résolues en temps.	114
II-2-1-1-Temps d'établissement de la charge d'espace	114
a-Principe	114
b-Résultats	115

II-2-1-2-Temps de relaxation de la charge d'espace	117
a-Principe	117
b-Résultats	117
II-2-1-3-Principe de mesure de la mobilité électronique	118
a-Principe	118
b-Résultats	120
III-Conclusion	122

Chapitre V: Etude des propriétés d'électroluminescence dans des structures MIM constituées de films élaborés dans des conditions de dépôt de la région 2.	124
---	-----

I-Phénomènes d'électroluminescence dans une structure classique Métal-Isolant-Métal (MIM) constituée d'un film mince, de gap optique $E_g \approx 1,5$ eV	124
I-1-Propriétés électro-optiques des films	125
I-2-Etude du régime de conduction	128
I-2-1-Principaux mécanismes de conduction contrôlés par le volume	128
a-Mécanismes de conduction "Poole" et "Poole-Frenkel"	130
I-2-2-Contribution à l'étude des mécanismes de conduction dans les films élaborés dans les conditions de dépôt de la région 2	132
I-3-Processus d'émission	134
I-4-Conclusion	134

II-Phénomènes d'électroluminescence dans une structure de type MSISM (ITO-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Al) constituée d'un film mince (a-C:H)	137
II-1-Propriétés électro-optiques des films	138
II-2-Efficacité radiative des structures MSISM	142
II-3-Etude du spectre d'émission	142
II-4-Influence des recuits thermiques	145
II-4-1-Sur la luminescence et le courant	145
II-4-2-Sur le spectre d'émission	150
II-4-3-Sur l'efficacité radiative	151
III-Conclusion	152
Conclusion générale et Perspectives	154
Bibliographie	157

INTRODUCTION

Introduction

Depuis quelques années [Ang], on assiste à un intérêt croissant pour les films de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) grâce au large spectre d'applications potentielles de ces couches dans les revêtements ultra-minces (revêtements anti-corrosion, anti-réflexion, protecteur pour les circuits semi-conducteurs etc...), les cellules photovoltaïques, les capteurs optiques, et dans les composants électroluminescents. Les propriétés de ces films dépendent fortement des paramètres d'élaboration (géométrie du réacteur, pression du gaz, température du substrat, puissance de décharge, etc...) et passent du type "polymer-like" (matériau très hydrogéné et mou) à "diamond-like" (matériau très carboné et dur), en passant par les films à structure graphitique.

Ce mémoire traite des propriétés optiques et électriques de films minces de carbone amorphe hydrogéné préparés par polymérisation en phase gazeuse, et des phénomènes d'électroluminescence observés sur des structures Métal-Isolant-Métal. Les films synthétisés ont des caractéristiques variables suivant les conditions de dépôt. La valeur de leur gap optique, paramètre déterminant pour les propriétés d'émissivité des couches, est comprise entre 0,8 eV et 2,4 eV en fonction des paramètres de synthèse.

Ce travail résulte d'une collaboration inter-équipes au laboratoire, et fait suite aux travaux de thèse effectués par P. Canet. Les matériaux sont synthétisés et analysés au sein de l'équipe de Y. Ségui, tandis que l'étude des phénomènes d'électroluminescence est réalisée par l'équipe de C. Laurent.

Nos couches a-C:H sont synthétisées par polymérisation de méthane dans un réacteur plasma basse fréquence (20 kHz), à basse pression (≤ 2 mbar) et à température ambiante (plasma froid). Les propriétés optiques (gap optique), diélectriques (pertes diélectriques), et électriques (courant) des films synthétisés par cette méthode ont fait

l'objet d'investigations, en contrôlant principalement deux (2) paramètres de dépôt (la pression de méthane dans le réacteur et le courant de décharge).

Ce mémoire se décompose en cinq (5) parties:

- au chapitre 1, nous présentons des éléments de bibliographie concernant les différents mécanismes d'électroluminescence des couches organiques qui peuvent être contrôlés par les phénomènes de volume ou de surface. L'étude des couches organiques élaborées par des méthodes de dépôt différentes (par évaporation, sublimation, et par plasma) y est reportée.

- au deuxième chapitre, nous décrivons la technique expérimentale que nous avons utilisée pour la synthèse des films a-C:H ainsi que les moyens d'investigation optiques (détection optique, analyse spectrale) et électrique (courant).

- au troisième chapitre, les propriétés optiques, diélectriques et de photoluminescence des couches sont décrites en fonction des paramètres de dépôt. Les effets de recuit thermique sur ces propriétés y sont étudiés.

- au quatrième chapitre, l'étude des phénomènes d'électroluminescence dans des structures MIM constituées d'un film mince de gap optique situé dans l'infrarouge est reportée. Nous proposons une méthode nouvelle basée sur la détection de l'électroluminescence pour la détermination des paramètres de transport (mobilité électronique en particulier) électriques des couches.

- au cinquième chapitre, nous étudions le phénomène d'électroluminescence dans des structures mixtes Métal-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Métal (MSISM) avec des films isolants dont le gap optique est situé dans le visible, et qui sont donc potentiellement des films émetteurs.

CHAPITRE I

Chapitre I: Electroluminescence des couches minces organiques.

La luminescence est une émission d'ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est située dans le domaine optique visible (du proche ultra-violet (U.V.) au proche infra-rouge (I.R.)). Cette émission est due à des transitions électroniques dans le solide, provoquées par une contrainte extérieure. On distingue trois types de luminescence: atomique, cristalline, et moléculaire. Nous avons choisi de développer, ici, les approches cristalline et moléculaire qui sont le plus souvent utilisées dans le cas des matériaux organiques (polymères et couches minces amorphes).

La luminescence moléculaire est observée dans les gaz polyatomiques, les cristaux moléculaires, et les solides amorphes contenant des impuretés moléculaires: on peut citer, par exemple, les polymères organiques (polyoléfines, polyesters aromatiques, polyimide, etc...). Dans ce cas, c'est la molécule (ou les molécules) constituant le monomère qui est étudiée, étant donné que le polymère est une succession de chaînes monomériques. Selon les cas, on aura une approche uni-, bi-, ..., ou plurimoléculaire. Nous nous contenterons de résumer ici les grandes lignes de l'approche unimoléculaire [Zla], c'est à dire dans le cas d'une petite molécule organique. Les différents états possibles d'excitation et de désexcitation d'une molécule peuvent être décrits par un diagramme d'états (voir figure I-1): dans l'état fondamental, qui correspond à l'état d'énergie le plus bas, les électrons sont rassemblés par paires dont les spins (représentent le mode de rotation de l'électron sur lui-même) sont opposés (spins antiparallèles); donc le spin global, représenté par un état singulet S_0 , est nul. Lorsqu'un électron, dans l'état fondamental, acquiert suffisamment d'énergie (par exemple par absorption photonique), il va peupler l'état excité avec différents niveaux vibroniques, représenté par les états singulets d'énergie S_1, S_2, \dots, S_n avec $S_1 < S_2 < \dots < S_n$, sans qu'il y ait une modification de son spin. Mais l'état excité regroupe aussi des états triplets d'énergie T_1, T_2, \dots, T_n où $T_1 < T_2 < \dots < T_n$, mais avec dans ce cas des spins parallèles (orientés dans la même direction). Il n'est pas possible de peupler directement ces niveaux T_n , à partir de l'état fondamental S_0 ;

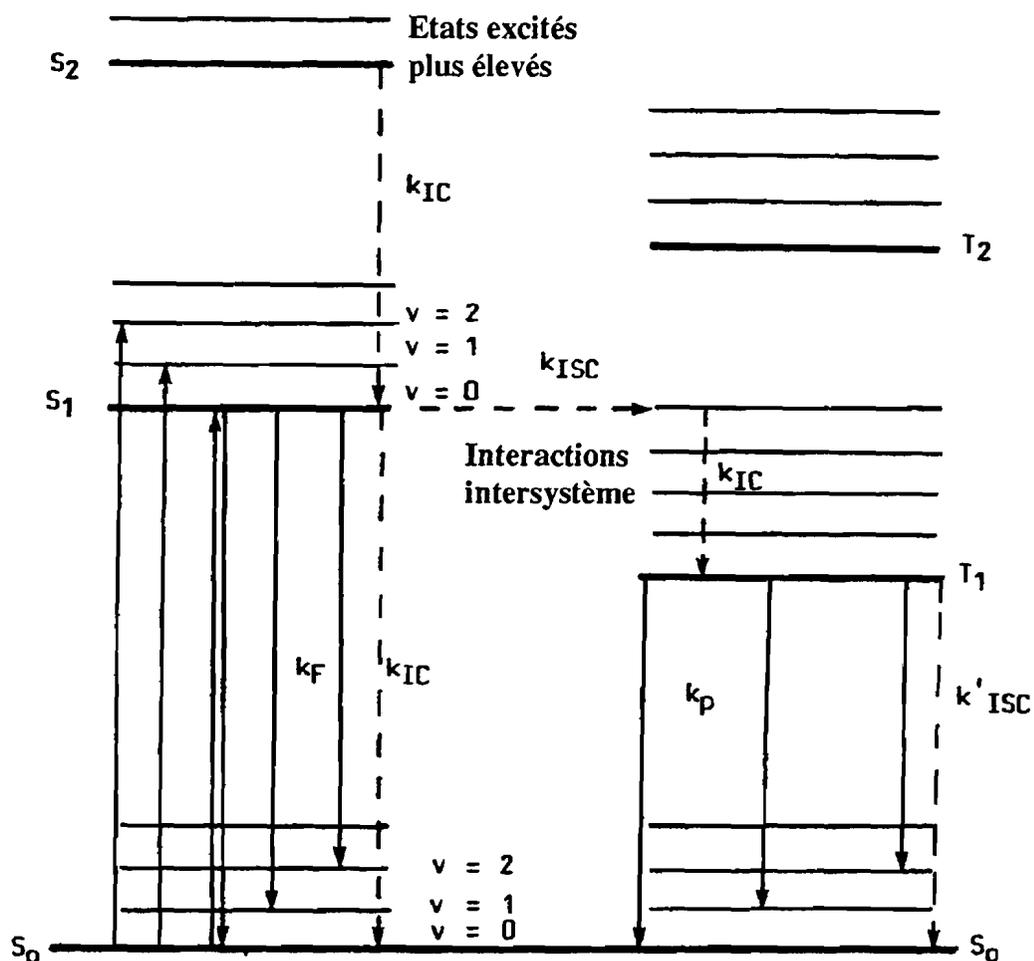


Figure I-1. Principaux types de transition radiative (->) et non-radiative (--->) d'une petite molécule organique, avec leurs probabilités de transition respectives (k_i); l'émission de fluorescence est assurée par des transitions radiatives de l'état excité singulet vers l'état fondamental, tandis que le phénomène de phosphorescence est dû à des transitions de l'état triplet excité vers l'état fondamental de l'électron.

v représente les différents niveaux vibrationnels d'un état.

k_i est la probabilité de transition d'un processus.

S_i représente les différents états singulets possibles pour un électron.

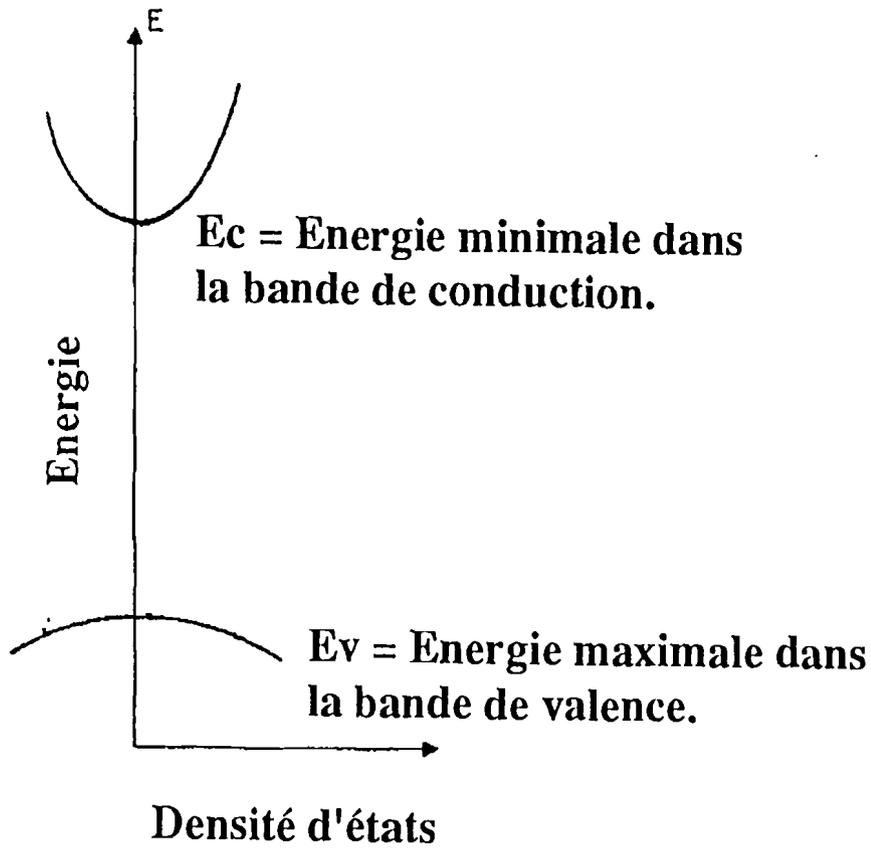
T_i représente les différents états triplets possibles pour un électron.

Processus	constante de vitesse
A. Unimoléculaire	
Absorption: $S_1^V \leftarrow S_0$	I_a
Conversion interne: $S_1 \rightarrow S_1$	$k_{IC} [S_1^V]$
Conversion interne: $S_1 \rightarrow S_0$	$k_{IC} [S_1]$
Interaction intersystème: $S_1 \rightarrow T_1^V$	$k_{ISC} [S_1]$
Fluorescence: $S_1 \rightarrow S_0$	$k_F [S_1]$
Phosphorescence: $T_1 \rightarrow S_0$	$k_p [T_1]$
Interaction intersystème: $T_1 \rightarrow S_0$	$k'_{ISC} [T_1]$

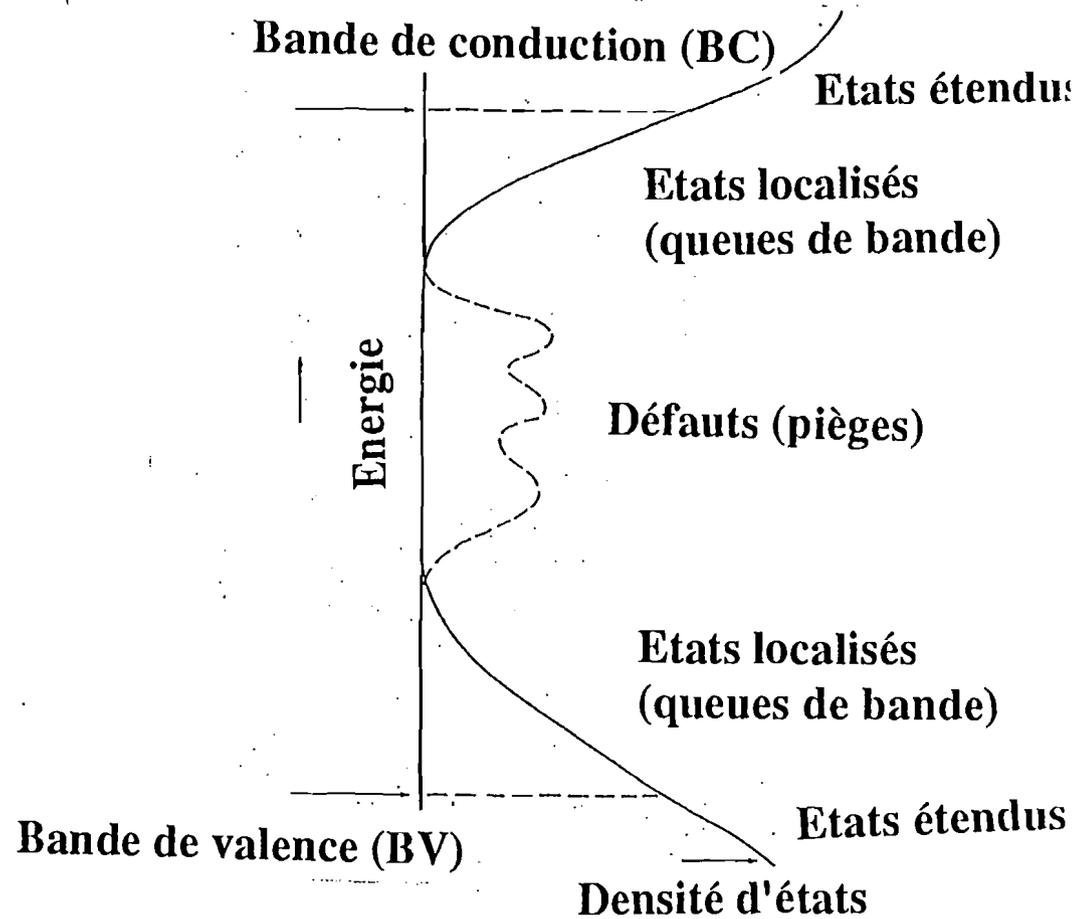
Tableau 1. Tableau récapitulatif des différentes transitions unimoléculaires.

l'occupation de ces sites n'est possible qu'à travers une transition intersystème de l'état excité singulet vers l'état excité triplet, de type $S_1 \rightarrow T_1$ par exemple. De plus, les niveaux d'énergie des états triplets sont inférieurs à ceux des états singulets correspondants, à cause de la répulsion électronique entre les spins parallèles. Le tableau 1 regroupe les différentes transitions d'excitation (absorption) et de désexcitation d'une molécule organique: la désexcitation radiative n'est possible qu'à travers des processus de transition vers les différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental S_0 . Ainsi, la luminescence peut être due à un phénomène de fluorescence (transition $S_1 \rightarrow S_0$), ou à un phénomène de phosphorescence (transition $T_1 \rightarrow S_0$). Compte tenu des écarts d'énergie entre $S_1 \rightarrow S_0$ et $T_1 \rightarrow S_0$, la longueur d'onde d'émission de phosphorescence est supérieure à celle de la fluorescence. L'émission de phosphorescence, de constante de vitesse de 10^5 à 10^9 fois plus faible que celle de la fluorescence, s'éteint plus lentement que cette dernière (de 10^{-3} à quelques secondes à comparer à 10^{-6} à 10^{-11} seconde pour la fluorescence).

La luminescence cristalline est observée dans les solides ayant un réseau atomique ordonné. Dans ce cas, les états excités sont des états d'énergie du solide dans son ensemble, contrairement au cas précédent où l'excitation est localisée sur la molécule excitée. La description des différents mécanismes d'injection des porteurs de charge et d'émission lumineuse se fait à l'aide d'un diagramme de bandes d'énergie (voir figure I-2-a). Dans un solide cristallin parfait, les électrons peuvent occuper deux séries de niveaux (bande de conduction BC et bande de valence BV), séparées par un domaine d'énergie où il n'y a pas d'état accessible aux électrons (bande interdite ou gap). Dans le cas des solides amorphes, le défaut d'ordre à longue distance et la présence d'impuretés introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite: ces niveaux correspondent à des états permis pour les électrons, et sont susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. On observe la formation de queues de bande (états localisés), et de pièges dans la bande interdite du matériau (voir figure I-2-b), d'où la difficulté de faire le lien entre le pic d'émission et les états d'énergie réellement mis en cause dans les processus



(a)



(b)

Figure I-2. Diagramme de bandes correspondant à:
 (a) un semiconducteur cristallin parfait
 (b) un semiconducteur amorphe
 dans le cadre d'un gap optique direct.

d'émission. L'émission lumineuse se produit consécutivement au passage de l'électron, d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau d'énergie inférieur. Toutefois, il convient de noter que l'émission lumineuse est plus probable dans les matériaux à gaps directs (dans lesquels la transition électronique se produit à quantité de mouvement nulle) que dans les films à gaps indirects (dans lesquels la transition électronique fait intervenir un changement de la quantité de mouvement).

L'énergie qui est transformée en lumière par le phénomène de luminescence peut être d'origine électrique, chimique, mécanique, biologique: on a alors l'électroluminescence, la chimiluminescence, la triboluminescence, la bioluminescence.

I-Electroluminescence de la matrice (Phénomène de volume).

Le phénomène d'électroluminescence est la transformation d'une énergie électrique (par application d'une différence de potentiel) en une énergie lumineuse (émission de photons).

Nous allons nous intéresser aux différents mécanismes possibles d'excitation et de désexcitation radiative (émission de photons) dans les semi-conducteurs [Pan]. Nous allons, ensuite, nous appuyer sur ces processus d'émission dans la mesure où les matériaux étudiés dans cet ouvrage ont des gaps optiques de l'ordre de 2 eV.

I-1-Mécanismes d'excitation

Le système est excité lorsqu'on fournit de l'énergie potentielle ou cinétique (ou les deux) aux porteurs. L'excitation d'un système peut se faire:

- par l'injection de porteurs

* Jonction *pn*

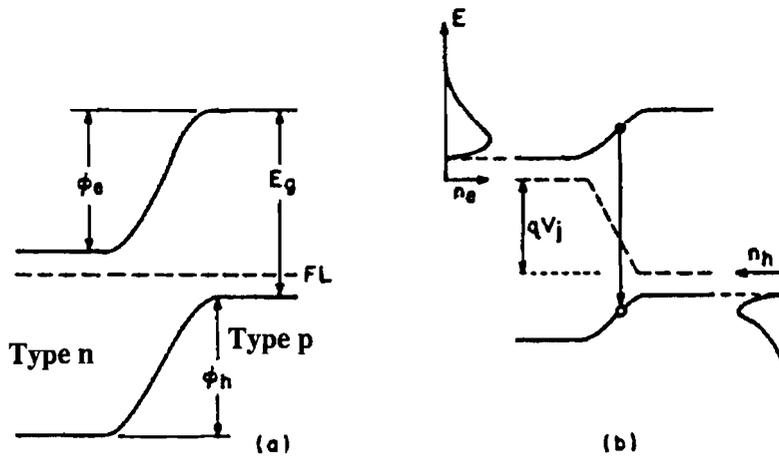


Figure I-3. Diagramme d'une jonction pn : (a) ϕ_e et ϕ_h sont les barrières d'énergie vues resp. par les électrons et les trous, à l'équilibre; (b) réduction des barrières d'énergie sous polarisation directe V_j ; n_e et n_h sont resp. les distributions d'électrons et de trous. E_g représente la largeur de la bande interdite du matériau.

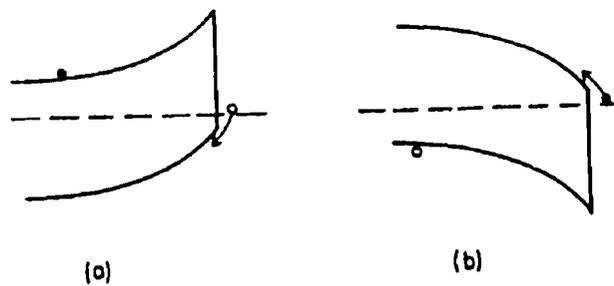


Figure I-4. Diagramme de bandes d'une barrière Schottky, pour un matériau dopé n (a), ou dopé p (b). Les cercles clairs représentent les injections des porteurs minoritaires sous polarisation directe.

Une polarisation directe de la jonction pn accroît l'énergie potentielle des électrons dans la région de type-*n*, en réduisant la hauteur de la barrière d'énergie ϕ_e vue par les électrons à l'interface (voir figure I-3). L'effet similaire se produit dans la région de type-*p* avec les trous: les porteurs peuvent alors franchir leur barrière d'énergie et se recombiner radiativement.

* Les Barrières Schottky

Elles apparaissent généralement à l'interface Métal-Semiconducteur et agissent de la même façon que les jonctions *pn* sauf qu'ici, une polarisation directe conduit à l'injection des porteurs minoritaires dans la zone de recombinaison, en aplanissant les bandes intrinsèques du semiconducteur (voir figure I-4). Ce type d'injection, moins efficace que celui des jonctions *pn*, peut néanmoins être accru par un léger dopage du semiconducteur. Dans un semiconducteur dopé (ex: type-*n*), le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence à l'interface métal-semiconducteur: l'injection des trous dans le semiconducteur est, par conséquent, plus probable que celle des électrons dans le métal.

* Les structures Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS)

Dans ces structures (figure I-5), l'injection des charges se fait à l'aide du système d'inversion de polarité. Lorsqu'on polarise le métal, on accumule des charges à l'interface Isolant-Semiconducteur. L'application d'un potentiel de polarité inverse peut alors favoriser la recombinaison des électrons avec les trous. Cette méthode n'est utilisable qu'avec les semiconducteurs de type-*p*.

- par un effet tunnel radiatif

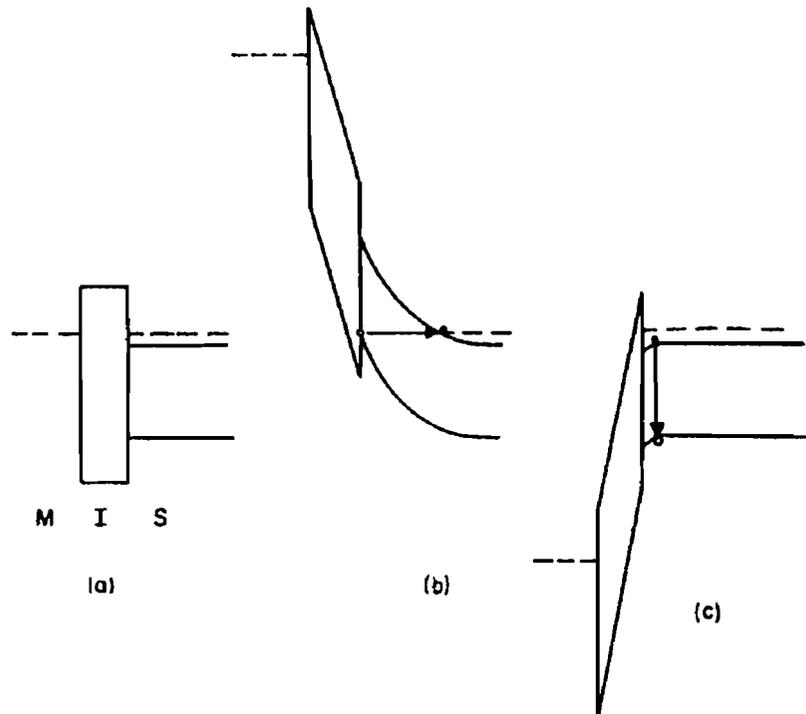


Figure I-5. Diagramme de bande d'une structure MIS: (a) à l'équilibre; (b) lorsque le métal est polarisé négativement, on a accumulation de trous (cercles clairs) à l'interface isolant-semiconducteur; (c) en inversant la polarité du métal, les charges négatives peuvent se recombiner avec les trous (cercles clairs).

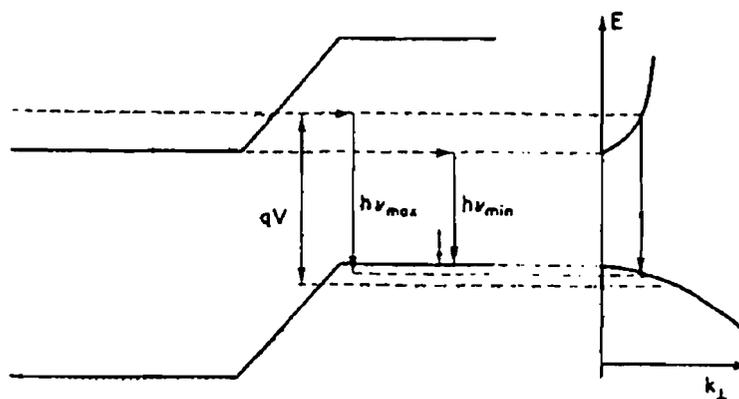


Figure I-6. Effet tunnel radiatif (ou émission lumineuse assistée par effet tunnel) à travers une jonction pn sous polarisation directe V .
 $h\nu_{\min}$ est l'énergie minimale des photons,
 $h\nu_{\max}$ est l'énergie maximale des photons.

L'effet tunnel radiatif, ou émission photonique assistée par effet tunnel, a été mis en évidence pour la première fois dans une jonction pn avec le GaAs (Arséniure de Gallium); ce processus est à deux étapes (figure I-6): l'électron, à partir de la bande de conduction, pénètre d'abord dans la bande interdite du matériau par un effet tunnel, puis il se recombine radiativement avec les trous de la bande de valence. Cet effet est surtout possible lorsque le semiconducteur est suffisamment dopé des deux côtés de la jonction, pour permettre une largeur de la zone de déplétion inférieure à 100 Å.

- par un effet d'avalanche

Cet effet s'accompagne généralement d'une rupture du matériau, causée par une distribution énergétique très excessive des électrons. Lorsqu'un électron gagne une énergie cinétique suffisante pour exciter d'autres électrons de la bande de valence ou des niveaux d'impuretés, on peut multiplier le nombre d'électrons libres par des collisions successives. On a un effet d'avalanche lorsque les deux types de charges (c'est à dire les électrons et les trous) participent à ce processus de dégradation du matériau.

I-2-Mécanismes de désexcitation radiative

On peut avoir une émission lumineuse lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau d'énergie inférieur. Ces niveaux d'énergie peuvent être soit des états de bande intrinsèque (Bande de conduction ou de valence), soit des niveaux d'impureté.

Les principaux mécanismes qui conduisent à l'émission de photons sont:

- les transitions bande à bande (figure I-7): il s'agit de transitions d'électrons entre la bande de conduction et la bande de valence d'un matériau. Les transitions bande à bande sont plus probables dans un matériau à bande interdite directe que dans un matériau à bande interdite indirecte.

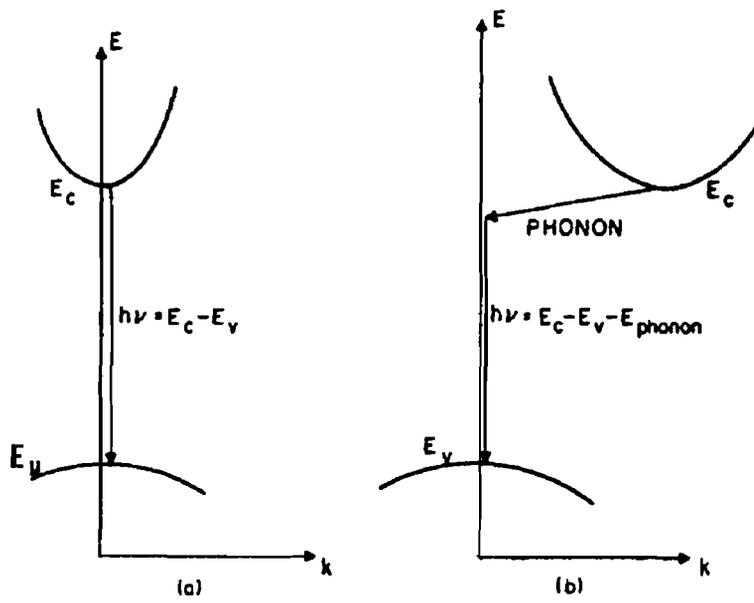


Figure I-7. Transition radiative, de la bande de conduction vers la bande de valence:
 (a) bande interdite directe; (b) bande interdite indirecte.

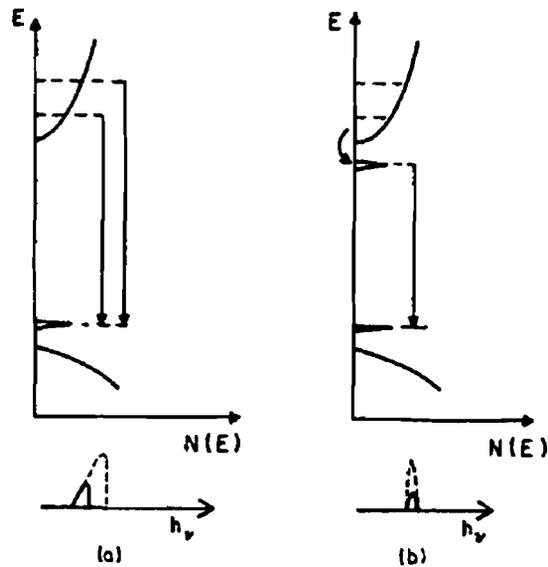


Figure I-8. Effet du remplissage des bandes sur le spectre d'émission, pour déterminer si les bandes interviennent (a) ou non (b) dans la recombinaison radiative.
 $N(E)$ représente la densité d'états dans la bande interdite.

- les transitions entre bande et niveau d'impureté (figure I-8): il s'agit de transitions d'électrons entre une bande intrinsèque et un niveau d'impureté (c'est à dire entre la bande de conduction et le niveau accepteur, ou entre la bande de valence et le niveau donneur). La transition est plus probable lorsque le niveau d'impureté est profond,

- les transitions donneur-accepteur (Figure I-9): elles interviennent généralement dans les diodes électroluminescentes, et sont plus probables lorsque les niveaux donneur et accepteur sont profonds. L'énergie d'un photon résultant de ce type de transition, en tenant compte de l'interaction coulombienne, est donnée par l'équation:

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + q^2/\epsilon r$$

où E_D et E_A sont les niveaux d'énergie donneur et accepteur, q la charge électrique, ϵ la constante diélectrique du matériau, et r la distance D - A. Dans certains matériaux (Ge, GaAs), l'énergie coulombienne peut être plus importante que les énergies d'activation des impuretés $E_D + E_A$; d'où la possibilité d'avoir une énergie d'excitation des paires électron-trou plus élevée que celle de la bande interdite: celles-ci, une fois excitées, peuvent se relaxer vers les bords de bandes et se recombiner par un autre type de transition, par exemple à travers des paires plus distantes (photons de basse énergie). De façon générale, les paires électron-trou les plus éloignées se caractérisent par un déplacement du spectre d'émission, à large bande, vers les basses énergies, tandis que les paires les plus proches se distinguent par un déplacement du spectre d'émission vers les hautes énergies avec des pics mieux définis.

Mais la recombinaison d'un électron et d'un trou n'est pas nécessairement radiative: dans ce cas, on a une recombinaison non radiative. Les processus de recombinaison non

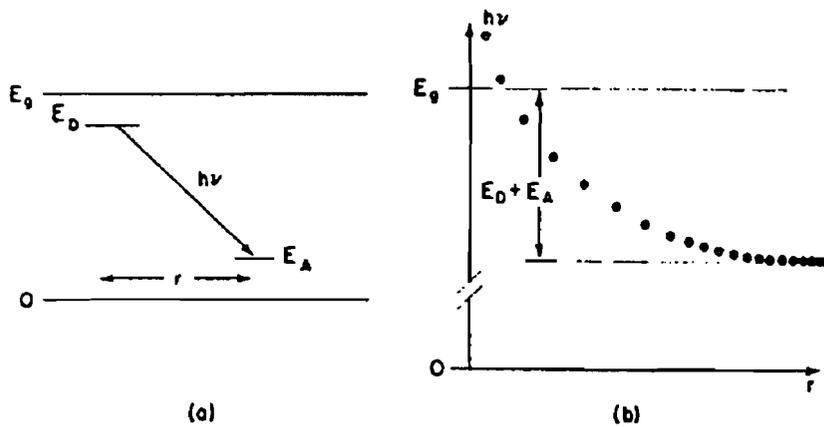


Figure I-9. Transition donneur-accepteur; (a) effet de l'interaction coulombienne sur l'énergie des photons émis; (b) r est l'écart entre les niveaux donneur-accepteur. $h\nu$ est l'énergie du photon émis. E_D est l'énergie du niveau donneur. E_A est l'énergie du niveau accepteur.

radiative peuvent, dans certains cas, affecter sérieusement l'efficacité lumineuse des systèmes électroluminescents. Parmi les différents processus possibles, on peut citer:

- l'émission de multiphonons, générés par un déplacement atomique vers une distance d'équilibre plus petite, dû à une transition électronique d'un état excité à un état stable plus bas.

- l'effet Auger, par lequel un électron peut céder son énergie d'excitation à un autre électron de l'état excité, qui se retrouve à un niveau d'excitation plus élevé.

- la présence de défauts non radiatifs (états de surface, dislocations dans les cristaux...) dans la bande interdite du matériau peut provoquer la jonction des bandes de conduction et de valence, par l'intermédiaire d'états continus (ou quasi-continus), empêchant ainsi toute recombinaison radiative.

I-3-Composants organiques conducteurs nouveaux utilisés dans les diodes électroluminescentes.

I-3-1-Nature des matériaux

Les semi-conducteurs inorganiques dopés (ex: ZnS) figurent parmi les premiers matériaux utilisés dans les composants électroluminescents. L'efficacité maximale de ce type de diodes est de 1% environ (faible!). Cependant, les composants utilisant ce type de matériaux posent d'importants problèmes pour la réalisation de films de grande surface et requièrent un champ électrique élevé, ce qui est mauvais pour la stabilité des diodes.

La recherche d'autres types de composants s'est imposée parce que la présence de cristaux dans les composants inorganiques entraîne l'apparition des phénomènes de pointe, i.e. des décharges, ce qui accélère la destruction des matériaux, et donc de la

diode. C'est ainsi que les chercheurs ont orienté leur champ d'investigation vers les composants organiques conducteurs, car leur structure amorphe permet d'éliminer les phénomènes de pointe afin d'assurer le bon fonctionnement des diodes électroluminescentes. De plus ces composants ont, en général, une bande interdite plus large que celle des composants inorganiques, ce qui laisse espérer la synthèse de diodes électroluminescentes émettant dans le bleu. Le 8-hydroxyquinoline aluminium (Alq) est l'un des composants organiques conducteurs les plus étudiés actuellement [S. Nak, Mor, P.E. Bur].

Depuis une quinzaine d'années, on a mis en évidence la possibilité de synthétiser des polymères conducteurs électroniques (PCE) dans le but d'associer dans un même matériau les propriétés de semi-conduction ou de conduction avec la facilité de préparation et de mise en œuvre des polymères [Fra]. La plupart des polymères conducteurs sont le résultat de la réaction d'une chaîne de doubles liaisons conjuguées avec des molécules susceptibles de transférer des électrons vers ou à partir de cette chaîne. Si les premiers systèmes étaient insolubles et infusibles, on sait maintenant faire des polymères qui, au moins à l'un des stades de leur synthèse, sont solubles et donc plus faciles à caractériser et à mettre en œuvre. Les polymères conjugués semi-conducteurs, caractérisés par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de la chaîne moléculaire, offrent de nombreux et importants avantages vis à vis des semi-conducteurs inorganiques traditionnels (vitesse de réponse, linéarité entre le courant appliqué et la lumière émise, capacité mécanique des polymères...). De plus, le pontage des molécules permet d'améliorer la fluorescence du matériau. L'exemple le plus connu est le poly (p-phénylène vinylène) (PPV) utilisé pour la première fois dans les diodes électroluminescentes en 1990 [J.H. Bur], et dans lesquelles une émission lumineuse a été mise en évidence dans le jaune (voir figure I-10). La longueur d'onde d'émission étant liée au gap optique du polymère, on constate que, pour des chaînes conjuguées courtes, l'absorption du matériau se déplace vers le rouge lorsque la longueur de la chaîne augmente, d'où la possibilité de couvrir l'ensemble du domaine visible en faisant simplement varier la structure du polymère électroluminescent. Ensuite, des expériences

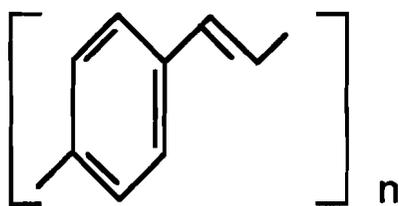


Figure I-10. Molécule de poly (*p* phénylène vinylène) (PPV)

furent menées avec des produits dérivés et copolymères du PPV. Une des propriétés importantes des systèmes de doubles liaisons conjuguées est leur rigidité qui résulte du recouvrement des orbitales π . Cette rigidité, alliée à de fortes interactions interchaines rend la plupart des polymères insolubles (dans pratiquement tous les solvants). Or la solubilité du produit à déposer est nécessaire lors de l'élaboration de la diode. Pour y remédier, plusieurs méthodes sont mises en œuvre, dans le cas des diodes électroluminescentes, pour obtenir des polymères conducteurs solubles, parmi lesquelles:

- l'utilisation de polymères substitués par des groupements R (alkyles, alkoxy...), de telle sorte que le volume occupé par ces groupements soit supérieur à la moitié de celui occupé par la chaîne du polymère. On peut par exemple citer le polyaniline [T. Nak], le poly(3-alkylthiophène) [P.L. Bur, Ohm], et le poly(paraphénylène) [Gre], qui ont fait l'objet d'un grand intérêt pratique dans les appareils électroniques organiques grâce à leur synthèse aisée due à leur faisabilité à température relativement basse, et à leur solubilité dans les solvants organiques communs.

- Une autre voie permettant de mettre en solution des séquences de polymères normalement insolubles consiste à les incorporer dans un copolymère à blocs ou greffé dont l'autre séquence est constituée par un polymère traditionnel soluble. La synthèse de tels copolymères peut conduire à des matériaux dotés de propriétés électriques nouvelles et favorise l'homogénéité de mélanges de polymères conducteurs et isolants.

On peut aussi modifier le spectre d'émission d'un polymère, par exemple avec le PPV, en réalisant un copolymère PPV-PPV substitué, c'est à dire une chaîne moléculaire résultant d'au moins deux motifs élémentaires différents. L'avantage de tels copolymères se situe dans leur homogénéité, et dans la prévention de la recristallisation ou de l'élution des petites molécules à l'intérieur de la matrice.

On peut synthétiser les polymères soit par voie solvatée (diode constituée d'un seul polymère), soit par sublimation sous vide (diodes à multi-couches).

I-3-2-Structure des composants

Dans la littérature, nous avons recensé deux types de diodes électroluminescentes organiques (les plus courantes):

a-Diodes constituées d'un composant émetteur (diode à une couche)

Il s'agit de la forme de diodes la plus simple (voir figure I-11-a): elle est constituée de deux électrodes (ex: ITO et Al) entre lesquelles se trouve une couche de composant émetteur. Les électrodes injectent dans le polymère, pour l'une, des électrons, pour l'autre, des trous, qui, par recombinaison formeront des excitons (paires électron-trou). Pour obtenir des rendements d'émission élevés, le choix des électrodes doit être judicieux. En effet, le bas du niveau équivalent à la bande de conduction est proche du niveau du vide et, afin d'obtenir des courants d'électrons élevés, il faut utiliser des matériaux à faible travail d'extraction (alcalins, Ca (2,87 eV), Al, Mg/Ag...). Inversement, la position du haut de la bande de valence valant au moins 5 eV, une injection optimale de trous nécessite donc des électrodes de travail d'extraction élevé (Au, Pt, ITO...). Les électrons et les trous passent de leur électrode respective au matériau par effet tunnel. La tenue de ce type de diodes est limitée par les champs électriques élevés dans le polymère qui, par échauffement, peuvent détruire la diode: il faut donc choisir un polymère émetteur qui peut résister aux échauffements modérés.

Dans l'exemple qui suit, une étude d'électroluminescence a été réalisée sur une diode comprenant un seul polymère, le poly (3-octylthiophène) [Bra], et deux électrodes, l'ITO et le Calcium. La diode étant constituée d'un seul polymère, la technique d'élaboration du polymère est donc le dépôt par voie solvatée à partir d'une solution de tétrahydrofuran. Le seuil de luminescence se situe à 10 V; le pic d'émission est situé dans le rouge-orange, mais l'efficacité quantique est relativement faible ($= 2,5 \cdot 10^{-5}$ photon/électron à température ambiante).

Plus difficile est la synthèse de diodes électroluminescentes émettant au-delà du vert (dans le bleu). Récemment, une émission lumineuse a été mise en évidence dans des diodes électroluminescentes avec des copolymères à base de PPV [Sok]. La structure de la diode

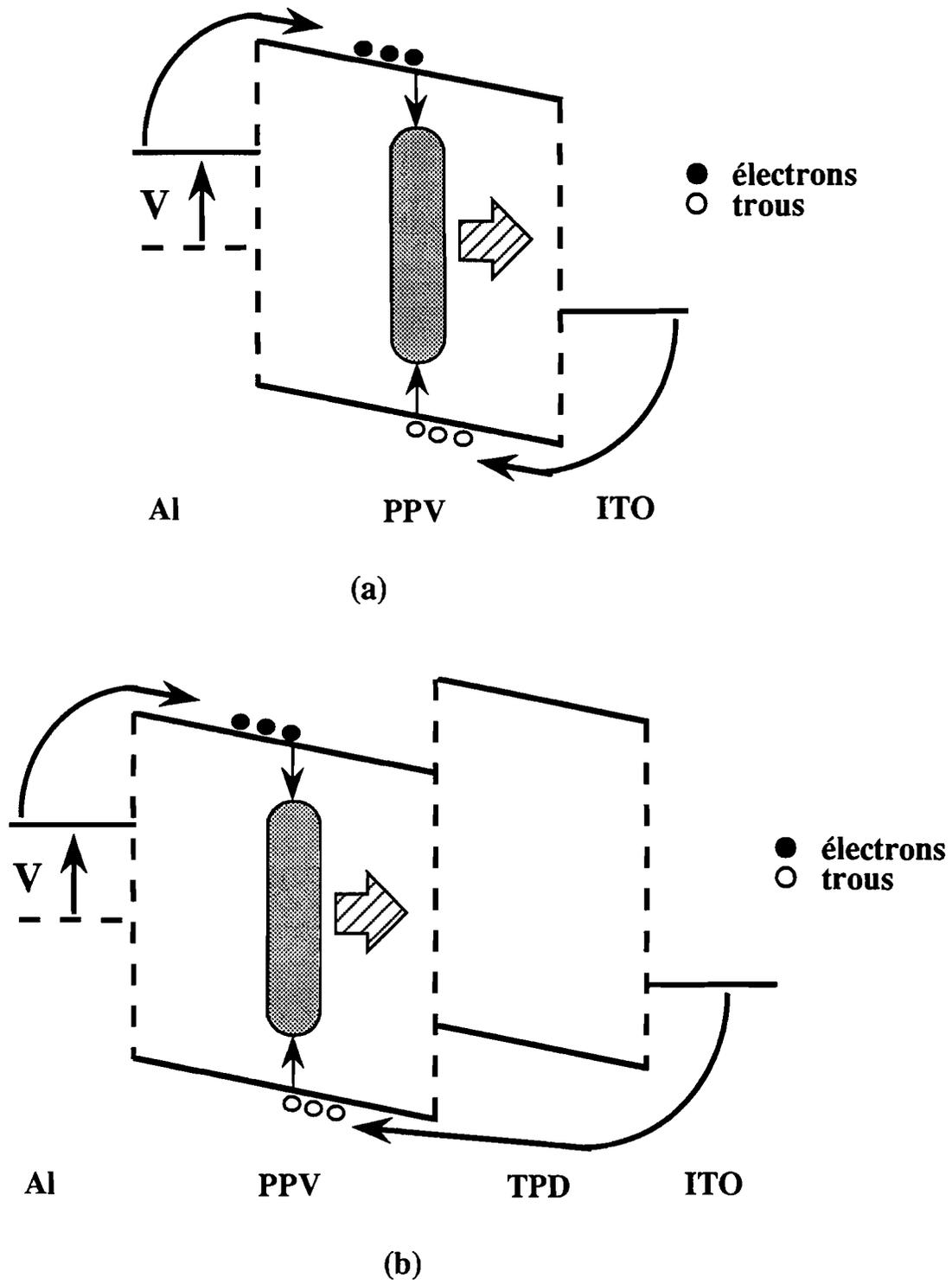


Figure I-11. Configuration structurale des diodes.

est simple, constituée de deux électrodes injectant pour l'une des électrons (Al), et pour l'autre des trous (ITO), et du copolymère à base de PPV dont l'épaisseur varie de 30 à 80 nm. La luminescence est détectée à partir de 20 V. L'électroluminescence résulte de la désexcitation radiative d'états singulets excités situés dans les groupes de chromophore du polymère, suite à la recombinaison de porteurs de charges injectées à partir des électrodes. Le spectre d'émission montre la présence d'un pic dans le bleu (465 nm).

b-Diodes constituées d'un composant émetteur et d'une couche de transport de trous (diodes à deux couches).

