



HAL
open science

Vers les sources optiques compatibles CMOS: corrélation entre élaboration et propriétés des nanocristaux de Si pas LPCVD

Konstantinos Koukos

► **To cite this version:**

Konstantinos Koukos. Vers les sources optiques compatibles CMOS: corrélation entre élaboration et propriétés des nanocristaux de Si pas LPCVD. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00494388

HAL Id: tel-00494388

<https://theses.hal.science/tel-00494388>

Submitted on 23 Jun 2010

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Microélectronique*

Présentée et soutenue par *Konstantinos KOUKOS*
Le *15/12/2009*

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

JURY

Guy ABLART, Président
Blas GARRIDO, Rapporteur
Fabrice GOUBILLEAU, Rapporteur
Caroline BONAFOS, Examineur
Daniel BOUCHIER, Examineur
Jean-Marc FEDELI, Examineur
Gérard SARRABAYROUSE, Examineur

Ecole doctorale : *GEET*
Unité de recherche : *LAAS-CNRS*
Directeur de Thèse : *Philippe ARGUEL*
Co-directeur de Thèse : *Olivier GAUTHIER-LAFAYE*

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) du CNRS à Toulouse, au sein des groupes M2D et Photonique. Je remercie Messieurs Malik Ghallab et Raja Chatila, directeurs successifs du LAAS, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et de m'avoir permis de réaliser ce travail. Je remercie également Chantal Fontaine et Françoise Lozes, responsables du groupe Photonique, ainsi que Pierre Temple, responsable du groupe M2D pour m'avoir intégré au sein de leurs groupes.

Je tiens à remercier tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mes travaux de thèse : Guy Ablart qui a présidé ce jury, les deux rapporteurs Blas Garrido et Fabrice Gourbilleau qui ont enrichi ce travail avec leurs commentaires et les examinateurs Caroline Bonafos, Daniel Bouchier, Jean-Marc Fédéli d'avoir apporté leurs avis et de la critique constructive sur cette étude.

Un grand merci à mes directeurs de thèse, Philippe Arguel pour sa patience et les corrections rapides, et Olivier Gauthier-Lafaye pour son aide précieux en techno et caractérisation optique et électrique. Je remercie particulièrement Elena Bedel-Pereira, qui malheureusement ne figure pas dans la liste officielle des directeurs de thèse pour des raisons administratives. Je la remercie pour son soutien, pour tout le temps (et les heures sup) qu'elle m'a consacré, d'avoir été toujours disponible et très réactive (surtout pour la correction du manuscrit de thèse), d'avoir supporté mon mode de travail à la dernière minute et mes horaires décalés, et d'avoir gardé son attitude positive envers les problèmes de manip. Je remercie également Gérard Sarabayrouse, d'avoir introduit le projet des nanocristaux au laboratoire et de l'avoir suivi et enrichi avec son expérience, et aussi pour les discussions jus de mangué à la main à Taiwan.

Je n'oublierai pas le personnel du service TEAM qui a assuré le bon fonctionnement de la centrale technologique. Je pense tout particulièrement à Laurent Bouscayrol et Bernard Rousset qui m'ont formé aux recuits ainsi qu'Emanuel Scheid qui a réalisé les dépôts LPCVD. Merci également à Sophie Bonnefont du groupe photonique pour son aide avec la paperasse et à Antoine Monmayrant qui a rendu le premier étage du bâtiment C plus « vivant ». Je n'oublie pas bien sûr Christian Tourte qui a intégré le LAAS il n'y a pas longtemps et a réussi très rapidement à mettre l'ambiance aux salles de caractérisation optique avec son humour.