Ce type de diodes (voir figure I-11-b) est constitué d'une couche de polymère émetteur, d'un polymère de transport de trous, et de deux électrodes injectant, pour l'une des électrons, et pour l'autre des trous. La présence d'une couche de transport de trous dans la diode permet de confiner la zone des recombinaisons électrons-trous à l'intérieur de la couche émettrice, et de relever l'efficacité d'injection des trous dans le polymère émetteur, dans le but d'accroître l'efficacité radiative de la diode. Ainsi, lorsqu'on fait varier l'épaisseur de la couche de transport de trous, on déplace la zone de recombinaison de l'anode vers la cathode. Il est donc important d'optimiser l'épaisseur de la couche afin d'éviter de situer la zone des recombinaisons au voisinage des électrodes, ce qui a pour conséquence de "quencher" la luminescence. Dans l'exemple qui suit [Tan], le polymère émetteur et la couche polymère de transport de trous sont respectivement l'Alq (8-hydroxyquinoline aluminium), et la diamine (amine aromatique). L'efficacité radiative de ce type de structure est de 1%; mais le dopage de la couche d'Alq avec des molécules, de concentration contrôlée, ayant des propriétés fluorescentes (coumarin 540, et le 4-(dicyanométhylène)-2-méthyle-6-(p-diméthyle aminostyryle)-4H-pyrane (DCM)) permet de doubler, voire tripler, la valeur de l'efficacité radiative. Les deux polymères sont, bien sûr, déposés par sublimation sous vide, technique particulièrement adaptée pour le dépôt de polymères différents. Poursuivant cette expérience, Mori et al [Mor] ont cette fois-ci remplacé les trois dopants par de la teinture de squarylium, et la diamine par le TPD

(N,N'-diphényl-N,N'-bis(3-méthylphényl)-1,1'-diphényl-4,4'-diamine), dans le but de synthétiser des diodes électroluminescentes organiques, de couleur modulable en fonction de la tension appliquée. Pour cela, les polymères principal et dopant doivent avoir tous deux des propriétés émettrices mais à des longueurs d'onde assez éloignées. La longueur d'onde de fluorescence du dopant située préférentiellement à l'interface (TPD/Alq3) est supérieure à celle du polymère principal (Alq3). De cette façon, la couleur de l'émission lumineuse de la diode électroluminescente passe du rouge (pic d'émission du dopant) au vert (pic d'émission du polymère luminescent) lorsqu'on fait varier le champ électrique appliqué.

I-4-Matériaux organiques synthétisés par dépôt plasma (avec décomposition des espèces réactantes)

L'étude des films minces (quelques milliers d'Angström) synthétisés par dépôt plasma suscite également un grand intérêt dans la recherche scientifique, pour des applications potentielles dans les systèmes solaires électroniques, les transistors, les panneaux de visualisation, les sources de lumière pulsée etc...

Les composants électroluminescents en couche mince les plus courants peuvent être de structure Métal-Semiconducteur-Métal ou Métal-Isolant-Semiconducteur-Isolant-Métal, le matériau actif étant un semiconducteur organique ou inorganique.

Nous nous limiterons, dans cette étude bibliographique, à l'intérêt des couches minces organiques ou inorganiques amorphes synthétisées par dépôt plasma.

I-4-1-Couches inorganiques

Les films inorganiques amorphes les plus utilisés dans les composants électroniques sont, le plus souvent, des composés à base de Silicium (Si). On peut citer le

silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et autres dérivés comme le a-Si:C, le a-SiC:H, ou encore le silicium poreux.

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un matériau dont les caractéristiques sont assez proches du carbone amorphe hydrogéné (a-C:H). Les propriétés électriques et optiques dépendent très largement de la concentration d'atomes d'hydrogène dans le film, et des dispositifs de dépôt.

Plusieurs techniques de dépôt ont été développées pour la synthèse de composés à base de silicium amorphe. On peut citer le dépôt plasma par décharge lumineuse radio-fréquence [Ewa, Nit], le dépôt par pulvérisation (sputtering en anglais) [Pae, And], ou encore le dépôt par vapeurs chimiques (chemical vapour deposition (CVD) en Anglais) [N.M. Joh], à partir de silane (SiH_4), dichlorosilane (SiH_2Cl_2), disilane (Si_2H_6), ou le SiF_4 . Ces méthodes ont été améliorées dans le but d'obtenir des couches de bonnes caractéristiques électriques et optiques. C'est ainsi qu'on a développé le dépôt chimique assisté par filament chaud (on place un filament chauffé entre les deux électrodes) [Mah], les dépôts utilisant la configuration triode (avec trois électrodes) [Mat], ou encore le dépôt en phase gazeuse diluée avec des gaz inertes [Kni1]. Ces différentes méthodes ont permis de réduire le nombre d'espèces qui sont préjudiciables à l'obtention de couches de très bonne qualité.

En fonction des techniques de dépôt, le film peut contenir 5 à 25% d'atomes d'hydrogène, et toutes les propriétés du matériau sont alors sensibles à la proportion d'hydrogène et aux conditions de dépôt. L'hydrogène est le paramètre clé qui permet au silicium amorphe d'avoir de bonnes propriétés semiconductrices. En effet, les états associés aux liaisons Si-H ne sont pas présents dans la bande interdite du matériau, contrairement aux liaisons pendantes de Silicium (Si) libres: par conséquent, la densité d'états localisés profonds est très significativement réduite, comparé au Silicium amorphe (a-Si) [Kni2].

Le Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) comporte des structures en forme de colonnes [Kni3], séparées les unes des autres par un matériau, de basse densité, contenant une

proportion d'hydrogène beaucoup plus élevée que dans les colonnes. Celle-ci sont orientées suivant la direction de croissance du film et ont une taille de l'ordre de 100 Å. Les films qui possèdent les meilleures propriétés semiconductrices et les plus basses densités de défauts sont élaborés dans des conditions telles que la structure en forme de colonne est inhibée (c'est à dire à faible puissance de décharge, et sous atmosphère de silane pur) [Kni3].

Le spectre d'absorption infrarouge permet de mettre en évidence la présence d'atomes d'hydrogène dans les liaisons SiH, SiH₂, SiH₃, et (SiH₂)_n.

Les propriétés électroniques du film sont très sensibles aux conditions de dépôt [Mot]. La densité des liaisons pendantes peut ainsi varier de 10¹⁹ cm³ à 10¹⁵ cm³, en fonction des conditions de dépôt. Au fur et à mesure que la densité de défauts décroît, le processus de transport passe d'une conduction de type Hopping au niveau de Fermi, à une conduction entre les queues de bandes.

Le gap optique du a-Si:H (1,6-1,8 eV) est aussi sensible à la densité d'atomes d'hydrogène et aux conditions de dépôt. Lorsqu'on considère le diagramme de bandes d'un semiconducteur amorphe (voir figure I-2-b), la bande interdite comprend des états étendus (bandes de valence et de conduction), des états localisés (c'est à dire les queues de bandes, directement liées au désordre), et des états de défauts. Toutes ces caractéristiques peuvent avoir une influence sur les propriétés de luminescence du matériau. La luminescence, dans le a-Si:H, peut être due à quatre types de transitions [Str]:

- la transition associant les états localisés dans les queues des bandes de valence et de conduction, avec un pic situé dans la gamme 1,25-1,5 eV; ce type de transition est le plus commun, et correspond à l'efficacité radiative la plus importante.

- la transition associée aux niveaux de pièges du matériau (dans la gamme des 0,8-0,9 eV), lorsqu'il contient une forte densité de pièges; l'efficacité n'est jamais très élevée (moins de 1% de l'efficacité du type de transition précédent), et dépend très peu de la température.

- une transition associée à la présence d'atomes d'oxygène (par une oxydation après dépôt, ou bien lors du dépôt), avec un pic situé vers 1,1 eV.

- une transition due à la présence de porteurs thermalisés (chauffés thermiquement); elle se produit à des énergies supérieures au gap optique du film (typiquement vers 2,3 eV) et son efficacité est 10^{-4} fois plus faible que celle du premier type de transition. Tout récemment il a été démontré que ce type de transition est dû à des contaminations de surface: elle n'est donc pas une propriété intrinsèque du matériau.

Le processus d'émission dominant, dans le a-Si:H, est celui qui associe les états localisés: il est donc directement lié aux propriétés intrinsèques du matériau.

Le rôle des liaisons pendantes dans la luminescence est très important car elles agissent comme des centres de recombinaison non-radiative.

La recherche de diodes électroluminescentes faisant intervenir des matériaux pouvant émettre dans le bleu, constitue actuellement un enjeu très important pour des applications industrielles. On assiste donc à une compétition entre des matériaux synthétisés par des méthodes très différentes, mais dont le seul but est d'être les plus performants. La contribution des films à base de Silicium est très remarquable. Avec la multiplication des techniques de dépôt du a-Si:H (dispositifs de dépôt très variables, utilisation de gaz inertes associés au monomère etc...), des chercheurs ont pu réaliser la synthèse de films a-Si:H, de gaps optiques situés dans la gamme des 1,8-2,2 eV, en jouant uniquement sur la concentration de Silane [Aki]. Les couches ont été synthétisées par décharge lumineuse radio-fréquence en utilisant du Silane très fortement dilué dans de l'Hélium (He), et elles se caractérisent par une bonne propriété photoluminescente. De même, Wolford et al. [D.J. Wol] ont pu obtenir des films a-Si:H possédant des gaps optiques situés dans la gamme 2-2,6 eV, élaborés par décharge lumineuse rf en utilisant du Disilane (Si_2H_6) comme gaz monomère, et à une température de substrat de l'ordre de 100°C.

Des couches amorphes ont été synthétisées avec du Silicium, associé à d'autres matériaux comme le Carbone (C), le Germanium (Ge), dans le but de déplacer la longueur d'onde d'émission vers les hautes énergies, et aussi d'accroître l'efficacité radiative des composants: on a alors des composés de type $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$, ou $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{:H}$ (x étant la proportion (ou la fraction) du Silicium). Une émission lumineuse a été observée dans des composants électroluminescents de type $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$, sous la forme d'une hétérojonction p-i-n (p=dopé p, i=intrinsèque, n=dopé n); la longueur d'onde d'émission dépend de la fraction de Carbone dans la couche intrinsèque (i) [Kru, Mun, et Zha1].

On assiste aussi à des investigations approfondies sur le Silicium poreux, ou nanocristallin, qui se distingue du $a\text{-Si:H}$ par une structure amorphe contenant des cristaux de très petite taille (typiquement dans la gamme 5-7 nm). Le Silicium poreux consiste en une structure semblable à une éponge, avec des puits quantiques de dimension inférieure à 5 nm, formés par gravure électrochimique.

Les propriétés optiques de ces matériaux dépendent fortement de la taille des cristaux: le gap optique du film augmente lorsque la taille des cristaux diminue, à l'échelle nanométrique. Après la découverte des propriétés de photoluminescence du silicium poreux, des études d'électroluminescence ont été développées tout récemment, sur ces couches. Le phénomène d'électroluminescence a été mis en évidence sur des films de silicium poreux, avec une émission dans le rouge: mais ces émissions étaient de faible intensité, et efficacité [Kos]. Ensuite, une émission lumineuse a été mise en évidence dans le vert, et le bleu, à partir de composants constitués d'un film de silicium poreux, mais dont l'efficacité radiative reste faible [Ste1, Lee].

Plus récemment, Steiner et al. [Ste2] ont réussi à accroître l'efficacité radiative de composants électroluminescents, constitués d'un film de silicium poreux traité par de l'Indium. Le principe consiste à placer de l'Indium par dépôt électrochimique dans la zone poreuse du matériau. L'efficacité quantique radiative du composant passe alors de $3,3 \cdot 10^{-5} \%$ (pour un film non traité) à $5 \cdot 10^{-3} \%$, avec une longueur d'onde d'émission dans le bleu ($\lambda = 480 \text{ nm}$).

I-4-2-Couches organiques

Parmi les différents films organiques étudiés, nous distinguerons les films de type diamant et le carbone amorphe hydrogéné:

a-Films de type diamant et "diamond-like" ((DLC) en Anglais)

Le film diamant consiste en un carbone polycristallin ou cristallin possédant exclusivement des liaisons hybrides sp^3 (sites tétraédriques). Mais le film "diamond-like" se rapporte au matériau qui contient une proportion significative de liaisons hybrides sp^3 qui peuvent être soit amorphes, soit dans des inclusions cristallines mélangées (ou noyées dans) à d'autres types de liaisons comme le graphite ou les liaisons oléfiniques [Ang, Des, et Spi]. Chose étonnante, ces deux types de matériau ont beaucoup de propriétés communes: ils sont optiquement transparents dans l'infrarouge (IR), ont une conductivité thermique élevée, un faible coefficient de friction, une résistivité électrique élevée, sont inertes chimiquement, et résistent à l'attaque chimique (applications comme couches de passivation des circuits intégrés) [Ono]. Par conséquent, étant donné que l'élaboration des films diamants requiert une température qui excède souvent 700°C , il est préférable de synthétiser des films "diamond-like" pour lesquels une température de 300°C suffit, dans le cas d'applications nécessitant l'une ou l'autre des propriétés précédemment évoquées [Kas].

Mais il existe des différences d'ordre structurale et optique entre ces deux types de matériaux:

- des molécules d'hydrogène sont présentes dans les films "diamond-like" (avec des proportions qui varient de 30% à 60%), tandis que dans les films à structure diamant il n'y a pas de trace d'hydrogène [Kap].

- si la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 6,9 eV [Pat] pour le film diamant, il est difficile de synthétiser des films "diamond-like" avec des gaps optiques

aussi élevés à cause de la présence de queues de bandes de conduction et de valence dans la bande interdite du matériau.

Plusieurs techniques ont été développées pour la synthèse des carbones à structure diamant, et "diamond-like" (DLC). Le dépôt de films diamants peut se faire par dépôt chimique renforcé par plasma (plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) en Anglais) [Cha] ou dépôt chimique assisté par filament (filament-assisted CVD en Anglais) [Sin]. Par contre la synthèse de films "diamond-like" peut être obtenue en utilisant soit des faisceaux d'ions (d'énergie 100 eV typiquement), soit par PECVD. Les sources de carbone utilisées pour l'élaboration du "diamond-like" par le processus de dépôt PECVD sont, généralement, des gaz hydrocarbonés.

Les couches minces de carbone "diamond-like" (DLC) ont été étudiées pour une variété d'applications dans les couches anticorrosives (de protection) et optiques [Gic]. En ce qui concerne l'aspect optique, la recherche de composants électroluminescents avec des films minces de carbone à structure diamant, de large bande interdite ($E_{op} > 2$ eV), est très développée à l'heure actuelle. Le carbone de type DLC semiconducteur est un matériau prometteur grâce:

- à ses fortes propriétés de photoluminescence
- à la possibilité de synthétiser des films pouvant émettre dans le bleu optique ($E_{opt} > 2$ eV)
- à son insensibilité à l'humidité.

L'électroluminescence a été observée pour la première fois dans des structures Métal-Isolant-Semiconducteur-Isolant-Métal (M.I.S.I.M.) dont la couche active est un film de carbone de type DLC semiconducteur [Kim]. L'émission lumineuse est détectée à température ambiante lorsqu'une tension alternative au moins égale à 200 Volts est appliquée entre les bornes métalliques du composant. L'étude spectrale révèle la présence d'un pic d'émission à 1,9 eV. Mais l'efficacité radiative de ce composant reste encore très faible (0,002 lm/W).

b-Le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H).

Les couches de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) peuvent être élaborées par polymérisation en phase gazeuse (méthane, acétylène, dérivés de benzène etc...) dans des réacteurs plasma radiofréquence [Var], ou basse fréquence [Ben], ou encore par dépôt chimique assisté par plasma (PACVD) [Rob1].

La composition de ces matériaux peut varier du type "polymer-like" (matériau très hydrogéné et mou) à "diamond-like" (matériau très carboné et dur) en passant par les films à structure graphitique ("graphitic-like"), en fonction des conditions d'élaboration. Les films a-C:H se caractérisent par la présence de liaisons hybrides sp^1 , sp^2 , et sp^3 , avec des proportions qui dépendent fortement des paramètres de dépôt (c'est à dire la pression du gaz dans le réacteur, la puissance de la décharge, la température du substrat, la géométrie du réacteur, etc...). Le graphite est une structure carbonée avec des sites trigonaux et une hybridation sp^2 , alors que la structure polymère consiste en une double liaison carbone-carbone (hybridation sp^2). On utilise les termes "diamond", "graphitic", et/ou "polymeric" suivis de l'extension "-like", à cause du caractère amorphe du film a-C:H.

Sur la base d'investigations structurales (spectroscopie I.R., diffraction des électrons, E.S.C.A., pertes d'énergie et Raman), certains auteurs [Ken] proposent une structure amorphe formée par des liaisons tétraédriques et trigonales de carbone, d'autres une structure composite [Vor, Cou] (matrice polymérique renfermant des microcristaux de graphite et/ou de diamant), voire encore une structure constituée d'îlots de cycles aromatiques interconnectées par des atomes de carbone en site tétraédrique [Rob2].

L'étude des films, élaborés par décharge lumineuse radio-fréquence, montre que le gap optique et les propriétés électriques dépendent du rapport sp^2/sp^3 [Var].

- lorsqu'on réduit la pression dans le réacteur, on a un changement de composition du matériau, consécutivement à une augmentation des liaisons hybrides sp^3 . La résistivité électrique croît rapidement, en passant de $2 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}$ à $5 \cdot 10^{12} \Omega \text{ cm}$.

- lorsqu'on élève la puissance de la décharge, la proportion de liaisons sp^2 diminue tandis que la concentration de liaisons sp^3 augmente: mais la résistivité électrique décroît avec la puissance de décharge.

Comme il est possible de faire varier le gap optique de ces films de 4 eV à 1,5 eV, on peut espérer, en optimisant les paramètres de dépôt, synthétiser des couches de a-C:H avec d'intéressantes propriétés de luminescence dans le visible.

Les couches minces de carbone amorphe hydrogéné peuvent être utilisées dans des composants électroniques, avec une longueur d'onde d'émission pouvant aller dans le bleu: mais l'efficacité de ce type de composants reste encore inférieure à celle des Polymères Conducteurs Electroniques (PCE) (voir paragraphe I-3) les plus performants, due en partie à la présence de pièges dans la bande interdite du matériau. Une émission lumineuse, visible à l'oeil nu, a été mise en évidence, dans le bleu, dans une structure M.I.M. constituée d'un film mince de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), à température ambiante [Zha2]. Les films sont élaborés dans un réacteur plasma radiofréquence, sous atmosphère d'acétylène et d'hydrogène ($C_2H_4 + H_2$), à 230°C. L'étude spectrale montre la présence de deux pics d'émission à 2,34 eV et à 2,12 eV. Selon les auteurs, le pic d'émission situé à 2,12 eV est attribué à la recombinaison des paires électron-trou entre les états localisés des électrons π et les états des queues de la bande de conduction, tandis que la présence d'un pic d'émission à 2,34 eV est attribuée à la recombinaison des paires électron-trou entre les états des queues de bandes de conduction et de valence.

II-Electroluminescence due à un effet d'électrode ou de surface (Phénomène de surface).

Les phénomènes d'électroluminescence peuvent aussi avoir pour origine la surface d'une électrode métallique. Nous verrons que de tels effets ont été mis en évidence dans les trois types de jonctions étudiées ci-après. L'origine de l'émission

lumineuse est la désexcitation radiative des plasmons de surface générés dans ces structures, suite à l'application d'un champ électrique. Nous donnons dans la suite quelques éléments de compréhension des plasmons de surface.

II-1-Les modes de plasmon dans les métaux

II-1-1-Plasmons de Volume

Un plasma est, par définition, un milieu où les concentrations de charges positives et négatives sont égales. A partir de l'équation du mouvement d'un électron libre soumis à un champ électrique, et des équations de Maxwell, on détermine l'expression de la fonction diélectrique d'un gaz d'électrons libres [Kit]:

$$\epsilon = 1 - (\omega_p / \omega)^2$$

avec $\omega_p^2 = ne^2 / m\epsilon_0$

où

- ω_p : fréquence plasma
- ω : fréquence
- n : concentration électronique
- e : charge de l'électron
- m : masse de l'électron
- ϵ_0 : constante diélectrique du vide

Lorsque $\epsilon(\omega_l) = 0$, (1 pour longitudinal) on a un mode d'oscillation longitudinale d'un gaz électronique pour $\omega_l = \omega_p$. Une oscillation de plasma longitudinale se traduit par un déplacement uniforme d'un gaz électronique dans une fine lame métallique. Le gaz électronique se déplace en bloc par rapport à l'ensemble des ions positifs.

Un plasmon de volume est une excitation collective longitudinale d'un gaz d'électrons de conduction. On peut créer un plasmon de volume lorsqu'on fait traverser un film métallique par un électron ou réfléchir un électron sur un métal. L'électron perd alors une énergie égale à un multiple entier de l'énergie du plasmon.

II-1-2-Plasmons de Surface

Des fluctuations de densité d'électrons associées au plasmon de volume dans un gaz d'électrons libres peuvent s'écrire sous la forme [Rit]:

$$\delta n(r,t) \approx \delta n_0 \exp[i(kr - \omega_k t)]$$

avec
$$\omega_k \approx (\omega_p^2 + (3/5)v_F^2 k^2)^{1/2}$$

où

- n_0 : densité d'électrons à l'équilibre
- k : vecteur d'onde du plasmon
- r : rayon
- ω_k : pulsation de l'onde
- t : temps
- ω_p : pulsation de résonance de Langmuir
- v_F : vitesse de Fermi

Lorsque le gaz d'électrons arrive sur la surface du solide, le vecteur d'onde k peut s'écrire sous une forme complexe. Les fluctuations de densité sont alors limitées à la surface du solide, on a alors des plasmons de surface.

On peut aussi définir le plasmon de surface par l'excitation collective d'électrons à la surface d'un métal (ou à l'interface métal-diélectrique). Lorsqu'un électron crée un plasmon de surface, il y a couplage électron-plasmon. La désexcitation radiative des plasmons de surface (émission de photons) se fait lorsqu'on a couplage plasmon-photon,

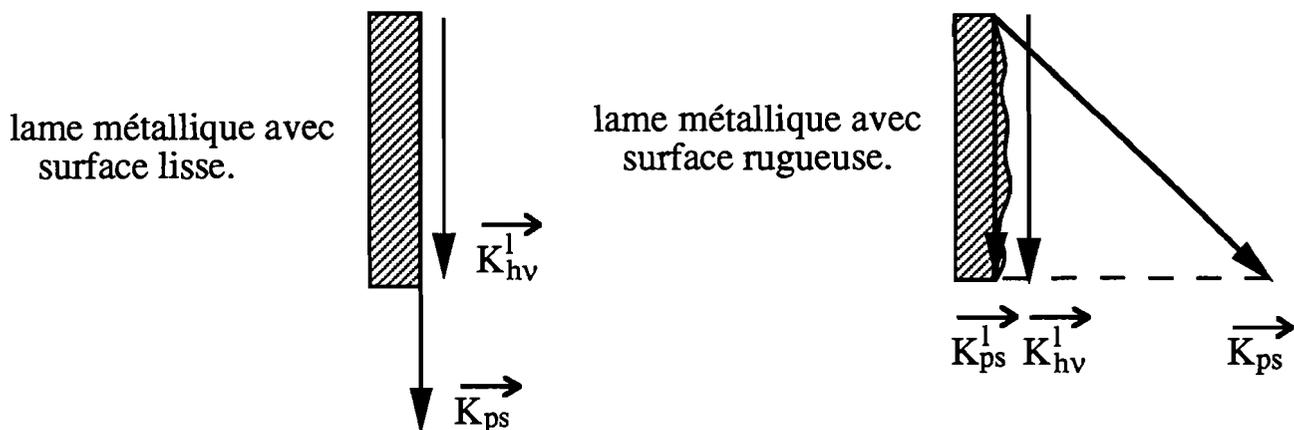
c'est à dire lorsque les composantes longitudinales du vecteur d'onde des photons (k_{hv}) et du vecteur d'onde des plasmons de surface (k_{psl}) sont égales. A titre d'exemple, si l'on considère une jonction tunnel Al (20 nm)-Al oxyde (3 nm)-Ag (20 nm) [Soo], on constate que les vecteurs d'onde du mode de plasmon de la jonction (k_{ps}) sont situés dans la gamme des $1-5 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. Cette valeur est, de loin, supérieure à celle qui correspond aux vecteurs d'onde des photons ($k_{hv} \approx 0,2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$), ce qui explique que le couplage plasmon-photon n'est possible qu'en présence de rugosité de surface (voir figure I-12). En effet, lorsque la surface (ou interface) est parfaitement lisse, les vecteurs d'onde des plasmons sont beaucoup plus importants que ceux des photons et par conséquent la conservation des quantités de mouvement est impossible. La rugosité de surface a pour objet de réduire la composante des vecteurs d'onde des plasmons parallèle à la surface de telle sorte qu'il puisse y avoir conservation des vecteurs d'onde du plasmon de surface et du photon: d'où l'émission de lumière.

L'implication des modes de plasmons de surface dans la luminescence a été mise en évidence dans trois types de jonctions:

II-2-Les diodes à effet tunnel

Lambe et Mc Carthy ont mis en évidence, en 1976, une émission lumineuse à large bande dans le visible, à partir de jonctions tunnel Métal-Oxide-Métal avec un isolant très mince (quelques dizaines d'Angström). Dans ces jonctions [Lam], compte tenu de l'épaisseur des isolants, la conduction est régie par un courant tunnel. Le mécanisme d'émission, suggéré par les auteurs, repose sur le principe d'excitation et de désexcitation radiative des plasmons de surface:

- les électrons sont injectés par effet tunnel inélastique dans la jonction tunnel. Le courant tunnel excite un plasmon de surface de la jonction, qui se désexcite alors radiativement en présence de rugosité de surface.



\vec{K}_{ps} : vecteur d'onde du plasmon de surface.

\vec{K}_{ps}^l : vecteur d'onde longitudinal du plasmon de surface.

\vec{K}_{hv}^l : vecteur d'onde longitudinal du photon.

Figure I-12. Schéma illustrant l'importance de la rugosité dans l'émission lumineuse.

On distingue principalement trois modes de plasmons de surface dans une jonction tunnel [Soo]:

- un mode "lent" ou mode de jonction (associé à un vecteur d'onde fort) avec un champ magnétique concentré dans la région de la barrière isolante, et résultant du couplage des modes de plasmon sur les surfaces internes du métal (interfaces métal-isolant).
- deux modes "rapides" (vecteur d'onde faible) associés à chacune des deux surfaces externes des métaux (interfaces métal-vide ou métal-verre).

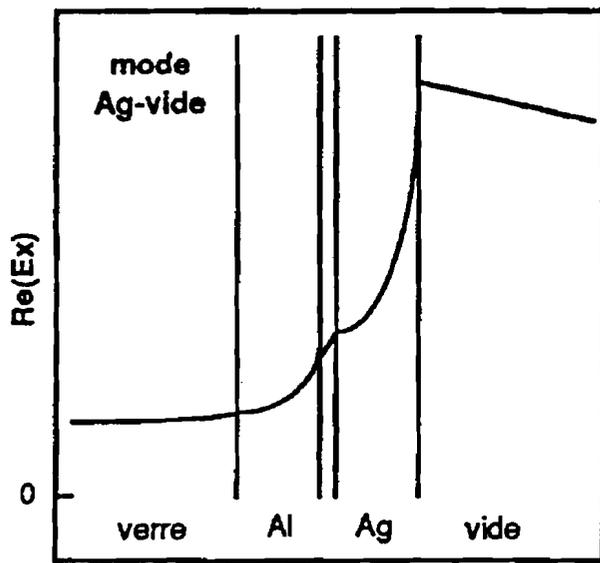
Le spectre d'émission est à large bande dans le visible, avec une fréquence de coupure ν_{CO} dépendante de la tension de polarisation V par la relation $h \nu_{CO} = e V$. La figure I-13 donne la dispersion des plasmons de surface dans une jonction tunnel Al(20 nm)-Al oxide(2 nm)-Ag(20 nm) déposée sur un substrat de verre.

En principe, dans les jonctions tunnel, tous les modes de plasmon de surface peuvent être associés directement à l'émission lumineuse, selon la présence et l'importance de la rugosité de surface dans la jonction. Certaines études [Daw, Lak1, Lak2, Swi] tendent à privilégier une émission provenant de la désexcitation du mode lent, tandis que d'autres auteurs [Kir1, Kro, Lak3] pensent que les modes rapides peuvent participer à l'émission lumineuse.

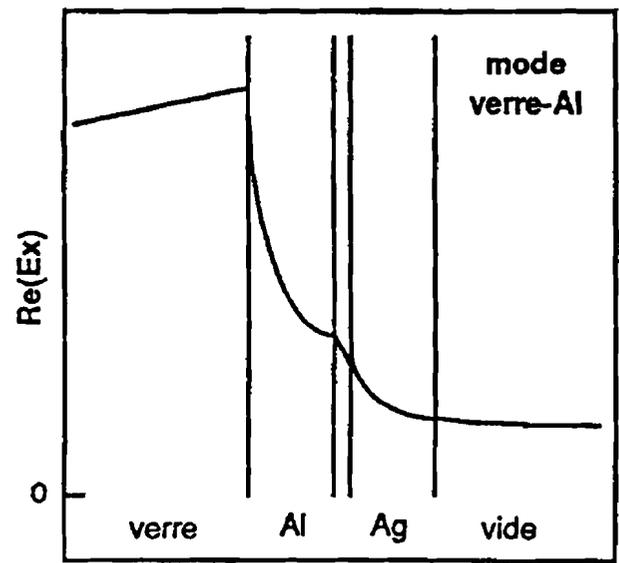
L'utilisation des jonctions tunnel dans des systèmes électroniques d'applications diverses a fait l'objet d'un grand intérêt. Parmi les nombreuses applications possibles on peut citer le développement croissant des microscopes à effet tunnel [Rei, Gim, et Ber].

II-3-Les structures à injection d'électrons

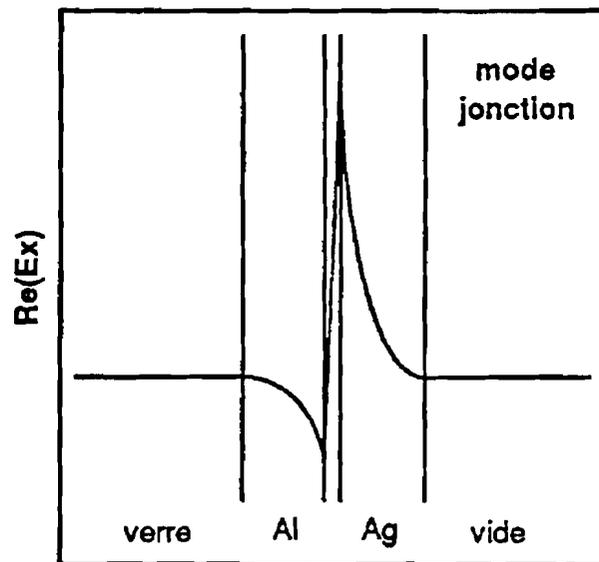
Plus récemment (en 1983) [The1], il a été montré que l'excitation des plasmons de surface pouvait se faire quelque soit le mode de conduction des électrons dans l'isolant. Dans les structures à injection d'électrons Si-SiO₂ (dopé au Si)-SiO₂-Métal(250 Å), les électrons sont injectés par un effet tunnel élastique dans l'isolant et sont collectés par



(a)



(b)



(c)

Figure I-13. Profil du champ électrique $Re(E_x)$ des trois modes de plasmons de surface dans une jonction tunnel Al (20 nm)-Al oxyde (2 nm)-Ag (20 nm), déposée sur un substrat de verre [SOO].

l'électrode métallique (polarisée positivement), sous forme de porteurs chauds (voir Figure I-14).

Ceux-ci excitent les plasmons de surface sur la surface externe du métal, en cédant leur énergie. En présence de rugosité de surface, on a couplage des modes de plasmons aux photons: il s'ensuit une émission lumineuse par désexcitation radiative des plasmons, seulement en surface de l'électrode métallique polarisée positivement.

II-4-Les structures MIM constituées d'un isolant épais

Cette étude a été effectuée au sein du laboratoire de Génie Electrique de Toulouse par P. Canet. Des investigations à caractère électrique et optique ont été menées sur des structures Métal-Isolant-Métal (MIM) [Can1]: celles-ci sont constituées, contrairement aux jonctions tunnel, d'un isolant relativement épais (quelques milliers d'Angström) et, d'électrodes d'Aluminium et d'ITO. Le film mince isolant est une couche à matrice polymère contenant des agrégats d'or (composite), classée parmi les matériaux hydrocarbonés denses et les carbones amorphes. La synthèse de ces couches repose sur la polymérisation de propane dans une décharge lumineuse basse pression entretenue en radiofréquence et sur la pulvérisation simultanée d'atomes d'or par l'argon.

Le processus d'émission est à trois étapes:

- établissement dans le diélectrique d'un régime de conduction permettant la création de porteurs chauds (après injection des charges dans le diélectrique, sous l'effet d'un champ électrique)
- excitation des modes de plasmons par les porteurs chauds en surface de l'électrode métallique polarisée positivement
- couplage entre plasmons de surface et photons via la rugosité de l'électrode : il s'ensuit une émission lumineuse par désexcitation radiative des plasmons de surface sur l'électrode polarisée positivement, c'est à dire celle qui collecte les électrons.

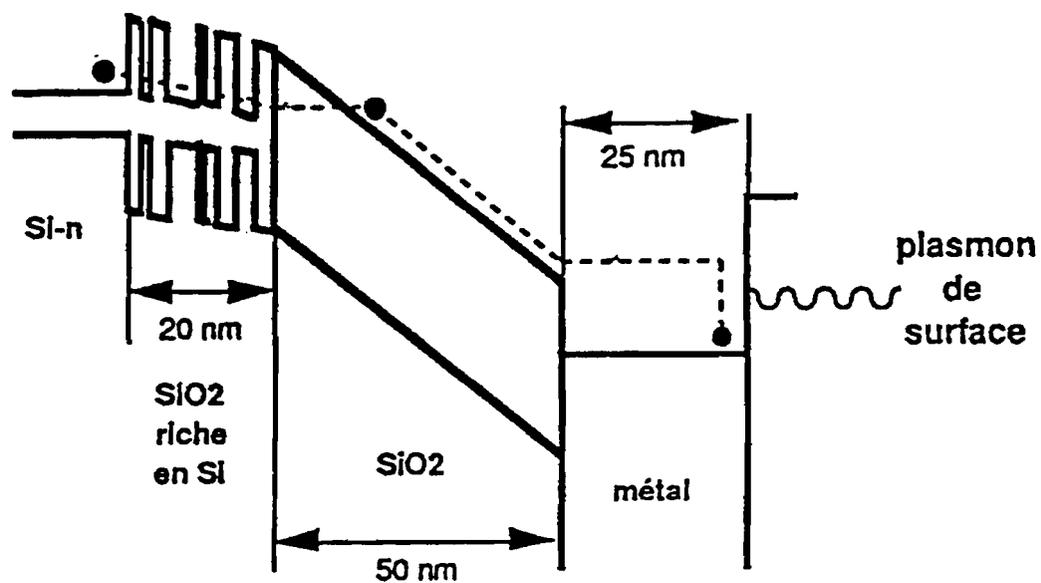


Figure I-14. Diagramme de bandes d'une structure à injection d'électrons polarisée en direct [The].

Dans ces structures, compte tenu de l'épaisseur de l'isolant (plusieurs milliers d'Ångström), le couplage des modes de plasmon à travers la matrice isolante n'est pas envisagé par les auteurs à cause de l'effet d'écran. L'effet de polarité observé peut être expliqué par une probable indépendance des modes de chaque côté de la structure [Can2]. Cependant, on peut considérer qu'un mode de plasmon de surface peut se développer à l'interface interne (métal-isolant) et un autre sur la surface externe (métal-vide ou métal-verre) de l'électrode métallique, pourvu qu'elle soit suffisamment mince (\approx semi-transparente). En présence de rugosité de surface, on a couplage des modes de plasmons et de photons.

Il y a ainsi une forte analogie entre l'effet observé sur les structures constituées d'un isolant épais, et l'électroluminescence des structures à injection d'électrons.

CHAPITRE II

Chapitre II: Dispositifs expérimentaux

I-Les échantillons

I-1-Structure de l'échantillon

L'échantillon consiste en une structure de type "sandwich" Métal-Isolant-Métal (M.I.M.) comprenant (voir figure II-1):

- une lamelle de verre, de dimension $(24 \times 36) \text{ mm}^2$.
- deux bandes d'ITO ($\approx 1300 \text{ \AA}$) déposées sur la lamelle de verre (dépôts Balzers). L'ITO est un oxyde d'Indium et d'étain, transparent optique (coefficient de transmission optique plat: 80% entre 300 et 900 nm) et conducteur électrique (de résistance $100 \Omega/\text{carré}$).
- une couche mince de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) de quelques milliers d'Angström d'épaisseur, synthétisée au laboratoire.
- un dépôt d'Aluminium épais ($\approx 1000 \text{ \AA}$) termine la structure.

La prise des contacts électriques est réalisée hors de la zone étudiée ($\approx (4 \times 6) \text{ mm}^2$).

I-2-Synthèse des couches minces

Le film de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), étudié dans nos structures M.I.M., a été déposé par plasma froid dans une atmosphère de méthane (CH_4) [Ben]. Celui-ci a été choisi comme gaz plasmagène en raison de son faible coût, de sa faible toxicité, et aussi parce que ses propriétés physico-chimiques sont bien connues au laboratoire.

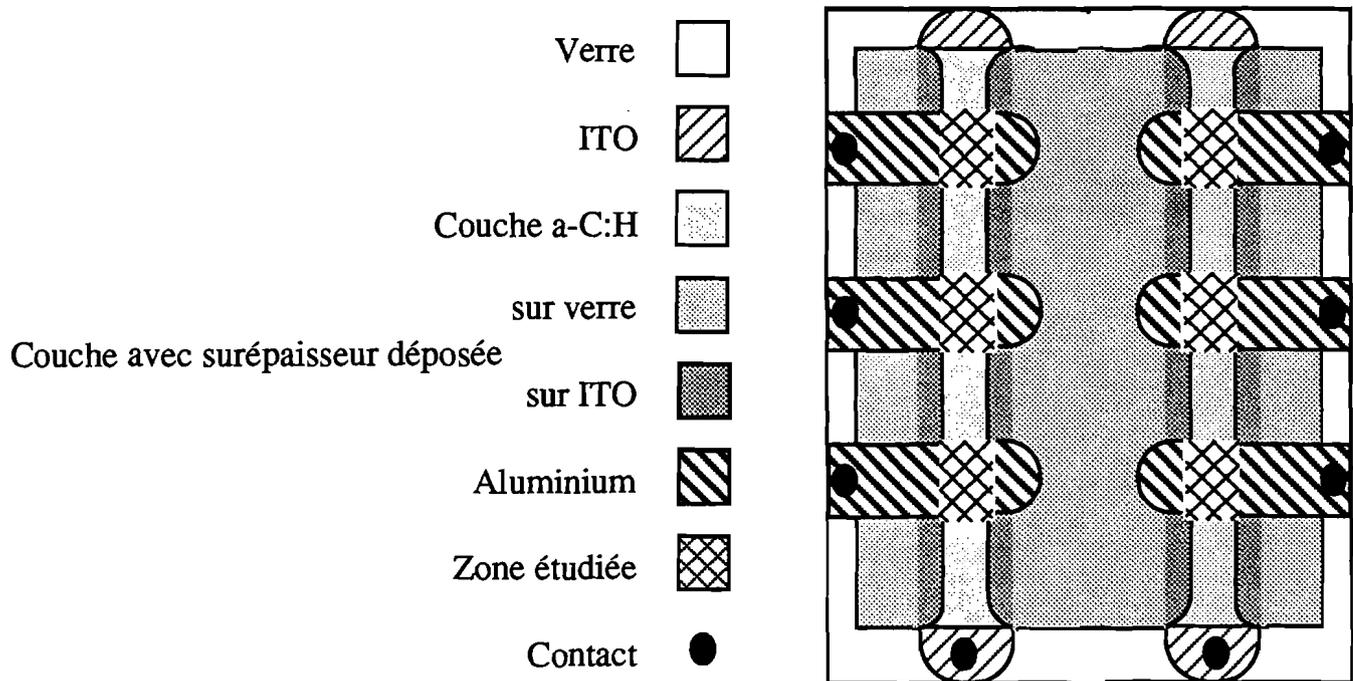


Figure II-1: Configuration des échantillons en couche mince (dimension du substrat de verre: 24 x 36 mm).

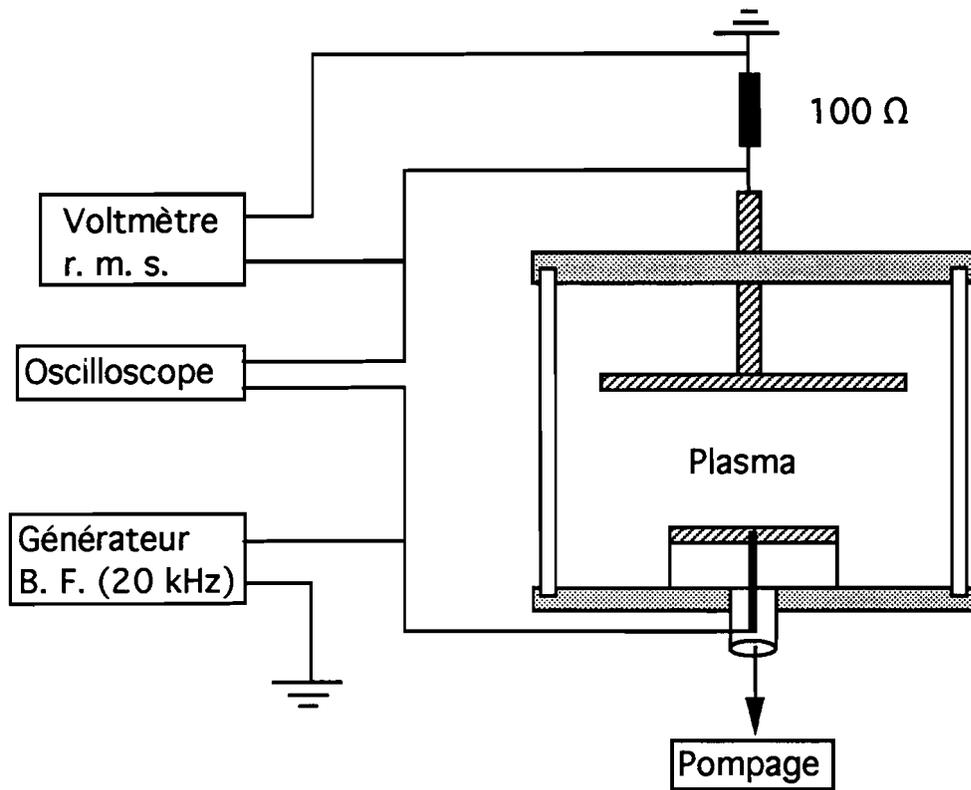


Figure II-2: Dispositif de dépôt des films a-C:H.

Le dépôt de la couche mince se fait dans un réacteur plasma à électrodes coplanaires alimenté par une tension sinusoïdale, à basse fréquence (20 kHz).

Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure II-2. Il comprend un cylindre en pyrex, de diamètre 12 cm, reposant sur deux plateaux en inox, sur lesquels différents passages ont été effectués pour permettre le pompage et l'entrée du gaz. Dans cette enceinte, il y a deux électrodes coplanaires dont l'une est fixée sur le plateau supérieur, et l'autre sur un support en téflon qui l'isole du plateau inférieur.

Le dépôt est réalisé en créant un plasma entre l'électrode supérieure, de diamètre = 14 cm, (anode reliée à la masse à travers une résistance de mesure du courant de décharge) et l'électrode inférieure, de diamètre = 7 cm, (cathode reliée à la haute tension à travers un potentiomètre qui permet de fixer soit le courant de décharge, soit la tension). La distance interélectrode est de 3 cm. Le substrat est localisé sur l'électrode inférieure de surface 22 cm².

La même figure montre l'ensemble du dispositif expérimental permettant la création d'une décharge luminescente et le contrôle des paramètres externes de celle-ci telles que la puissance ou la pression dans l'enceinte. Le méthane est introduit dans le réacteur à travers l'électrode supérieure, reliée à la masse. L'électrode inférieure, utilisée comme porte-substrat, est connectée au générateur de tension sinusoïdale. Une pompe primaire, couplée au réacteur, permet un renouvellement permanent du méthane admis dans le réacteur par un conduit. La pression de travail peut être contrôlée sur une plage réglable de 0,01 à 3 mbar. Le courant de décharge est mesuré à l'aide d'un voltmètre efficace connecté aux bornes d'une résistance (100 Ω) placée en série avec le circuit électrique.

Notons que la fréquence du signal d'excitation est fixée à 20 kHz. Par conséquent, cette décharge sera située dans la gamme des décharges basse fréquence.

Lorsqu'on applique une tension sinusoïdale entre les deux électrodes et qu'on introduit le gaz dans l'enceinte, on crée un plasma dans l'espace interélectrode, consécutivement à la polymérisation du gaz: il s'ensuit la formation d'un film solide sur le substrat (verre + ITO (ou métal)).

I-3-Amélioration Structurale de nos jonctions Métal-Isolant-Métal (M.I.M.)

La réalisation de structures M.I.M. ayant un fonctionnement stable est toujours délicate. La grande difficulté consiste à réaliser des dépôts homogènes et propres afin d'éviter notamment:

- la formation de zones faiblement résistives dans l'isolant qui peuvent alors drainer l'essentiel du courant, ce qui conduit à un échauffement local (puis général) de la structure, par effet joule, et sa destruction.

- le dépôt de films métalliques avec une forte teneur en impuretés, entraînant ainsi des défauts structuraux à l'interface métal-isolant (mais aussi dans le volume du métal).

Nous avons donc apporté quelques modifications par rapport à la configuration des échantillons qui avait été utilisée au laboratoire au cours des études précédentes, afin d'améliorer la qualité de nos jonctions (bonne tenue sous champ fort, reproductibilité des mesures électriques et optiques...). Ces changements interviennent lors des dépôts des couches isolante et métalliques.

Compte tenu que les couches (a-C:H) étudiées sont très minces (quelques milliers d'Å), l'épaisseur du film sur les bords de l'échantillon peut être inférieure à l'épaisseur attendue, augmentant ainsi le champ local et créant, par conséquent, une zone faible qui peut conduire au claquage. Nous avons donc instauré un système qui nous permet d'élaborer des couches minces, tout en renforçant les bords (ou la périphérie) de la structure, en utilisant la méthode suivante:

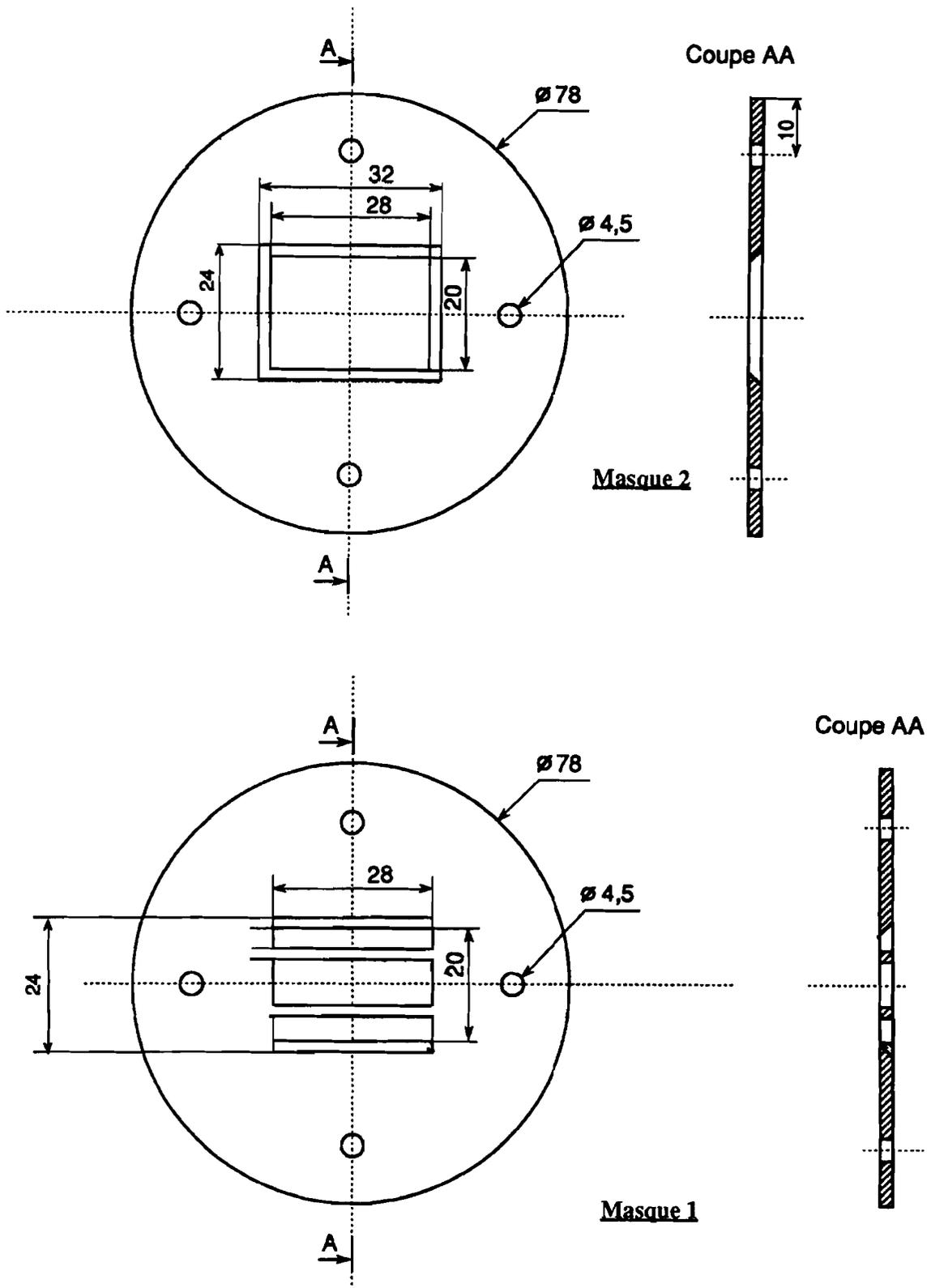


Figure II- 3: Schéma des masques utilisés pour le dépôt des couches minces
 - le masque 1 est utilisé pour le dépôt des surépaisseurs
 - le masque 2 est utilisé pour le dépôt de la couche mince.

- on réalise d'abord un premier dépôt de couche (a-C:H) sur les bords des bandes métalliques à l'aide du masque 1 (voir figure II-3), afin d'améliorer la tenue en tension de l'isolant

- ensuite on dépose la couche à étudier à l'aide du masque 2 (voir figure II-3), d'épaisseur voulue. De ce fait, l'épaisseur de la couche est plus importante sur les bords qu'au centre de l'échantillon.

Avant de remplacer le masque 1 par le masque 2, il est indispensable d'ouvrir le réacteur; ce qui peut présenter le risque de pénétration d'impuretés sur le substrat. Nous avons palié à ce risque en plaçant le réacteur plasma dans un bâti, maintenu sous vide primaire et muni de passages en gants de latex afin de pouvoir manipuler le réacteur. Ces aménagements nous ont permis de synthétiser des couches avec surépaisseur sur les bords afin d'améliorer la tenue de la structure sous champ fort, et assez homogènes pour limiter les formations de zones peu résistives.

De même, on doit apporter un soin particulier aux dépôts métalliques afin d'éliminer notamment la présence de défauts structuraux aux interfaces métal-isolant ainsi que des problèmes de conductivité électrique dans le métal. Pour cela, on procède d'abord à un dégazage sous vide, ensuite on fait une évaporation lente du métal, afin d'obtenir des films homogènes, et de bonne propriété interfaciale.

Par ailleurs, l'expérience montre que le recuit thermique de la structure finale, à une température de 50°C pendant 20 mn, conduit à une amélioration certaine de la stabilité de nos échantillons (le recuit thermique, à température moyenne, pourrait détruire les zones faiblement résistives des films a-C:H).

L'échantillon, ainsi obtenu, sera placé sur un support en Téflon qui regroupe les connexions électriques. La régulation en température de la structure M.I.M. au cours des mesures électriques et optiques est assurée par le contact partiel de la couche avec un radiateur en Aluminium, qui est lui-même en contact avec le réservoir thermostaté (voir

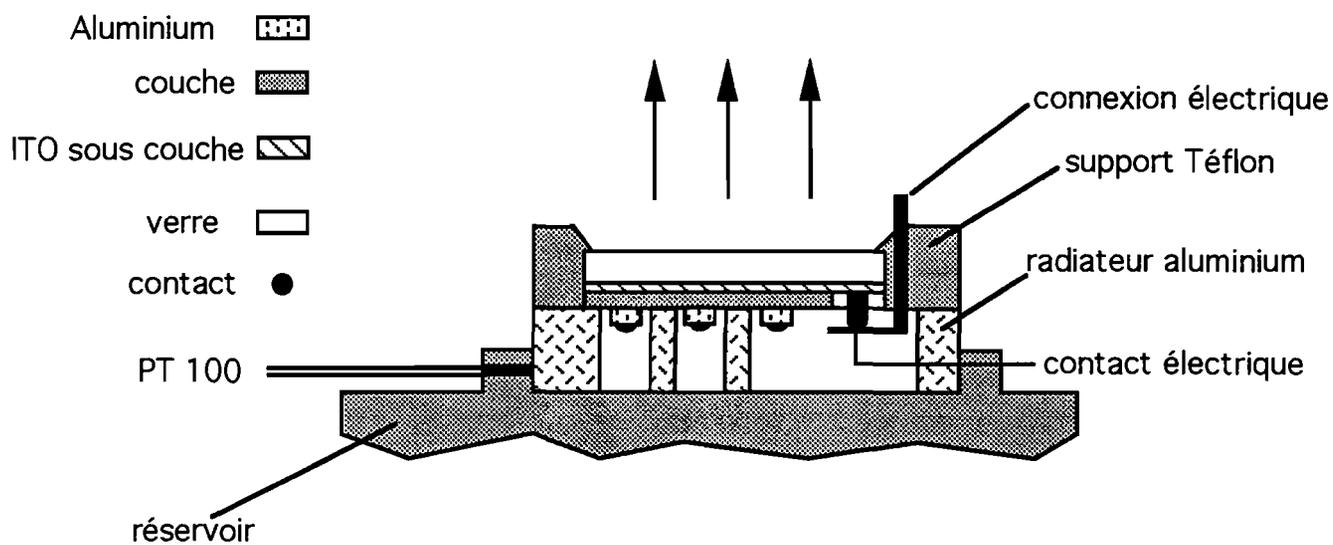


figure II- 4: Porte-échantillon de couche mince sur le réservoir thermostaté.

figure II-4). La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une sonde de température (PT 100) placée au contact du radiateur en Aluminium.

II-L'enceinte de mesure de l'électroluminescence

L'enceinte, en acier, doit tenir le vide secondaire (10^{-8} mbar) et doit être hermétique à la lumière, afin d'éviter l'infiltration de la lumière du jour. Elle est décrite dans sa configuration initiale (voir figure II-5). L'échantillon est maintenu en contact avec un réservoir thermalisé afin d'éviter les problèmes d'échauffement dus au transit du courant. La régulation en température de l'échantillon (entre -20°C et $+50^{\circ}\text{C}$) est assurée par la circulation d'un mélange (eau+alcool) dans le réservoir.

L'enceinte comporte :

- un système de pompage avec une pompe primaire à palettes et une pompe turbomoléculaire qui permet l'établissement d'un vide secondaire (jusqu'à 10^{-8} mbar),
- des passages de tension,
- trois hublots transparents dans le domaine UV-Visible.

II-1-Dispositif de détection optique

II-1-1-Le système de comptage de photons

Il est nécessaire d'utiliser un détecteur de photons d'une très grande sensibilité afin de pouvoir observer et analyser les signaux lumineux de très faible intensité: ce détecteur doit permettre une mesure globale ou spectrale du signal émis. De plus, l'enceinte doit être parfaitement étanche, afin d'éviter toute implication de signaux parasites.

Les éléments importants du système de comptage de photons sont les suivants (voir figure II-6):

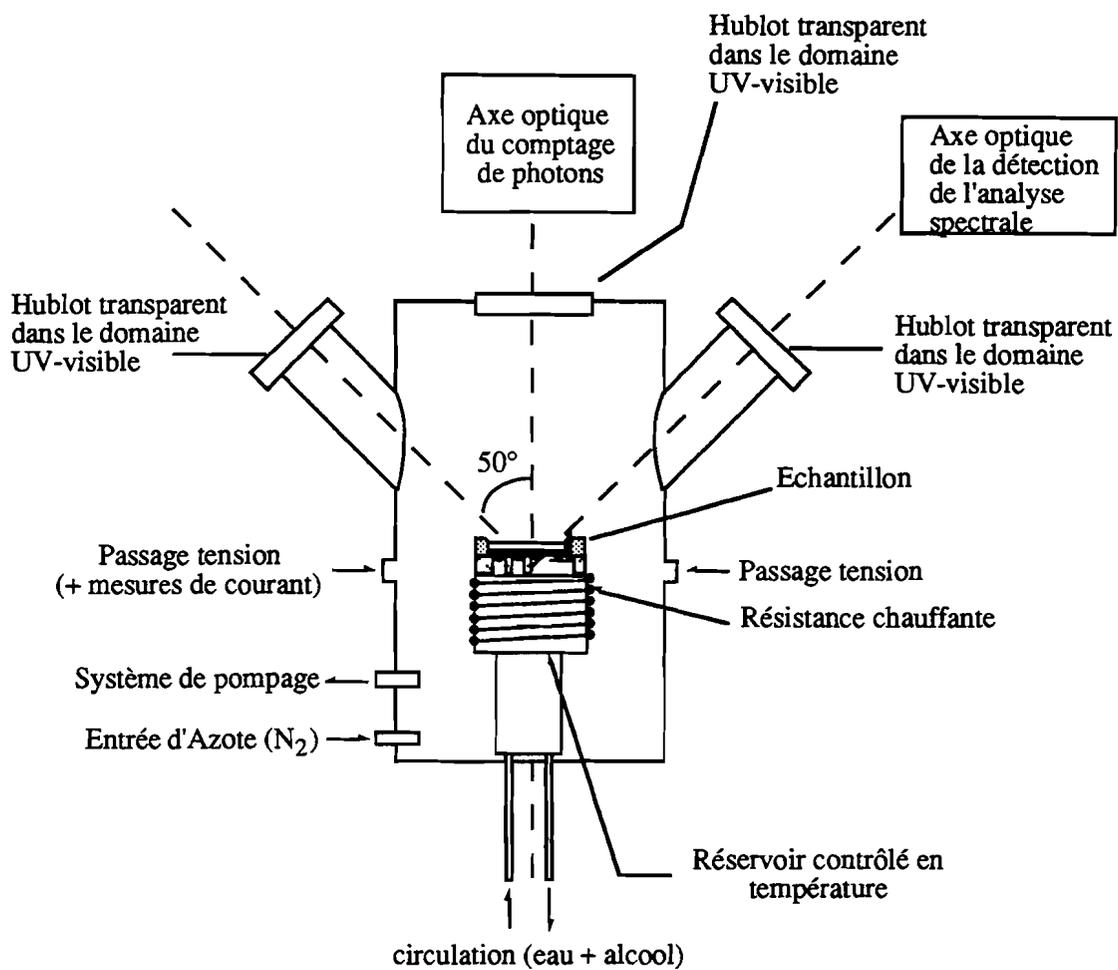


Figure II-5: Configuration de l'enceinte.

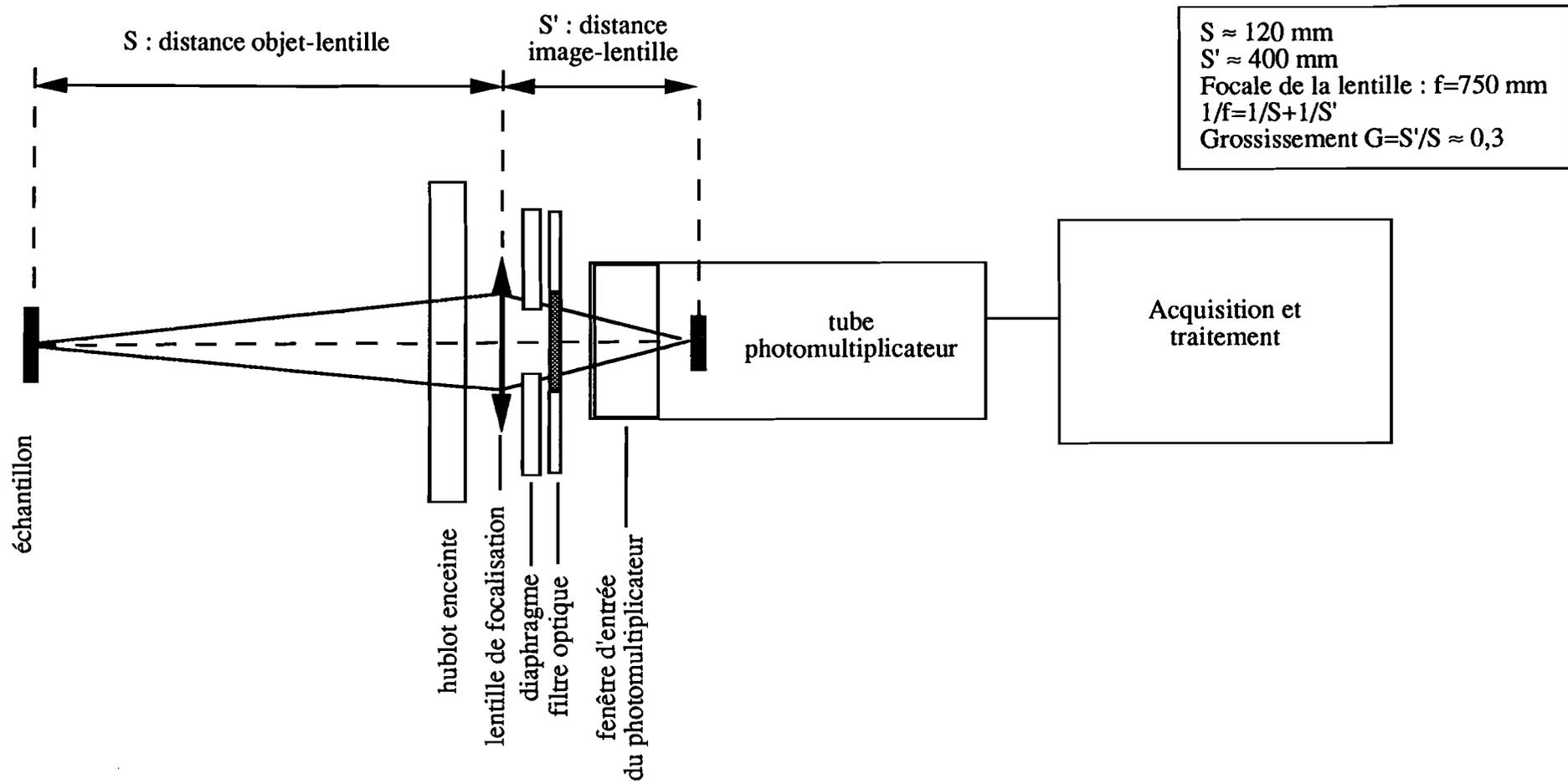


Figure II- 6: Schéma de principe du dispositif de comptage de photons (sans diaphragme), et d'analyse spectrale (avec diaphragme) avec le système de filtres.

- Lentille de focalisation

Elle conjugue la surface de l'échantillon et la photocathode du photomultiplicateur. C'est une lentille plan convexe en quartz, de focale 75 mm, et de diamètre 50,8 mm. Son spectre de transmission dans la gamme UV-visible est donné à la figure II-7. Compte tenu des distances échantillon-lentille et lentille-photocathode, l'image de l'objet est réduite trois (3) fois dans le plan de la photocathode.

- Le Photomultiplicateur (PM)

De type Hamamatsu R943-02, il est spécialement conçu pour le comptage de photons. Sa température d'utilisation est de -30°C ; le bruit de fond du détecteur est alors de 10 cps (coups par seconde). La tension d'alimentation typique est de 1500 V pour une amplification de courant de 6×10^5 .

L'efficacité quantique de la photocathode passe de 25% à 300 nm à 10% à 850 nm. La dimension de celle-ci est de 10 mm x 10 mm. Elle est légèrement décentrée par rapport à l'axe optique du système.

Le photomultiplicateur est maintenu dans un boîtier réfrigérant à effet Peltier. Une fenêtre en quartz permet de l'isoler thermiquement de l'extérieur sans introduire d'absorption optique dans le domaine UV-visible (courbe de transmission à la figure II-7).

Dans le cadre de cette étude deux types de mesures ont été réalisées:

- en continu:

On moyenne l'information sur des secondes,

- en impulsionnel:

Les impulsions du photomultiplicateur (PM) sont analysées sur l'oscilloscope, avec des temps qui varient de la microseconde à quelques millisecondes.

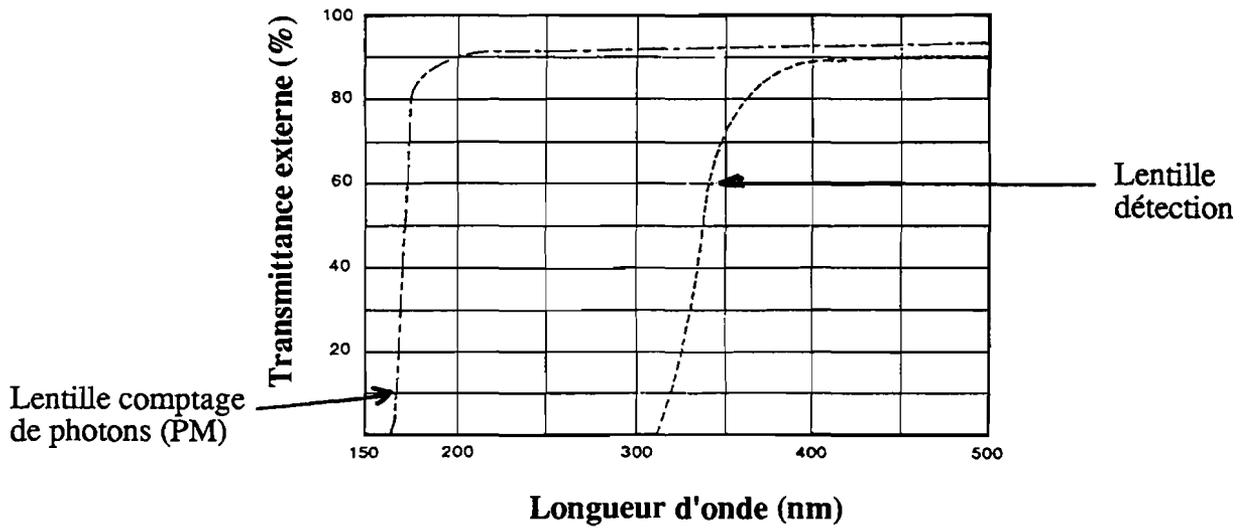


Figure II- 7: Spectre de transmission des lentilles utilisées et caractéristiques générales.

II-1-2-Les dispositifs pour l'analyse spectrale

Selon l'intensité de l'émission optique de nos structures, nous serons amenés à réaliser l'analyse spectrale de nos structures M.I.M., soit à l'aide d'une série de filtres passe-bandes disposés sur l'axe optique du dispositif de comptage pour les signaux de très faible intensité, soit à l'aide d'un détecteur matriciel (caméra CCD) pour les signaux de plus forte intensité. Les éléments constitutifs du système d'analyse spectrale sont les suivants:

a-Dispositif avec système de filtres (voir figure II-6):

Une série de dix (10) filtres passe-bande sont disposés sur un disque tournant à l'entrée du photomultiplicateur; la rotation du plateau tournant est assurée par un motoréducteur synchrone asservi par un contacteur. Ces filtres à large bande ($\Delta\lambda \approx 50$ nm), de 25 mm de diamètre permettent l'analyse spectrale dans le domaine compris entre 300 nm et 800 nm. Les courbes de transmissions des filtres sont données à la figure II-8. Un diaphragme, placé entre la source lumineuse et le système de filtres, permet de réduire l'ouverture optique afin que la totalité du faisceau analysé soit filtré: de fait, on obtient une réponse optique dans la bande spectrale du filtre considéré puis, les dix filtres couvrant le domaine visible, la totalité du spectre d'émission.

b-Dispositif avec caméra CCD (voir figure II-9):

L'image de l'échantillon est reprise par une lentille de détection, et focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur d'analyse. Sa dimension est légèrement réduite ($\approx 0,5$). Le spectre de transmission de la lentille est plat à partir de 400 nm (voir figure II-7).

Le monochromateur, à réseau fixe interchangeable Jobin-Yvon type CP200, est utilisé en conjonction avec un tube multicanal matriciel (CCD). Il est équipé d'un réseau de

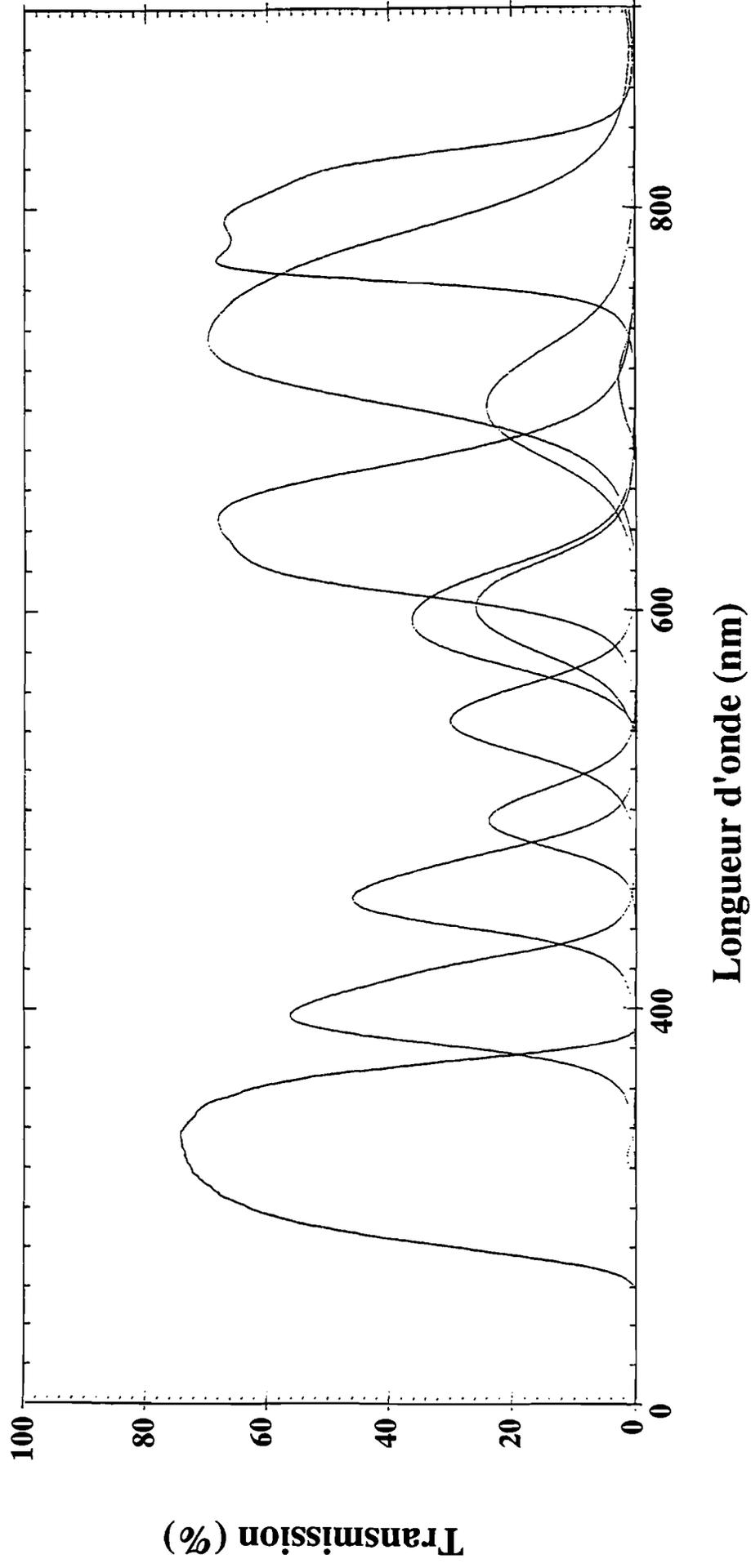


Figure II-8: Spectre de transmission des filtres.

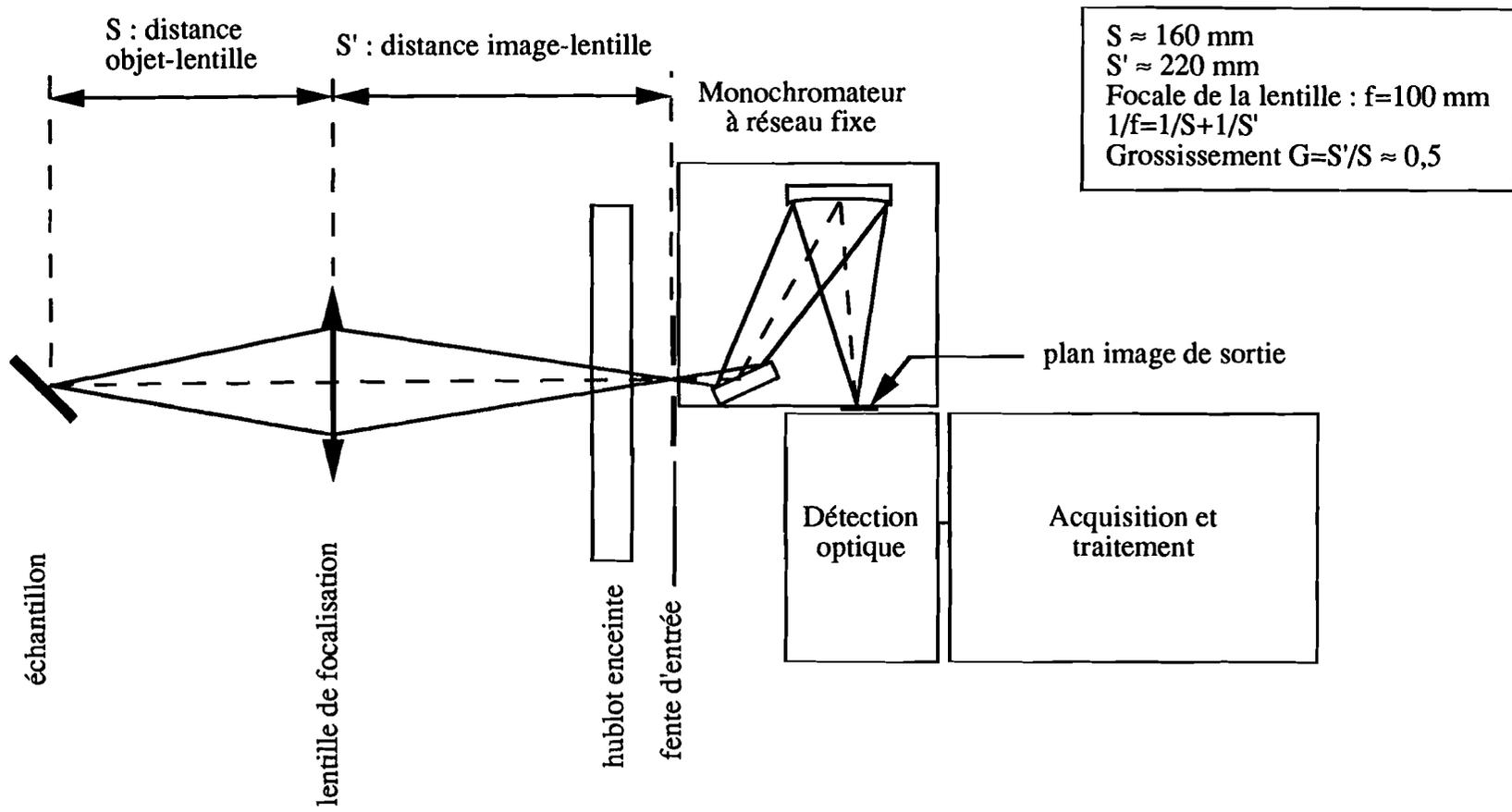


Figure II-9: Schéma de principe du dispositif d'analyse spectrale.

200g/mm (Réf. P/N : 21 374 010) permettant de couvrir la gamme de longueur d'onde comprise entre 190 et 820 nm.

Ses caractéristiques générales sont les suivantes:

- image plane de la fente d'entrée réalisée sur une surface de 25 mm x 8 mm,
- domaine spectral s'étendant de 190 nm à 820 nm, dispersé sur 25 mm,
- résolution inférieure à 45 Å,
- fentes interchangeables de 0,5, 1, et 2 mm.

L'efficacité relative du réseau est donnée à la figure II-10.

Tout récemment, nous avons installé la caméra CCD (Princeton Instruments), qui présente des caractéristiques techniques beaucoup plus avantageuses que celles du système de filtres.

Le détecteur CCD est du type LN/CCD-1100 PB-VISAR-UV S/N J0695841 commandé par un contrôleur d'acquisition modèle ST 138 S/N J0695841.

Il s'agit d'un détecteur matriciel rectangulaire de dimensions 26,4 mm x 7,9 mm, comprenant 1100 x 330 pixels de 24 µm x 24 µm de surface.

Le capteur CCD est aminci et illuminé par l'arrière ce qui permet de diminuer le bruit du détecteur par rapport à une technologie classique. Il est refroidi à -120 °C par un dispositif comprenant un réservoir d'azote liquide. Dans ces conditions, son bruit de fond est de 0,09 électron/heure/pixel.

Dans l'utilisation de la caméra comme détecteur couplé à un monochromateur, les pixels sont associés verticalement afin de définir 1100 barettes distribuées selon l'axe de dispersion des longueurs d'onde (voir figure II-11). Compte tenu de cette configuration, le bruit de fond accumulé par élément d'information (les 330 pixels associés) sera d'environ 30 électrons/heure (30 coups/heure, ou cph).

Au bruit du détecteur s'ajoute le bruit de lecture qui est de l'ordre de 100 électrons/330 pixels.

Sa courbe de réponse dans le domaine visible est donnée à la figure II-12.

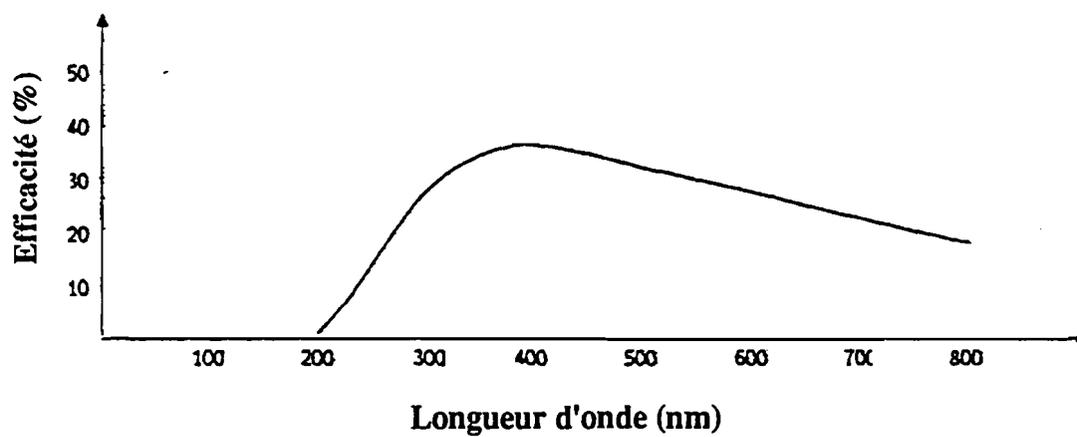
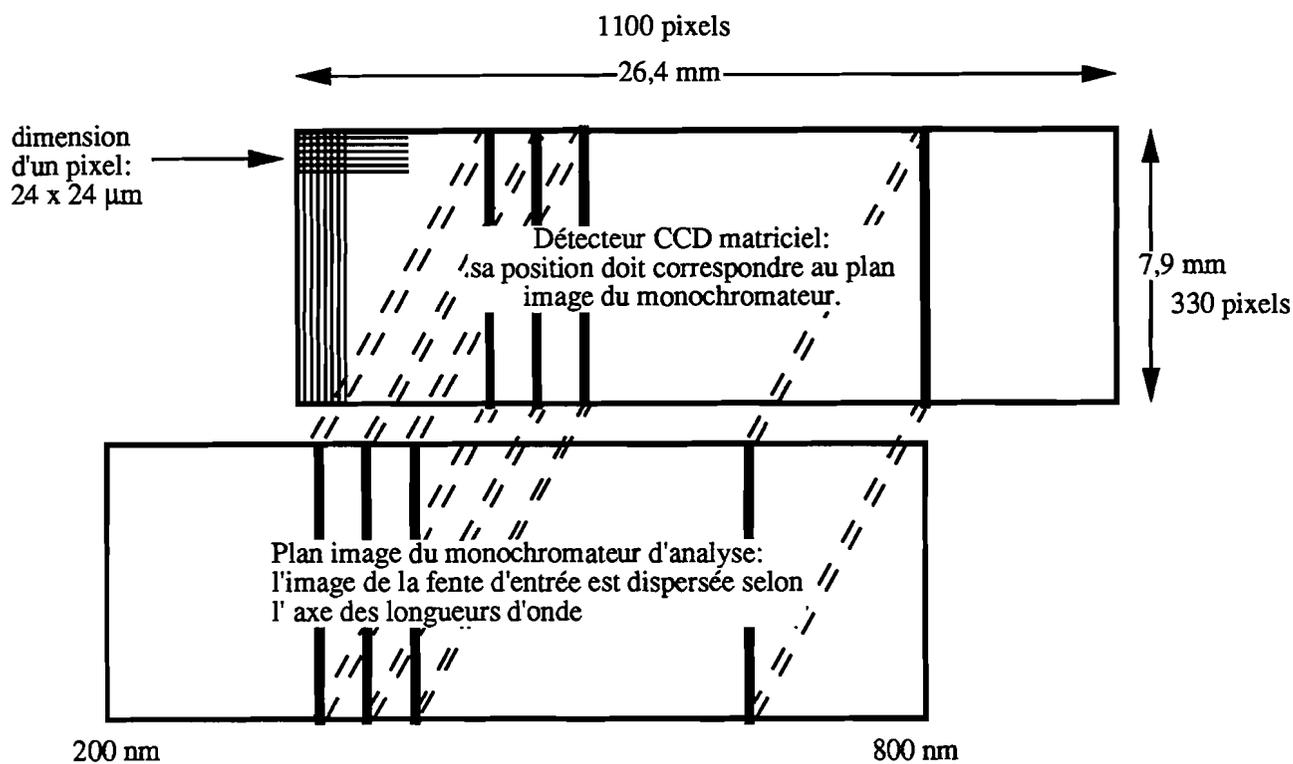


Figure II-10: Réponse du réseau 200 g/mm.



En utilisation détection spectrale :

on analyse l'image de la fente d'entrée du monochromateur dispersée en longueur d'onde. Les 330 pixels sont associés verticalement afin de définir 1100 barettes.

En utilisation imagerie (pas de dispersion spectrale) :

on utilise une lentille pour former l'image de l'objet à analyser sur le CCD. Chaque pixel reste indépendant.

Figure II-11: Configuration du détecteur CCD en fonction de l'application

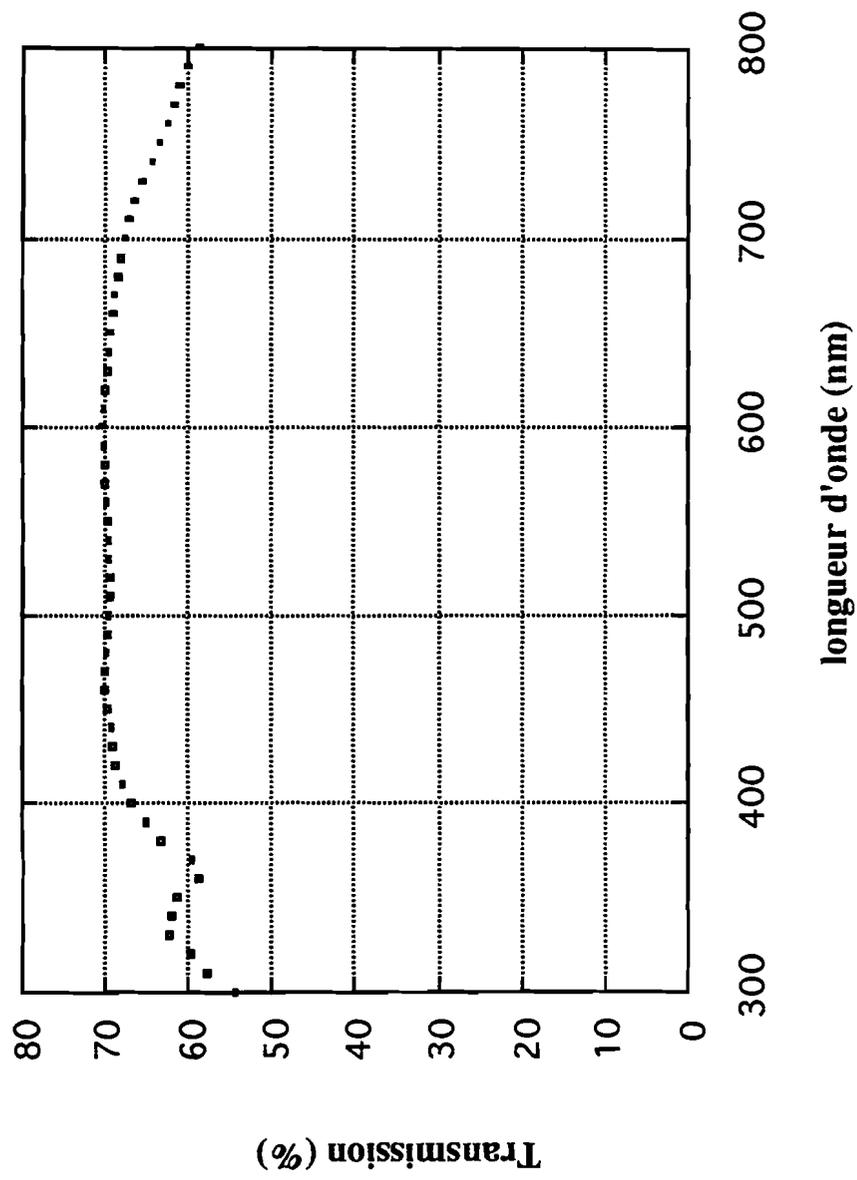


Figure II-12: Réponse du détecteur CCD.

Dans les deux cas, le spectre définitif doit, évidemment, être déduit des réponses optiques des différents éléments "vus" (ou traversés) par le signal lumineux.

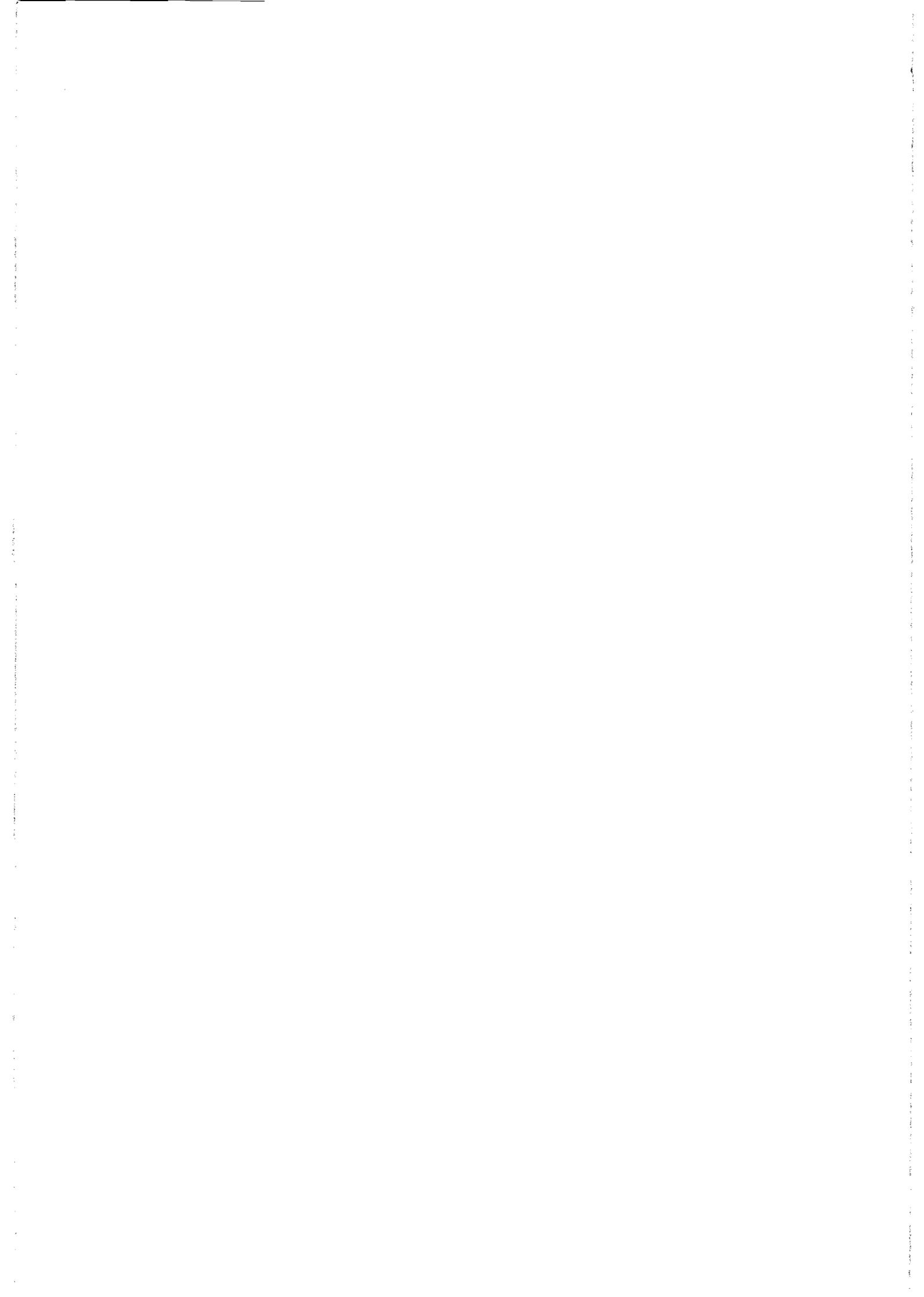
II-2-Mesures électriques et diélectriques

Les mesures de courant, sous tension continue, ont été effectuées à l'aide d'un électromètre Keithley 617, particulièrement approprié pour des mesures de faible intensité (jusqu'à 10^{-13} A).

Sous tension impulsionnelle, les mesures de courant ont été effectuées à l'aide d'un oscilloscope Tektronix (0,5 Hz - 100 kHz): celui-ci mesurant des tensions, on utilise une résistance de détection adaptée à la gamme de courant détecté (100 Ω , 1 k Ω , ou 10 k Ω).

Les mesure diélectriques ont été réalisées avec un pont capacitif Hewlett-Packard 4284A (20 Hz - 1 MHz) et un analyseur Solartron 1253 (1 mHz - 20 kHz), ce dernier nécessitant une résistance de détection adaptée à la gamme de mesure.

CHAPITRE III



Chapitre III: Influence des paramètres d'élaboration des couches sur le gap optique et les propriétés de photoluminescence.

Comme nous l'avons dit au chapitre précédent, notre travail s'est porté sur l'étude des structures Métal-Isolant-Métal (MIM) composées d'une couche mince de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), de quelques milliers d'Angströms d'épaisseur. Ces couches sont élaborées dans un réacteur plasma basse fréquence (20 kHz), sous atmosphère de gaz méthane, et à température ambiante. Il s'agit, dans ce cas, de dépôts par plasma froid.

Le carbone amorphe hydrogéné présente des propriétés structurales, électriques, et optiques variées selon les conditions d'élaboration des films.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration inter-équipes au laboratoire; nous y relatons les propriétés structurales des films a-C:H. Nous nous consacrons ensuite à l'étude du gap optique et des pertes diélectriques (qui permettent de localiser la présence du graphite dans la matrice polymère) des films minces, ainsi qu'à l'influence des paramètres de dépôt (c'est à dire la pression de dépôt et la puissance de décharge) et des recuits thermiques sur ces propriétés optiques et diélectriques.

I-Analyse structurale des couches obtenues

Les propriétés structurales de nos films minces ont déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire [Ben]. Nous présentons ici les principaux résultats obtenus. Les caractéristiques courant-tension $V(I)$ de la décharge à 20 kHz sont données sur la figure III-1, sous différentes pressions de dépôt. Elles présentent deux régions: la première concerne les films préparés à faible pression, tandis que la seconde concerne les films élaborés à des pressions supérieures à 0,2 mbar. Dans la région 1 on a une forte variation de la tension en fonction du courant, tandis que dans la région 2 cette variation est plus faible. Les films obtenus ont été analysés par spectroscopie par pertes d'électrons

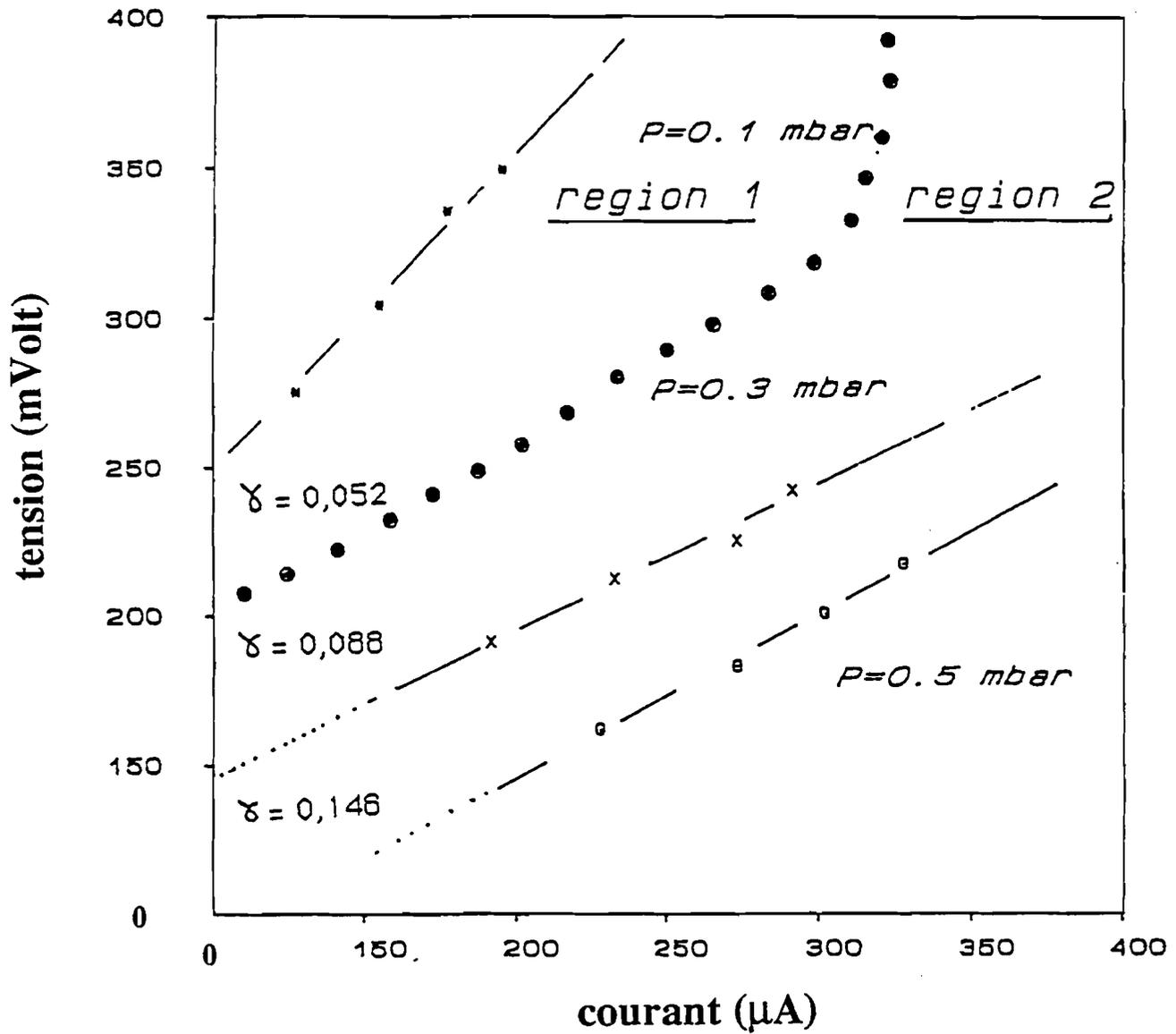


Figure III-1: Caractéristiques courant - tension de la décharge. Les points noirs (●) représentent la zone limite entre les deux régions.