Comment ne pas remercier les stagiaires, thésards et post-docs qui ont rendu le travail au LAAS si agréable à vivre. Je remercie d'abord la bande du master CCMM : Hamada, l'homme qui rigole toujours et Ahmed qui était le seul à finir la sortie snow sans rien casser ; Amine et Djef l'artiste qui ont quitté le LAAS tôt, Hamida et Assia qui affrontent à ce moment leur troisième année de thèse... Je n'oublierai pas « l'ancienne » génération des thésards du groupe photonique : Stephan le « nice guy » avec qui j'ai vécu plein d'aventures à Taiwan ; Mathieu, collègue de bureau et charmeur des taiwanaises ; Alexou, partenaire aux mots fléchés et maître des blagues macho ; Souad, rivale au Word Challenge et au basket et possédant des capacités imparables en conduite de vélo tandem ; Pierre-tout-le-monde-veut-prendre-sa-place-Henri, avec qui j'ai partagé le bureau pendant la rédaction ; Benoit, Olivier B. et D., Eric, Moustapha, Isaac, et bien sur les « petits derniers » du groupe, Kristel, Julien, Youness, Fares, Xavier, et aussi l'équipe JUM, Jonathan et Maeva, à qui je souhaite bon courage et beaucoup de réussite avec leurs thèses et après. Une merci aussi à Tai-Cheng Chai, qui a passé des longues soirées/nuits de manip avec nous à Tainan.

Je profite pour remercier chaleureusement mes amis grecs à Toulouse et Farah, qui ont rendu la vie en dehors du laboratoire très agréable. Enfin, je remercie mes parents et ma sœur, pour leurs encouragements et leur soutien sans faille tout au long de cette thèse et pour tout le reste aussi.

Merci à tous

Table des Matières

| | |
|--|-----------|
| 1. CONTEXTE ET MOTIVATION..... | 7 |
| 1.1. CONTEXTE | 7 |
| 1.2. LES NANOSTRUCTURES DE SI | 8 |
| 1.2.1. Propriétés uniques des nanostructures de Si..... | 8 |
| 1.2.2. Applications des nanostructures de Si..... | 9 |
| 1.3. LA PHOTONIQUE SUR SI..... | 10 |
| 1.3.1. Motivation | 10 |
| 1.3.2. Les diodes électroluminescentes en Si..... | 12 |
| 1.3.3. Le matériau actif..... | 12 |
| 1.4. NOTRE APPROCHE | 14 |
| 1.4.1. Objectif et structure de la thèse..... | 15 |
| RÉFÉRENCES..... | 16 |
| 2. MOYENS EXPERIMENTAUX : ELABORATION ET CARACTERISATION..... | 17 |
| 2.1. ELABORATION | 17 |
| 2.1.1. Dépôt en phase vapeur..... | 17 |
| 2.1.2. Recuits..... | 19 |
| 2.1.2.1. Recuit rapide..... | 19 |
| 2.1.2.2. Recuit lent..... | 21 |
| 2.1.2.3. Recuit de passivation..... | 21 |
| 2.1.3. Préparation de la surface avant dépôt..... | 22 |
| 2.2. CARACTERISATIONS..... | 23 |
| 2.2.1. Caractérisation structurale..... | 23 |
| 2.2.1.1. Spectroscopie d'électrons X (XPS)..... | 23 |
| 2.2.1.2. Spectroscopie Raman..... | 24 |
| 2.2.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..... | 25 |
| 2.2.1.4. Microscopie Electronique à Transmission..... | 26 |
| 2.2.1.5. Microscopie à Force Atomique..... | 26 |
| 2.2.2. Caractérisation optique..... | 27 |
| 2.2.2.1. Spectroscopie de Photoluminescence..... | 27 |
| 2.2.2.2. Ellipsométrie..... | 33 |
| 2.2.3. Caractérisation électrique..... | 34 |
| 2.2.3.1. C-V..... | 34 |
| 2.2.3.2. I-V..... | 34 |
| 2.3. STRUCTURES ELABOREES..... | 34 |
| 2.3.1. Structures pour les tests électriques..... | 36 |
| 2.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE | 37 |
| RÉFÉRENCES..... | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 3. TRAITEMENT THERMIQUE : EFFET SUR LA STRUCTURE ET L'EMISSION | 39 |
| 3.1. PROPRIETES DE LA COUCHE DE SiO_x APRES DEPOT | 40 |
| 3.2. LA SEPARATION DE PHASES | 43 |
| 3.3. CROISSANCE DES NANOCRISTAUX ET INTERFACES | 47 |
| 3.4. LA DISTRIBUTION DE TAILLES | 52 |
| 3.5. DISCUSSION SUR LE CHOIX DU TRAITEMENT THERMIQUE..... | 56 |
| 3.5.1. <i>Intérêt du recuit en deux étapes</i> | 56 |
| 3.5.2. <i>Le recuit optimal</i> | 58 |
| 3.5.3. <i>Recuits à budget thermique équivalent</i> | 60 |
| 3.6. LES PARAMETRES TECHNOLOGIQUES IMPORTANTS..... | 62 |
| 3.6.1. <i>La composition</i> | 63 |
| 3.6.2. <i>Le recuit rapide</i> | 64 |
| 3.6.3. <i>Le recuit lent</i> | 65 |
| 3.6.4. <i>Le recuit de passivation</i> | 66 |
| 3.7. RUGOSITE DE SURFACE | 66 |
| 3.8. CONCLUSIONS DU CHAPITRE | 68 |
| REFERENCES..... | 70 |
| 4. PROPRIETES OPTIQUES ET MECANISMES D'EMISSION | 73 |
| 4.1. RAPPELS THEORIQUES | 73 |
| 4.1.1. <i>Confinement quantique</i> | 74 |
| 4.1.2. <i>Défauts du SiO_2</i> | 74 |
| 4.1.3. <i>Etats d'interface</i> | 75 |
| 4.1.4. <i>Autres théories</i> | 76 |
| 4.1.5. <i>Effets collectifs</i> | 77 |
| 4.2. DEPENDANCE DE LA TAILLE..... | 77 |
| 4.3. ABSORPTION..... | 79 |
| 4.4. DECALAGE DE STOKES | 84 |
| 4.4.1. <i>Relaxation dans un état excité délocalisé</i> | 85 |
| 4.4.2. <i>Excitons auto-piégés</i> | 86 |
| 4.4.3. <i>Etats localisés sur les liaisons $\text{Si}=\text{O}$</i> | 87 |
| 4.5. FORME DU SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE | 88 |
| 4.5.1. <i>Modèle simple de confinement quantique</i> | 89 |
| 4.5.2. <i>Modèle de confinement quantique avec états de surface</i> | 90 |
| 4.5.3. <i>Interaction entre nanocristaux</i> | 92 |
| 4.5.4. <i>Energie d'excitation</i> | 96 |
| 4.5.5. <i>Puissance d'excitation</i> | 97 |
| 4.6. DEPENDANCE AVEC LA TEMPERATURE | 99 |
| 4.6.1. <i>Evolution avec la puissance</i> | 101 |
| 4.6.2. <i>Evolution avec le traitement thermique</i> | 102 |