(EELS), analyse chimique par spectroscopie électronique (ESCA), et par spectroscopie infrarouge (IR). Les conclusions suivantes ont été retenues:

- les dépôts de couches minces dans les deux régions, précédemment évoquées, sont principalement constitués de carbone amorphe avec la présence de carbone graphite en faible proportion (elle peut atteindre 20%).

- les films de la région 1 présentent une quantité de graphite (de l'ordre de 20%) plus importante que les films de la région 2 (quelques 8%).

- la présence d'atomes d'oxygène sur l'extrême surface des films a été mise en évidence. Elle s'explique par le fait que l'exposition des films, en post-décharge, à l'air entraîne leur oxydation.

- les films de la région 2 (forte pression) ont un comportement de semi-isolant (la résistivité électrique à faible champ peut atteindre $10^{+14} \Omega \text{ cm}$) et ceux de la région 1 (faible pression) sont considérés comme des semiconducteurs (la résistivité électrique est de l'ordre de $10^{+8} \Omega \text{ cm}$ à champ faible).

II-Le principe de la mesure du gap optique

Le principe de détermination du gap optique repose sur la mesure du coefficient d'absorption optique α dans le visible.

Dans la littérature, plusieurs équations incluant α et l'énergie des photons $h\nu$ ont été établies. Ces relations dépendent principalement de la nature et de la structure du matériau. Il est possible de déterminer le gap optique d'un matériau:

- soit par une méthode algébrique, en utilisant par exemple le modèle de calcul de Forouhi et al. [For], adapté par Alterovic et al. [Alt] aux matériaux cristallins et aux semi-conducteurs amorphes;

$$n(h\nu) = n(\infty) + F(h\nu; E_{opt}; \dots) \quad k(h\nu) = H(h\nu; E_{opt}; \dots) \quad \alpha = 4 \cdot \pi \cdot k(h\nu) / \lambda$$

où $n(h\nu)$ est l'indice de réfraction, $k(h\nu)$ l'indice d'extinction, α le coefficient d'absorption optique et, λ la longueur d'onde du faisceau incident.

- soit par une méthode graphique dite méthode de Tauc. Dans ce formalisme, des investigations ont été faites sur des matériaux de structures et de compositions différentes [Tau, Dav, Dem, et Bra]. La formule suivante a été établie:

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = B \cdot (h \cdot \nu - E_{\text{opt}})^m \quad (1)$$

avec

$m = 1/2, 3/2, 1, 2$ ou 3 : paramètre caractérisant le processus d'absorption optique,

E_{opt} : bande du gap optique et,

B : constante reflétant le degré de désordre de la structure du matériau.

Dans ce dernier cas, la détermination du gap optique se fait graphiquement. Lorsqu'on trace la quantité $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/m}$ suivant $(h \cdot \nu)$, on a une variation linéaire au-dessus d'une certaine valeur de l'énergie photonique $(h \cdot \nu_0)$. La pente décrit d'autant mieux les résultats que la valeur de m est appropriée; ainsi, pour déterminer la valeur de m dans l'équation (1), il suffit de tracer la quantité $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/m}$ en fonction de $(h \cdot \nu)$, pour les différentes valeurs de m ($= 1/2, 3/2, 1, 2$, ou 3). La valeur retenue sera celle qui correspondra à la pente la plus raide. La largeur de la bande interdite du matériau est alors mesurée par l'intersection de cette partie linéaire avec l'axe des énergies $[(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/m} = 0]$.

Nous avons opté pour la dernière solution (c'est à dire la méthode graphique), car elle est plus simple et directe. De plus, dans tous nos calculs de gap optique, nous avons utilisé l'équation (1), développée par Tauc, qui est bien adaptée pour des matériaux amorphes comme le carbone amorphe. La valeur de m qui a été retenue est $m=2$, car elle seule permet d'obtenir des représentations linéaires. De plus, cette valeur est compatible avec les mesures effectuées sur des films minces de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H)

élaborés par polymérisation radiofréquence ou basse fréquence [Bub, Smil], ou des dérivés fluorés [Sah], matériaux dans lesquels les transitions électroniques à travers le gap optique sont le plus souvent indirectes.

Les paramètres optiques ont été mesurés à température ambiante (300K), à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-VIS-2100 à double faisceau dispersif, fonctionnant dans une gamme de longueurs d'onde variant de 300 nm à 900 nm. Dans cette gamme de longueurs d'onde l'erreur sur la mesure de λ est estimée à $\Delta\lambda = 0,5$ nm. Toutes les mesures ont été réalisées sous incidence normale, avec un pas d'incrément de 20 nm, en prenant en compte le bruit de fond.

Le spectrophotomètre nous permet de réaliser des mesures d'absorbance (ABS) sur des échantillons déposés sur des substrats de verre. L'absorbance et le facteur de transmittance (T) sont reliées par l'équation:

$$ABS = \log_{10} (1/T) = - \log_{10} (T)$$

Et le facteur de transmission est relié au coefficient d'absorption optique α d'un échantillon d'épaisseur donnée d, grâce à l'équation de Beer-Lambert:

$$T = I_t/I_i = e^{-\alpha d}$$

où,

I_i représente l'intensité du faisceau incident sous incidence normale, et

I_t l'intensité du faisceau transmis après avoir traversé l'échantillon.

Le coefficient d'absorption α est obtenu, en transformant les deux équations précédentes:

$$\alpha_{(m^{-1})} = (2,303/d_{(m)}).(ABS)$$

ou
$$\alpha_{(cm^{-1})} = (2,303.10^8/d_{(\text{\AA})}).(ABS)$$

Nous avons tracé sur la figure III-2 la caractéristique $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie $E=(h\nu)$, pour un film mince de carbone amorphe hydrogéné élaboré dans les conditions de dépôt de la région 2, c'est à dire sous une pression de méthane (CH_4) $P=1$ mbar, à une puissance de décharge $I=1$ mA, et avec un temps de dépôt de soixante (60) minutes. On constate qu'on a effectivement une bonne linéarité à partir de 2,5 eV. L'intersection de la pente de la courbe avec l'axe des abscisses est située à environ 1,8 eV: le gap optique de ce film, déterminé selon la méthode de Tauc, est donc de 1,8 eV.

Les propriétés diélectriques et optiques des matériaux amorphes hydrocarbonés a-C:H élaborés par polymérisation en phase gazeuse dépendent fortement des paramètres de synthèse (pression, puissance de décharge, température du substrat, géométrie du réacteur, ...) [Sch]. Ces propriétés sont fonction des caractéristiques physico-chimiques des matériaux qui varient de "Diamond-like" à "Polymer" en passant par "Graphitic-like" [Zha2, Joe]. Un recuit thermique semble affecter ces caractéristiques [Com, Smi2]. Il est, par conséquent, intéressant d'étudier l'influence des paramètres de dépôt (c'est à dire la pression de méthane dans le réacteur et la puissance de décharge), et des recuits thermiques sur l'évolution possible du gap optique et des pertes diélectriques de nos couches. Il existe, en effet, une relation entre ces deux caractéristiques car l'on sait que, le graphite ayant un gap optique quasi-nul, une forte concentration de graphite dans une matrice polymère entraîne une décroissance de la valeur du gap optique du film.

III-Variation du gap optique et des pertes diélectriques en fonction des paramètres de dépôt et du recuit thermique.

III-1-Influence de la pression de méthane (CH_4) dans le réacteur.

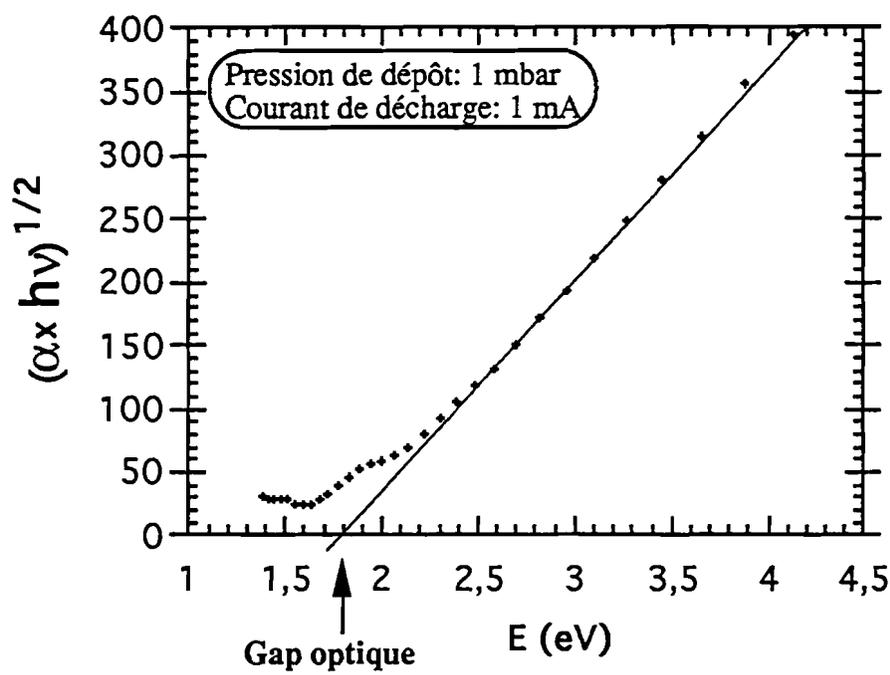


Figure III-2. Variation de la quantité $(\alpha \times hv)^{1/2}$ en fonction de l'énergie E, pour un film élaboré sous une pression de 1 mbar, et à une puissance de décharge de 1 mA.

La figure III-3 montre la variation du gap optique E_{opt} suivant la pression de méthane dans le réacteur (P_d), à courant de décharge constant ($I_d=2$ mA). On remarque qu'une élévation de cette pression conduit à un élargissement de la bande du gap optique jusqu'à une valeur limite (saturation) d'environ 2,4 eV. Ainsi, par la seule variation de la pression de dépôt, il est possible d'élaborer des couches de carbone amorphe hydrogéné avec des gaps optiques pouvant varier de 0,8 à 2,4 eV.

Il existe une relation entre le taux de graphitisation d'une couche et son gap optique. En effet, le graphite ayant un gap optique nul, il abaissera la valeur du gap optique du matériau au fur et à mesure que sa proportion augmentera. Les mesures de pertes diélectriques (ou facteurs de dissipation) $\text{tg } \delta$ permettent de mettre en évidence la présence (ou l'absence) d'îlots graphitiques dans les films, et donc de faire le lien entre la structure et le gap optique de nos films. Sur la figure III-4 on peut noter la présence d'un pic de relaxation unique dans les films élaborés à faible pression de méthane ($< 0,60$ mbar). Cette relaxation disparaît, dans la gamme de fréquences étudiée ($10-10^6$ Hz), dans les films synthétisés sous une pression de méthane plus élevée. La présence de pics de relaxation a été interprétée en termes de polarisation par charges d'espace due à la présence de phases conductrices (graphites) et isolantes (matrice à faible conductivité) dans le matériau [Ben]. L'application du champ électrique provoque des déplacements de charges dans les grains de graphite (qui se comportent comme des méga-dipôles), qui s'accumulent aux frontières des grains avec la matrice isolante. D'après les calculs de Coehlo [Coe], la fréquence du maximum de la relaxation est donnée par la formule:

$$f_c \approx (2\pi\delta^2\tau)^{-1}$$

où τ est le temps de relaxation du matériau.

$$\text{Mais } \delta = s \cdot (40N_0e)^{1/2} \text{ et } 1/\tau = \mu_n e N_0$$

où N_0 est la concentration de pièges, μ_n la mobilité effective des porteurs, s la taille des grains de graphite.

En remplaçant δ et τ par leurs expressions respectives dans la formule de f_c , on a:

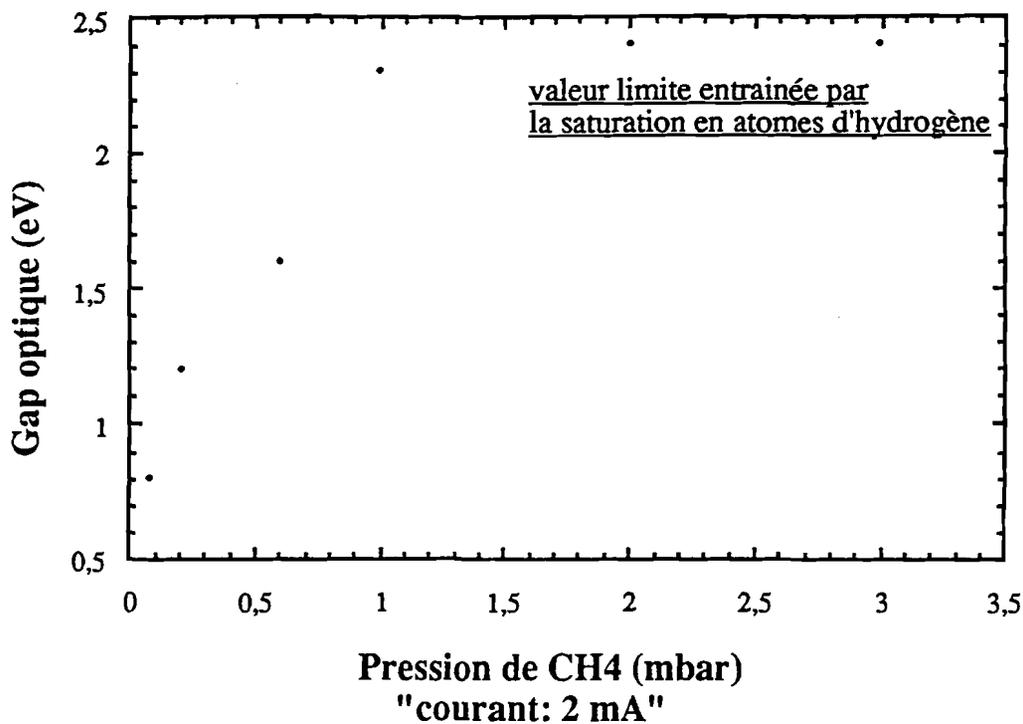


Figure III-3. Evolution du gap optique en fonction de la pression de méthane dans le réacteur, à courant constant.

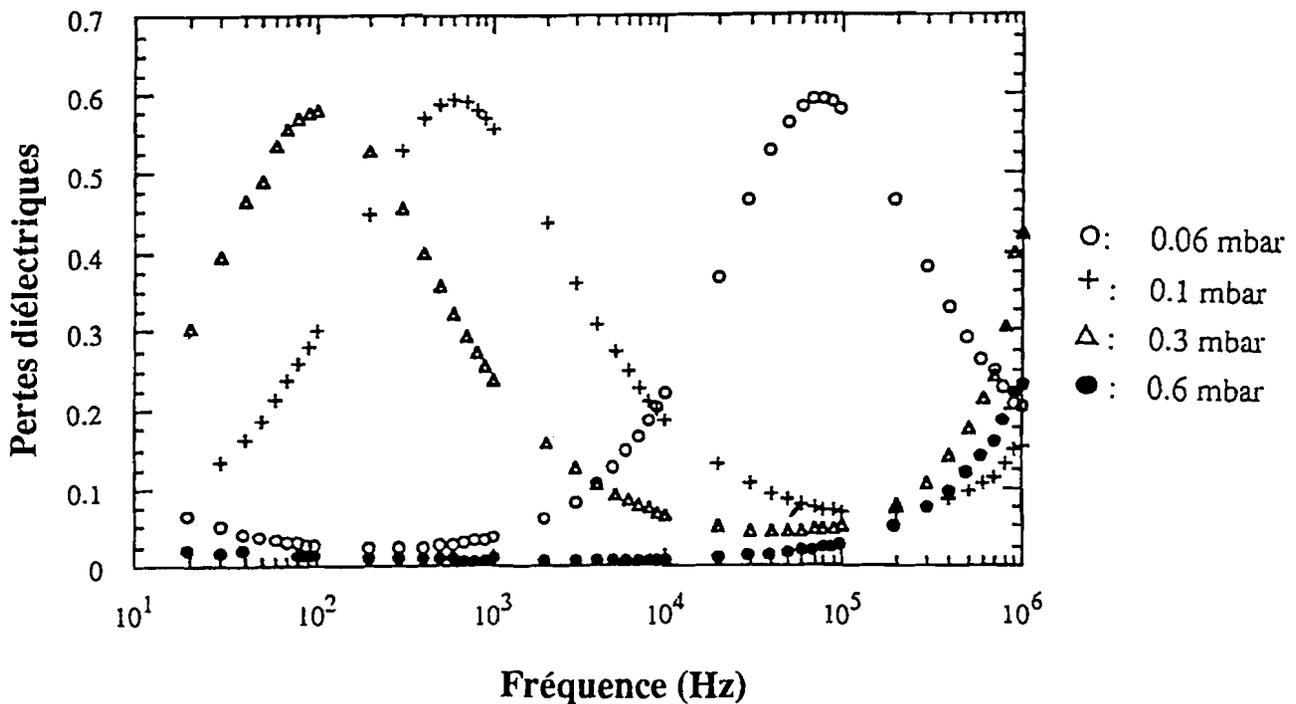


Figure III-4. Variation des pertes diélectriques en fonction de la pression de dépôt (méthane).

$$f_c \approx \mu_n / 80\pi s^2$$

Dans le cas d'un échantillon élaboré sous une pression de dépôt de 0,1 mbar, et à une puissance de décharge de 2 mA (fréquence du pic de relaxation $f_c \approx 10^3$ Hz, et taille des grains $s \approx 100$ Å), on obtient une valeur de mobilité de:

$$\mu_n \approx 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

La mobilité efficace des porteurs est plus importante que dans le cas d'un matériau élaboré sous une pression de méthane plus élevée. Elle participe au déplacement de la fréquence du pic de relaxation, en même temps que la distance inter-grain: ainsi, plus la fréquence du pic de relaxation est élevée, plus la proportion de graphite est importante dans le matériau.

III-2-Influence du courant de décharge dans le réacteur.

Sur la figure III-5, nous avons tracé la variation du gap optique des films en fonction du courant de décharge, à pression constante ($P_d=0,6$ mbar). On remarque que le gap optique décroît de 1,7 eV à 1,4 eV lorsque le courant de décharge passe de 2 mA à 9 mA. Cette diminution du gap optique serait due à la réduction de la teneur en hydrogène du matériau, à fort courant de décharge.

III-3-Influence du recuit thermique.

Un film mince de a-C:H, ayant une teneur quasi-nulle en carbone graphite et dont le gap optique est de 1,8 eV, a été soumis à un traitement thermique. Les figures III-6 et III-7 représentent respectivement les variations du gap optique et des pertes diélectriques de ce matériau en fonction de la température de recuit (T_r). Pour des températures de recuit allant de 50°C à 220°C, les pertes diélectriques sont quasi-nulles dans le domaine de

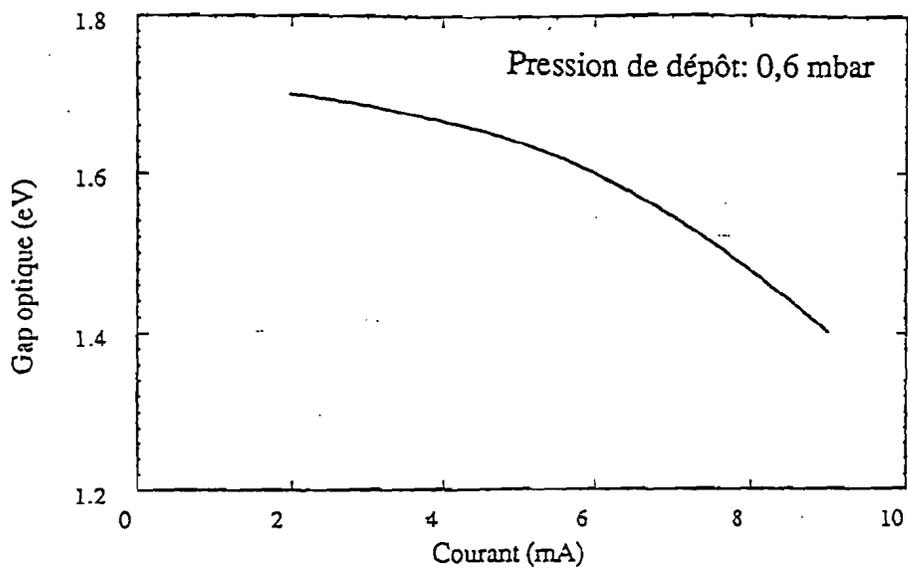


Figure III-5. Variation du gap optique en fonction du courant de décharge, à pression constante ($P_d = 0,6$ mbar).

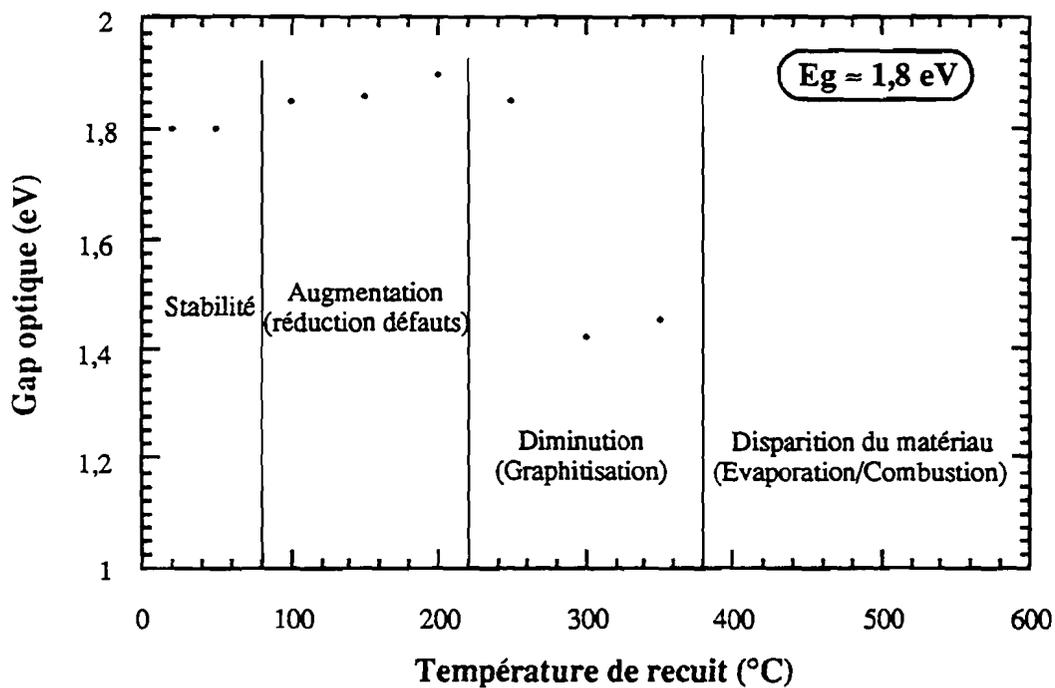


Figure III-6. Evolution du gap optique d'un film mince a-C:H en fonction de la température de recuit.

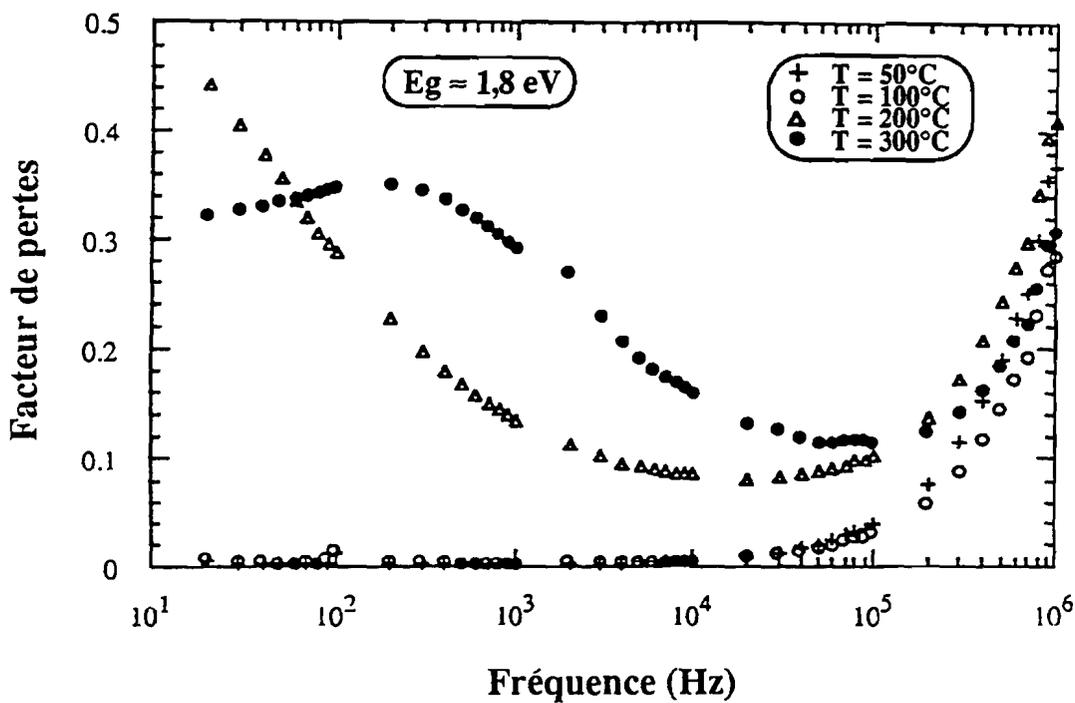


Figure III-7. Evolution du facteur de pertes en fonction de la température de recuit.

fréquences étudié (20 Hz à 1 MHz). Par contre, la valeur du gap optique, déterminée par la méthode de Tauc, croit de 1,8 eV à 1,9 eV. Lorsque la température de recuit est comprise entre 250°C et 300°C, les pertes diélectriques se caractérisent par la présence d'un pic de relaxation dans la gamme du kHz tandis que le gap optique décroît, passant de 2 eV à 1,45 eV. Au delà des 400°C, le matériau se dégrade par décomposition thermique. Nous pensons que lorsque l'échantillon est recuit à des températures comprises entre 50°C à 250°C, on a une diminution des défauts (liaisons pendantes), provoquant ainsi une diminution de la densité des états localisés dans la bande interdite du matériau. Ainsi le gap optique s'élargit et tend vers sa valeur maximale qui est le gap optique de mobilité dont les transitions observées correspondront uniquement à des transitions entre états étendus. La diminution des défauts explique la stabilité des pertes diélectriques. L'augmentation de température (250°C à 350°C) semble favoriser le rapport sp^2/sp^3 , c'est à dire la graphitisation [Ech] qui contrôle les pertes diélectriques, ainsi que la fréquence du maximum du pic de relaxation. Par conséquent, la teneur en hydrogène diminue, entraînant la chute de la valeur du gap optique [Dem, Nak].

IV-Mesures de photoluminescence en fonction du gap optique des films, et effet du recuit thermique.

Les films ont été obtenus par la variation d'un seul paramètre de dépôt, en l'occurrence la pression de méthane dans le réacteur, le courant de décharge étant fixé à 2 mA. Le gap optique des trois couches étudiées, ici, est respectivement $E_g \approx 0,8$ eV, 1,8 eV, et 2,4 eV.

Les mesures ont été réalisées au laboratoire de physique du solide de Toulouse. La source excitatrice des films est une raie laser 488 nm, de puissance 1 mWatt. La photoluminescence est détectée grâce à un dispositif comprenant une série de lentilles et un photodétecteur multicanal. Le temps d'intégration est de 3 secondes.

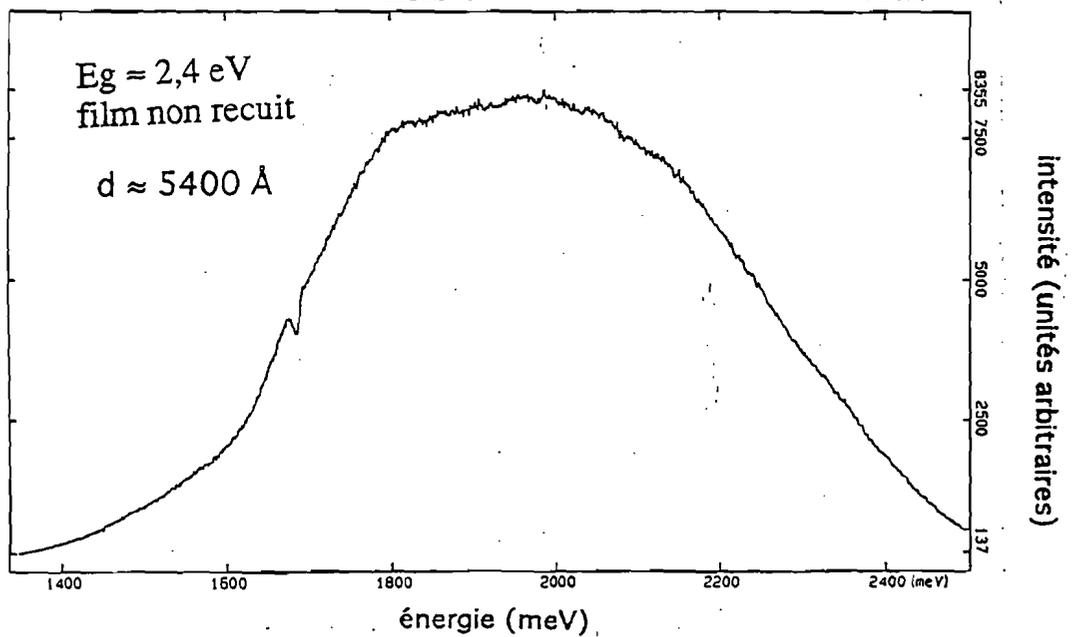
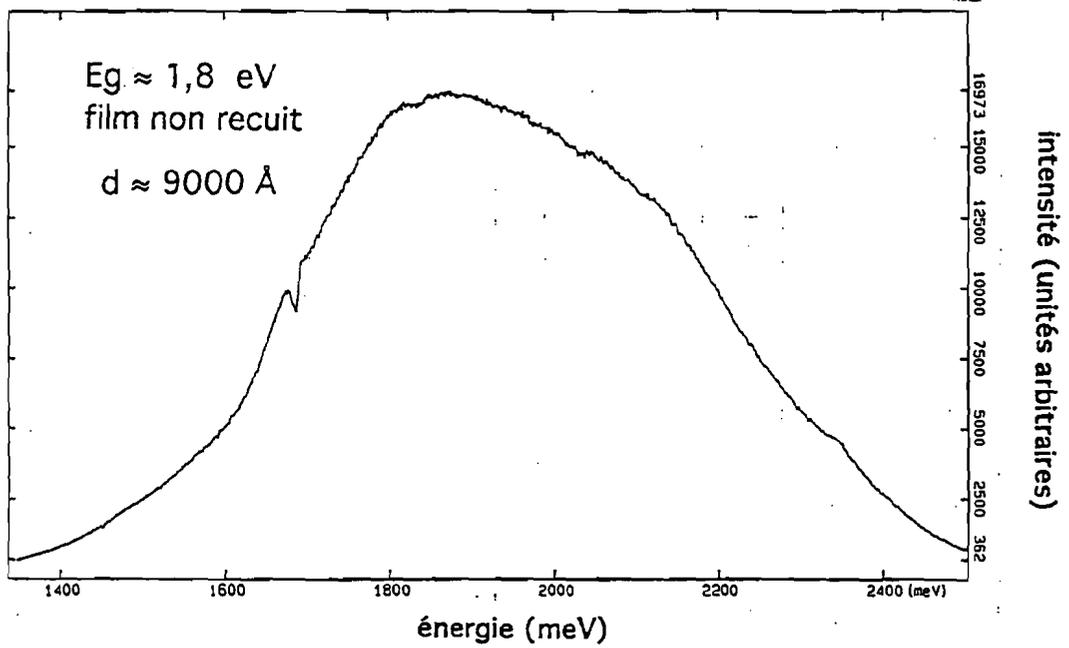
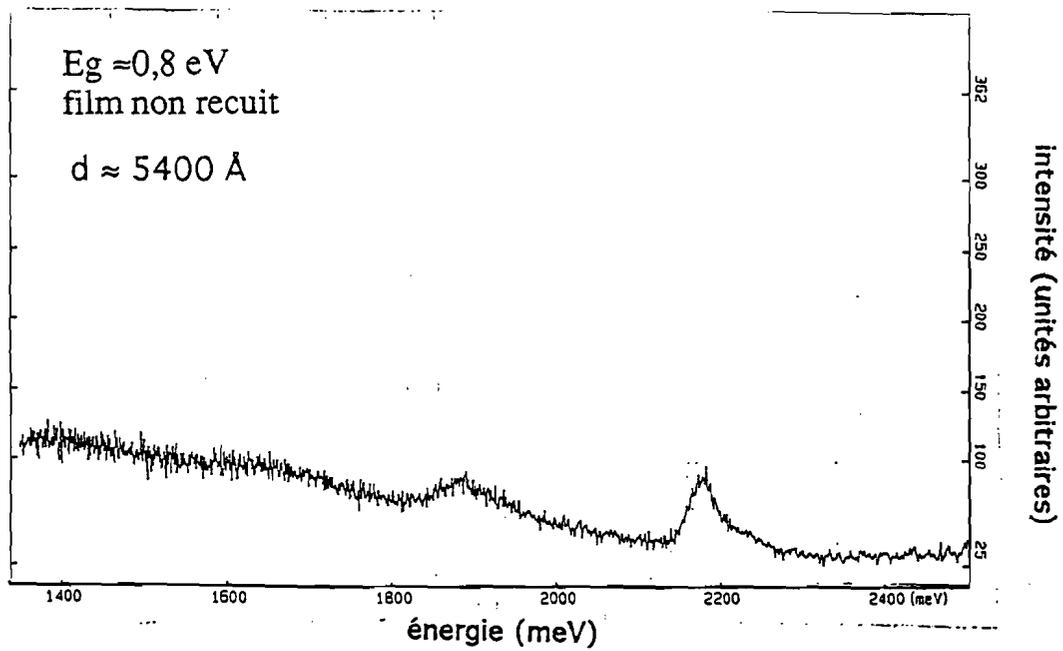


Figure III-8. Spectres de photoluminescence obtenus sur trois films de gap optique respectifs 0,8 eV, 1,8 eV, et 2,4 eV.

La figure III-8 montre les spectres de photoluminescence obtenus sur les trois films. Tout d'abord, on constate l'absence de photoluminescence, dans le domaine du visible, sur la couche dont le gap optique est situé dans l'infrarouge ($E_g \approx 0,8$ eV). Ceci confirme la validité des mesures de gap optique sur nos films. Par contre, nous avons enregistré la présence d'un spectre de photoluminescence sur les deux autres couches. Le spectre est large, d'assez forte intensité, et couvre toute une zone comprise entre 1,4 eV et 2,4 eV (la largeur à mi-hauteur est environ 0,7 eV), mais il est assez conforme à ceux obtenus sur d'autres films a-C:H [Ham]. Le spectre se caractérise par la présence d'un pic situé vers 1,8 eV pour la couche dont le gap optique $E_g \approx 1,8$ eV, et vers 2 eV pour la couche de gap optique $E_g \approx 2,4$ eV.

Nous avons ensuite procédé à des recuits thermiques d'échantillon afin d'étudier l'évolution des propriétés de photoluminescence de nos couches. Cette investigation a été poursuivie sur une couche de gap optique $E_g \approx 1,8$ eV.

Les recuits thermiques ont été réalisés sous atmosphère d'air, sur trois échantillons élaborés dans les mêmes conditions de dépôt (c'est à dire aux mêmes pression de méthane et courant de décharge), mais à des températures distinctes (100°C, 150°C, et 200°C). Toutes les mesures ont été relevées à température ambiante.

Lorsqu'on fait varier la température de recuit (T_r) de nos échantillons, de 150°C à 250°C (voir figure III-9)):

- on constate un accroissement de l'intensité du pic de photoluminescence situé vers 1,8 eV; ensuite ce pic se déplace progressivement vers la droite du spectre de photoluminescence, plus précisément vers 2 eV (c'est à dire vers les hautes énergies). Enfin on retrouve un palier au maximum d'intensité, de largeur 0,2 eV, consécutivement à une forte contribution de la partie droite du spectre ($T_r = 250^\circ\text{C}$) à l'émission,

- l'intensité de la photoluminescence croît avec la température de recuit, tandis que le spectre devient plus fin (la largeur à mi-hauteur diminue).

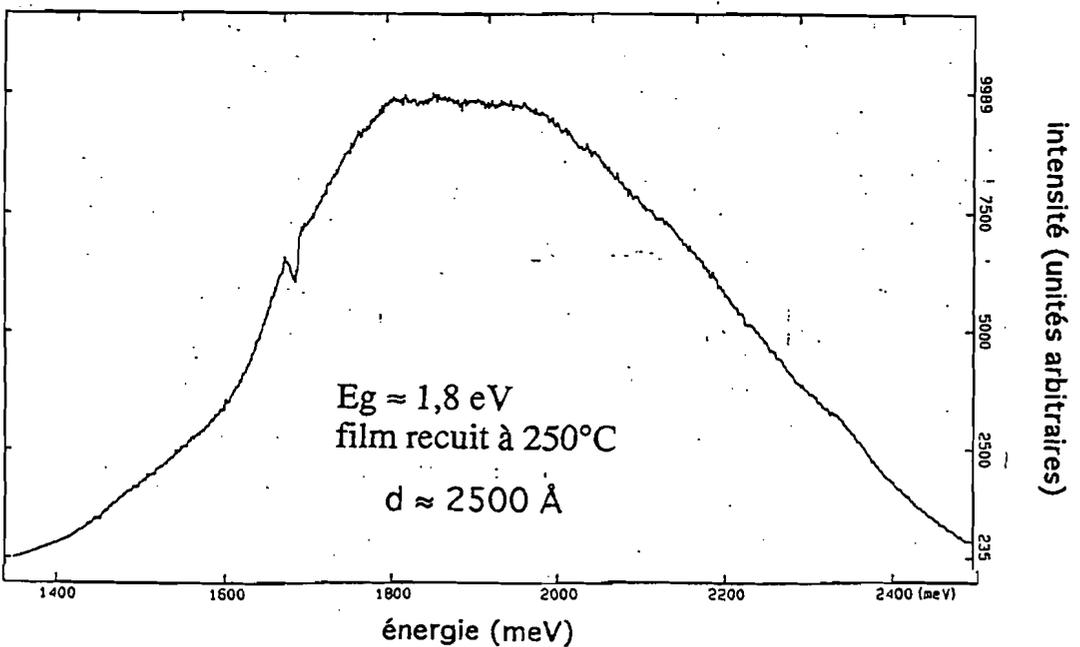
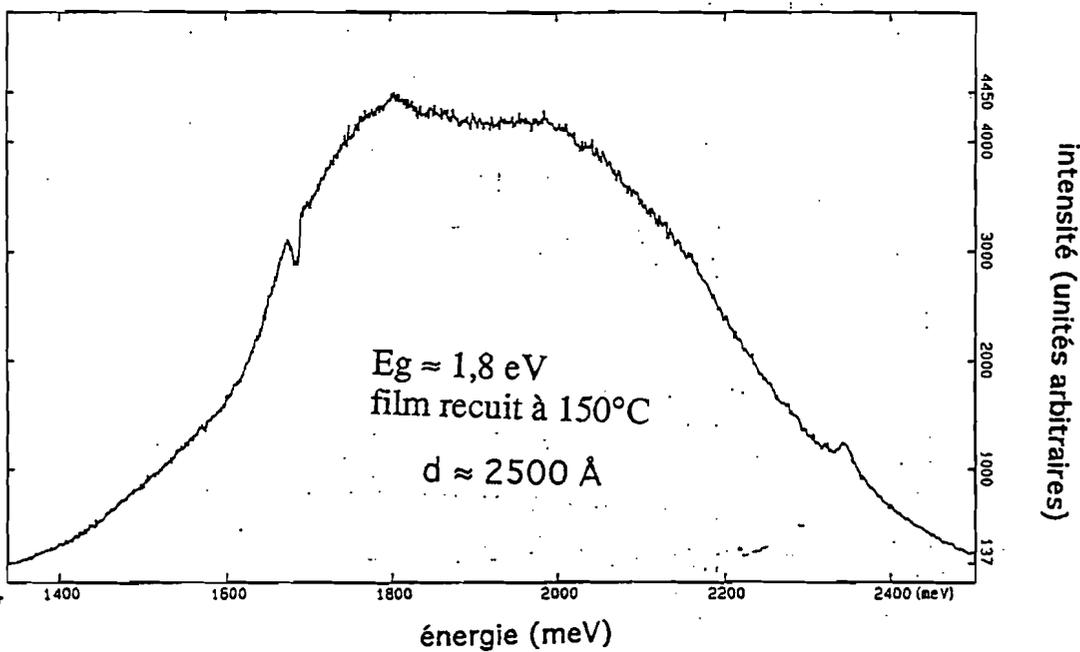
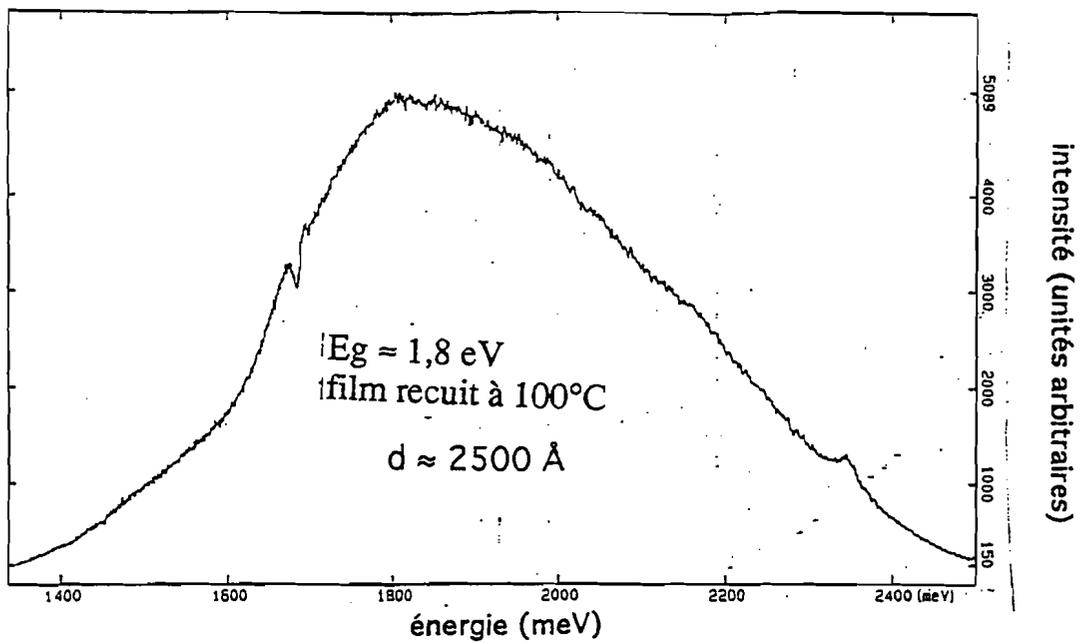


Figure III-9. Etude de l'effet de recuit thermique sur les propriétés fluorescentes de nos couches.

Ainsi, on a bien un effet de recuit sur les propriétés de photoluminescence de nos échantillons: le pic d'émission se déplace vers les hautes énergies au fur et à mesure que la température de recuit croît.

L'évolution des propriétés de photoluminescence de nos couches en fonction du recuit thermique est en accord avec les résultats obtenus sur un autre matériau amorphe, en l'occurrence le Silicium amorphe hydrogéné [Str1].

Dans cette étude, l'accroissement de l'intensité de la photoluminescence a été attribuée à la réduction de la densité des liaisons pendantes dans le matériau: ces défauts se comportent comme des centres de recombinaison non radiative, et contribuent à l'extinction progressive de la luminescence lorsque leur densité est très élevée. Pour expliquer cette réduction de défauts, deux mécanismes ont été évoqués [Str2]. Les liaisons pendantes pourraient, sous l'effet de la température, diffuser à l'intérieur du film et se réarranger en liaisons chimiques. L'autre alternative est que les atomes d'hydrogène pourraient diffuser dans le film, et saturer les liaisons pendantes. Cette dernière thèse a été retenue car des expériences réalisées successivement sous atmosphère d'hydrogène, d'oxygène, et d'hélium ont montré que le recuit est assisté par les ions d'hydrogène. De plus la densité de liaisons pendantes croît à très forte température, ce qui prouve leur stabilité à ces niveaux de température: d'où l'impossibilité d'envisager un mécanisme incluant leur diffusion et annihilation à des niveaux de température plus bas.

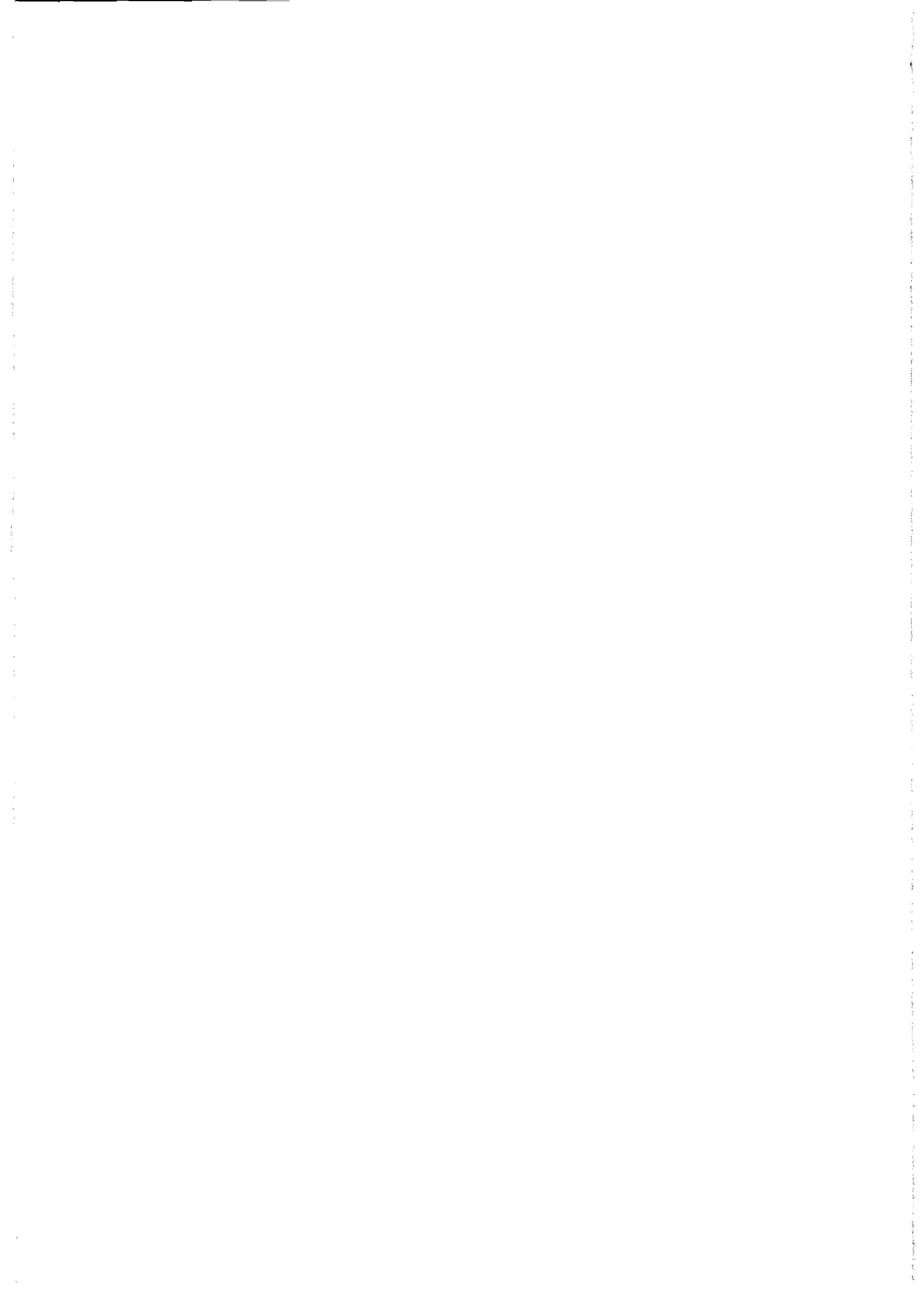
Le déplacement du pic d'émission vers les hautes énergies s'explique par le fait que le recuit thermique favorise le repli des queues de bandes vers les bandes de conduction et valence, et provoque ainsi le déplacement de la valeur du gap optique vers les hautes énergies. En effet, au paragraphe III-3 nous avons constaté que le gap optique de nos films s'élevait jusqu'à une valeur limite d'énergie, puis décroissait vers les faibles énergies, lorsqu'on fait varier la température de recuit du film, de 50°C à 350°C.

V-Conclusion

L'étude du gap optique et du facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$) a été réalisée sur nos films, en fonction des conditions de dépôt. On constate un lien entre ces deux propriétés: la décroissance du gap optique est obtenue à basse pression de dépôt, tandis que le pic de relaxation du facteur de pertes se déplace vers les basses fréquences, puis disparaît. Cette chute de gap s'explique par une densité de graphites de plus en plus élevée lorsque la pression diminue (étant donné que le graphite a un gap optique nul).

Le recuit thermique de nos films, pratiqué dans une gamme de température bien définie (la gamme la plus sûre est 100-200°C), permet l'accroissement du gap optique d'un (1) eV. Il est donc possible d'obtenir la formation de couches avec des propriétés optiques très intéressantes (c'est à dire avec des gaps optiques dans le bleu-vert).

CHAPITRE IV



Chapitre IV: Electroluminescence des structures MIM constituées d'un film a-C:H élaboré dans les conditions de dépôt de la région 1: Application à la détermination des paramètres de transport.

Notre attention s'est tout naturellement portée sur les réponses optiques et électriques de nos films soumis à l'effet d'un champ électrique, c'est à dire sur les propriétés d'électroluminescence. Pour cela, les films minces de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) ont été utilisés dans des structures de type "sandwich" Métal-Isolant-Métal (MIM), plus précisément une structure verre/ITO/a-C:H/Al.

La première partie du chapitre porte sur la phénoménologie et l'étude des propriétés d'électroluminescence des structures M.I.M. constituées de films minces de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), élaborés dans les conditions de dépôt de la région 1, c'est à dire avec des gaps optiques situés dans l'infrarouge (voir chapitre 3). Ainsi nous pourrons démontrer que l'électroluminescence dominée dans ces conditions par les phénomènes de surface, c'est à dire la désexcitation radiative des plasmons de surface, peut être utilisée pour la détermination des paramètres de transport électrique. Nous estimerons la concentration des pièges N_0 et la densité d'états dans la bande de conduction N_C à partir des caractéristiques courant-tension et des mesures de mobilité.

Dans la seconde partie, nous présentons une nouvelle méthode de détermination des paramètres de transport et des dynamiques de la charge d'espace dans une structure Métal-Isolant-Métal (MIM) constituée d'une couche mince (a-C:H). La méthode de mesure utilise la détection de l'électroluminescence mise en évidence sous contrainte impulsionnelle. Trois types d'information seront extraites de l'analyse:

- le temps d'établissement de la charge d'espace qui est mesuré à partir du temps d'apparition de l'électroluminescence, lorsque la structure MIM est excitée par un échelon de tension,

- le temps de relaxation de la charge d'espace injectée dans l'isolant, qui est mesuré à partir d'une étude sous deux impulsions successives,

- le point d'orgue de ce chapitre est la détermination de la mobilité des électrons chauds (ou de conduction, ou microscopique) par une technique nouvelle basée sur une mesure optique du temps de transit des porteurs chauds.

Les échantillons ont été refroidis à une température de -10°C afin de réduire les effets thermiques dus au passage du courant, qui devient important pour les échantillons les moins isolants. Les mesures ont été réalisées sous une atmosphère d'azote de 10 mbar (nécessaire pour assurer un bon contact thermique). L'efficacité quantique de luminescence externe peut être estimée en divisant le nombre de photons externes par le nombre d'électrons traversant la structure MIM.

I-Phénoménologie des phénomènes d'électroluminescence

Dans ce travail, notre étude s'est portée sur deux films minces de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), élaborés dans les conditions de dépôt de la région 1: ils ont des gaps optiques situés dans l'infrarouge, c'est à dire respectivement à 0,8 eV (≈ 1550 nm) et 1,2 eV (≈ 1030 nm).

Nous avons observé un phénomène d'électroluminescence dans une structure MIM constituée d'une couche mince de a-C:H, de gap optique situé dans l'IR. La luminescence est observable sous tension continue, dès que l'on dépasse quelques volts (voir figure IV-1). Le signal est stable dans le temps et apparait contrôlé par la tension appliquée; de plus on constate que la luminescence apparait en régime fortement non linéaire du courant.

Lorsqu'on trace la caractéristique luminescence-courant (voir figure IV-2), on constate une linéarité entre la luminescence et le courant (sauf au voisinage des seuils

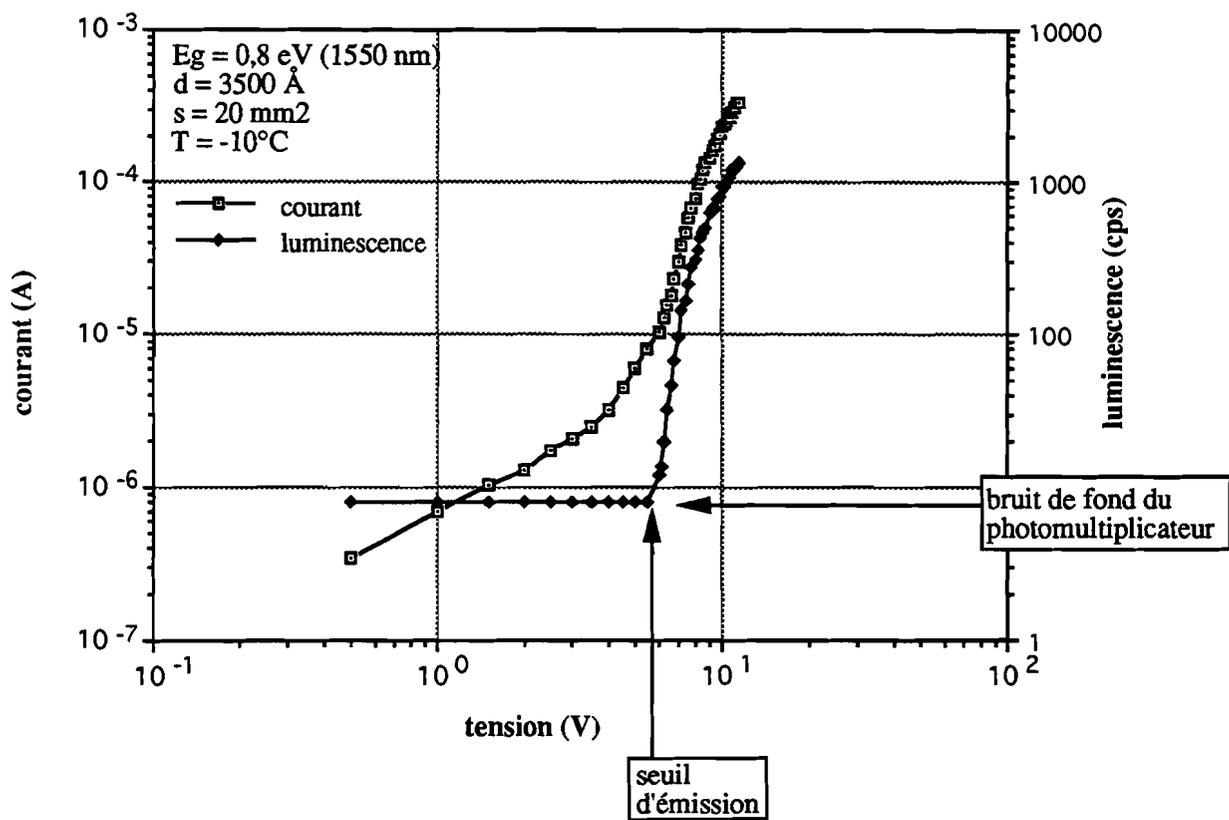
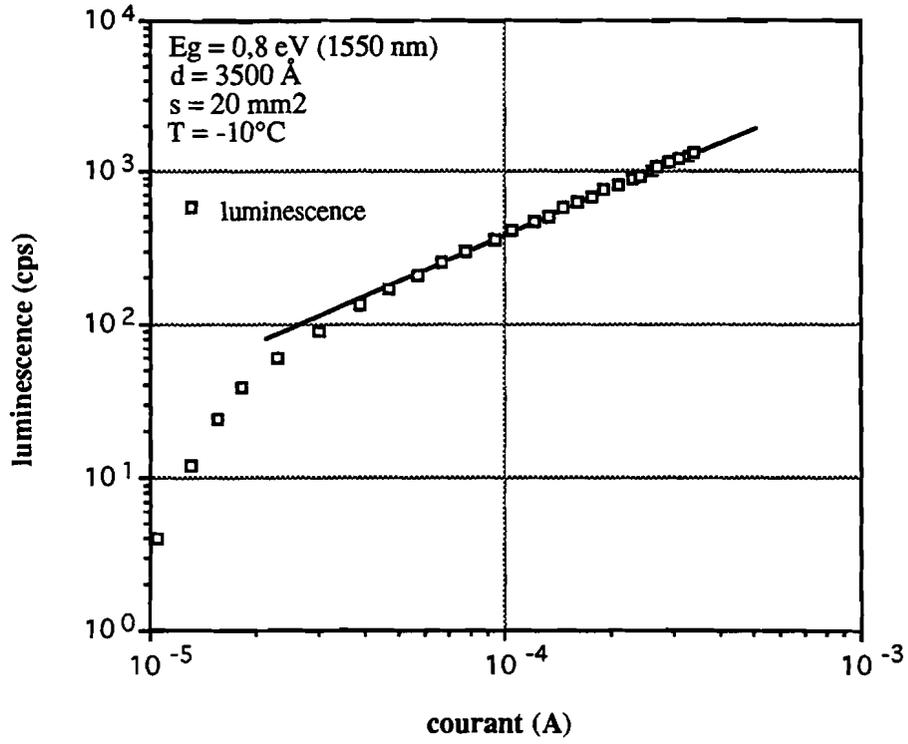
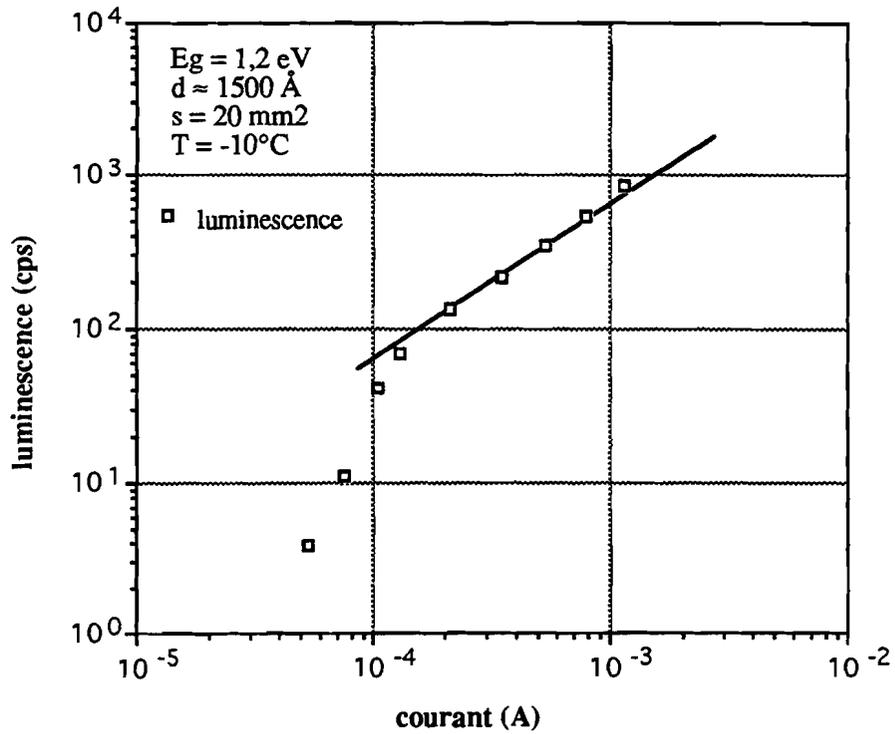


Figure IV-1: Caractéristiques courant-luminescence en fonction de la tension appliquée, l'électrode d'Aluminium étant polarisée positivement, et l'électrode d'TTO étant à la masse.



(a)



(b)

Figure IV-2: Caractéristique luminescence-courant, l'électrode d'Aluminium étant polarisée positivement, et l'électrode d'ITO étant à la masse.

d'émission). Il nous a donc paru très intéressant d'étudier le régime de conduction dans nos structures.

I-1-Régime de conduction

Lorsqu'on trace la caractéristique courant-tension, on constate qu'elle présente les caractéristiques d'une conduction limitée par charge d'espace (en anglais space charge limited current (SCLC)), en accord avec les résultats obtenus par P. Canet sur des composites Au/a-C:H [Can2, Can3]. Une conduction limitée par charge d'espace (SCLC) présente, dans les caractéristiques courant-tension quatre régimes (figure IV-3) [Bar]:

- le régime ohmique décrit par l'équation :

$$j = en_0\mu V/L$$

avec

- j: densité de courant
- e: charge de l'électron
- n_0 : porteurs libres générés thermiquement
- μ : mobilité des porteurs
- V: tension excitatrice
- L: épaisseur du diélectrique

- le régime de remplissage des pièges régi par l'équation :

$$j = (9/8)\theta\epsilon\mu V^2/L^3$$

avec

- ϵ : constante diélectrique du matériau
- $\theta = n/n_t = N/N_t$

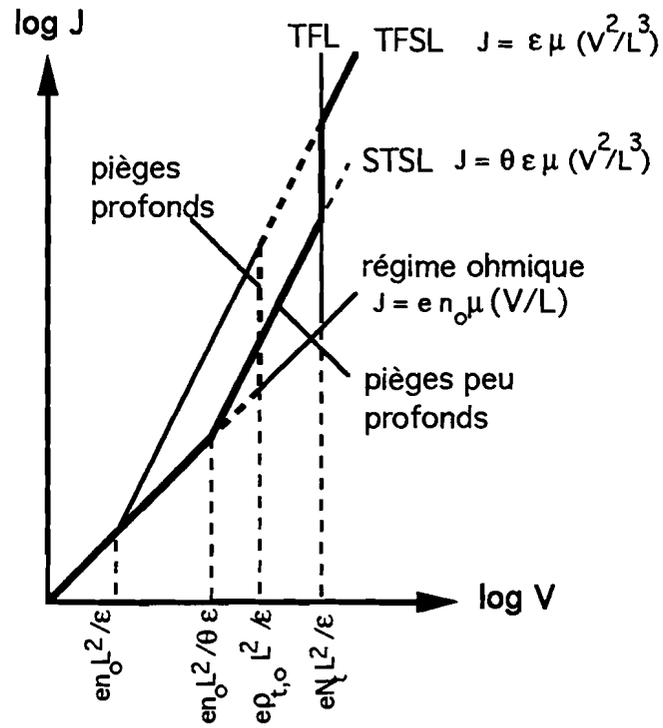


Figure IV-3: D'après [Bar]. Caractéristique théorique $J(V)$ d'un courant limité par charge d'espace (SCLC).

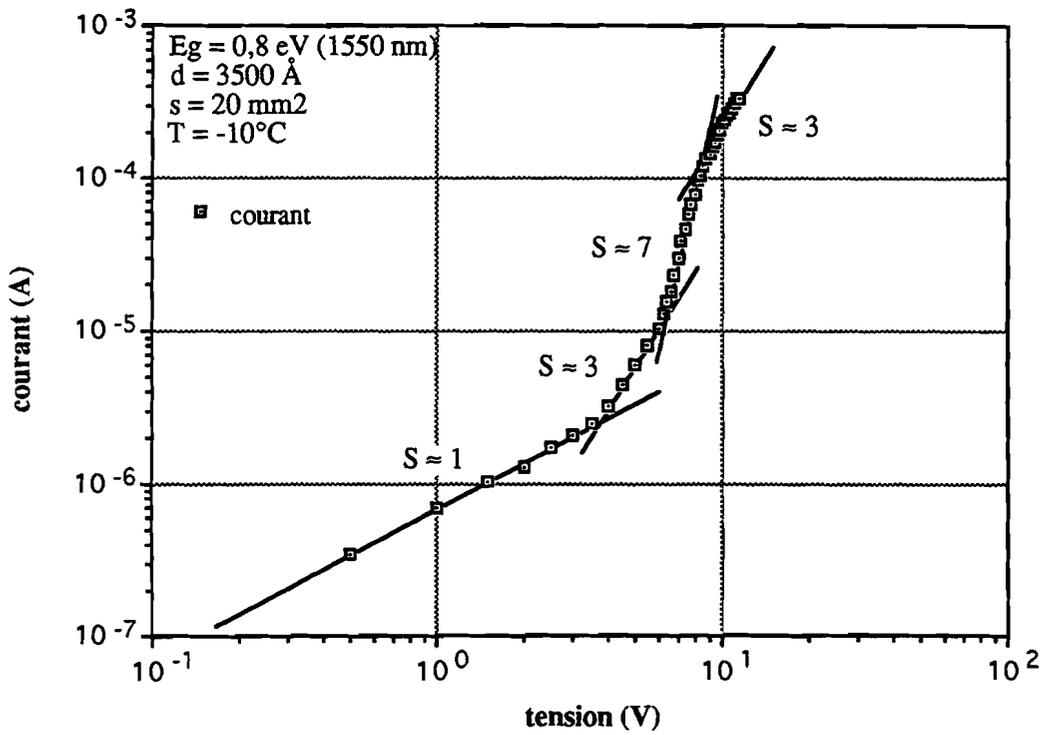


Figure IV-4: Caractéristique expérimentale courant-tension $i(V)$.

θ : fraction de porteurs libres de se mouvoir par rapport aux porteurs piégés
 n : nombre de porteurs libres
 n_t : concentration de porteurs piégés
 N : densité d'électrons dans la bande de conduction
 N_t : densité de pièges au niveau d'énergie E_t
 g : facteur de dégénérescence

- le régime de transition qui correspond à un saut de courant, à la tension V_{TFL} (TFL: Trap Filled Limit en anglais) ; c'est le régime où les pièges sont presque tous remplis :

$$V_{TFL} = eN_t L^2 / \epsilon$$

- le régime libre de pièges (trap free regime en anglais); ainsi tout se passe comme s'il n'y avait pas de pièges:

$$j = (9/8)\epsilon\mu V^2/L^3$$

Si l'on compare les caractéristiques courant-tension expérimentale et théorique (voir figures IV-4 et IV-3), on constate que les deux courbes sont semblables ; le courant qui transite à travers le film mince de la structure Métal-Isolant-Métal présente les quatre régimes:

- le régime ohmique, de pente ≈ 1 pour $E < 0,4$ MV/m
- le régime de forte injection de porteurs, de pente ≈ 3 pour
 $0,4 < E < 4$ MV/m
- le régime limite de remplissage des pièges, de pente ≈ 8 pour
 $4 < E < 10$ MV/m

- le régime libre de pièges, de pente ≈ 3 pour $E > 10$ MV/m

Dans notre cas, les régimes II et IV, de pente ≈ 3 , s'expliquent par la présence, dans la matrice, d'une distribution de pièges en exponentiel, contrairement au cas théorique (pente ≈ 2) qui prend en compte une distribution de pièges uniforme [Ros].

Lorsqu'on analyse la caractéristique courant-tension d'un film a-C:H de gap optique $E_g \approx 1,2$ eV (1030 nm), on constate que cet échantillon présente le même comportement que l'échantillon précédent, sauf que la transition du TFL est moins prononcée (voir figure IV-5). Cela peut être dû à des effets tels que la diffusion des porteurs, la dépendance des mobilités en fonction du champ électrique appliqué ou aux accroissements du champ dus à la présence des pièges [Bar].

Cependant, l'étude de la caractéristique courant-tension en impulsionnel a permis de retrouver les quatre régimes (voir figure IV-5).

I-2-Processus d'émission

Comme nous l'avons vu précédemment, la luminescence apparaît en régime fortement non linéaire du courant (voir figure IV-6), c'est à dire à la transition du TFL, soit lorsque les pièges sont presque tous remplis. Elle est d'autre part linéaire avec le courant: on a une parfaite proportionnalité à partir de $I \approx 4 \cdot 10^{-5}$ A pour le film de gap optique $E_g \approx 0,8$ eV (voir figure IV-2-a), et $I \approx 10^{-4}$ A pour le film de gap optique $E_g \approx 1,2$ eV (voir figure IV-2-b), soit lorsqu'on a dépassé le TFL, c'est à dire lorsqu'on est en régime de forte injection de porteurs. Tous les pièges étant remplis, la conduction est dite "libre de pièges". Tout se passe comme s'il n'y avait plus de niveaux de pièges. Les électrons, dans la bande de conduction, peuvent être "chauffés" par le champ électrique: ils deviennent des électrons chauds. Mais on constate aussi que la luminescence n'est pas proportionnelle au courant, pour les faibles valeurs de courant. Ceci pourrait s'interpréter par le fait qu'au voisinage de la tension limite de remplissage des pièges (V_{TFL}), le

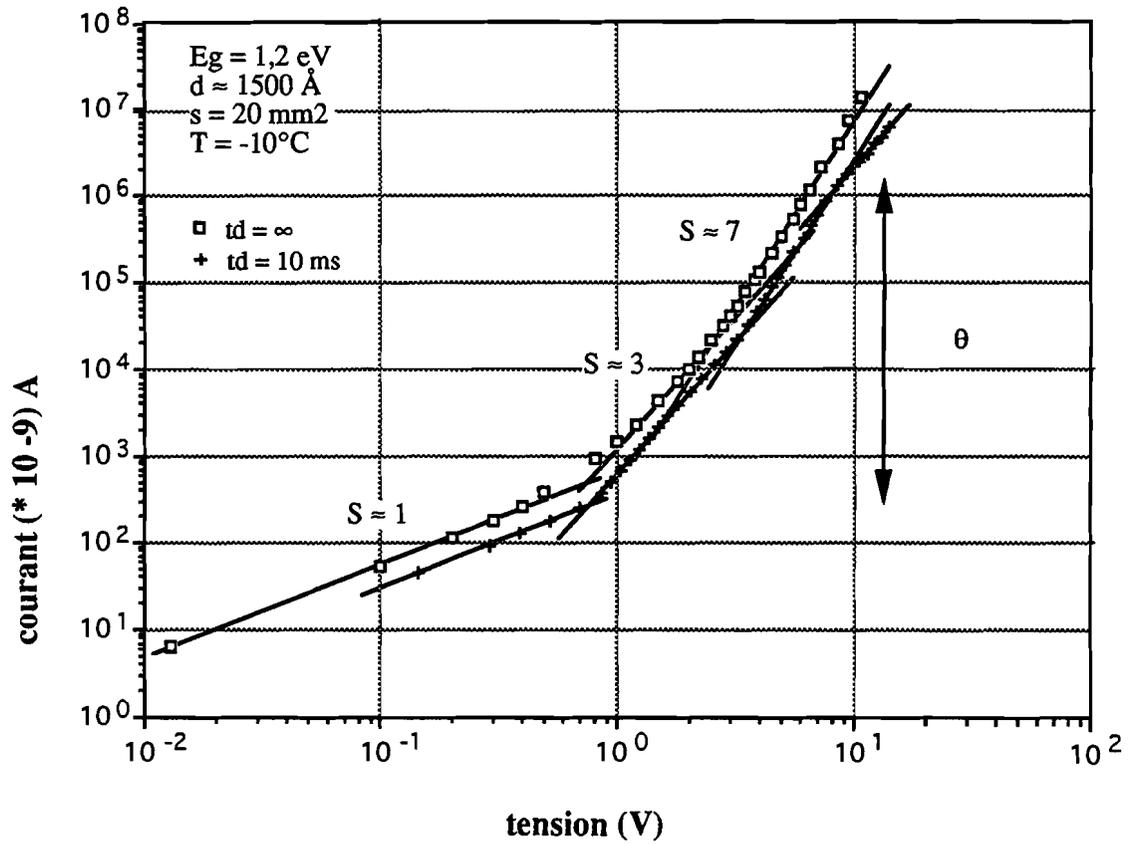
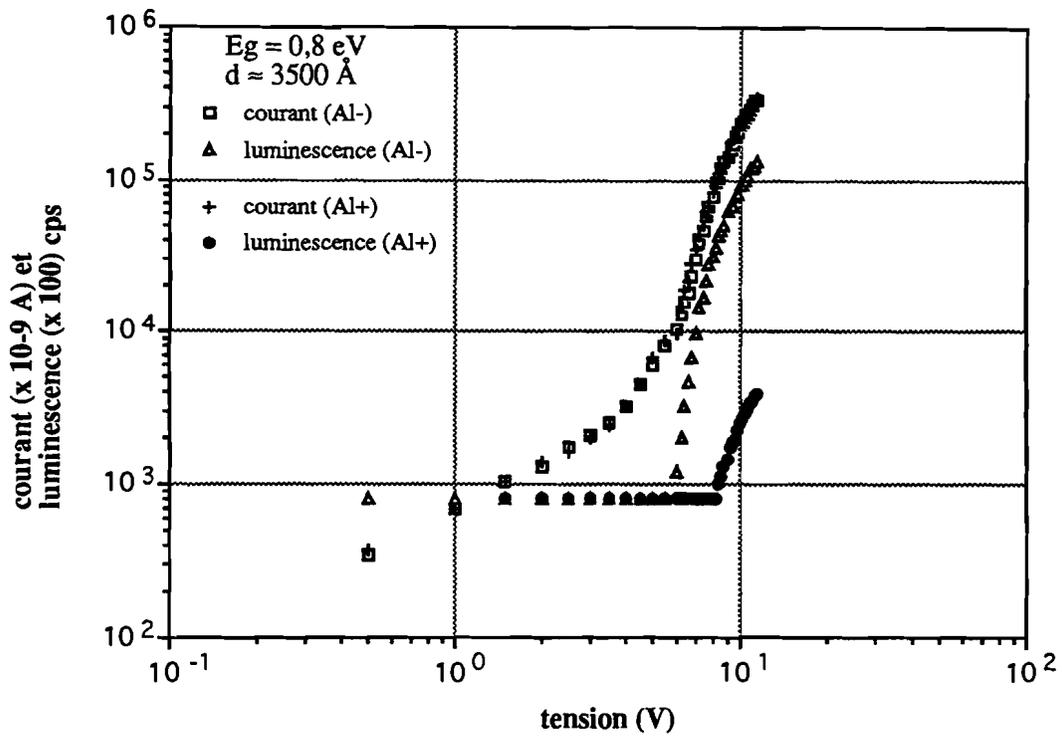
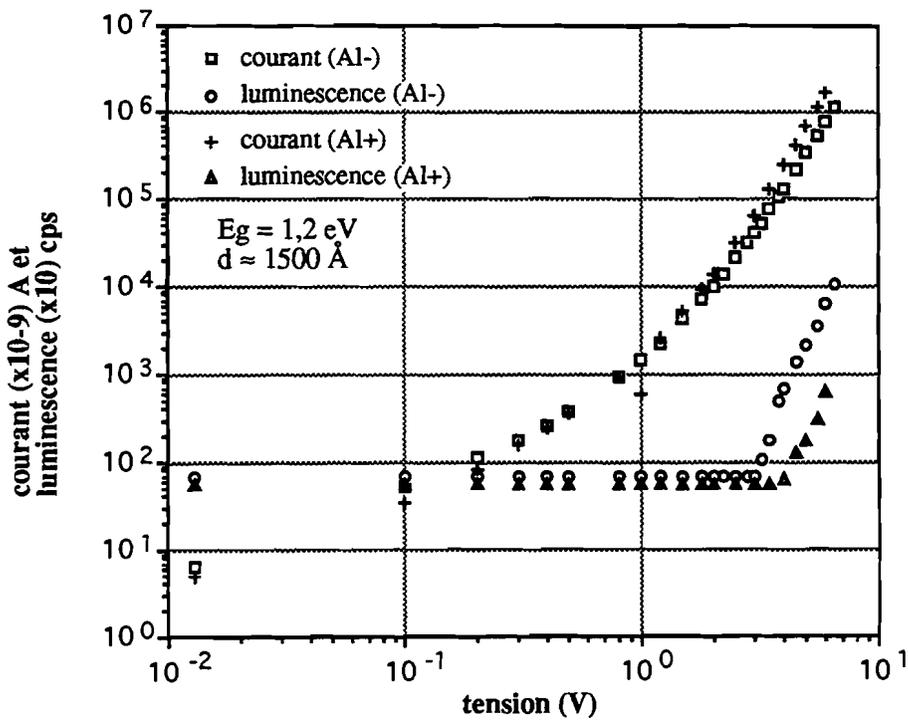


Figure IV-5: Caractéristiques expérimentale courant-tension i (V), en continu, et en impulsionnel.

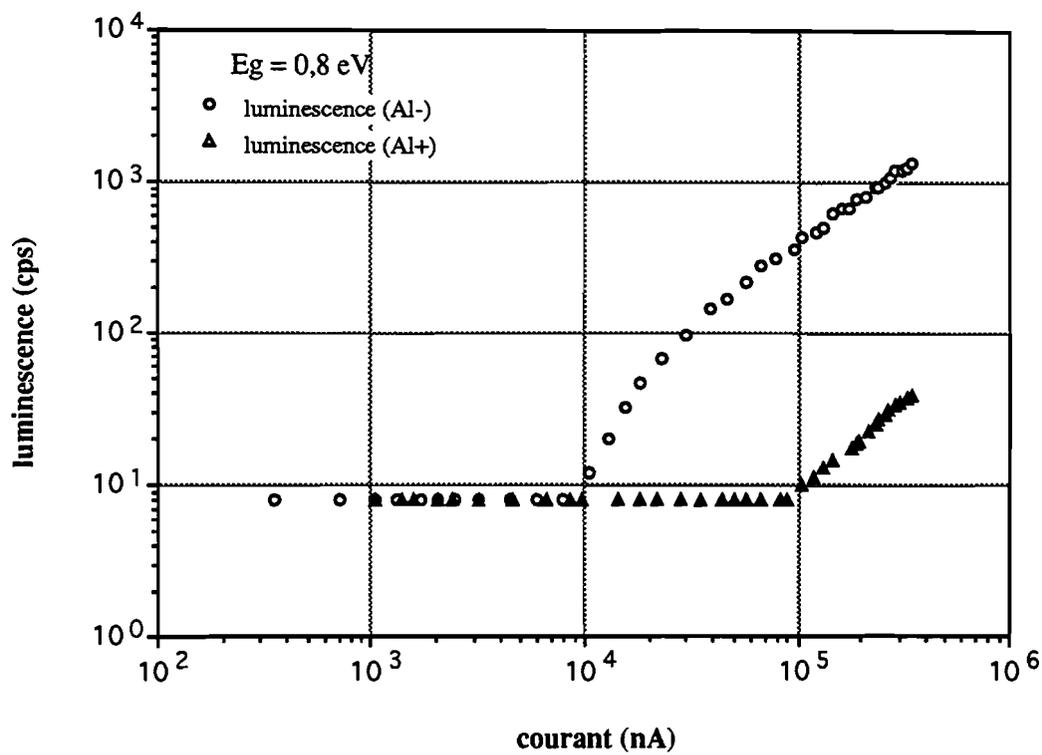


(a)

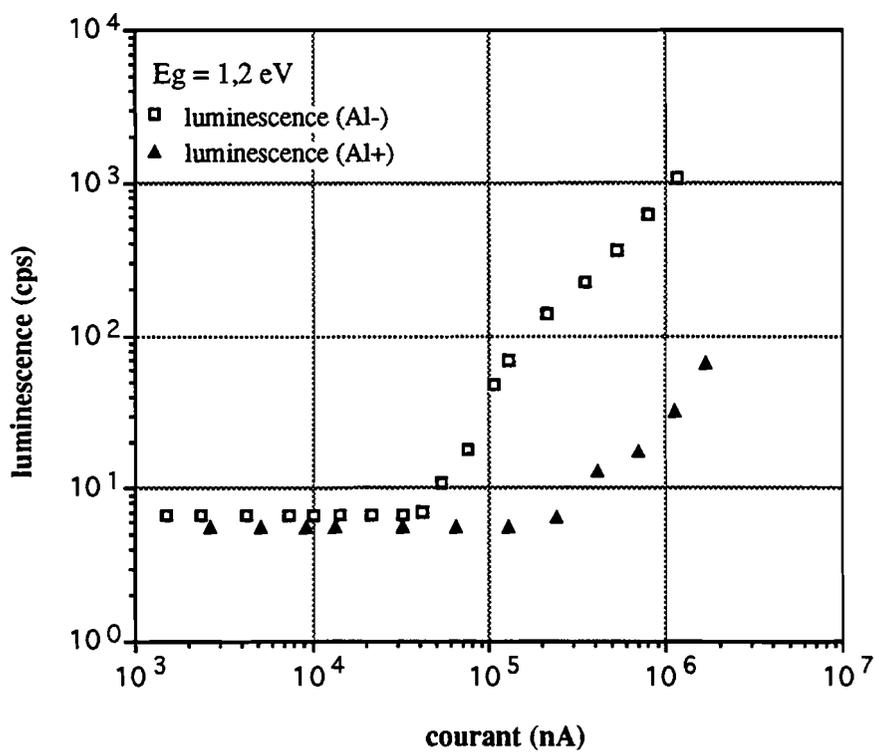


(b)

Figure IV-6: Caractéristique luminescence et courant en fonction de la polarité sur l'électrode d'Al, l'électrode d'ITO étant à la masse.



(a)



(b)

Figure IV-7: Effet de polarité.

courant comprend une composante due au remplissage des pièges, et une autre qui correspond au courant de la charge d'espace dynamique. Par conséquent, le courant mesuré est plus important que la composante du courant qui amorce la luminescence. Par contre, à courant élevé, la question ne se pose plus puisque la composante du courant liée aux porteurs libres domine la conduction.

L'étude des effets de polarité du champ électrique sur le phénomène d'électroluminescence de nos structures nous permettra de préciser les processus d'émission impliqués. La figure IV-6 représente aussi la luminescence et le courant en fonction de la polarité sur l'électrode d'Al, l'électrode d'ITO étant à la masse. On remarque que la caractéristique courant-tension n'est pas affectée par l'inversion de polarité du champ, ce qui est en accord avec un processus de conduction limité par charge d'espace. Par contre la caractéristique luminescence-courant montre une très forte dépendance en fonction de la polarité du champ appliqué (voir figure IV-7): en effet, la lumière collectée lorsque l'électrode d'Al est polarisée négativement est beaucoup plus importante que lorsque la même électrode est polarisée positivement, pour la même valeur de courant (le rapport des intensités de luminescence pour les deux polarités atteint cinquante (50)).

Si la lumière provenait du volume de la couche, ce phénomène de polarité ne serait pas observé compte tenu que la caractéristique courant-tension est indépendante de la polarité du champ appliqué.

De plus si le processus d'émission était le même du côté de l'Aluminium ou du côté de l'ITO, le rapport des intensités de luminescence pour chaque polarité devrait être égal au coefficient de transmission optique de la couche, c'est à dire environ 20-30 %, ce qui n'est pas le cas.

Par conséquent, le processus d'émission de nos structures, constituées de ces films, a donc lieu sur la surface de l'électrode polarisée positivement et dépend de la nature de cette électrode, l'ITO étant plus efficace que l'Al (si on remplace l'ITO par l'Al, on enregistre une quantité de lumière beaucoup moins importante).

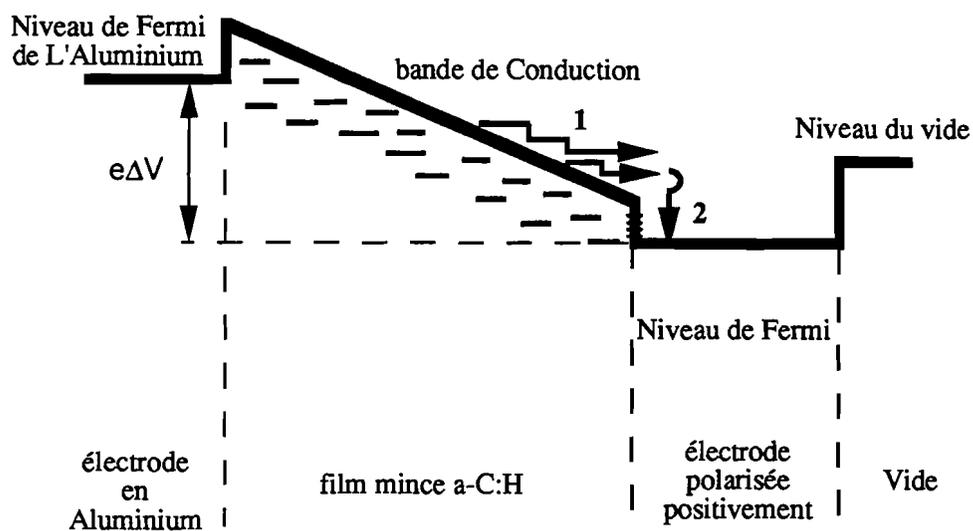


Figure IV-8: Représentation schématique du processus à deux étapes conduisant à l'émission lumineuse dans notre structure MIM.

Processus (1): Au-dessus de V_{TFL} , les électrons entrent dans la bande de conduction du film, puis excitent les plasmons de l'anode (couplage électron-plasmon).

Processus (2): les plasmons se désexcitent radiativement à travers la rugosité de surface (couplage plasmon-photon).

La matrice des films de la région 1 n'est donc pas impliquée dans le processus d'émission de nos structures, en accord avec les mesures du gap optique de ces couches qui est situé dans l'infrarouge. L'électroluminescence semble contrôlée uniquement par les caractéristiques des électrodes. Il existe une forte analogie entre nos observations, les résultats obtenus par P. Canet [Can2] avec un autre matériau, et les structures à injection d'électrons [Kir2, The2]. Par conséquent, la luminescence provient, dans nos structures, de la désexcitation radiative des plasmons de surface excités par l'impact d'électrons chauds sur l'électrode polarisée positivement (anode); cette émission dépend de la nature et de l'épaisseur de l'anode.

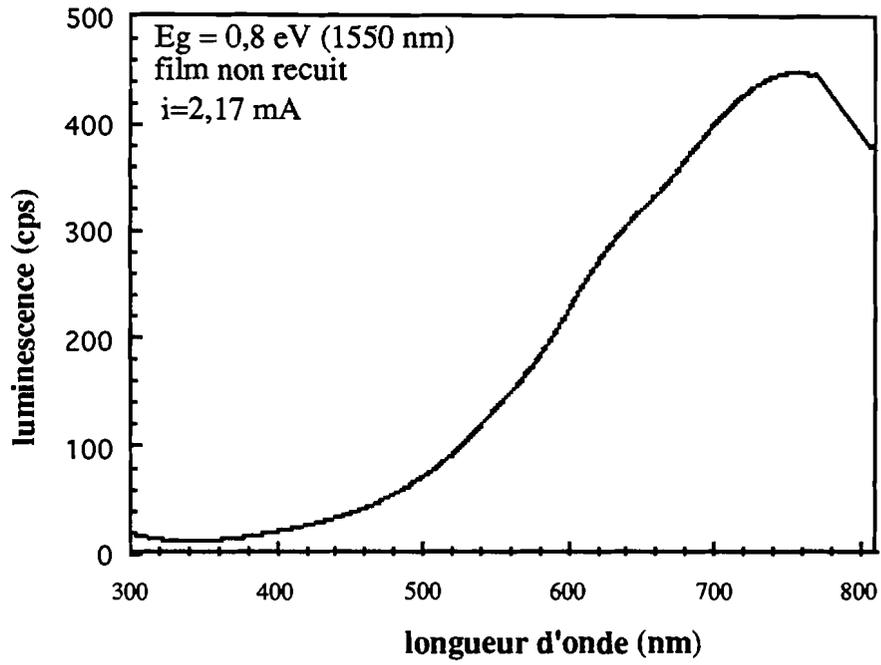
L'émission lumineuse dans nos structures implique un processus à deux étapes (voir figure IV-8):

- premièrement, lorsqu'on soumet le film à l'effet d'un champ électrique, on génère des électrons chauds qui excitent les modes de plasmons,
- ensuite les plasmons de surface se désexcitent radiativement à travers la rugosité de surface de l'électrode. En effet, le couplage entre les photons et les plasmons de surface n'est possible qu'en présence de rugosité de surface.

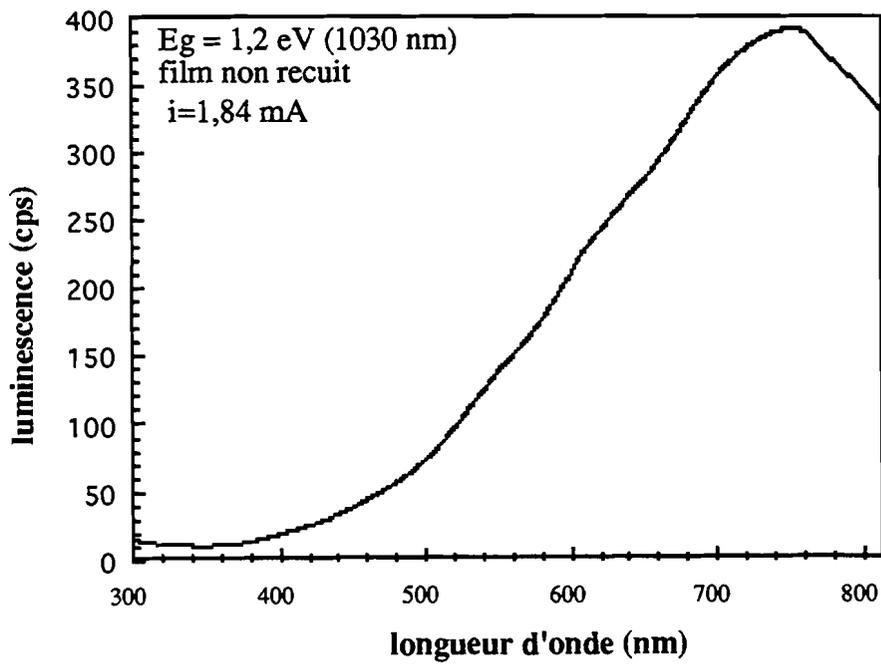
I-3-Etude du spectre d'émission

Le spectre d'émission est réalisé à l'aide d'un tube matriciel (caméra CCD) dont les caractéristiques générales ont été présentées au chapitre II, en tenant compte des facteurs de transmission des différents systèmes traversés par le signal lumineux. Il est donné pour les deux types d'échantillons précédemment évoqués (voir figure IV-9), lorsque l'électrode d'TTO est polarisée positivement.

Le spectre présente un maximum à 750 nm et s'étend vers les hautes énergies: les deux spectres obtenus pour les deux types d'échantillons sont identiques, et sont analogues à ceux obtenus par P. Canet [Can2] avec d'autres matériaux: ce qui confirme une émission due à un phénomène de surface.

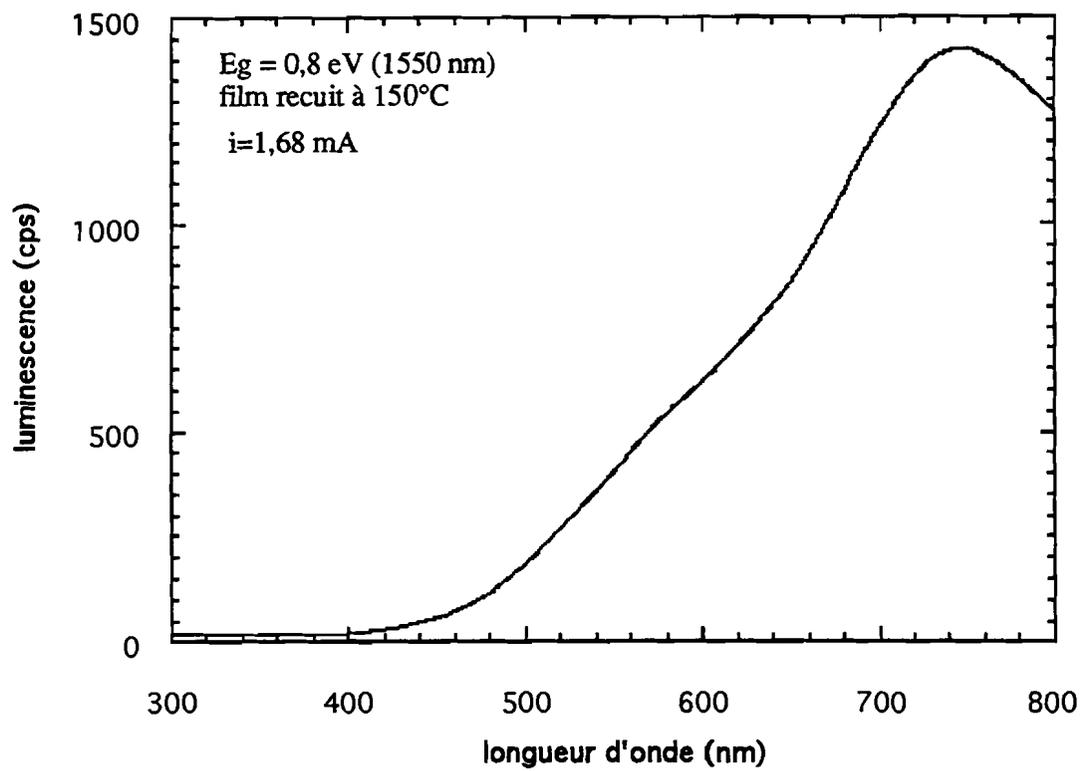


(a)

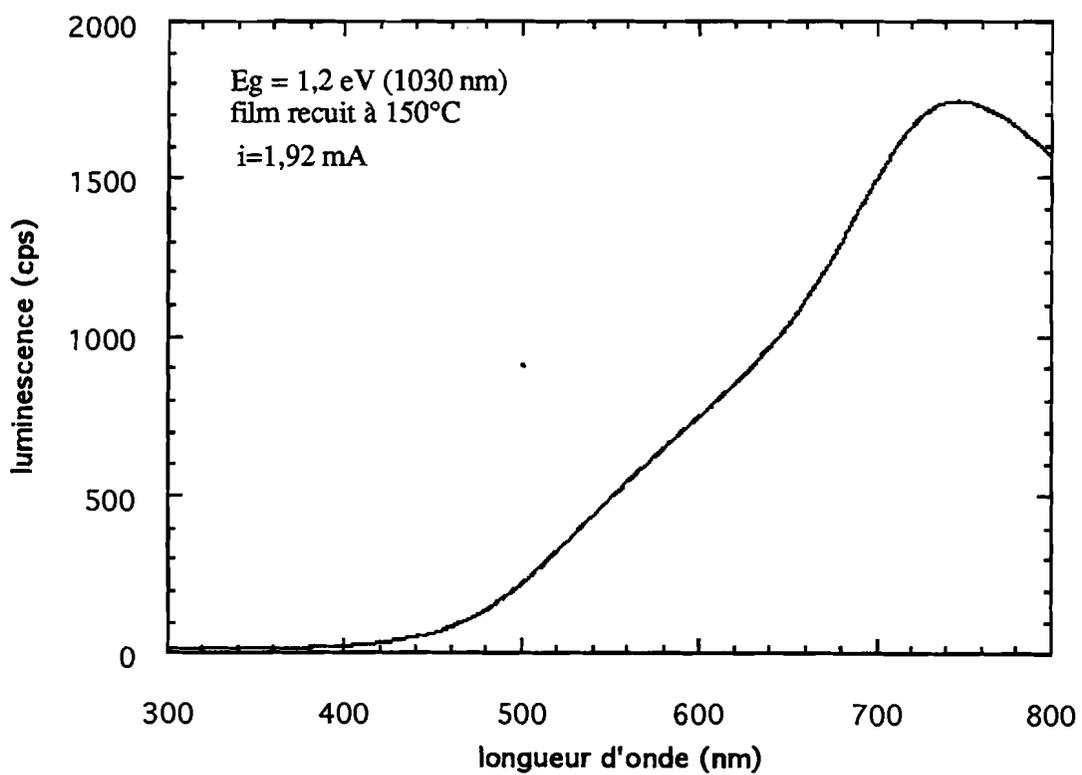


(b)

Figure IV-9. Spectre d'émission.