| | |
|---|------------|
| 4.7. DUREE DE VIE | 103 |
| 4.7.1. Dépendance spectrale | 105 |
| 4.7.2. Dépendance avec la température | 106 |
| 4.7.3. Dépendance avec les recuits | 110 |
| 4.8. RENDEMENT | 110 |
| 4.9. CONCLUSIONS DU CHAPITRE | 111 |
| REFERENCES | 113 |
| 5. PROPRIETES ELECTRIQUES | 117 |
| 5.1. DISPOSITIFS DE TEST | 118 |
| 5.2. RETENTION DE CHARGES ET MESURES C-V | 120 |
| 5.3. TRANSPORT ELECTRIQUE | 124 |
| 5.3.1. Conduction limitée par l'interface | 124 |
| 5.3.2. Conduction limitée par le volume | 125 |
| 5.4. ELECTROLUMINESCENCE | 134 |
| 5.4.1. Electrodes..... | 135 |
| 5.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE | 136 |
| REFERENCES | 137 |
| 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... | 139 |

1. Contexte et motivation

1.1. Contexte

Depuis son apparition dans les années 1960, la microélectronique est devenue un secteur central de l'économie mondiale et elle est omniprésente dans notre vie quotidienne, ce dont témoigne la multiplicité de produits qui ont créé autant d'usages (ordinateurs, radios, téléphones portables, appareils photo numériques, etc..). La clé de cette révolution technologique est le matériau choisi pour la microélectronique, le Silicium (Si). C'est un matériau qui présente diverses propriétés souhaitées, notamment :

- c'est un matériau abondant et on sait le purifier à des niveaux record,
- l'oxyde naturel du Si, le SiO_2 est très stable, possède d'excellentes propriétés diélectriques et peut être gravé chimiquement avec une très grande sélectivité par rapport au Si.

L'immense effort mis sur la technologie Si, l'a rendu peu coûteuse et très fiable, avec la possibilité d'incorporation de nouveaux matériaux (high k, cuivre..). Le pilier de la technologie Si est la filière CMOS, qui représente à peu près 80-90% de la production de puces électroniques actuelle. Le succès de cette filière, est basé en partie sur l'existence d'une « road map » qui coordonne les efforts de l'industrie de façon à continuer à repousser les limites technologiques, en réduisant toujours les dimensions. Cette road map n'aurait pas pu être suivie si longtemps, si le Si ne possédait pas une propriété particulière. Dans les matériaux semiconducteurs, il existe une dimension critique, à partir de laquelle des effets du confinement quantique commencent à apparaître. Une mesure de cette dimension est donnée par le rayon de Bohr de l'exciton dans le matériau. Pour le Si cristallin, cette valeur est inférieure à 5 nm, exceptionnellement faible comparée aux autres matériaux semi-conducteurs.

Néanmoins, selon les road-maps établies, la longueur de canal des composants CMOS de production atteindra les 22 nm ou moins en 2016 [1]. En descendant en deçà de la limite des effets quantiques, les propriétés optiques, électriques, thermiques et chimiques du Si se modifient considérablement par rapport au matériau massif. Par conséquent, de nouvelles fonctions utiles sont introduites avec les matériaux nanocristallins ou nanostructurés. Par exemple, l'élargissement du gap et la délocalisation des porteurs dans l'espace k font du Si

nanocristallin un bon émetteur de lumière, qui ouvre la voie vers l'intégration photonique sur Si, un enjeu majeur pour le développement des nouvelles générations de composants optoélectroniques. La gamme d'applications des nanostructures de Si ne se limite pas seulement à la photonique, elle s'étend aussi dans les domaines de l'électronique, l'acoustique, l'affichage, la biologie...

1.2. Les nanostructures de Si

1.2.1. Propriétés uniques des nanostructures de Si

Le Si massif est un semiconducteur qui présente une configuration de bande interdite indirecte, comme montré sur la figure 1.1a. Dans le cas d'un nanocristal de Si, la réduction de la structure cristalline à des dimensions nanométriques va provoquer des modifications de la structure de bandes. On parle de confinement quantique quand la taille des particules est inférieure ou de l'ordre de l'extension spatiale de la fonction d'onde des porteurs dans la particule. Dans un système confiné, l'énergie des états électroniques augmente avec la réduction des dimensions, conduisant à une discrétisation des niveaux d'énergie du système. Une autre conséquence du confinement est la relaxation de la règle de conservation du vecteur d'onde [2] due au principe d'incertitude de Heisenberg qu'on peut écrire sous la forme :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

En diminuant leur taille (Δx), on augmente l'incertitude en quantité de mouvement (Δp) et ainsi, les transitions de bande à bande sans la participation de phonons deviennent probables (Figure 1.1.b).

Plusieurs régimes de confinement existent :

- le confinement faible, quand le diamètre de la particule d est plus grand que le rayon de Bohr des particules (a_{exc}),
- le confinement modéré quand $d \sim a_{exc}$,
- le confinement fort quand $d < a_{exc}$.

Dans le cas du Si, les valeurs du rayon de Bohr calculées sont d'environ 4,9 nm [3]. Ainsi, pour être en régime de confinement quantique fort, le diamètre des nanocristaux doit être inférieur à 5 nm.