(a)



(b)

Figure IV-10. Spectre d'émission.

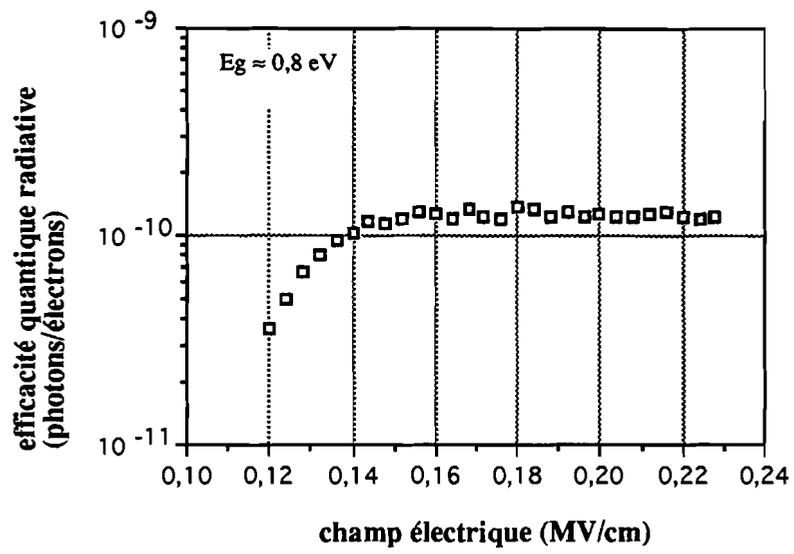


Figure IV-11: Efficacité quantique radiative en fonction du champ électrique.

Il n'est pas possible, en principe, de créer ou d'exciter des plasmons de surface à la surface de l'ITO, avec une énergie comprise dans la bande du visible. Cependant, la procédure de dépôt de la couche polymérisée par plasma a pour conséquence de modifier les propriétés optiques de surface de l'ITO. En effet, des réactions chimiques de surface due à la réduction d'atomes d'oxygène de l'ITO par des atomes d'hydrogène présents dans la phase gazeuse se produisent dans la phase préliminaire de la croissance du film [Moh]. Cela conduit à la formation d'une fine couche enrichie d'Indium et d'étain, de 30 Å d'épaisseur, à la surface de l'ITO comme le montre l'analyse spectroscopique par émission d'ions secondaires [Can4].

La figure IV-10 montre les spectres d'émissions obtenus sur les films recuits à 150°C. Ils présentent les mêmes caractéristiques que ceux de la figure IV-9. Les propriétés spectrales de nos structures ne sont pas modifiées par un recuit thermique d'échantillon, en accord avec un processus de luminescence de surface.

I-4-Etude de l'efficacité quantique radiative

L'efficacité radiative de notre structure MIM est représentée sur la figure IV-11. L'électrode d'étude est l'ITO (polarisée positivement). L'efficacité radiative est très faible. A champ faible elle est de l'ordre de 10^{-11} , puis elle croit rapidement jusqu'à une valeur limite (10^{-10}) à champ élevé. En effet, les faibles valeurs du champ électrique correspondent à la tension limite de remplissage des pièges (V_{TFL}), et la production de porteurs chauds n'est donc pas optimale, d'où la très faible valeur d'efficacité enregistrée. Par contre lorsque le champ électrique atteint des amplitudes élevées, la production de porteurs chauds est plus importante et l'efficacité radiative optimale.

II-Etude des paramètres de transport électrique.

II-1-Estimation de la concentration de pièges N_0 et de la densité d'états dans la bande de conduction des films N_C .

II-1-1-Films enrichis de graphite

Les caractéristiques courant-tension à température ambiante, et à très basse température, sont données sur la figure IV-12, ainsi que l'émission lumineuse. Une distribution de pièges en exponentiel est caractérisée par:

$$N_t(E) = N_0 \exp[(E-E_C)/kT_t] \quad (2)$$

où $N_t(E)$ est la concentration de pièges par unité d'énergie à l'énergie E , T_t est un paramètre de température caractérisant la distribution des pièges, E_C est le minimum de la bande de conduction, et k est la constante de Boltzman.

Le courant limité par charge d'espace en dessous de la limite de remplissage des pièges est donné par:

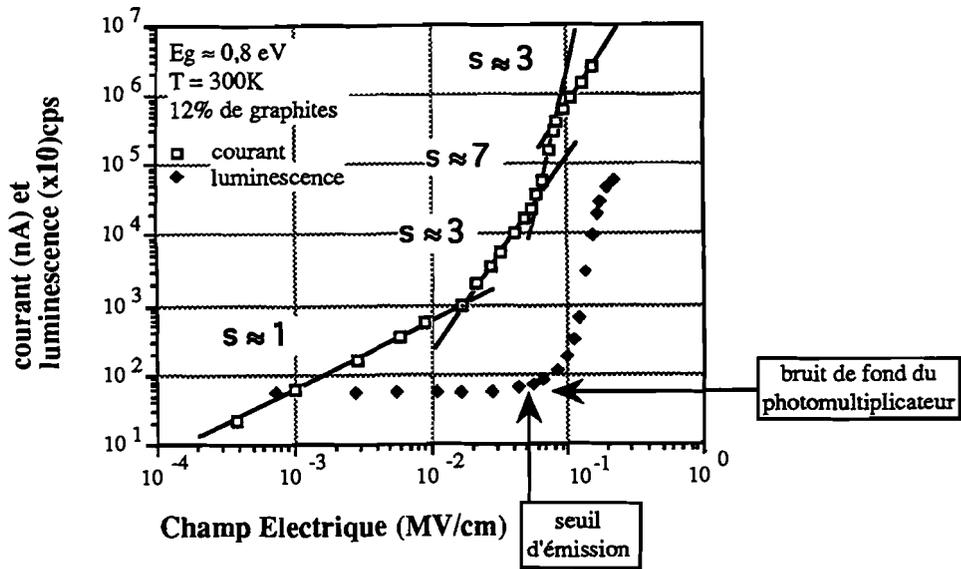
$$I = eS\mu_n N_C (\epsilon_0 \epsilon_r / e N_0 k T_t)^l [V^{(l+1)} / d^{(2l+1)}] \quad (3)$$

avec

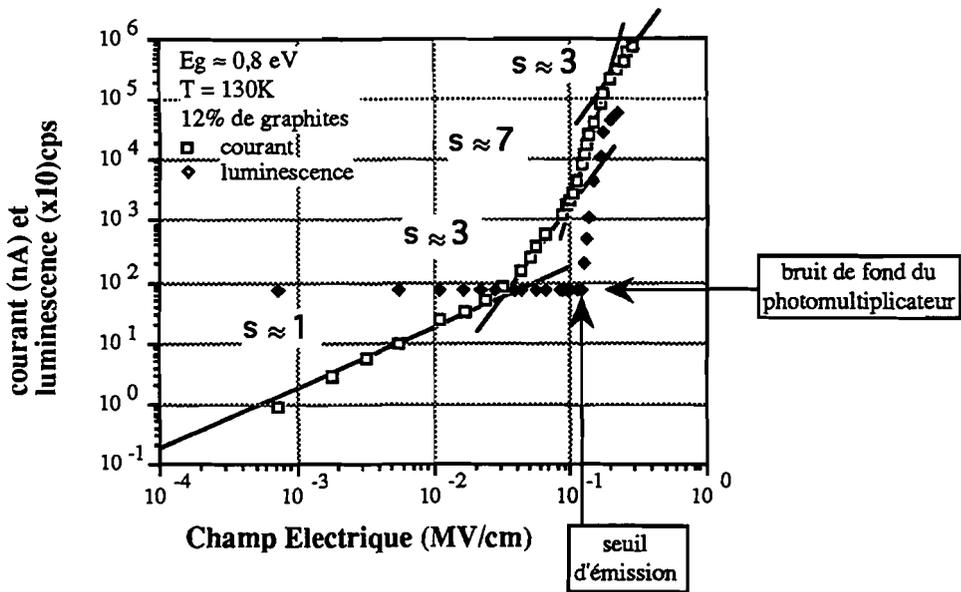
- e : charge de l'électron
- S : surface de l'échantillon
- μ_n : mobilité de l'électron
- N_C : densité effective des états dans la bande conduction
- ϵ_r : constante dielectrique de la matrice
- ϵ_0 : constante dielectrique du vide
- $l = T_t / T$.

Une estimation de la concentration des pièges N_0 peut être obtenue à partir de la tension V_X qui sépare le régime ohmique du régime de remplissage des pièges, donnée par:

$$V_X = ekT_t N d^2 / \epsilon_0 \epsilon_r \quad (4)$$



(a)



(b)

Figure IV-12: Caractéristiques courant-luminescence en fonction de la tension appliquée.

(a): $T = 300 \text{ K}$.

(b): $T = 130 \text{ K}$.

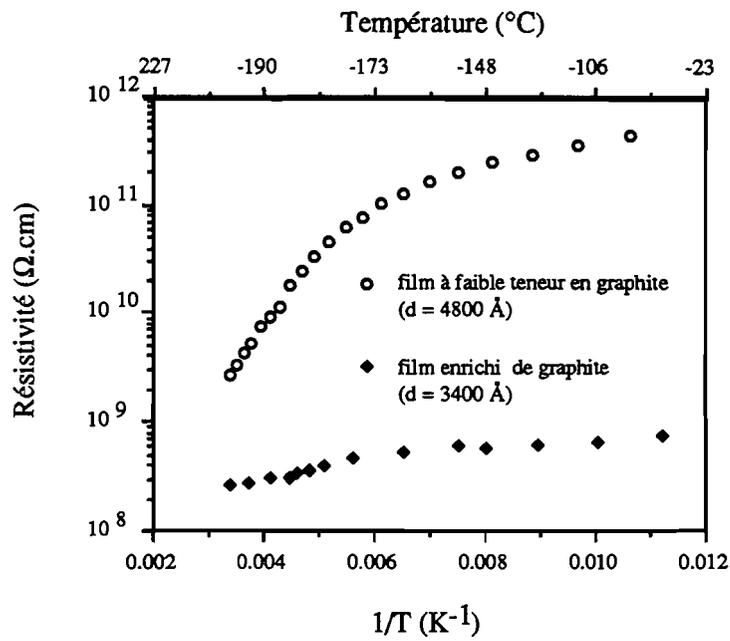


Figure IV-13: Caractéristique résistivité en fonction de l'inverse de la température.

où $N = N_0 \exp(E_0 - E_C) / kT_t$, avec E_0 l'énergie du niveau de Fermi.

Le rapport entre la densité des porteurs libres et celle des porteurs piégés Θ est donné par:

$$\Theta = \mu_n / \mu_0 \quad (5)$$

où μ_n est la mobilité électronique effective, μ_0 la mobilité électronique microscopique.

Les valeurs numériques utilisées sont:

- à température ambiante:

$V_x = 0,65$ V et $\Theta = 6,5 \times 10^{-2}$ sont relevés dans la caractéristique courant-tension de la figure IV-12-a; $(E_C - E_0)$ considéré comme énergie d'activation à 300 K, i.e. = 20 meV, à partir du tracé de la résistivité suivant $1/T$ sur la figure 13; $\epsilon_r = 33$ est déduit des mesures de capacité; la mobilité électronique microscopique μ_0 est estimée à $4,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $E = 0,22$ MV/cm (voir paragraphe II-1-3-b), et la mobilité électronique effective $\mu_n = 2,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Finalement, on a les résultats:

$$N_0 \approx 1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_C \approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Une autre estimation de N_0 et N_C peut être obtenue à partir de la relation de la conductivité:

$$\sigma = N_C \mu_n e \exp(E_0 - E_C) / kT \quad (6)$$

dans laquelle σ est la conductivité et E_0 le niveau d'énergie de Fermi.

En extrapolant à $(1/T) = 0$ la caractéristique résistivité-température représentée sur la figure 13, on a:

$$\sigma / (T = \infty) = e N_C \mu_n / (T = \infty) = 1,2 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$$

$\mu_n/(T=\infty)=\Theta \mu_0(T=\infty)$ est estimée à $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à partir de μ_0 ($\approx 4.5 \times 10^{-7}$ at $E = 0,22 \text{ MV/cm}$) en prenant un coefficient thermique de $\approx 20 \text{ meV}$ à 300 K . Finalement $N_C \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les calculs donnent $N_O \approx 1,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en bon accord avec les estimations précédentes.

- à très basse température:

$V_x = 0,8 \text{ V}$ et $\Theta = 2 \times 10^{-2}$ sont relevés dans la caractéristique courant-tension de la figure IV-12-b; $(E_C - E_O)$ considéré comme énergie d'activation à 130 K , i.e. $= 6 \text{ meV}$, à partir du tracé de la résistivité suivant $1/T$ sur la figure IV-13; $\epsilon = 14$ est déduit des mesures de capacité; la mobilité électronique microscopique μ_0 est estimée à $1,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $E = 0,22 \text{ MV/cm}$ (voir paragraphe II-1-3-b), et la mobilité électronique effective $\mu_n = 3,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. On a les résultats suivants:

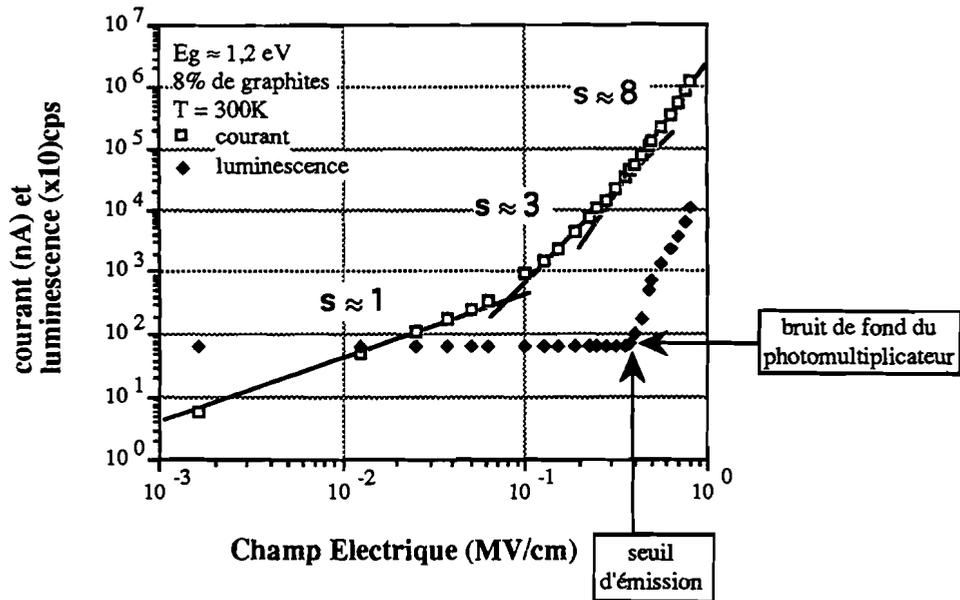
$$N_O = 1,4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_C = 2,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

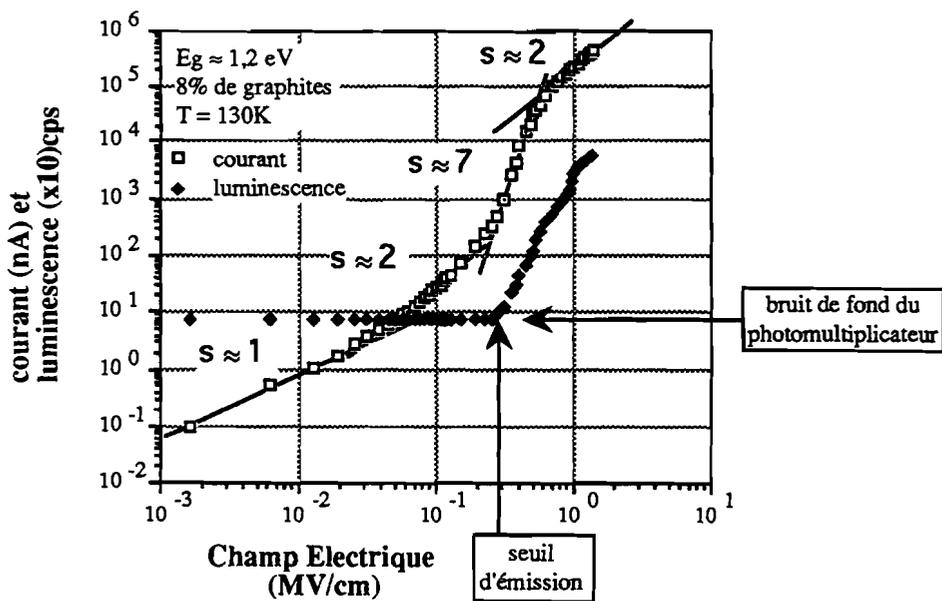
Les paramètres du matériau, estimés à partir des deux températures différentes, sont les mêmes. En conclusion nos films présentent une conduction limitée par charge d'espace qui est due à une densité élevée de pièges. Des concentrations de pièges dans la gamme des $10^{+17} - 10^{+20} \text{ cm}^{-3}$ sont couramment obtenues dans des matrices polymères [Fri]. Les films enrichis de graphites affichent une sensibilité très limitée aux effets de température. Nous verrons que cette conclusion n'est pas vérifiée pour les films à faible teneur en carbone graphite.

II-1-2-Films avec une faible proportion de graphite

Nous suivrons la même approche pour l'estimation des paramètres du matériau. Les énergies d'activation sont déduites du tracé de la résistivité suivant $1/T$ sur la figure



(a)



(b)

Figure IV-14: Caractéristiques courant-luminescence en fonction de la tension appliquée.

(a): $T = 300 \text{ K}$.

(b): $T = 130 \text{ K}$.

IV-13. Les constantes diélectriques sont déterminées à partir des mesures de capacité. Par contre il n'a pas été possible d'extraire Θ à partir de la caractéristique courant-tension obtenue à température ambiante, (parce que le régime libre de pièges ne peut être obtenu sans dégrader la structure (voir figure IV-14-a). Les instabilités de courant apparaissent pour des champs de l'ordre de 1 MV/cm). Cette difficulté expérimentale est éclipsée par l'étude de la caractéristique courant-tension impulsionnelle, avec un échelon de tension dont la durée est de quelques millisecondes (ms). Les effets transitoires dûs au comportement du diélectrique conduisent à une surestimation du courant au-dessous de la tension limite de remplissage des pièges. Au-dessus de V_{TFL} , le courant est dominé par la composante de conduction, donc les deux caractéristiques courant-tension en continu et en impulsionnel sont les mêmes. Le régime libre de pièges peut être observé sous tension impulsionnelle sans provoquer la rupture diélectrique; ceci est dû à la faible dissipation de puissance dans le diélectrique. On a obtenu $\Theta \approx 4 \times 10^{-3}$. La caractéristique en continu obtenue à 130 K est montrée sur la figure IV-14-b; elle est typique d'un régime de conduction limité par charge d'espace dans un diélectrique avec une distribution de pièges non uniforme. La tension limite de remplissage des pièges V_{TFL} est donnée ci-après en fonction de $N_t(E)$ [Lam]:

$$V_{TFL} = e d^2 N_t / 2 \epsilon_r \epsilon_0$$

La densité des états de la bande de conduction peut être obtenue à partir de l'expression du rapport Θ entre la densité des électrons libres et la densité des porteurs piégés d'après:

$$\Theta = N_c / N_t \exp[(E_t - E_c) / kT]$$

Les valeurs de N_0 et N_c , déterminées à partir des deux caractéristiques, sont données dans le tableau I, ainsi que les valeurs numériques des paramètres utilisés pour les calculs. Les propriétés électriques des films a-C:H à faible teneur en graphite varient

Température (K)	permittivité relative (1 kHz)	($E_c - E_o$) meV	N_c (cm ⁻³)	N_o (cm ⁻³)
300	27	65	4×10^{17}	6×10^{18}
130	5.5	8	9×10^{15}	1.4×10^{16}

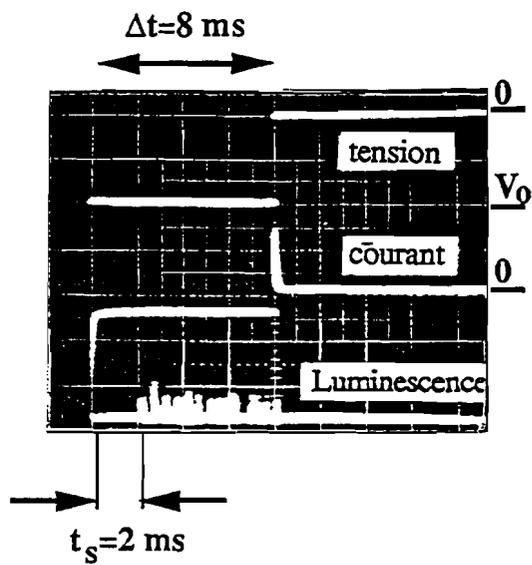
Tableau I : paramètres N_o , et N_c des films contenant une faible densité de graphite.

fortement en fonction de la température, comme on le voit sur la caractéristique résistivité-température qui présente deux pentes différentes, à très basse température et à température ambiante, chaque domaine étant caractérisé par une distribution de pièges spécifique. Dans les polymères semi-cristallins, les paramètres des pièges sont profondément affectés lorsque la température atteint la transition du polymère, précisément la température de transition vitreuse ("glass transition" (T_g) en Anglais). Il a été démontré que la distribution de pièges dans la zone amorphe passe d'une distribution exponentielle à une forme uniforme lorsque la mobilité moléculaire est réduite sous la température de transition vitreuse T_g [Fow]. La densité de pièges est, par conséquent, fortement réduite sous T_g . Nos films déposés par plasma sont, en majorité, constitués de liaisons désordonnées et leur structure ne peut donc pas être comparée à celle des polymères semi-cristallins. Cependant, la dépendance en température des conformations structurales est tout à fait probable, et cela pourrait être pris en compte dans l'effet de la température qui est observé dans les couches à faible teneur en graphite. Cela semble être confirmé par le fait qu'un film enrichi de graphite n'a pas un tel comportement. Une concentration élevée de graphite dans la couche réduit probablement la fraction amorphe dans la structure.

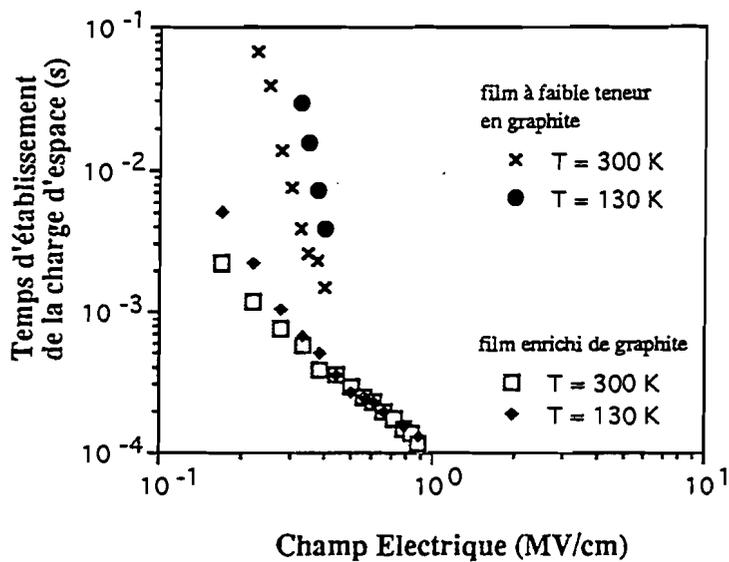
II-Détermination de la mobilité par mesure d'électroluminescence résolue dans le temps.

Dans nos structures, l'électroluminescence est due à la désexcitation radiative des plasmons de surface excités par l'impact d'électrons chauds produits dans le matériau. Le régime de conduction fournit les conditions d'excitation des plasmons de surface, au-dessus de la tension limite de remplissage des pièges V_{TFL} . Les différents temps qui interviennent dans l'émission de photons sont:

- (i)- le temps de charge du diélectrique,
- (ii)- le temps de relaxation des porteurs chauds à travers l'émission de plasmons de surface sur la surface de l'anode,



(a)



(b)

Figure IV-15: Temps d'établissement de la charge d'espace.
 (a): Principe de la mesure.
 (b): Mesures en fonction du champ et de la température.

(iii)- la désexcitation radiative des plasmons de surface à travers la rugosité de surface.

Or les deux derniers processus sont plus rapides, de plusieurs ordres de grandeur, que le premier (la génération d'un plasmon de surface via une collision électronique prend $\approx 10^{-12}$ s). Le temps écoulé entre l'application d'une tension V au dessus de la tension limite V_{TFL} ($V > V_{TFL}$) et l'apparition de la luminescence constitue donc une estimation quantitative du temps de charge du diélectrique. De plus, il devient par là même une sonde pour l'étude du temps de relaxation de la charge d'espace et pour la mesure de la mobilité des porteurs chauds (c'est à dire la mobilité microscopique).

II-1-Principe des mesures d'électroluminescence résolues en temps.

II-1-1-Temps d'établissement de la charge d'espace.

a-Principe

Les mesures se rapportent à la détermination du laps de temps entre l'application de l'échelon de tension, d'amplitude supérieure à la tension limite de remplissage des pièges V_{TFL} et l'émission lumineuse. Un exemple typique est donné sur la figure IV-15-a: l'oscillogramme affiche la tension d'excitation (impulsion carrée), le courant électrique et l'émission lumineuse (par la borne de sortie du photomultiplicateur en mode de comptage). Chaque impulsion de tension est caractérisée par une amplitude V_0 et une durée Δt . Les impulsions de sortie du photomultiplicateur sont visualisées sur un écran d'oscilloscope, après une amplification rapide du signal collecté. Le temps de réponse du système de détection optique est de quelques nanosecondes, ce qui est négligeable comparé aux dynamiques du processus étudié (de 0,1 à 10 ms). Le bruit de fond du détecteur est de l'ordre de 1 Hz de telle sorte que les impulsions du bruit ne perturbent

pas la mesure. L'intensité du courant traversant le diélectrique est enregistrée sur le même oscilloscope à mémoire.

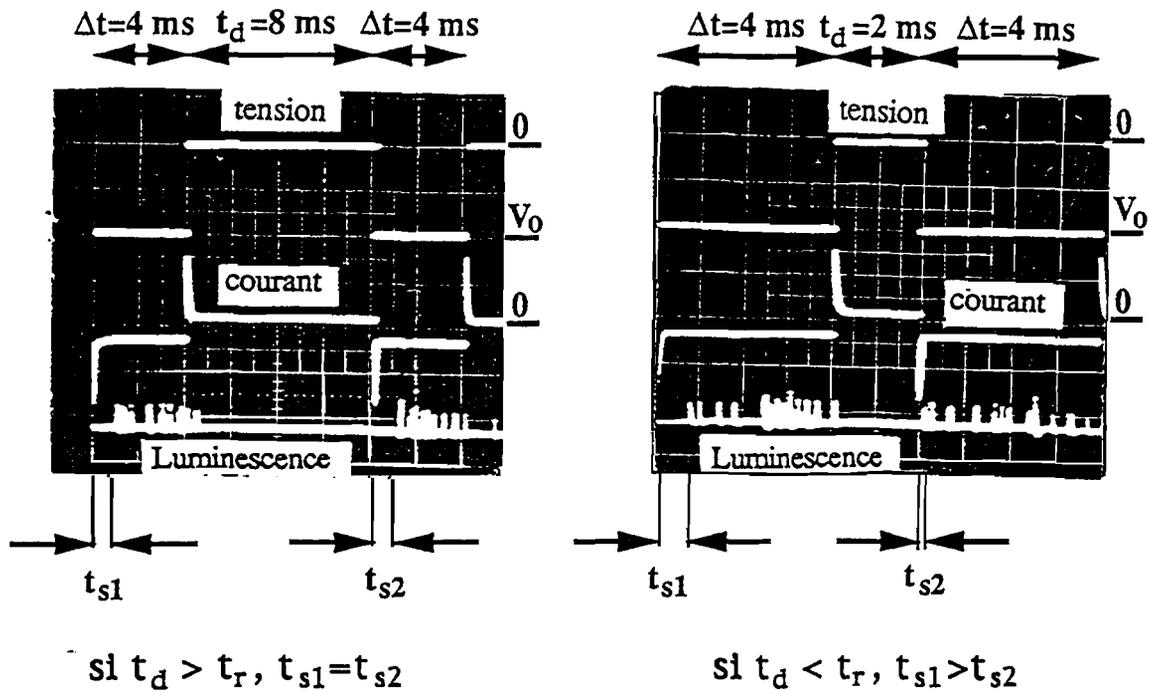
Lorsque la durée de l'impulsion Δt est trop courte, aucune lumière n'est détectée: en effet, les charges injectées durant ce laps de temps ne saturent pas les pièges du matériau, et l'on n'atteint pas la limite de remplissage des pièges. Par contre si Δt est supérieur au temps critique nécessaire au remplissage des pièges, alors la luminescence apparaît. Le temps écoulé entre le début de l'impulsion et l'apparition de la luminescence t_s est une estimation quantitative du temps de charge du diélectrique.

b-Résultats

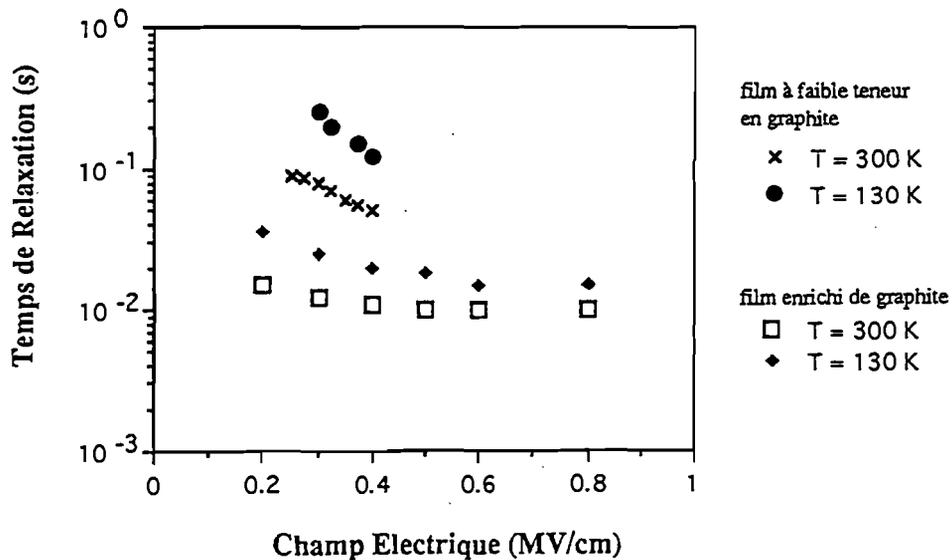
La caractéristique temps seuil-champ électrique en fonction de la température est représentée sur la figure IV-15-b. Le temps d'établissement de la charge d'espace diminue lorsque le champ électrique croît. En effet, en élevant l'amplitude de l'échelon de tension, les pièges se remplissent de plus en plus vite grâce à l'injection massive des porteurs, donc la luminescence apparaît plus tôt. Le champ électrique correspondant à la tension limite V_{TFL} peut être considéré comme une sorte d'asymptote, en ce qui concerne l'évolution du temps d'établissement de la charge d'espace car en-dessous de cette limite les pièges ne sont pas complètement saturés et le courant de conduction critique qui conduit à l'émission lumineuse ne peut plus s'établir. Le temps d'établissement de la charge d'espace t_s dépend du champ électrique E . Cette dépendance peut être approchée par une loi hyperbolique, d'équation (1):

$$t_s = A / (E - E_{TFL})^\alpha \quad (1)$$

Il est possible de déterminer la valeur asymptotique du champ E_{TFL} à partir des données expérimentales collectées. Dans les couches enrichies de graphite, nous avons trouvé $E_{TFL} \approx 0,04$ MV/cm à température ambiante et $E_{TFL} \approx 0,08$ MV/cm à 130 K. Ces valeurs constituent de très bonnes estimations du champ limite de remplissage des pièges



(a)



(b)

Figure IV-16: Temps de relaxation de la charge d'espace.
 (a): Principe de la mesure.
 (b): Mesures en fonction du champ et de la température.

car des valeurs similaires du champ ont été relevées à partir des caractéristiques courant-tension des mêmes couches (voir figure IV-12).

Les couches enrichies de graphite présentent un temps de charge plus rapide que celui des couches à faible taux de graphite. Les effets de température sont moins prononcés dans le dernier cas. L'analyse recoupe les résultats obtenus sous champ continu.

II-1-2-Temps de relaxation de la charge d'espace.

a-Principe

On utilise deux impulsions de tension successives séparées par un temps de retard t_d : elles ont toutes les deux la même amplitude V_0 et la même durée Δt (voir figure IV-16-a). Si t_d est supérieur au temps de relaxation t_r du diélectrique ($t_d > t_r$), la lumière émise est exactement la même pour chaque impulsion (c'est à dire la même valeur de t_s et la même quantité de lumière). Par contre, lorsque t_d est inférieur au temps de relaxation t_r du diélectrique ($t_d < t_r$), t_s est plus court pour la deuxième impulsion, ce qui indique un effet mémoire de la matrice isolante. Nous considérons t_r comme étant la valeur minimale de t_d pour laquelle l'émission optique est exactement la même pendant les deux échelons de tension.

b-Résultats

La caractéristique temps de retard -champ en fonction de la température est représentée sur la figure IV-16-b. Le temps de relaxation t_r décroît légèrement lorsque le champ électrique appliqué augmente, en accord avec une conduction limitée par charge d'espace: en effet, lorsqu'on élève le champ électrique dans un matériau, la conductivité électrique augmente tandis que le temps de relaxation diélectrique décroît [J. Mor]. Le temps de relaxation a un coefficient de température négatif puisque la relaxation de la charge

d'espace est activée thermiquement. Il est d'un ordre de grandeur 2 fois plus petit dans les couches enrichies de graphite, comparé aux couches de carbone amorphe hydrogéné à faible teneur en graphite, d'après la différence de conductivité des deux matériaux.

II-1-3-Principe de mesure de la mobilité électronique.

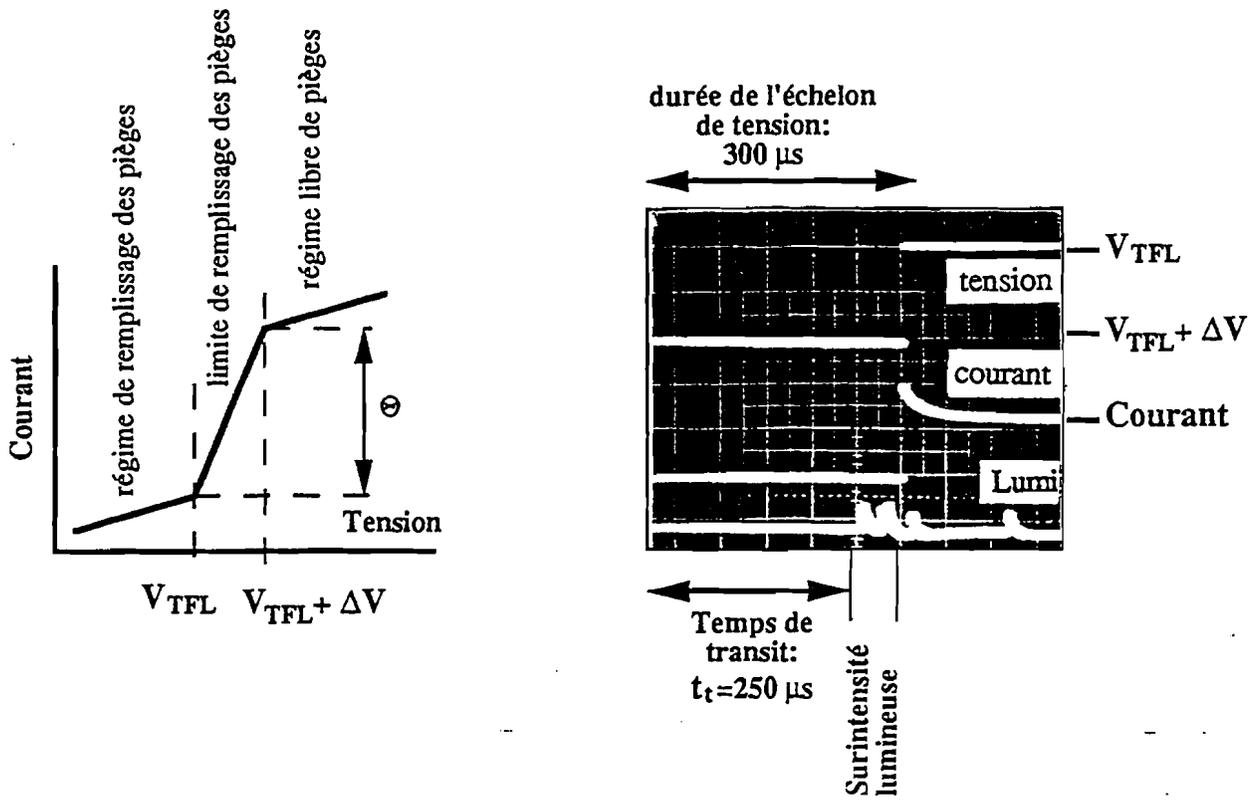
a-Principe

La mobilité microscopique électronique μ_n ne peut être extraite directement de la caractéristique courant -tension; mais celle-ci donne accès à la mobilité dite "effective" $\Theta \mu_n \ll \mu_n$ qui prend en compte le temps passé par les charges dans les pièges. Rigoureusement, Θ est le rapport entre la densité des porteurs libres et celle des porteurs piégés. Ce nombre peut être déduit de la caractéristique courant-tension par le rapport des intensités de courant, à la tension limite de remplissage des pièges V_{TFL} . Au dessus de la tension V_{TFL} , $\Theta \approx 1$. Le temps de transit des charges injectées devient alors plus petit que le temps de relaxation du diélectrique. L'émission de photons fournit un moyen de mesurer la mobilité microscopique par une technique optique basée sur le temps de transit.

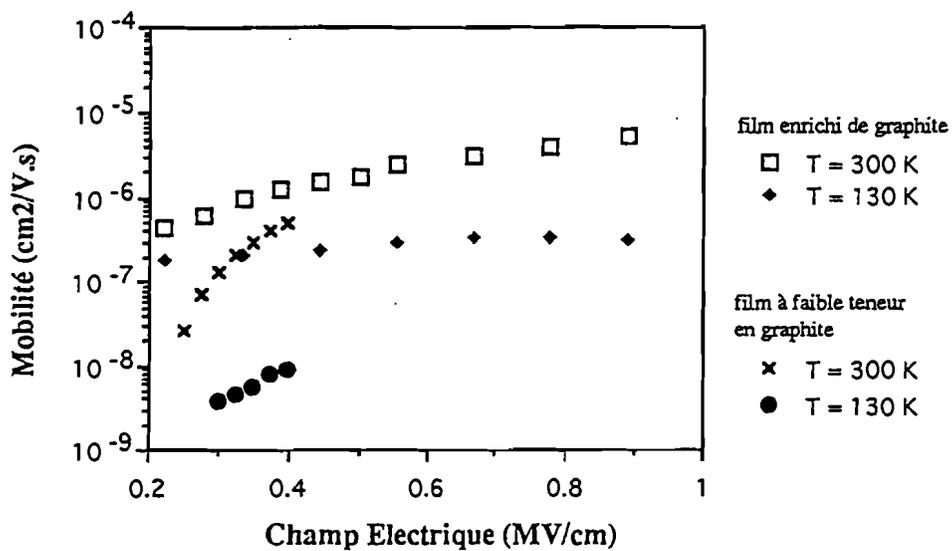
Le principe de la mesure est le suivant (voir figure IV-17-a):

- (i)- on applique une tension, aux bornes de la structure, suffisante pour amorcer l'émission lumineuse; on est donc dans le régime limite de remplissage des pièges,
- (ii)- on superpose ensuite un échelon de tension à la tension précédente, afin de générer une distribution de porteurs de charges en excès sur l'électrode négative,
- (iii)- lorsque ce front de charges en excès aura traversé le diélectrique, il produira un signal supplémentaire selon le processus d'émission déjà décrit. La mobilité est alors calculée à partir de la formule:

$$\mu_n = d^2/t_t V$$



(a)



(b)

Figure IV-17: Mobilité électronique.

(a): Principe de la mesure.

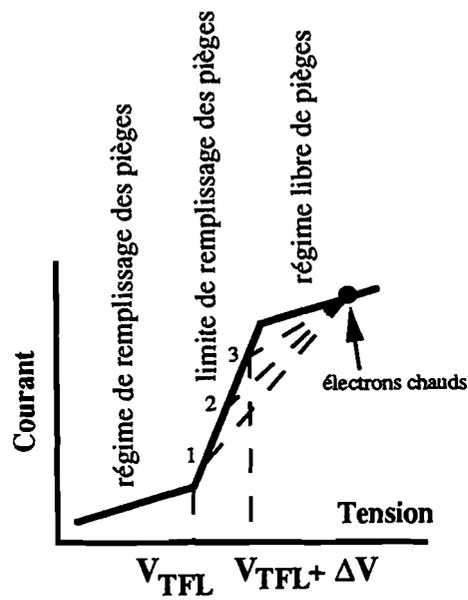
(b): Mesures en fonction du champ et de la température.

où d est l'épaisseur de l'échantillon, t_t est le temps qui s'écoule entre l'application de l'échelon de tension aux bornes de la structure et l'apparition de la signature optique.

b-Résultats

Nous avons étudié l'évolution de la mobilité en fonction du champ électrique et de la température (voir figure IV-17-b). Dans les couches enrichies de graphite (ou à forte teneur en graphite), la mobilité a un coefficient d'activation thermique faible: elle est quasi-indépendante du champ électrique à très basse température (130 K), mais elle augmente d'un ordre de grandeur à température ambiante (300 K), de $\approx 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour 0,1 MV/cm à $\approx 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour 0,9 MV/cm. Cette dépendance de la mobilité avec le champ électrique pourrait être due à une évolution des processus d'interaction des électrons dans la bande de conduction du matériau, au fur et à mesure que leur énergie et/ou leur densité augmente [Zel]. Les interactions électron-phonon et électron-électron dépendent de l'énergie cinétique des porteurs libres, laquelle croît avec le champ électrique [Vil]. Plus encore, les instabilités du courant ont été enregistrées vers 1 MV/cm à 300 K, ce qui n'est pas le cas à très basse température (130 K) pour le même champ. Ces instabilités, toutefois, indiquent le début des interactions électron-électron avec avalanche conduisant à des ruptures locales de la structure. Les mêmes processus d'interaction électroniques n'interviennent pas au même champ électrique, aux deux températures différentes (130 et 300 K). Les dépendances de la mobilité avec le champ et la température sont beaucoup moins prononcées dans les films enrichis de graphite, que dans les films à faible teneur en graphite. On aboutit à la même conclusion pour les mesures de mobilité à température ambiante.

Dans le but de déterminer si les variations de la mobilité entre 0,2 et 0,4 MV/cm (voir figure IV-17-b) pouvaient être dues au choix de la tension limite V_{TFL} utilisée pour la mesure, nous avons mesuré le temps de transit en faisant varier le point de départ de la

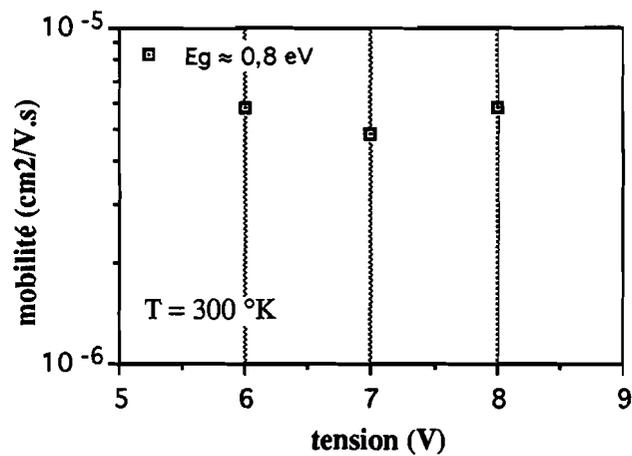


(a)

	(1) U = 6 V	(2) U = 7 V	(3) U = 8 V
temps de transit	65 μs	54 μs	60 μs
mobilité (cm ² /V.s)	5,8x10 ⁻⁶	4,85x10 ⁻⁶	5,37x10 ⁻⁶

Tension totale $U_t = 16$ V ($E_t = 0,889$ MV/cm)

(b)



(c)

Figure IV-18: Etude du temps de transit (mobilité) en fonction du point de départ de l'échelon de tension, dans le TFL.

seconde impulsion de tension le long de la caractéristique décrivant la limite de remplissage des pièges. Nous avons mesuré les temps de transit de la charge d'espace en fonction de la position du point de départ de la seconde impulsion, tout en maintenant la valeur du champ électrique total constante. Les résultats ont été obtenus en moyennant dix (10) mesures. La figure IV-18 représente les trois tensions de départ (6, 7, et 8 V), prises sur la caractéristique TFL (tension limite de remplissage des pièges), de l'impulsion qui injecte les électrons directement dans la bande de conduction du matériau. On n'a pas une évolution significative de la mobilité, lorsqu'on déplace le point de départ de l'échelon de tension le long du TFL.

III-Conclusion

Nous avons observé un phénomène d'électroluminescence dans une structure Métal-Isolant-Métal (MIM) constituée d'un film mince de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), avec un gap optique localisé dans l'infrarouge (IR). Cette émission n'a pas pour origine le volume du film, mais elle est issue de l'électrode qui collecte les électrons, corrélativement aux structures à injection d'électrons et aux mesures prises sur d'autres types de matériau [Can2].

Le processus d'émission est à deux étapes:

- premièrement, les électrons chauds (ou de conduction), générés par l'application d'un champ électrique sur la structure, excitent les plasmons de surface sur l'électrode polarisée positivement (couplage électrons-plasmons),

- deuxièmement, les plasmons se désexcitent radiativement à travers la rugosité de surface de l'électrode (couplage plasmons-photons). La rugosité de surface est un paramètre clé dans le couplage plasmon-photon, c'est à dire dans l'émission lumineuse. En l'absence de rugosité de surface, les plasmons de surface ne peuvent pas se désexciter radiativement.

La luminescence dépend fortement de la polarité du champ électrique lorsque les électrodes sont de nature différente. L'efficacité radiative (rapport photons émis/électrons) dépend aussi fortement de la nature de l'anode.

Par contre, il n'y a pas d'effet de polarité sur le courant; en effet, dans ces structures, la conduction est régie par le volume, plus précisément une conduction limitée par charge d'espace. Et le seuil de luminescence correspond à la transition TFL ("trap-filled limit" en Anglais, ou limite de remplissage des pièges), c'est à dire à laquelle peut s'établir un courant de porteurs chauds.

Les dynamiques de la charge d'espace, les mobilités des porteurs, et les paramètres de transport des couches diélectriques minces ont été déterminés à partir des mesures d'électroluminescence résolues en temps. Dans de telles expériences, l'émission lumineuse induite par les plasmons de surface sur l'électrode polarisée positivement est utilisée pour la mesure des paramètres de la charge d'espace injectée dans le diélectrique.