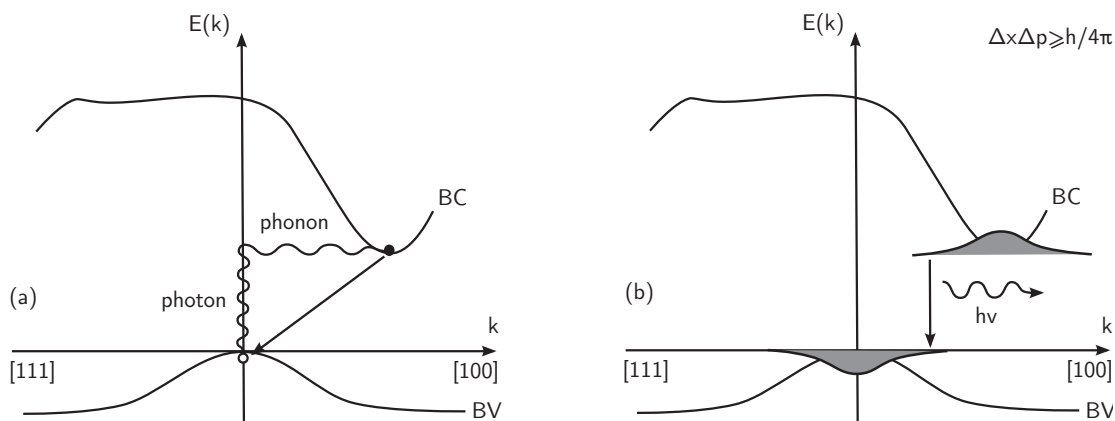


Figure 1.1. Recombinaison de bande à bande dans (a) le Si massif et (b) un nanocristal de Si.

Enfin, une autre propriété des nanocristaux de Si quand ils sont entourés d'un diélectrique est la rétention des charges. Le nanocristal forme une boîte quantique dans laquelle la charge peut se piéger efficacement. Si le système n'est pas perturbé, le nanocristal restera chargé indéfiniment.

1.2.2. Applications des nanostructures de Si

Plusieurs domaines ont exploité les propriétés uniques des nanocristaux, et ce pour différentes applications [4].

En électronique, les propriétés de localisation des charges ont été utilisées pour la fabrication des mémoires non volatiles à nanocristaux de Si [5]. Elles offrent des performances supérieures en termes de temps de rétention et fiabilité, comparées aux mémoires de grille flottante classiques. Freescale a déjà annoncé la commercialisation de ce type de mémoires. Une autre application pour l'électronique est le transistor à un électron, qui est en quelque sorte le composant ultime, en termes de dimensions et de consommation d'énergie. De tels dispositifs peuvent être utilisés pour des applications de logique ou mémoire et l'utilisation du Si pour leur fabrication permet leur intégration avec la technologie CMOS. La recherche sur ce type de dispositifs est encore exploratoire, à cause de nombreux problèmes technologiques rencontrés à ces dimensions, mais des prototypes fonctionnant à température ambiante ont déjà été fabriqués [6].

Dans le domaine d'affichage, les émetteurs d'électrons balistiques à Si nanocristallin semblent une solution prometteuse pour une nouvelle génération d'écrans. Ici aussi, l'utilisation du Si nanocristallin donne des résultats comparables avec la technologie actuelle, et des prototypes de tels écrans montrant la faisabilité en grande échelle ont été fabriqués [7].

Les nanocristaux de Si en forme de Si poreux présentent aussi des propriétés thermoacoustiques. Si on combine une couche de Si poreux avec une couche métallique fine, la structure produit des ultrasons sous excitation thermique. De telles sources d'ultrasons ont été utilisées dans des capteurs de positionnement, des imageurs à ultrasons [8] ainsi que pour des expériences visant à étudier la communication des animaux par vocalisations ultrasoniques [9].

Les nanocristaux ont trouvé aussi de nombreuses applications en biologie. Des capteurs à Si poreux ont été fabriqués pour détecter des segments d'ADN ou des bactéries. La surface importante du Si poreux est fonctionnalisée et la détection se fait en incorporant le matériau dans des réseaux résonants, comme des réflecteurs de Bragg [10]. Une autre application est l'utilisation des nanocristaux pour la détection de cellules cancéreuses. Les nanocristaux peuvent remplacer efficacement les traceurs fluorescents organiques [11]. L'utilisation du Si est un avantage par rapport aux autres nanocristaux considérés (CdSe par exemple) pour ce type d'applications, car il est moins toxique.

On a vu que les nanostructures de Si trouvent des applications dans des domaines divers. Cependant, l'application avec le plus de potentiel pour laquelle un énorme effort de recherche mondial a été mobilisé depuis les années 1990 est la fabrication des émetteurs de lumière en Si. Il est le composant clé qui permettra l'intégration photonique sur Si.