Des expériences résolues en temps permettent d'obtenir des paramètres de transport, ce qui n'est pas possible à partir d'une analyse conventionnelle des caractéristiques courant-tension.

La concentration de pièges augmente au fur et à mesure que la quantité de graphite diminue dans les films. Les propriétés des films à forte teneur en graphite dépendent très peu de la température, contrairement à celles des couches contenant peu ou pas de graphite. Dans ce dernier cas, les caractéristiques structurales des films varient à très basse température, comme cela est suggéré par l'évolution de la concentration des pièges qui décroît de trois ordres de grandeurs, passant d'une distribution en exponentiel à une distribution uniforme.

CHAPTER V

Chapitre V: Etude des propriétés d'électroluminescence dans des structures MIM constituées de films minces de carbone amorphe hydrogéné, élaborés dans les conditions de dépôt de la région 2 (peu de graphite, donc plutôt isolants).

Dans ce chapitre, les propriétés d'électroluminescence des films élaborés dans les conditions de dépôt de la région 2 ont fait l'objet d'investigations: nous avons procédé à une étude progressive des couches, avec des gaps optiques de plus en plus élevés. Lorsque le gap optique des couches est situé dans le visible, la participation de la matrice à l'émission lumineuse dans la structure pourrait être possible, à travers des recombinaisons radiatives des paires électron-trou.

Ce chapitre se décompose en deux parties:

- la première partie portera sur l'étude des films minces utilisés dans des structures classiques Métal-Isolant-Métal (M.I.M.) à trois couches; le gap optique de ces couches ne dépasse pas 1,6 eV.

- la seconde partie portera sur l'étude de films minces, de gap optique plus important que précédemment (2,2 eV à 2,4 eV), employés dans des structures mixtes Métal-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Métal (M.S.I.S.M). Cette nouvelle configuration structurale se justifie par le fait que ces couches à gap élevé n'adhèrent pas sur l'ITO. Il a donc fallu procéder à un réaménagement de nos structures afin de pouvoir tester nos films. Les films utilisés comme semiconducteurs sont des couches de carbone amorphe hydrogéné avec des gaps optiques situés dans l'infrarouge. Ils ne peuvent donc pas perturber une éventuelle émission de volume de nos isolants.

I-Phénomènes d'électroluminescence dans une structure classique Métal-Isolant-Métal (MIM) constituée d'un film mince de gap optique $E_g \approx 1,5$ eV.

Nous avons testé des films synthétisés dans les conditions de dépôt de la région 2: on passe ainsi de l'étude d'un matériau semi-conducteur à celle d'un film plus isolant. L'étude s'est portée sur un film mince dont le gap optique $E_g \approx 1,5$ eV (820 nm, c'est à dire dans le proche IR).

I-1-Propriétés électro-optiques des films

Sur la figure V-1 on voit que la luminescence apparait en régime fortement non linéaire du courant (à partir de 3×10^{-5} A) et reste proportionnelle au courant électrique (pente ≈ 1 , figure V-2).

Par contre, la caractéristique courant-tension présente une forme assez distincte d'une courbe typique d'une conduction limitée par charge d'espace (SCLC): on ne retrouve plus les différents régimes de ce mode de conduction. L'étude du régime de conduction sera effectuée plus loin.

Cependant, la caractéristique courant-tension reste inchangée quelque soit la polarité du champ électrique appliqué, ce qui confirme un processus de conduction régi par le volume du matériau, tandis que la caractéristique luminescence-courant présente toujours un effet de polarité marqué.

Le spectre d'émission se caractérise toujours par la présence d'un pic dominant vers les 750 nm (pic de surface de l'ITO), et reste insensible au recuit thermique (voir figure V-3).

Ces couches ont des caractéristiques d'électroluminescence semblables aux films élaborés dans les conditions de dépôt de la région 1 (voir chapitre précédent).

Nous nous intéresserons ci-après à l'étude du régime de conduction dans ces films, ensuite nous pourrons tenter d'étudier le processus d'émission.

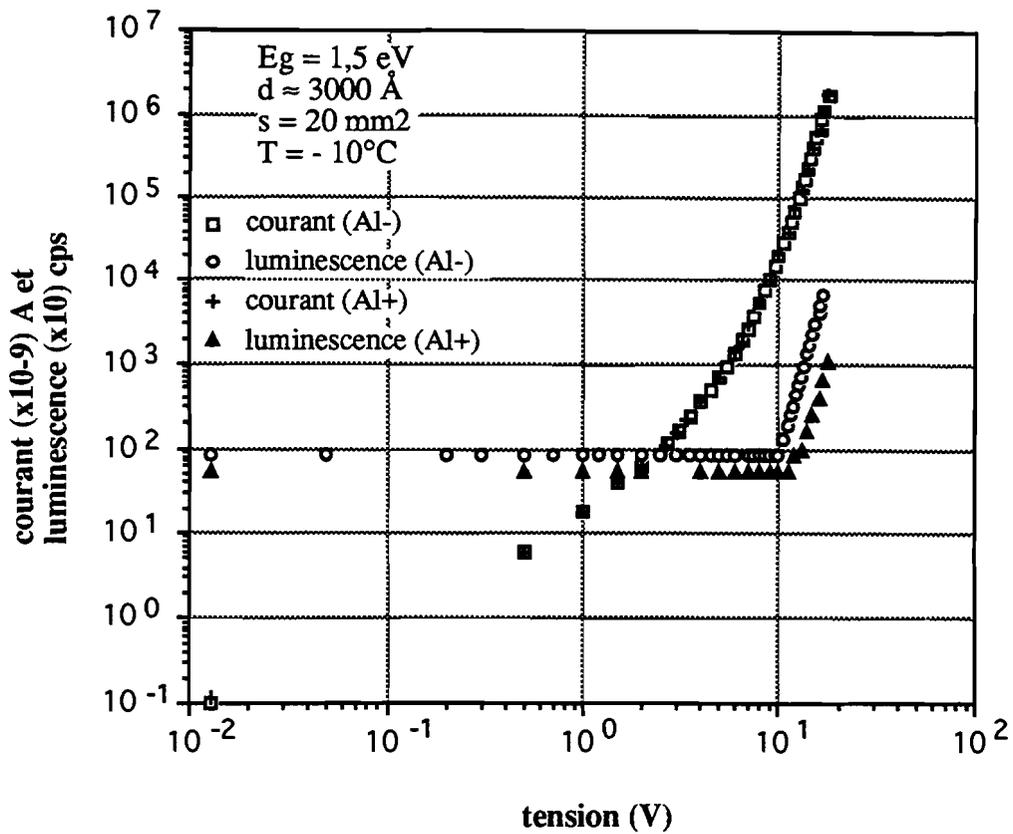


Figure V-1: Caractéristiques (luminescence, courant)-tension, en fonction de la polarité du champ électrique appliqué.

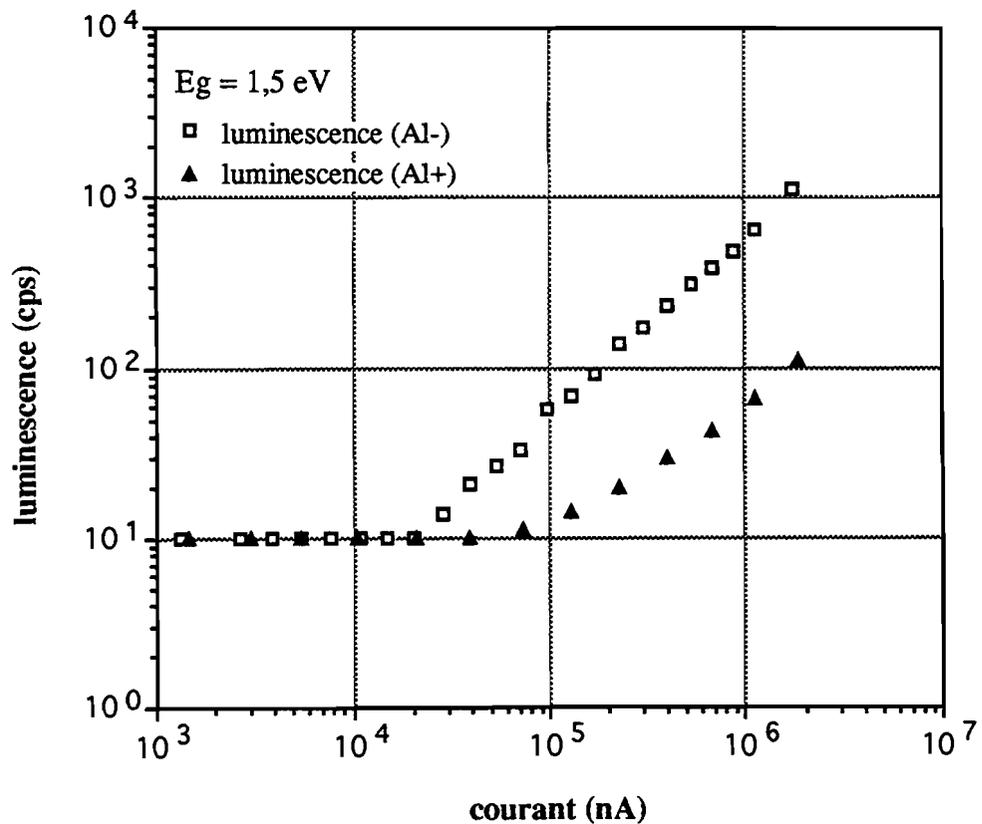
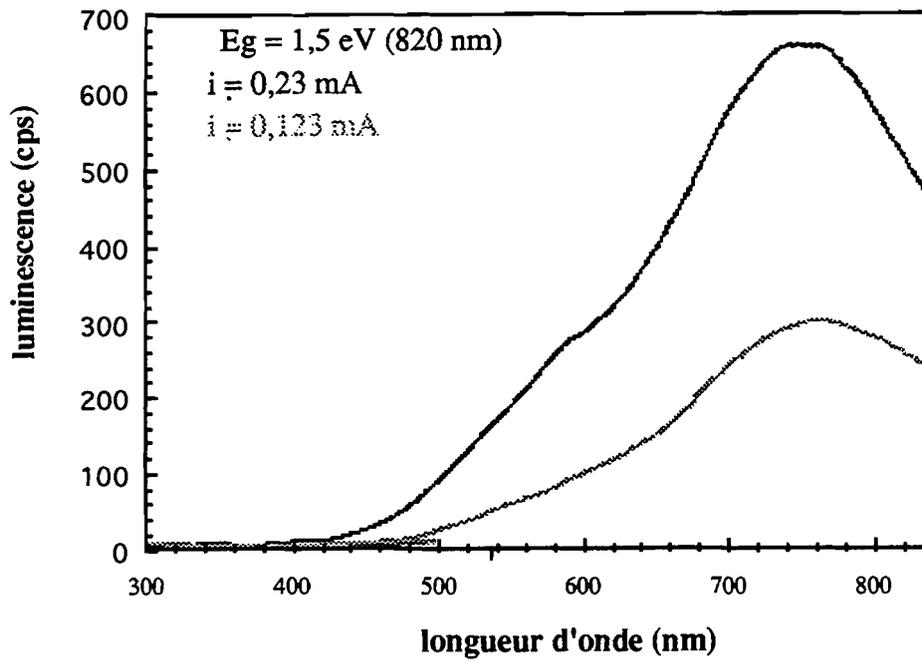
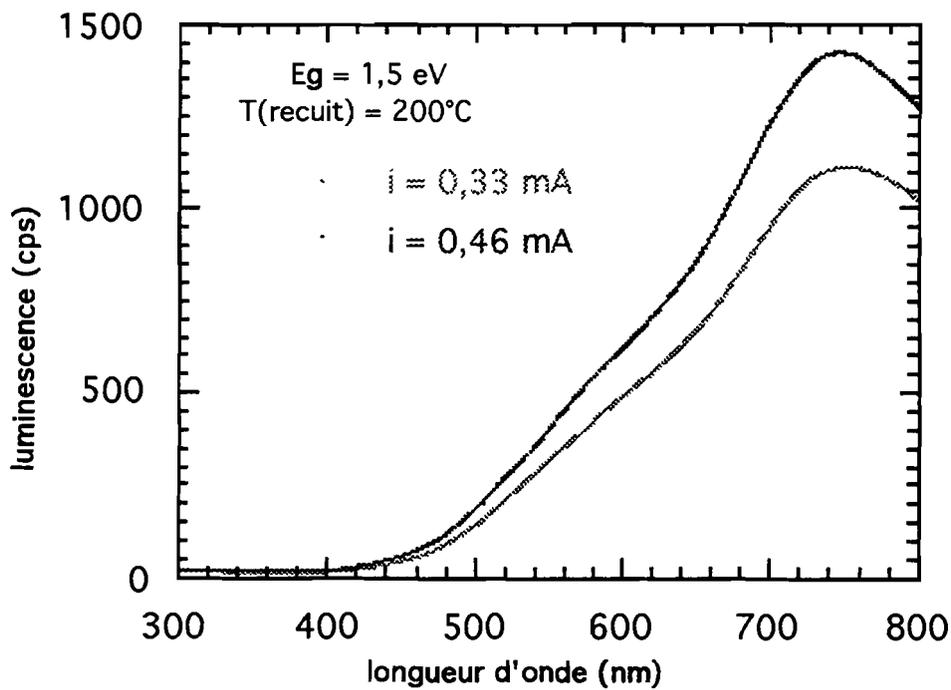


Figure V-2: Caractéristiques luminescence-courant, en fonction de la polarité du champ électrique appliqué.



(a)



(b)

Figure V- 3. Spectre d'émission.

I-2-Etude du régime de conduction

Avant d'aborder l'étude des caractéristiques courant-tension des films synthétisés dans les conditions de dépôt de la région 2, nous allons répertorier les principaux mécanismes de conduction de volume susceptibles de s'appliquer à nos films amorphes, plus précisément les conductions de type électronique, compte tenu de la nature et de la structure de nos matériaux.

L'objectif de cette étude n'est pas de réaliser une investigation complète des propriétés électriques de nos films, mais de favoriser une meilleure compréhension des processus d'émission dans nos structures.

I-2-1-Principaux mécanismes de conduction contrôlés par le volume

On parle d'une conduction limitée par le volume d'un matériau lorsque celle-ci dépend des caractéristiques du volume de l'isolant. Dans ce cas, les électrodes se comportent comme des sources d'électrons illimités (il n'y a pas de barrière d'énergie à surmonter pour les électrons), et le contact métal-isolant d'une structure Métal-Isolant-Métal (M.I.M.) est alors ohmique.

Lorsqu'un électron traverse un tel isolant, il est facilement piégé. Une conduction électronique est possible si l'électron peut passer d'un piège à un autre. Dans ce cas, il doit surmonter la barrière d'énergie Φ_m du site dans lequel il a été piégé (voir figure V-4):

- soit par un mécanisme thermoionique (effets Poole et Poole-Frenkel), en passant au-dessus de la barrière d'énergie ($E_e \geq \Phi_m$, E_e étant l'énergie de l'électron),
- soit par effet tunnel (conduction de type Hopping), et $E_e \leq \Phi_m$.

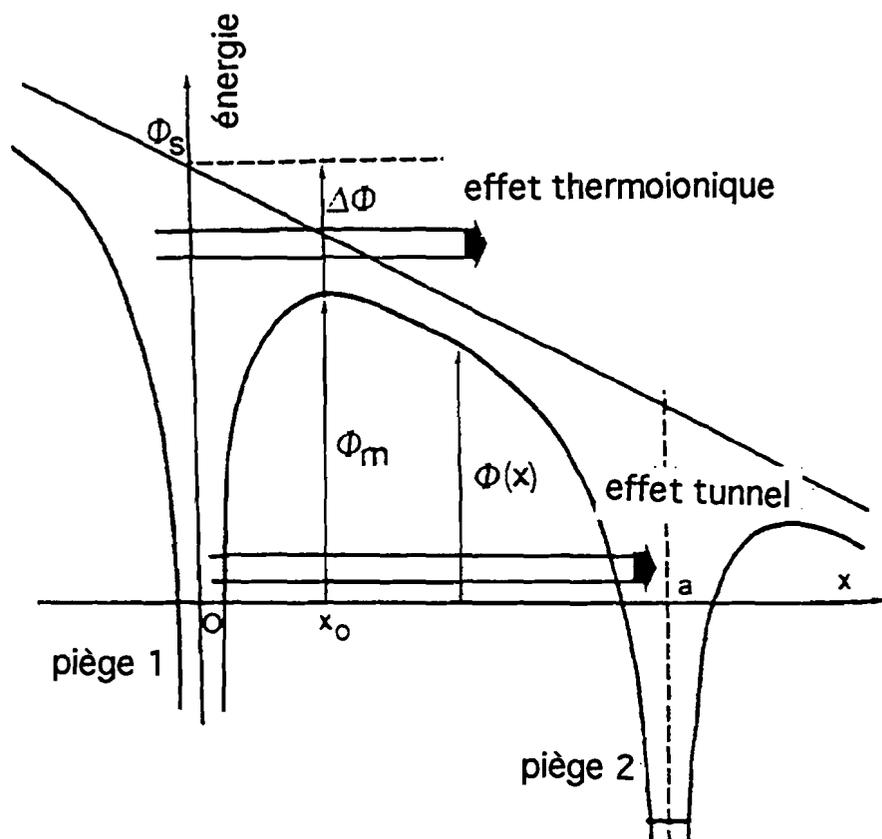


Figure V-4. Principaux mécanismes par lesquels un électron peut franchir une barrière de potentiel.

a-Mécanismes de conduction "Poole", et "Poole-Frenkel".

On suppose qu'il existe dans le matériau des sites capables de piéger les électrons; lorsque des électrons ont été capturés, ils peuvent être réémis dans la bande de conduction ou dans un site voisin, mais en surmontant un potentiel coulombien qui les rappelle vers leur site d'origine.

Comme dans le cas de l'effet Schottky, l'application d'un champ électrique abaisse la barrière de potentiel que doit franchir le porteur pour se retrouver dans la bande de conduction ou dans un autre piège. Dans le premier cas, il s'agit de l'effet Poole-Frenkel. Dans le second cas les deux sites sont suffisamment proches pour que leurs potentiels interagissent sensiblement: il s'agit de l'effet Poole.

* Expression du courant "Poole-Frenkel"

Dans le cas le plus simple d'un système unidimensionnel avec émission dans la direction du champ, le courant J s'exprime par la relation:

$$J = K(E) \exp[-(\Phi_0 - \beta_{PF} E^{1/2})/(k_B T)]$$

où $\beta_{PF} = (q/(\pi \epsilon_0 \epsilon_j E))^{1/2}$ est appelé constante de Poole-Frenkel

$K(E)$ est un facteur préexponentiel qui dépend du champ électrique appliqué, et Φ_0 la hauteur de barrière du piège.

La permittivité relative du diélectrique ϵ_j est mesurée à haute fréquence lorsqu'on considère des électrons [I.T. Joh] et à fréquence plus basse si l'on considère des ions [Lov].

Certains auteurs ont pu établir l'expression du courant, en développant le facteur préexponentiel, en distinguant les différents cas possibles à savoir les films épais ou minces, avec ou sans pièges [Hes].

Dans tous les cas, la quantité $\ln (J/E)$ varie linéairement avec $E^{1/2}$; la pente est égale à $\beta_{PF}/(2 k_B T)$ pour un isolant épais, et à $\beta_{PF}/(k_B T)$ pour un isolant mince. Mais dans le cas d'un film épais, il est difficile de trancher entre l'effet de volume (Poole-Frenkel) et l'effet de surface (Schottky), car la valeur des pentes est la même dans les deux cas.

* Expression du courant "Poole"

Si la distance entre deux sites est assez faible (inférieure à 15 Å), les potentiels qui leur sont associés interfèrent sensiblement; l'expression du courant est alors [W. Wol]:

j) à champ faible

$$J = \sigma_0 E \quad \text{avec} \quad \sigma_0 = K(N) \exp \left(\frac{(q)^2}{2 \pi \epsilon_0 \epsilon a k T} \right)$$

où $K(N)$ est fonction de la densité d'impuretés agissant comme pièges.

jj) à champ moyen ou fort

$$J = \sigma_0 E \exp \left(\frac{(q a E)}{2 k T} \right)$$

Un mécanisme de conduction de type Poole peut donc être identifié par le tracé $\log(J/E)$ en fonction de E qui doit être linéaire de pente $= (q a)/(2 k T)$. La pente permet de calculer la distance inter-sites a qui ne doit pas excéder 15 Å.

Nous ne développerons pas le mécanisme de conduction par sauts (ou "hopping"), car il se produit entre des états électroniques localisés en énergie dans les

queues de bande des matériaux amorphes. Il ne peut être mis en évidence que lorsque le nombre de porteurs situés dans la bande de conduction ou susceptibles d'y être amenés est très faible.

En effet, compte tenu des intensités de courant mesurées dans nos films et du type d'émission de nos structures (émission de surface due à l'impact d'électrons de conduction sur l'anode), un tel mécanisme ne saurait rendre compte valablement de la conduction dans nos films (puisque'il ne met pas en jeu des électrons de conduction).

I-2-2-Contribution à l'étude des mécanismes de conduction dans nos films élaborés dans les conditions de dépôt de la région 2.

- sur la caractéristique $\log(I/E) = f(E)$ (effet Poole), la représentation est pratiquement linéaire; cette partie linéaire permet de calculer la distance entre deux sites voisins, à travers la relation

$$J = \sigma_0 E \exp((q a E)/(2 k T))$$

Nos courbes conduisent à une distance intersite de l'ordre de 36 Å pour un film de gap optique $E_g \approx 1,5$ eV. Cette valeur est de loin supérieure à la distance maximale (≈ 15 Å), pour laquelle une conduction de type Poole peut être envisagée. C'est pour cela que nous avons rejeté ce modèle.

- lorsqu'on trace la caractéristique $\log(I/E) = f(E^{1/2})$ (Poole-Frenkel), la représentation est pratiquement linéaire à partir de $E = 0,25$ MV/cm pour un film de gap optique $E_g \approx 1,5$ eV (voir figure V-5). La pente permet de calculer la permittivité relative du matériau, à partir de l'équation:

$$J = K(E) \exp[-(\Phi_0 - \beta_{PF} E^{1/2})/(k_B T)]$$

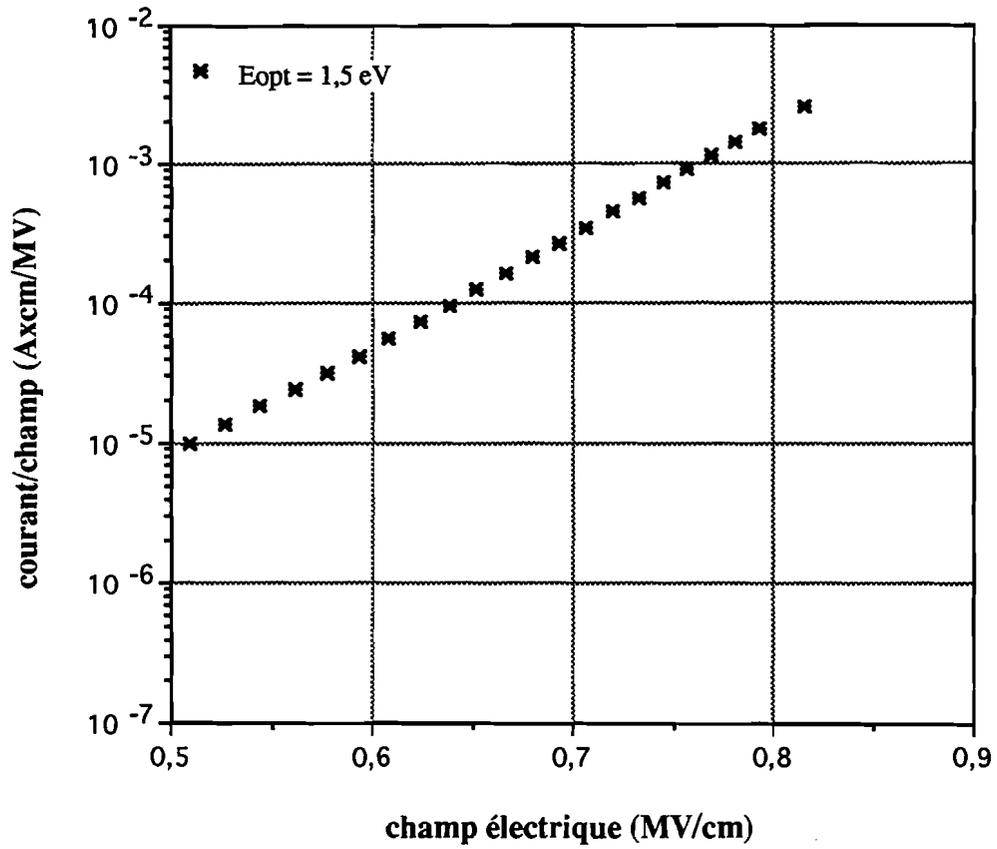


Figure V-5: Courbe $\log(I/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ (Poole-Frenkel).

Notre courbe conduit à une permittivité $\epsilon_i \approx 3,2$ tout à fait en accord avec la permittivité mesurée à haute fréquence.

Ce dernier modèle de conduction a été retenu car nous avons obtenu une permittivité qui est compatible avec nos mesures.

I-3-Processus d'émission

Comme nous l'avons dit précédemment, nous pensons qu'un mécanisme de conduction de type Poole-Frenkel peut rendre compte du régime de conduction dans nos films élaborés dans les conditions de dépôt de la région 2. Dans ce cas, la conduction est assurée par un dépiégeage des porteurs vers la bande de conduction où ils peuvent acquérir de l'énergie et être accélérés par le champ électrique appliqué à la structure. De fait, ils pourront exciter les plasmons de surface sur l'électrode polarisée positivement (émission de surface, voir figure V-6).

L'efficacité radiative de la structure MIM est donnée sur la figure V-7. L'électrode d'étude est l'ITO (polarisée positivement). Elle est limitée à 2×10^{-11} , soit presque un ordre de grandeur de moins qu'avec des films de la région 1: cet écart pourrait être dû à la différence des processus de conduction dans les films.

I-4-Conclusion

Aucun mécanisme d'émission de volume n'a donc été mis en évidence dans des couches de gap optique $E_g \approx 1,5$ eV, bien que le mécanisme de conduction ne soit plus limité par charge d'espace.

Les couches élaborées à faible pression et à fort courant de décharge ont une teneur graphitique très importante et se présentent sous un aspect marron très foncé, voire

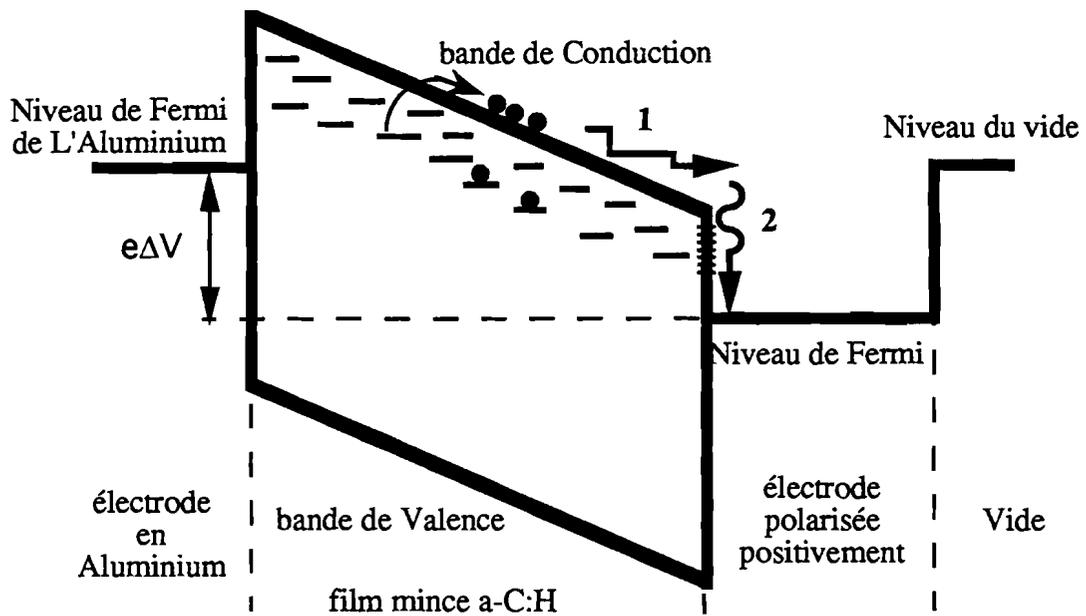


Figure V-6: Représentation schématique du processus à deux étapes conduisant à l'émission lumineuse dans notre structure MIM.

- les électrons sont dépiégés, et entrent dans la bande de conduction du film mince. Ils sont accélérés par le champ vers l'anode, où ils peuvent exciter les plasmons de surface (processus 1),
- les plasmons de surface se désexcitent alors radiativement à travers la rugosité de surface (processus 2).

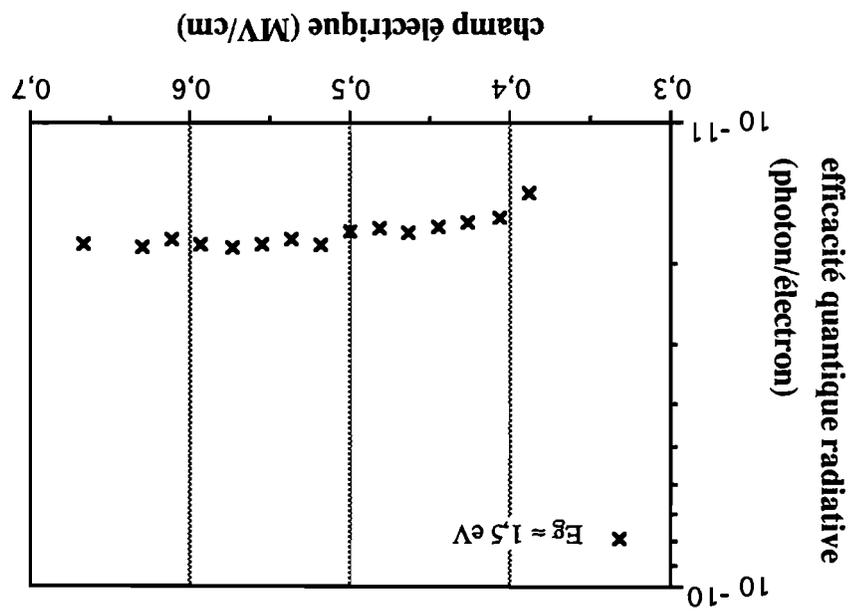


Figure V-7 : Efficacité radiative en fonction du champ électrique.

noir: cette forte teneur en graphite explique la très bonne qualité d'adhérence sur les métaux.

Par contre les couches élaborées à haute pression de dépôt se caractérisent par une faible teneur en graphite (d'où le nom "couches molles"), ce qui se répercute sur les propriétés d'adhérence des couches sur les métaux. On observe en effet un décollement de la couche, lors du dépôt sur le métal, ce qui est évidemment très préjudiciable pour l'obtention de structures MIM de bonne qualité. Afin de contourner cette difficulté, nous avons élaboré une nouvelle structure MSISM (Métal-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Métal), en intercalant entre la couche déposée à pression élevée ($P_d > 0,4$ mbar) et chaque électrode métallique, une couche "dure" de faible épaisseur, grâce à ses qualités d'adhérence sur les métaux: on obtient alors une structure MSISM constituée de cinq couches. Ce dernier type de structures sera étudié en détail ci-après. Cependant il convient de noter que la présence de couches "dures" dans les structures à cinq couches n'a aucun effet sur l'étude des propriétés de luminescence (spectrales) des couches déposées à pression élevée, car leur gap optique est situé dans le proche infrarouge (hors du visible).

II-Phénomènes d'électroluminescence dans une structure de type MSISM (ITO-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Al) constituée d'un film mince de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H).

La nouvelle structure est une structure de type MSISM (ITO-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Al). Deux types de couches a-C:H feront l'objet d'investigations:

- la première est un film mince, de gap optique situé dans le visible $E \approx 2,2$ eV ($\lambda \approx 560$ nm), élaboré sous une pression de méthane de 1 mbar, et à un courant de décharge de 2 mA. La résistivité à bas champ est estimée à 10^{14} Ω cm.

- et la seconde, un film mince, de gap optique situé dans le visible $E \approx 2,4 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 515 \text{ nm}$), élaboré sous une pression de méthane de 2 mbar, et à un courant de décharge de 2 mA. La résistivité à bas champ est estimée à $2 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$.

Ces deux couches se caractérisent par une structure dite "polymeric-like" dans laquelle on constate l'absence de graphite.

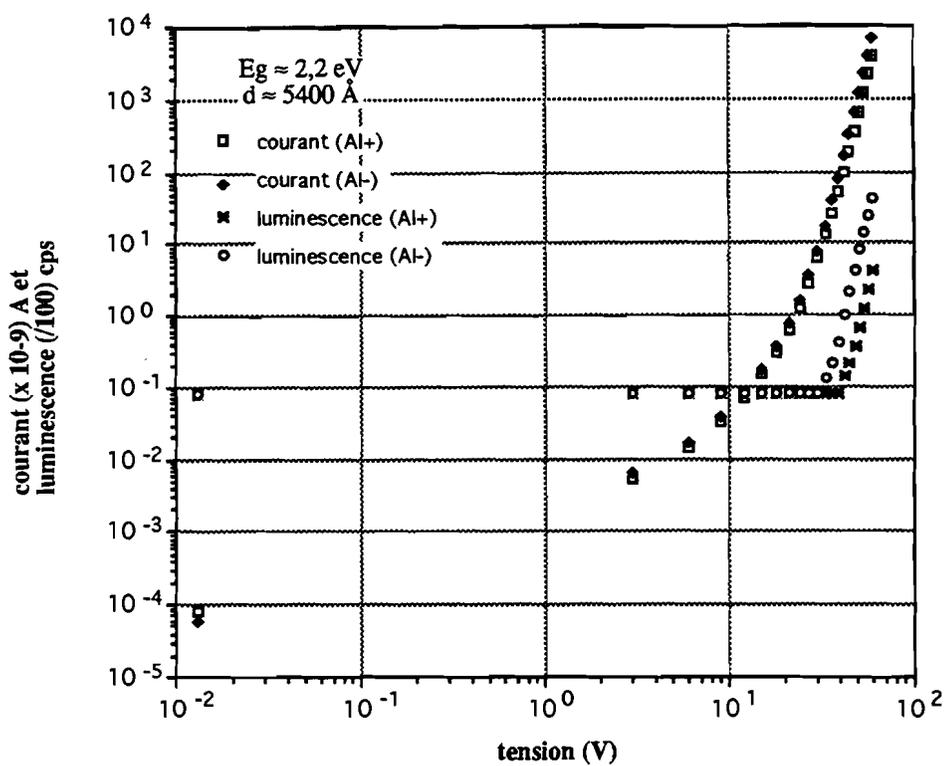
Lorsque cela n'est pas spécifié, l'électrode polarisée positivement (c'est à dire l'électrode d'étude) est celle qui se trouve sur le verre, c'est à dire généralement l'TTO grâce à ses qualités de transparence optique et conductrices.

Dans cette partie, le terme "semiconducteur" (et respectivement "isolant") se rapportera aux couches dont le gap optique est situé dans l'infrarouge IR (et resp. dans le visible).

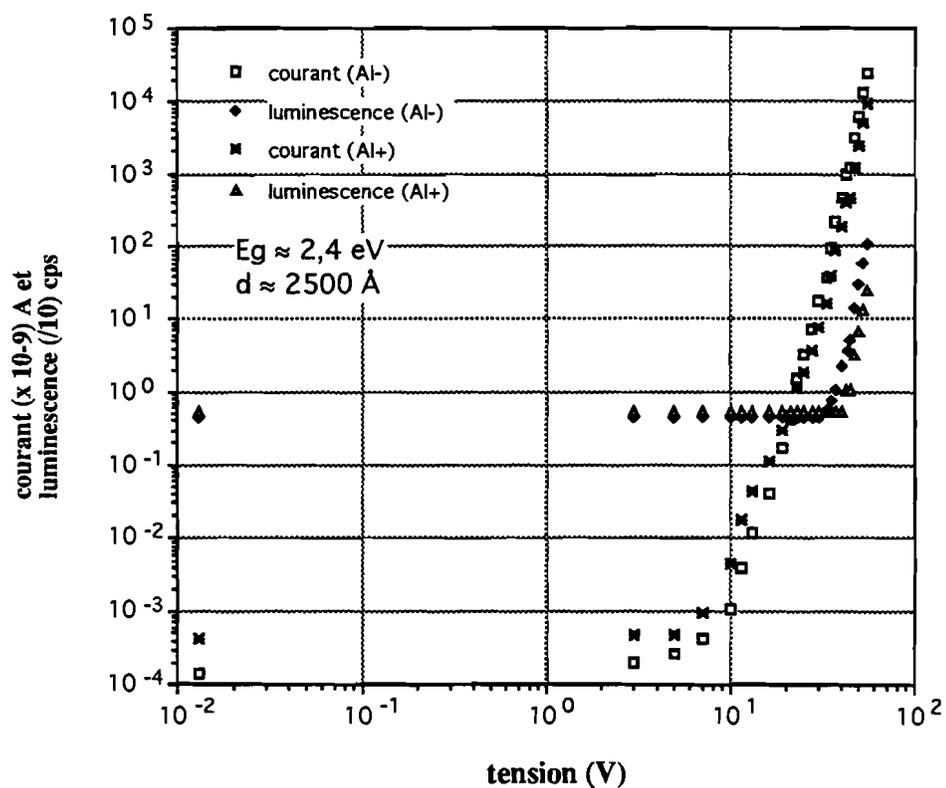
II-1-Propriétés électro-optiques des films

Nous avons observé un phénomène d'électroluminescence dans une structure MSISM constituée d'une couche mince de a-C:H, de gap optique situé dans le visible. Lorsqu'on applique un champ électrique aux bornes de la structure, il s'établit un courant transitoire de durée beaucoup plus élevée que celle observée sur une structure classique MIM (elle peut atteindre quinze (15) mn). Les valeurs de courant reportées dans les différentes caractéristiques courant-tension sont relevées au bout de vingt (20) mn après chaque incrémentation de la tension, et correspondent au courant permanent. La caractéristique (luminescence, courant) - tension est donnée sur la figure V-8. La luminescence est observable sous tension continue, mais pour des valeurs de tension nettement supérieures au cas précédent (à partir de $U = 30 \text{ Volts}$), et elle est visible à l'œil nu lorsque la tension appliquée aux bornes de l'échantillon dépasse 80 Volts. De plus on constate que la luminescence apparaît en régime fortement non linéaire du courant.

Lorsqu'on trace la caractéristique luminescence-courant, (voir figure V-9) on constate que la luminescence apparaît à 10^{-8} A et devient proportionnelle au courant à partir de 10^{-7} A .

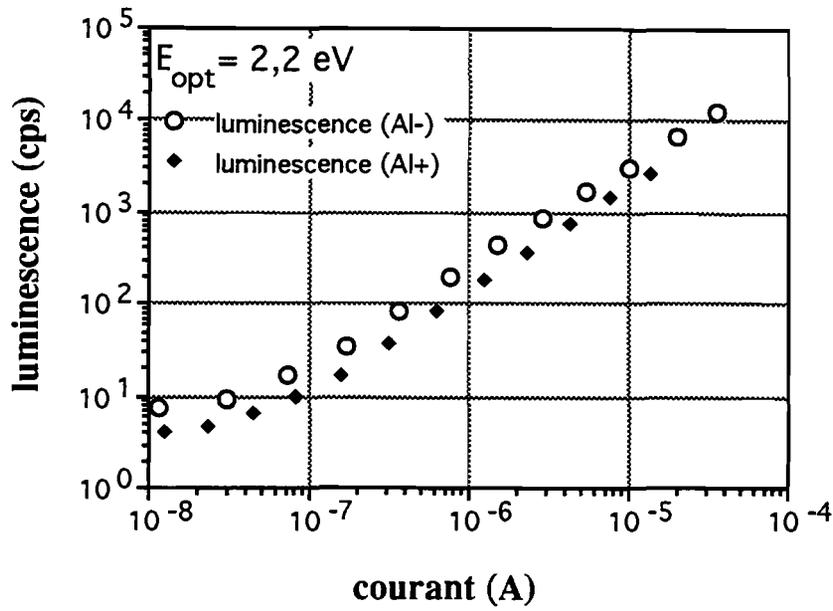


(a)

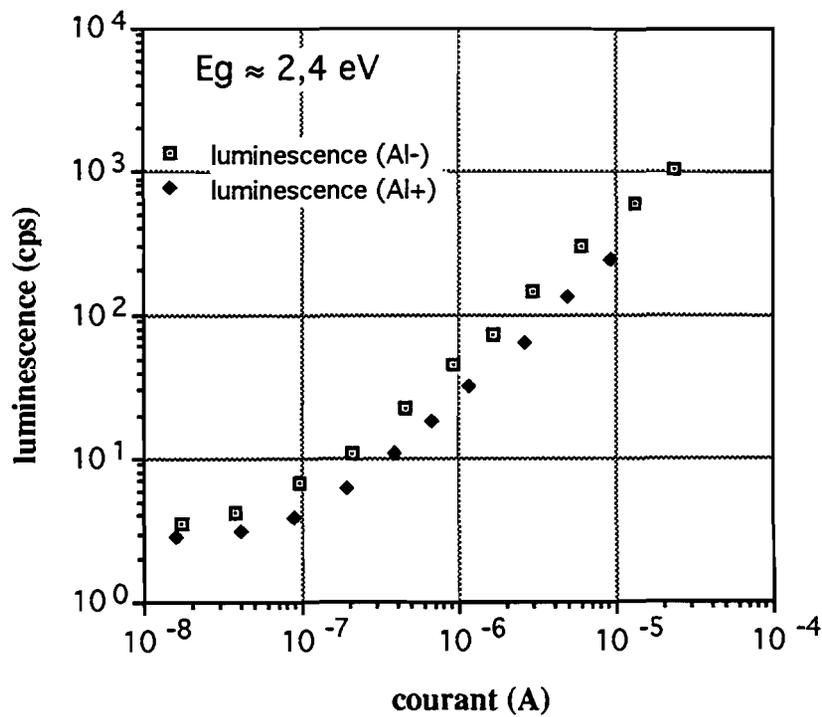


(b)

Figure V-8. Caractéristiques luminescence et courant en fonction de la polarité du champ électrique appliqué.



(a)



(b)

Figure V-9: Caractéristique luminescence-courant en fonction de la polarité du champ électrique appliqué.

Comparativement aux structures MIM composées de couches (a-C:H) avec un gap optique situé dans l'infrarouge, on constate que l'électroluminescence détectée sur des structures MIM composées de couches avec un gap optique dans le visible est observée pour des intensités de courant (10^{-8} A) cent fois inférieures au courant minimum (10^{-6} A) nécessaire à l'excitation des plasmons de surface, dans nos structures MIM étudiées précédemment, sur l'électrode d'ITO. L'apparition d'un second processus d'émission, superposé au premier, pourrait expliquer ces deux faits contrastants.

Sur la même figure V-8, on remarque une très faible dépendance de la luminescence en fonction de la polarité du champ électrique. Mais la caractéristique courant-tension n'est pas affectée par la polarité, ce qui est en accord avec un processus de conduction volumique.

Sur la figure V-9, on constate que l'effet de la polarité du champ sur la caractéristique luminescence-courant se traduit par un rapport de 2 voire 4, au lieu de 50 dans le cas d'électroluminescence dominée par les plasmons de surface.

Ces deux nouvelles caractéristiques, c'est à dire la très faible dépendance de la luminescence en fonction de la polarité et le seuil d'apparition de la luminescence à 10^{-8} A, nous ont conduit à envisager une nouvelle contribution à l'électroluminescence. Les électrons injectés dans la bande de conduction de l'isolant pourront soit se recombiner radiativement avec les trous à travers la bande interdite de l'isolant, soit atteindre l'électrode polarisée positivement (anode) et exciter les plasmons de surface pour favoriser l'émission de surface. On aurait donc compétition entre deux types d'émission (c'est à dire entre une émission de surface et de volume).

L'étude du spectre d'émission nous permettra de confirmer cette analyse. En effet, il serait possible, si les contributions relatives des phénomènes de surface et de volume se caractérisent par la présence de pics d'émission à des longueurs d'onde différentes, d'estimer qualitativement ces contributions à l'émission lumineuse.

Nous avons tenté d'étudier le régime de conduction dans ces structures composées de trois couches a-C:H. Mais aucun des mécanismes de conduction de

volume vus précédemment n'a pu être identifié comme pouvant rendre compte de la conduction dans la structure. Cela est certainement dû au fait qu'il est difficile de trouver un mécanisme de conduction qui associe à la fois les trois (3) couches de carbone amorphe hydrogéné (un isolant et deux semiconducteurs) (voir figure V-10). En effet, même si on peut admettre que la matrice de l'isolant domine la conduction du fait de son épaisseur (5400 Å) et de sa résistivité ($10^{14} \Omega \text{ cm}$), l'influence du semiconducteur (avec une proportion de 15% à 20% de graphites) à la conduction de toute la structure n'est pas à négliger.

II-2-Efficacité radiative des structures MSISM

Les figures V-11 et V-12 montrent l'efficacité radiative des structures MSISM, pour les deux types de matériau étudiés (non recuits). Elle dépend très peu du courant; elle se stabilise à 10^{-8} pour un film de gap optique $E_g \approx 2,2 \text{ eV}$, et à 2×10^{-9} pour un film de gap optique $E_g \approx 2,4 \text{ eV}$: cet écart est attribuable à la différence d'épaisseur des deux films étudiés (5400 Å ($E_g \approx 2 \text{ eV}$), et 2500 Å ($E_g \approx 2,4 \text{ eV}$)).

Mais comparativement aux films de la région 1, on voit que l'efficacité radiative est relevée, ici, de deux ordres de grandeur (10^{-10} contre 10^{-8}). Cela est sans doute dû aux effets cumulatifs d'une recombinaison radiative des paires électron-trou dans la bande interdite du film, et à la configuration structurale qui renforce l'injection d'électrons dans la bande de conduction du film semiconducteur (d'où production d'électrons chauds). Nous verrons plus loin qu'il est possible d'accroître encore cette efficacité radiative, grâce au recuit thermique d'échantillon.