1.3. La photonique sur Si

1.3.1. Motivation

La miniaturisation des composants permet d'en accueillir un très grand nombre sur une petite surface de Si. Les avancées technologiques de la filière CMOS ont permis de fabriquer des transistors très performants, dont la longueur de canal est d'une dizaine de nanomètres. Ces composants peuvent fonctionner à des fréquences très élevées grâce à leurs faibles dimensions. Cependant, la vitesse des circuits ne peut plus augmenter, car avec leur complexité croissante on se heurte à un autre obstacle : celui des interconnexions. Les puces complexes d'aujourd'hui contiennent souvent 6 ou même 7 niveaux d'interconnexions

métalliques et il est commun d'avoir quelques km d'interconnexions par cm^2 sur ces puces. Les interconnexions métalliques introduisent du retard aux signaux électriques qu'ils transportent, et qui est proportionnel à leur longueur. L'industrie microélectronique se tourne donc vers les interconnexions optiques. Elles présentent de nombreux avantages, comme une bande passante plus large, aucune consommation électrique et donc aucun échauffement et des émissions électromagnétiques faibles. Cette application a constitué une des forces motrices pour le développement de la photonique sur Si.

Une autre force motrice a été l'industrie des télécommunications. La plupart des composants couramment utilisés dans les systèmes de télécommunication sont basés sur des matériaux autres que le Si. Cependant, pour de faibles débits et de courtes distances, des composants optoélectroniques basés sur le Si, peuvent constituer une alternative qui pourra remplir le même rôle à un coût plus faible, exploitant en même temps la compatibilité avec la technologie Si en termes de fonctionnalité, robustesse, fiabilité et rendement de production.

Le transport des signaux lumineux et leur interaction avec des circuits électroniques nécessitent les composants suivants :

- des émetteurs de lumière qui produiront la lumière qui portera l'information,
- des modulateurs qui transformeront les signaux électriques en signaux optiques,
- des guides qui transporteront l'information lumineuse à sa destination,
- des photodétecteurs qui retransformeront le signal optique en signal électrique.

Parmi les composants mentionnés, tous sauf les sources de lumière ont pu être fabriqués sur Si avec des performances comparables à celles des composants issus d'autres filières actuellement utilisés pour remplir ce rôle.

La brique manquante est donc la diode électroluminescente ou le laser à injection électrique fabriqués en Si. Etant un matériau à bande interdite indirecte, le Si est un mauvais émetteur de lumière. De plus, des processus non radiatifs très rapides, comme l'effet Auger ou l'absorption par les porteurs libres, rendent la fabrication des lasers à Si quasiment impossible.

Plusieurs approches ont été utilisées pour remplacer les sources en Si par des sources à base de semiconducteurs III-V, mais leur intégration est incompatible avec la technologie CMOS et des techniques coûteuses d'hybridation/assemblage et d'alignement sont nécessaires. Les sources en Si intégrées restent alors toujours le verrou technologique le plus important qui reste à lever pour la photonique sur Si à grande échelle.

La découverte de la photoluminescence du Si poreux au début des années 1990 a montré que la voie à suivre pour la fabrication des sources de lumière en Si est celle des nanocristaux de Si. La réduction des dimensions à des tailles nanométriques modifie la structure des bandes du Si et fait de lui un émetteur de lumière efficace. Cette découverte a stimulé un effort de recherche important au niveau mondial.

1.3.2. Les diodes électroluminescentes en Si

Les premières diodes électroluminescentes ont utilisé le Si poreux comme matériau actif. Le rendement était assez élevé, pourtant le Si poreux présente le grand désavantage de se dégrader avec le temps. Plus spécifiquement, en laissant le matériau à l'air, il s'oxyde et a tendance à perdre ses propriétés optiques intéressantes.

La communauté scientifique s'est donc orientée vers un autre matériau, à base de nanocristaux de Si dans une matrice d'oxyde de Si (SiO_2). Ce matériau ne présente pas le désavantage de dégradation comme le Si poreux, et offre qui plus est un rendement comparable.

Plusieurs groupes sont parvenus à fabriquer des diodes électroluminescentes qui fonctionnent, soit en injection continue [12], soit en injection alternée [13]. Ces sources émettent dans le domaine du rouge/proche infrarouge, mais il existe la possibilité d'obtenir une émission à $1,55 \mu\text{m}$ en dopant avec des ions de terres rares [14].