II-3-Etude du spectre d'émission

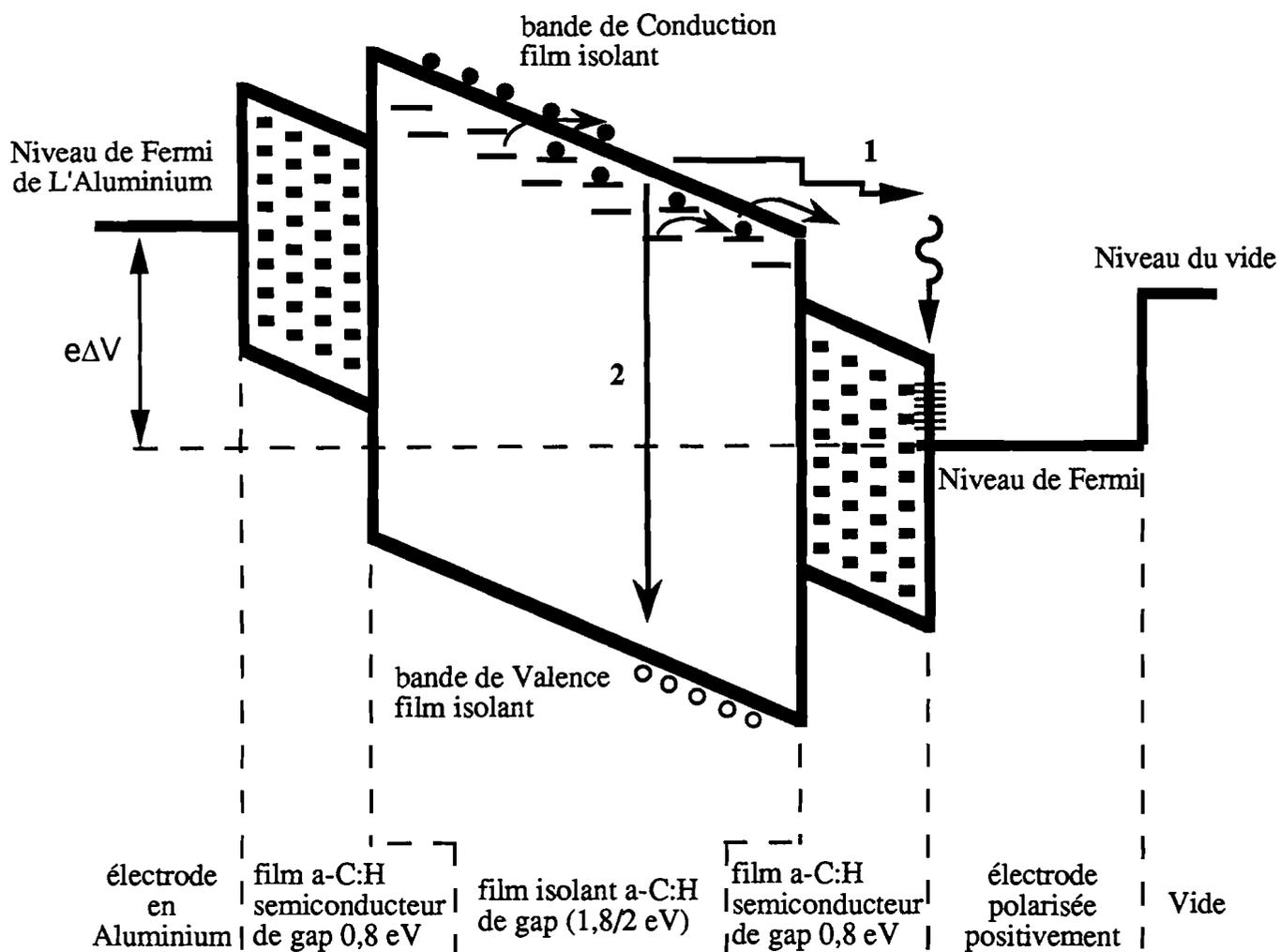


Figure V-10: Processus d'émission dans nos structures MSISM. Les électrons sont injectés l'isolant. En fonction de l'énergie qu'ils y acquièrent, ils pourront alors:

- soit se recombiner radiativement avec les trous dans la bande interdite de l'isolant (émission de volume),
- soit exciter les plasmons de surface de l'anode (émission de surface).

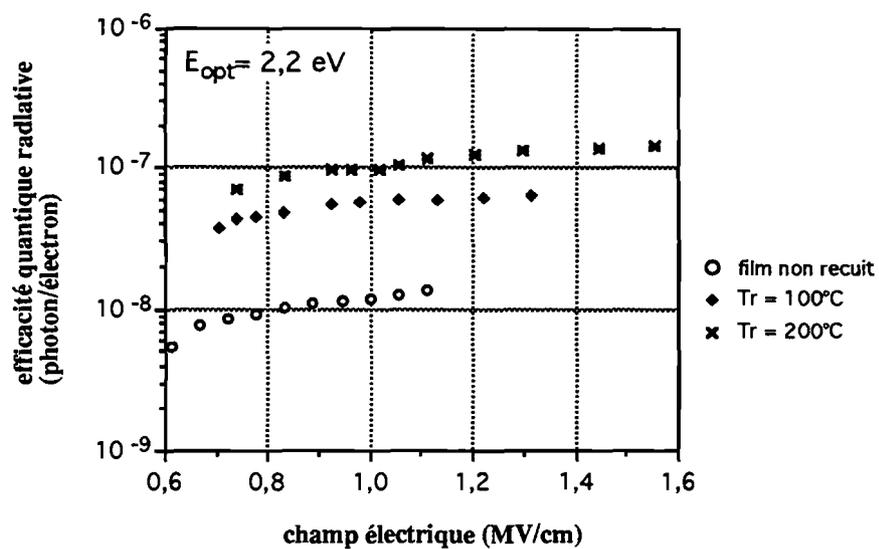


Figure V-11: Etude du spectre d'émission en fonction de la température de recuit.

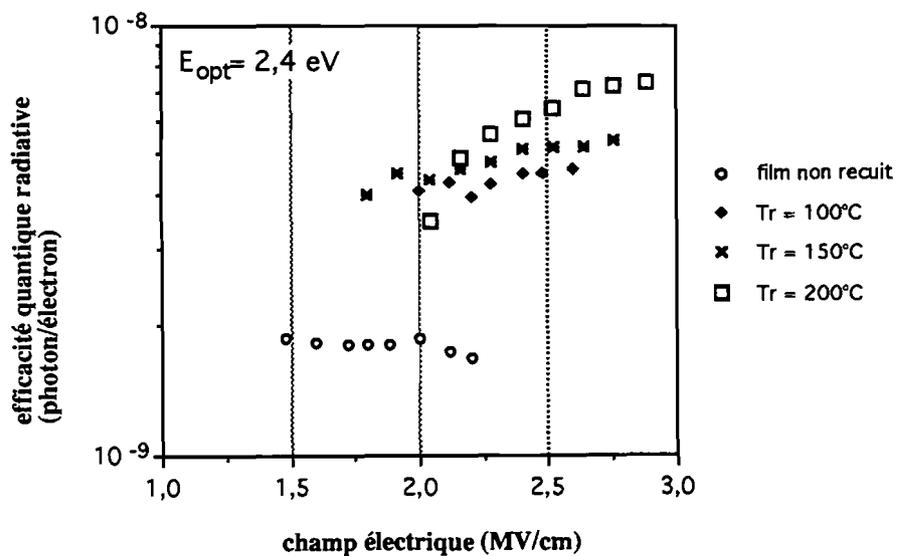


Figure V-12: Etude du spectre d'émission en fonction de la température de recuit.

Cette étude a été réalisée à l'aide du système de filtres, plutôt qu'avec la caméra CCD, parce que les intensités de luminescence mesurées aux faibles valeurs de courant sont très faibles.

Les figures V-13 et V-14 montrent, respectivement, les spectres obtenus sur nos échantillons. Ils sont normalisés par rapport au pic d'émission de surface de l'ITO ($\lambda \approx 750$ nm). On constate une présence de pics dans tout le visible plus accrue que dans le cas des films appartenant à la région 1. Ce phénomène tendrait à confirmer l'hypothèse selon laquelle un processus de recombinaison de volume pourrait participer à l'émission lumineuse des structures MSISM. L'étude des effets de recuit sur les caractéristiques spectrales de nos structures devrait pouvoir nous aider à démontrer notre hypothèse.

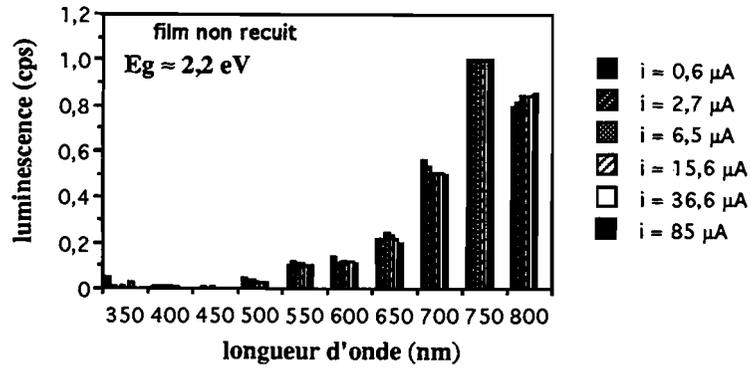
II-4-Influence des recuits thermiques

L'influence du recuit thermique sur les propriétés électriques et optiques a été étudiée sur nos films, mais la température maximale de recuit a été fixée à 200°C pour ne pas dégrader nos structures.

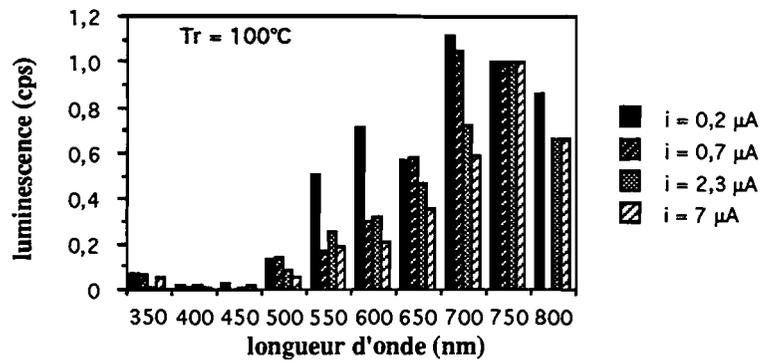
Les films ont été recuits dans un four, sous atmosphère d'air et, avec des temps variant de 30 mn à 1 heure.

II-4-1-Sur la luminescence et le courant

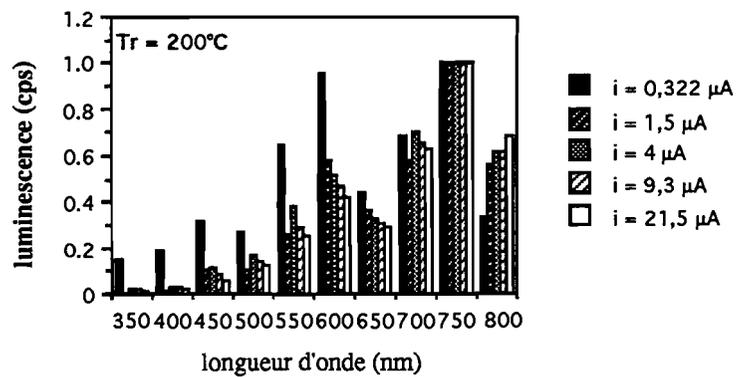
Les figures V-15 et V-16 montre respectivement les caractéristiques luminescence-courant, et courant-tension en fonction de la température de recuit (T_r). Au fur et à mesure qu'on augmente la température de recuit, le courant électrique diminue tandis que la luminescence croit de façon très significative, en accord avec les mesures de photoluminescence (le même effet est observé sur une couche active de gap optique situé à 2,4 eV).



(a)

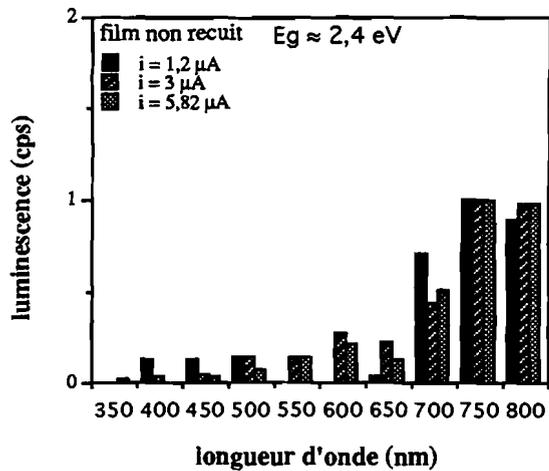


(b)

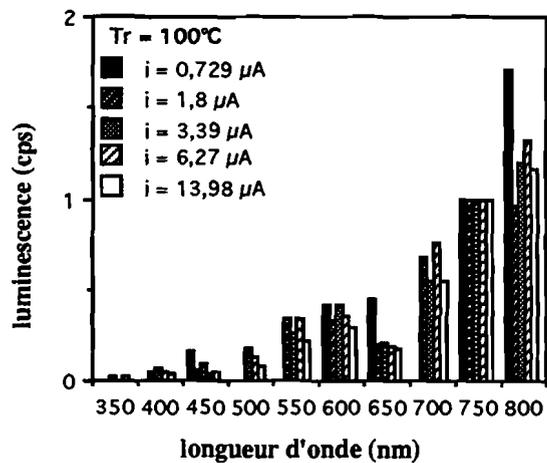


(c)

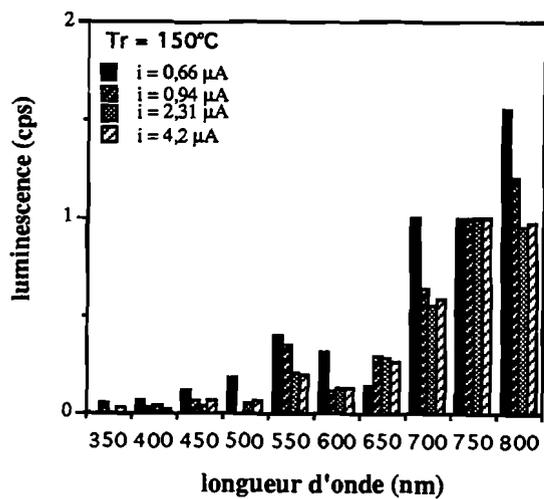
Figure V- 13: Etude du spectre d'émission en fonction de la température de recuit.



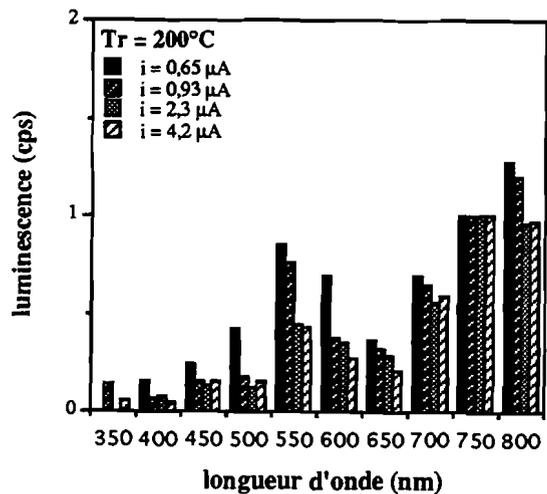
(a)



(b)

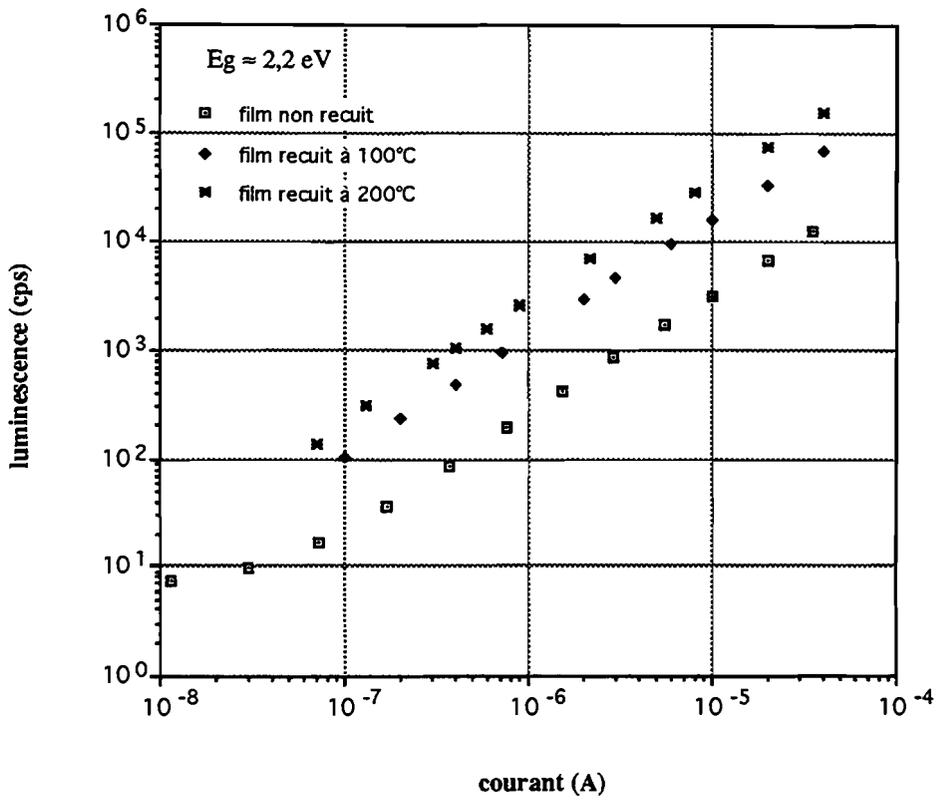


(c)

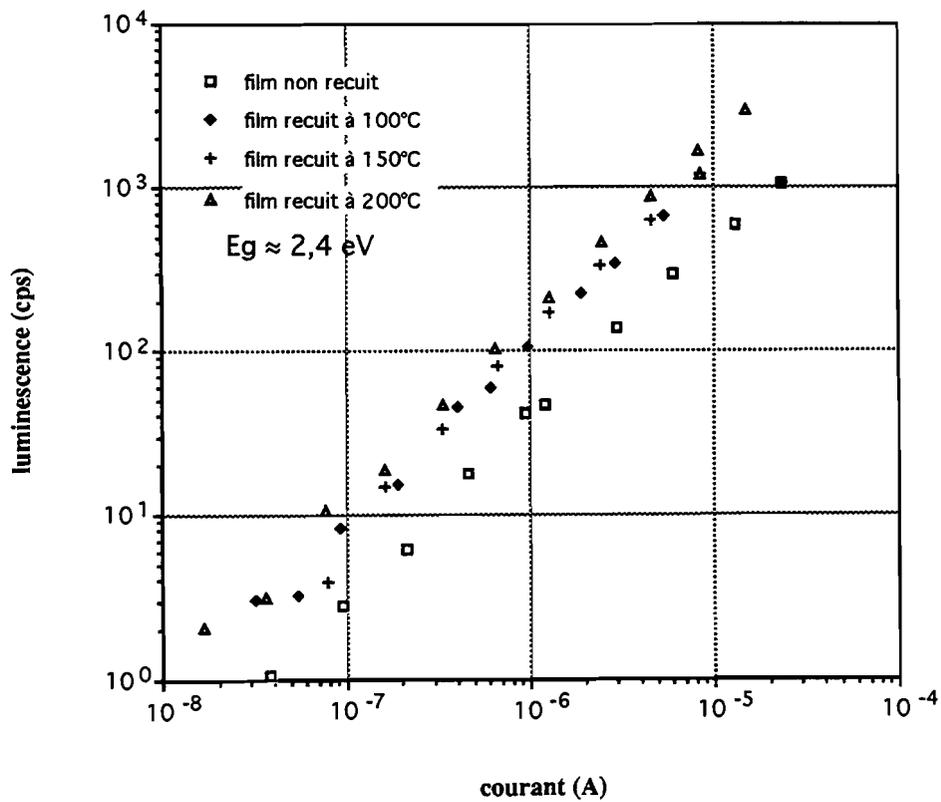


(d)

Figure V-14: Etude du spectre d'émission en fonction de la température de recuit.



(a)



(b)

Figure V-15. Caractéristiques luminescence-courant en fonction de la température de recuit.

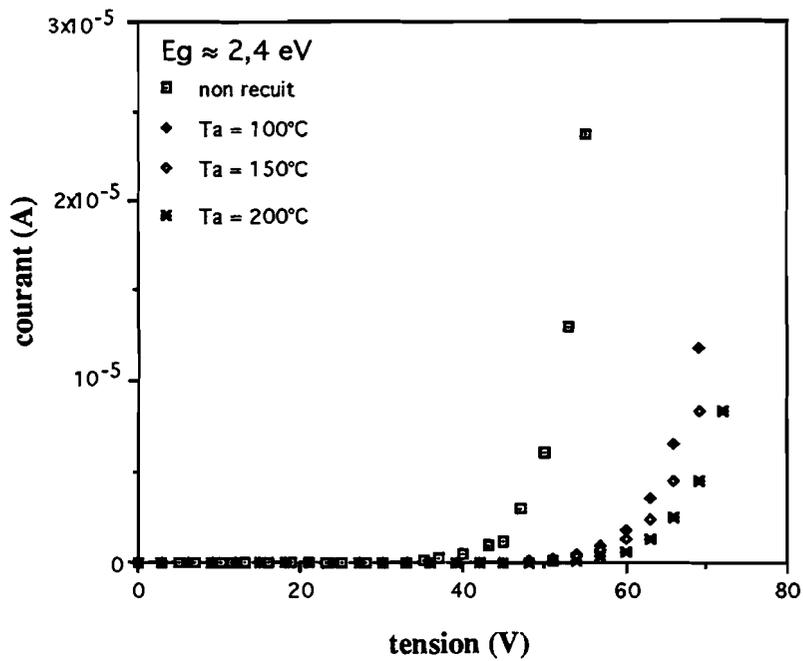
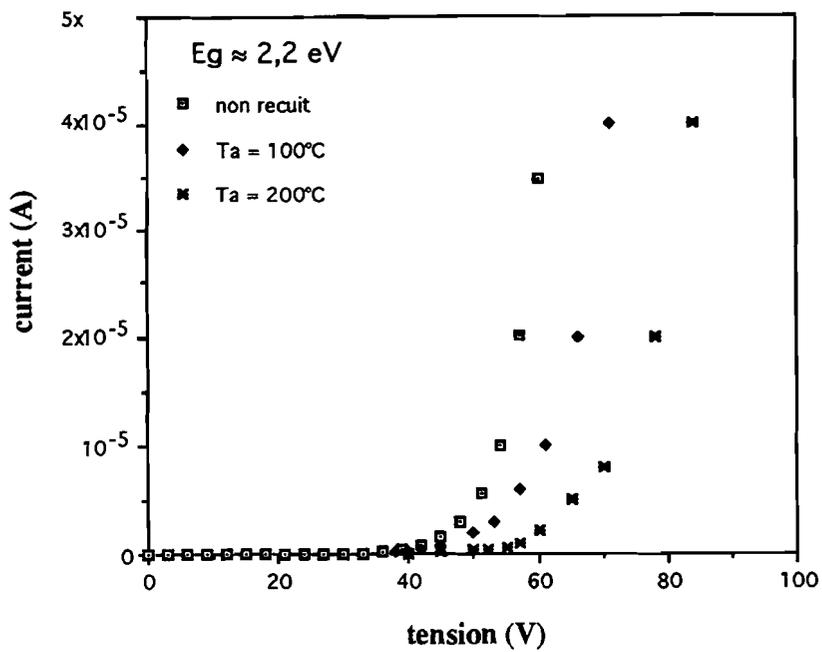


Figure V-16: Caractéristique courant-tension en fonction de la température de recuit.

La couche non recuite est caractérisée, comme on le sait, par la présence de pièges dans la bande interdite, avec une densité qui dépend des conditions d'élaboration: ces pièges se comportent comme des centres de recombinaison non radiatifs, et inhibent (ou limitent) la quantité de lumière émise. Mais ils influent aussi sur les propriétés électriques des porteurs de charge, en favorisant aussi le transport d'un site à un autre: de fait, si l'essentiel du transport des charges est confiné entre les pièges, on ne peut pas espérer réaliser des composants électroluminescents très performants. Mais le recuit thermique permet de réduire la densité de pièges de quelques ordres de grandeurs, et donc d'améliorer les propriétés d'émission des couches.

Comme il a été montré dans le cas du Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), l'accroissement de la luminescence, pour des températures de recuit allant jusqu'à 250°C, s'explique par le fait que le recuit favorise la réduction des centres de recombinaison non radiatifs (c'est à dire les liaisons pendantes) dans la bande interdite du matériau, par une diffusion d'hydrogène qui conduit à la saturation des liaisons (-C-H). La réduction des défauts dans l'isolant conduit à une meilleure stabilité du film et, par conséquent, à un accroissement des recombinaisons radiatives (ou directes) des paires électron-trou à travers le gap optique.

Le recuit thermique réduit le désordre dans un matériau, repousse les queues des bandes de conduction et de valence, et la luminescence se déplace vers les hautes énergies. Donc la décroissance du courant, pour des températures de recuit croissantes, est corrélée avec la réduction des états localisés à l'intérieur de la bande interdite du film et avec l'élargissement du gap optique qui est observé jusqu'à 210°C (voir chapitre III).

II-4-2-Sur le spectre d'émission.

La Figure V-13 montre la variation du spectre d'émission en fonction de la température de recuit. Les pics d'émission sont normalisés à 750 nm (qui est le pic d'émission lumineuse induite par les plasmons de surface sur l'électrode d'ITO de nos structures MIM). Dans les films non recuits, les pics d'émission situés à 750-800 nm

sont largement dominants, mais beaucoup moins que dans les structures MIM composées d'une couche de gap optique situé dans l'IR. En effet, on peut constater la présence notable de pics dans le visible, avec des amplitudes plus importantes. Mais lorsque la structure est recuite à 100°C, on observe une élévation du pic d'émission situé à 550-600 nm, réduisant ainsi la domination du pic situé à 750-800 nm. Ce phénomène, corrélé à l'accroissement de l'intensité lumineuse et du gap optique, semble indiquer une contribution de la matrice de plus en plus importante à l'efficacité quantique radiative. Lorsqu'on recuit l'échantillon à 200°C, on constate que, pour des intensités de courant inférieures à 10^{-6} A (ex: $i=0,3 \mu\text{A}$), les deux pics d'émission situés à 600 nm et à 750 nm sont quasiment de même amplitude: dans ce cas, la contribution de la matrice à l'émission lumineuse, par le phénomène de recombinaison radiative des paires électron-trou est maximum. Par contre, lorsque les intensités du courant sont supérieures à 10^{-6} A (ex: $i=21,5 \mu\text{A}$), on note un affaiblissement du pic situé à 600 nm au profit de celui de 750 nm: on peut penser que cela est dû aux états d'énergie assez élevés qu'occupent les électrons chauds dans la bande de conduction. Par conséquent, les porteurs chauds ont suffisamment d'énergie pour atteindre l'électrode opposée, en l'occurrence celle d'TTO, où ils peuvent exciter les plasmons de surface. Nous avons observé les mêmes phénomènes sur une structure composée d'un film mince a-C:H, de gap optique théorique $E_{\text{opt}} = 2,4 \text{ eV}$; sauf que dans ce cas, le pic d'émission relatif à la contribution de la matrice isolante apparaît dans la gamme des 500-550 nm, c'est à dire dans le jaune-vert (figure V-14).

II-4-3-Sur l'efficacité radiative.

La Figure V-11 montre l'efficacité quantique radiative en fonction de la température de recuit thermique, pour une couche active avec un gap optique situé à 2,2 eV. L'efficacité radiative croît avec le courant et avec la température de recuit, passant de 10^{-8} à 2×10^{-7} (pour $I \leq 10^{-4}$ A). Nous avons suggéré précédemment que deux phénomènes seraient responsables de l'émission lumineuse: le phénomène de

recombinaison radiative des paires électron-trou à travers le gap optique de la couche active, et le phénomène d'émission induite par la désexcitation radiative des plasmons de surface créés sur l'électrode polarisée positivement (ITO) par l'impact d'électrons chauds.

Lorsque la luminescence, induite par la recombinaison radiative des paires électron-trou dans la matrice isolante est détectée par le photomultiplicateur, son intensité réelle a été restreinte (ou filtrée) par le coefficient de transmission optique des couches qui est de l'ordre de 30-35 %; alors que l'émission due à la désexcitation radiative des plasmons de surface se produit sur la surface de l'anode, c'est à dire ici sur l'ITO qui a un coefficient de transmission optique de l'ordre de 90%. Il n'y a donc pas de changement significatif, du point de vue quantitatif, entre l'effet qui se produit sur la surface et la quantité de lumière détectée par le photomultiplicateur. Il est donc évident que plus la matrice isolante contribuera à l'émission lumineuse, plus l'efficacité quantique radiative sera restreinte (ou filtrée) par le coefficient de transmission optique des couches.

La figure V-12 montre l'efficacité quantique radiative en fonction de la température de recuit thermique, pour une couche active avec un gap optique situé à 2,4 eV: l'efficacité radiative (8×10^{-9}) est plus faible que celle de la structure précédente (2×10^{-7}): cela peut être expliqué par la faible épaisseur de la couche (1350 Å comparé à 5400 Å), d'où une contribution de la matrice moins importante à l'émission lumineuse.

III-Conclusion

Dans ce travail, deux types de structures ont été étudiées:

- une structure Métal-Isolant-Métal (MIM) avec un film de gap optique $E_g \approx 1,5$ eV,
- et une structure Métal-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Métal (MSISM) avec deux films de gap optique respectif 2 eV et 2,4 eV.

Dans le premier type de structure, l'émission lumineuse est due à un phénomène de surface. Le film étudié présente les mêmes caractéristiques d'électroluminescence que celles des films de la région 1.

Le régime de conduction, dans ces couches, est de type Poole-Frenkel.

Le processus d'émission serait assuré par un dépiégeage de porteurs vers la bande de conduction du matériau.

Enfin, nous avons constaté qu'un processus de conduction limité par charge d'espace conduit à une meilleure efficacité lumineuse qu'une conduction de type Poole-Frenkel, si l'on compare les différentes caractéristiques d'efficacité (10^{-10} contre 10^{-11}). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un régime de type SCLC est plus efficace en termes de production d'électrons chauds qu'un régime de type Poole-Frenkel.

Nous avons étudié l'émission lumineuse à partir des structures MSISM composées d'une couche de carbone amorphe hydrogéné, avec un gap optique situé dans le visible (2-2,4 eV).

La luminescence est due aux effets cumulatifs de la désexcitation radiative des plasmons de surface (SPP) excités sur l'électrode polarisée positivement, et aux centres de recombinaison radiative de la matrice isolante.

Le recuit thermique des échantillons permet d'accroître l'efficacité quantique radiative par la réduction des liaisons pendantes qui sont présentes dans la bande interdite, et d'élargir le gap optique de l'isolant. De plus, le spectre d'émission révèle une contribution de plus en plus importante de la matrice à la luminescence, par un déplacement vers les hautes énergies et la croissance de l'amplitude du pic de luminescence du volume.

L'efficacité radiative de nos structures MSISM est de l'ordre de 10^{-8} pour les films non recuits, et 10^{-7} pour les couches recuites à 200°C. Elle est très nettement supérieure à celle des couches non émissives (de 2 à 3 décades), dans lesquelles l'émission est dominée par l'excitation des plasmons de surface.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale et Perspectives

Les résultats présentés dans ce mémoire concernent des films minces de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), de caractéristiques très différentes selon les conditions d'élaboration. En effet, ces matériaux présentent des propriétés structurales, électriques, et optiques qui dépendent fortement de la pression de méthane dans le réacteur, et de la puissance de décharge.

Les films élaborés à basse pression de méthane se caractérisent par la présence "d'îlots graphitiques" dispersés dans une matrice polymère, tandis que les dépôts réalisés à pression élevée présentent une structure polymérique (absence de graphite).

Le gap optique des films varie de 0,8 eV à 2,4 eV lorsque la pression de méthane augmente dans le réacteur, tandis que la concentration de graphite diminue dans la matrice polymère.

Les spectres de photoluminescence ont permis de confirmer les propriétés de fluorescence des films dont le gap optique est situé dans le visible.

De même nous avons pu constater que toutes ces propriétés sont très sensibles à l'effet de recuit thermique de nos films.

En perspective, il serait très intéressant d'étudier l'influence de la température du substrat et de la durée du recuit thermique sur l'évolution des propriétés des couches afin d'obtenir des couches avec des gaps optiques plus élevés, et de connaître la structure physicochimique des films.

Contre toute attente, un phénomène d'électroluminescence a été observé dans des structures Métal-Isolant-Métal (MIM) constituées d'un film mince de gap optique localisé dans l'infrarouge. Cet effet est dû à un phénomène de surface, c'est à dire à la désexcitation radiative des plasmons de surface créés sur l'électrode polarisée positivement. Le régime de conduction dans ces couches, c'est à dire une conduction limitée par charge d'espace (SCLC), fournit les conditions d'excitation des plasmons de surface.

Cet effet de surface a été utilisée pour la détermination des paramètres de transport électrique des films minces, en particulier la mobilité électronique, par une méthode nouvelle de temps de vol optique.

Nous avons observé un phénomène d'électroluminescence dans des structures Métal-Semiconducteur-Isolant-Semiconducteur-Métal, avec une couche isolante de gap optique localisé dans le visible. Ce phénomène est dû aux effets cumulatifs du volume et de surface. De plus, l'efficacité radiative est plus élevée que dans les structures précédentes (de trois ordres de grandeur). Nous avons mis en évidence la présence d'un pic d'émission dans le vert-jaune, avec une couche de gap optique $E_g \approx 2,4$ eV.

Nous comptons relever l'amplitude de l'efficacité quantique radiative de ces types de structures à cinq couches en augmentant la surface des échantillons, l'épaisseur de la couche active, et en trouvant un bon compromis entre la durée et la température de recuit de nos couches. L'optimisation des conditions de dépôt, qui passe par une étude physico-chimique approfondie des couches, s'avère nécessaire. De plus, l'élaboration des couches minces devrait être envisagée à des températures différentes afin de faire une étude comparative des rendements lumineux.

La configuration actuelle de notre structure ne favorise qu'un seul type de porteurs (c'est à dire les électrons). Le processus de recombinaison à travers la matrice associe forcément les électrons et les trous, mais la couche enrichie de graphite a une efficacité d'injection de trous extrêmement faible. Nous pouvons donc imaginer une nouvelle configuration structurale, du côté de l'anode, qui nous permettrait d'injecter des trous avec une efficacité plus élevée. L'insertion d'une couche de transport de trous entre l'électrode d'ITO et la couche émettrice est indispensable, afin d'accroître très sensiblement l'efficacité d'injection des trous dans la zone de recombinaisons et, par là même, l'efficacité radiative de la couche active. Une étude d'électroluminescence réalisée sur un film a permis de relever l'efficacité quantique radiative de la structure de 3 ordres de grandeur, en plaçant une couche de transport de trous entre l'anode et l'émetteur.

Enfin, nous recherchons les conditions optimales qui pourraient nous permettre la synthèse de films avec une concentration de pièges très atténuée dans les films a-C:H, et de gaps optiques situés à des niveaux d'énergie élevés (par ex: dans le bleu), dans le but de doper les couches de carbone amorphe hydrogéné. Il a été établi que l'élaboration de films a-Si:H (qui sont de caractéristiques assez voisines du a-C:H) à des températures comprises dans la gamme des 200-300°C conduit à la formation de couches avec des taux de piègeage bas (de l'ordre de 10^{15} cm^{-3}), et à des recombinaisons entre niveaux de pièges plus faibles. Pour ce faire, il serait très utile d'aménager notre dispositif de dépôt actuel, et d'intégrer d'autres paramètres de dépôt (comme la température du substrat), afin de synthétiser des films très compétitifs.

Ce travail présente deux originalités:

- d'une part, nous avons apporté notre contribution à la compréhension des mécanismes de conduction dans nos films, mais surtout nous proposons une méthode nouvelle de détermination de la mobilité électronique (valeur non disponible dans les caractéristiques usuelles courant-tension) dans nos couches,
- d'autre part, nous avons montré que les propriétés optiques et diélectriques dépendent fortement des conditions de dépôt. Nous avons pu identifier une émission de volume de nos couches dans les caractéristiques d'électroluminescence de nos structures.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

[Aki] K. Akiyama, A. Ogiwara, et H. Ogawa

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, 5793 (1994).

[Alt] S.A.Alterovic, N.Savvides, F.W.Smith, et J.A.Woollam

Handbook of Optical constants of solids II, ed.E.A.Palik, Academic Press, 837 (1991).

[And] D.A. Anderson, G. Moddel, M.A. Paesler, et W. Paul

J. Vac. Sci. Technol. 16, 906 (1979).

[Ang] J. C. Angus, P. Koidl, et S. Domitz

Plasma Deposited Thin Films, édité par J. Mort et F. Jansen, 89 (1986).

[Bar] Ed. Bartnikas/Eichhorn, "Engineering Dielectrics"

Society for Testing and Materials STP 783, Philadelphia (1983).

[Ben] A.Bennani

Thèse 1991, Toulouse.

[Ber] R. Berndt, A. Baratoff, et J.K. Gimzewski

Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods

édité par R.J. Behm et al., 269 (1990).

[Bra] D.Braun, G.Gustafsson, D.McBranch et J.Heeger

J. Appl. Phys. 72 (2), 564 (1992).

[Bub] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, et P. Koidl

J. Appl. Phys. Vol. 54, n° 8, 4590 (1983).

[P.L. Bur] P.L.Burn, A.B.Holmes, A.R.Brown, D.D.C.Bradley et R.H.Friend
Proceedings of the MRS Autumn Meeting, Boston, 1991.

[J.H. Bur] J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay,
R.H.Friend, P.L.Burnst et A.B.Holmes
Nature, Vol.347, 539 (1990).

[P.E. Bur] P.E. Burrows, S.R. Forrest, et F.F. So
WB2, 33.

[Can1] P. Canet, C. Laurent, J. Akinnifesi & B. Despax
Journal of Applied Physics, vol 73, n° 1, 384 (1993).

[Can2] P. Canet
Thèse, Toulouse (1992).

[Can3] P. Canet, C. Laurent, J. Akinnifesi et B. Despax
Journal of Applied Physics, vol 72, n° 6, 2423 (1992).

[Can4] P. Canet et C. Laurent
Journal of Applied Physics, vol 75, n° 11, 2423 (1994).

[Cha] C.P. Chang, D.L. Flamm, D.E. Ibbotson, et J.A. Mucha
J. Appl. Phys. 63, 1744 (1988).

[Coe] R. Coehlo
Rapport sur l'hétérogénéité diélectrique, Club microondes
Groupe "Recherches sur les matériaux" Nancy, Avril 1982.

[Com] G. Compagnini, et R. Reitano

Surface and Interface Analysis, Vol. 22, 520 (1994).

[Cou] P. Couderc

Thèse de 3ème cycle, Nantes (1986).

[Dav] E.A.Davis et N.F.Mott

Phil.Mag. 22903 (1970).

[Daw] P. Dawson, D.G. Walmsey, H.A. Quinn et A.J.L. Fergusson

PhysRevB, Vol. 30, n° 6, 3164 (1984).

[Dem] F.Demichelmis, E.Minetti-Mezzeti, A.Tagliaferro, et E.Tresso

J.Appl.Phys. Vol. 59, n° 2, 611 (1986).

[Des] C. V. Deshpandey et R. F. Bunshah

J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2294 (1989).

[Ech] E. Ech-Chamikh et al.

Solar Energy Materials and Solar Cells 33, 443 (1994).

[Ewa] D. Ewald, M. Milleville, et G. Weiser

Philos. Mag. 40, 291 (1979).

[For] A.R.Forouhi et I.Bloomer

Handbook of optical constants of solids II, édité par.E.A.Palik

Academic Press, 151 (1991).

[Fow] J.F.Fowler

Proceedings of the Royal Society of London, 236, 464 (1956).

[Fra] B.François

Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculélaire: Propriétés Electriques des Polymères et Applications Vol. 9, 87 (1993).

[Fri] H.Fritzsche

Proceedings of the Thirteenth Session of the Scottish Universities' Summer School in Physics, édité par P.G.LeComber and J.Mort, Londres, 1973.

[Gic] A. Gicquel, K. Hassouni, S. Farhat, Y. Breton, C.D. Scott, M. Lefebvre, et M. Pealat

Diamond and Related Materials, Vol. 3, n° 4-6, 581 (1994).

[Gim] J.K. Gimzewski, J.K. Sass, R.R. Schlitter, et J. Schott
Europhysics Letters, Vol. 8, n° 5, 435 (1989).

[Gre] G.Grem, G.Leditzky, B.Ullrich et G.Leising

Adv. Mater. 4, 36 (1992).

[Ham] Y. Hamakawa, T. Toyama, et H. Okamoto

J. of Non-Crystalline Sol. 115, 180 (1989).

[Hes] P. Hesto

Instabilities in Silicon devices, 263 (1986).

[Joe] P. Joeris, C. Benndorf, et R. Kroger

Surface and Coating Technology, Vol. 59, 310 (1993).

[I.T. Joh] I. T. Johansen

J. Appl. Phys. Vol. 37, 499 (1966).

[N.M. Joh] N.M. Johnson, J. Walker, et K.S. Stevens

J. Appl. Phys. Vol. 69, 2631 (1991).

[Kap] S. Kaplan, F. Jansen, et M. Machonkin

Appl. Phys. Lett. 47, 750 (1985).

[Kas] S. R. Kasi, H. Kang, et J. Rabalais

J. Chem. Phys. 88, 5914 (1988).

[Ken] D.R. Kenzie, L.C. Botter, et R.C. Mc Phedran

Phys. Rev. Lett. vol. 51, n°4, 1983.

[Kim] S.B. Kim et J.F. Wager

Appl. Phys. Lett. 53, 1880 (1988).

[Kir1] J.R. Kirtley, T.N. Theis, et J.C. Tsang

Appl. Phys. Lett., Vol. 37, n° 5, 435 (1980).

[Kir] J.R.Kirtley, T.N.Theis, J.C. Tsang, et D.J.Maria

Phys.Rev. B, Vol. 27, n° 8, 4601 (1983).

[Kit] C. Kittel

"Physique de l'état solide"

Dunod Université (1983).

[Kni1] J.C. Knights, R.A. Lujan, M.P. Rosenblum, R.A. Street, D.K. Biegelsen, et
J.A. Reimer

Appl. Phys. Lett. 38, 331(1980).

[Kni2] J.C. Knights, et G. Lucosvky

Sol. Sta. and Mat. Sci., 212 (1980).

[Kni3] J.C. Knights, et R. Lujan

Appl. Phys. Let. 35, 244 (1979).

[Kos] N. Koshida, et H. Koyama

Appl. Phys. Lett. 60, 347 (1992).

[Kro] N. Kroo, Zs. Szentirmay, et J. Felszerfalvi

Phys. Lett. A, Vol. 86, 445 (1981).

[Kru] D. Kruangam, H. Okamoto, et Y. Hamakawa

Jpn. J. Appl. Phys. 24, 806 (1985).

[Lam] J. Lambe et S.L. Mc Carthy

Phys. Rev. Lett., Vol. 37, n° 14, 923 (1976).

[Lak1] B. Laks et D.L.Mills

Phys. Rev. B, Vol. 21, n° 12, 4962 (1979).

[Lak2] B. Laks et D.L.Mills

Phys. Rev. B, Vol. 21, n° 11, 5175 (1980).

[Lak3] B. Laks et D.L.Mills

Phys. Rev. B, Vol. 22, n° 12, 5723 (1980).

[Lam] M.A.Lampert et P.Mark, "Current Injection in Solids"
Academic Press, New York 1970.

[Lee] M.K. Lee et K.R. Peng
Appl. Phys. Lett. 62, 3159 (1993).

[Lov] R. Lovel
J. Phys. D. 7, 112 (1974).

[Mah] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall, et I. Balberg
J. Appl. Phys. 69, 6728 (1991).

[Mat] A. Matsuda, K. Nakagawa, K. Tanaka, M. Matsumura, S. Yamasaki, H. Okushi,
et S. Lizima
J. Non-Cryst. Solids 35 et 36, 183 (1980).

[Moh] M.Mohri, H.Kakinuma, M.Sakamoto, et H.Sawai
Jpn.J.Appl.Phys.29, 1932 (1990).

[Mor] T.Mori, K.Miyachi, T.Kichimi, et T.Mizutani
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, 6594 (1994).

[J. Mor] J.Mort et D.M.Pai
"Photoconductivity and Related Phenomena": Chapitre 2 édité par
F.K.Dolezalek, 1976.

[Mot] N.F. Mott et E.A. Davis

Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 1979.

[Mun] H. Munekata, et H. Kukimoto

Appl. Phys. Lett. 42, 432 (1983).

[Nak] S. Nakao, M. Noda, H. Watatani, et S. Maruno

Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, 45 (1991).

[S. Nak] S. Naka, K. Shinno, H. Okada, H. Onnagawa, et K. Miyashita

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, 1772 (1994).

[T Nak] T.Nakano, S.Doi, T.Noguchi, T.Ohnishi, et Y.Iyechika

European Patent Application #91301416.3, 1991.

[Nit] S. Nitta, S. Itoh, M. Tanaka, T. Endo, et A. Hatano

Sol. Energy Mater. 8, 249 (1982).

[Ohm] Y.Ohmori, M.Uchida, K.Muro, et K.Yoshino

Solid State Commun. 80, 605 (1991).

[Ono] A. Ono, T. Baba, H. Funamoto, et A. Nishikawa

Jpn. J. Appl. Phys. 25, 808 (1986).

[Pae] M.A. Paesler, et W. Paul

Phil. Mag. B 41, 393 (1980).

[Pan] J.I. Pankove

"Electroluminescence", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York (1977).

[Pat] B.B. Pate, P.M. Stefan, C. Binns, P.J. Jupiter, M.L. Shek, I. Lindau, W.E. Spicer

J. Vac. Sci. Technol. 19, 349 (1981).

[Rei] B. Reihl, J.H. Coombs, & J.K. Gimzewski

Surface Science 211/212, 156 (1989).

[Rob1] J. Robertson

Prog. Solid State Chem. 21, 199 (1991).

[Rob2] J. Robertson et E.P. O'reilley

E-MRS Meeting, 1987.

[Ros] A.Rose

Phys.Rev.97, 1538 (1955).

[Rit] R. H. Ritchie

"Surface plasmons in solids"

Surface Science, Vol. 34, 1 (1973).

[Sah] R. E. Sah, B. Dischler, A. Bubenzer, et P. Koidl

Appl. Phys. Lett., Vol. 46, n° 8, 739 (1985).

[Sch] W. Scharff, K. Hammer, O. Stensel, J. Ullman, M. Vogel, T. Frauenheim, B.

Eibisch, S. Schulze, et I. Muhling

Thin Solid Films, Vol. 171, 157 (1989).

[Sin] B. Singh, Y. Arie, A.W. Levine, et O.R. Mesker

Appl. Phys. Lett. 52, 451 (1988).

[Smi1] F. W. Smith, M. Turner, et N. Gilbert
Bull. Am. Phys. Soc. 27, 148 (1982).

[Smi2] F. W. Smith
J. Appl. Phys., Vol. 55, n° 3, 1984.

[Sok] I.Sokolik, Z.Yang, et F.E.Karasz
J. Appl. Phys., Vol. 74, n° 5, 3584 (1993).

[Soo] J.B.D. Soole et C.D. Ager
J. Appl. Phys., Vol. 65, n° 3, 1133 (1989).

[Spi] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, et B. V. Derjaguin
Prog. Cryst. Growth Characterization 17, 79 (1988).

[Ste1] P. Steiner, F. Kozlowski, H. Sandmaier, et W. Lang
Matter. Res. Soc. Symp. Proc. 283, 317 (1993).

[Ste2] P. Steiner, F. Kozlowski, M. Wielunski, et W. Lang
Jpn. J. Appl., Vol. 33, 6075 (1994).

[Str1] R.A. Street
Advances in Physics, Vol. 30, n° 5, 593 (1981).

[Str2] R.A. Street, D.K. Biegelsen, et J. Stuke
Phil. Mag. B, Vol. 40, 451 (1979).

[Swi] J.C. Swihart

J. Appl. Phys, Vol. 32, 461 (1961).

[Tan] C.W.Tang, S.A.VanSlyke, et C.H.Chen

J. Appl. Phys., Vol. 65, n° 9, 3610 (1989).

[Tau] J.Tauc

Optical Properties of solids, édité par F.Abeles, 277 (1970).

[The1] T.N. Theis, J.R. Kirtley, D.J. DiMaria et D.W. Dong

Phys. Rev. Lett., Vol. 50, n° 10, 750 (1983).

[The2] T.N. Theis, D.J. DiMaria, J.R. Kirtley, et D.W. Dong

Phys. Rev. Lett., Vol. 52, n° 6, 1445 (1984).

[Var] W.J. Varhue, K.A. Pandelisev, et B.S. Shinseki

J. Appl. Phys., Vol. 67, n° 8, 3835 (1990).

[Vil] R. Villar

Thèse, Paris, 1984.

[Vor] H. Vora et T.J. Moravec

J. Appl. Phys. 52, 40 (1981).

[D.J. Wol] D.J. Wolford, J.A. Reimer, et B.A. Scott

Appl. Phys. Lett. 42, 369 (1983).

[W. Wol] W. Wollmann

Phys. Stat. Sol. (a) 22, 195 (1974).

[Zel] H.R.Zeller, P.Pflugger, et J.Bernasconi
IEEE Trans. on Elect. Insul. 19, 200 (1984).

[Zha1] F. Zhang, Y. Zhang, et G. Chen
J. of Non-Crystalline Solids 90, 299 (1987).

[Zha2] F. Zhang, G. Chen, Y. Zhang, et Y. Li
J. of Non-Crystalline Solids 115, 87 (1989).

[Zla] L. Zlatkevich
luminescence Techniques in Solid State Polymer Research, New-York (1989).

UNIVERSITE PAUL SABATIER
118, route de Narbonne - 31062 TOULOUSE Cédex