1.3.3. Le matériau actif

Diverses méthodes de fabrication sont utilisées pour obtenir le matériau actif. Il s'agit dans tous les cas de former une couche de silice non stoechiométrique (SiO_x $x < 2$), qui est ensuite recuite pour que le Si en excès précipite en formant des nanocristaux de Si^1 dans la matrice de SiO_2 . Les techniques les plus répandues pour former cette couche de SiO_x sont les suivantes :

- l'implantation ionique. C'est un procédé standard de la technologie CMOS, utilisé souvent pour le dopage ou la création d'oxydes enterrés. Il s'agit d'implanter des ions de Si dans une couche de SiO_2 thermique, afin d'obtenir l'excès en Si. Les avantages de cette technique sont le contrôle de la distribution des ions du Si et l'absence d'autres éléments (comme l'azote) dans la couche. Après recuit, on obtient un SiO_2 de bonne

¹ Le terme "nanocristaux" sera utilisé à la place de "nanocristaux de Si" sauf si précisé autrement

qualité. Les désavantages de cette technique sont le rendement relativement faible, le coût, les défauts causés par les ions et la nécessité d'implantations successives dans les cas où des couches avec une composition homogène en profondeur sont souhaitées.

- le dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Il s'agit d'un dépôt chimique où des gaz précurseurs réagissent sur la surface du wafer, pour produire une couche de SiO_x homogène. C'est aussi un procédé standard, employé dans la technologie CMOS pour des oxydes de champ/masquage. La température de dépôt est basse (100-350°C), l'énergie nécessaire pour la réaction étant fournie en partie par le plasma. L'avantage de cette technique est le faible coût et la température de dépôt basse, qui permet la réalisation de dépôts sur des résines ou d'autres matériaux sensibles à la température. Les désavantages sont le rendement relativement faible, l'incorporation des éléments comme l'azote (N_2) et l'hydrogène (H_2) dans la couche, qui dégradent ses propriétés optiques, et la relativement « mauvaise » qualité de l'oxyde, en termes de défauts et propriétés électriques.
- le dépôt en phase vapeur à basse pression (LPCVD). Il s'agit également d'un dépôt en phase vapeur mais l'énergie pour la réaction est fournie uniquement par échauffement (650-900°C). Il est utilisé dans la technologie CMOS pour le dépôt d'oxydes et du polysilicium. Les avantages de cette technique sont le bon rendement, la bonne qualité des couches obtenues et la bonne homogénéité en composition. La distribution de l'excès de Si peut être contrôlée si la vitesse de dépôt est faible. Un autre avantage est que les couches ne contiennent ni azote ni hydrogène. Les inconvénients sont la difficulté de maîtriser la contrainte et la probabilité de précipitation du Si à cause des températures élevées.
- l'évaporation. Il s'agit d'évaporer des cibles de Si, SiO et SiO_2 qui se redéposent sur le substrat sous forme d'une couche de SiO_x . Cette technique est souvent utilisée en technologie CMOS pour le dépôt de métaux. Ses avantages sont le faible coût, la bonne homogénéité en composition et la faible température de dépôt. Ses désavantages sont le faible rendement et la « mauvaise » qualité de la couche résultante.

D'autres procédés dérivés de ces quatre principaux, comme par exemple le dépôt en phase vapeur assisté par laser (LACVD) et le sputtering (semblable à évaporation) sont utilisés moins fréquemment pour l'obtention des couches de SiO_x .

Les dimensions réduites des nanoparticules font que leur rapport surface/volume est particulièrement élevé, et par conséquent leurs propriétés dépendent fortement de la structure du matériau qui les entoure, la nature des interfaces, la cristallinité des particules et la

contrainte dans le matériau. Ceci rend les propriétés extrêmement dépendantes de la technique d'élaboration et du choix des paramètres technologiques.

Les nanocristaux sont le plus souvent auto assemblés à partir de la couche de SiO_x , lors d'un recuit à haute température ($>900^\circ\text{C}$). Pourtant, on retrouve dans la littérature des méthodes pour contrôler leur taille, comme l'organisation en multicouches [15], ou la création des nanocristaux par oxydation de piliers de Si obtenus par photolithographie [16].

En raison du grand nombre de publications ($\geq 50-80/\text{an}$ depuis la fin des années 1990) et de la dépendance des propriétés des nanocristaux aux méthodes d'élaboration, un état de l'art complet alourdirait ce manuscrit ; nous nous sommes donc appuyés sur des articles de synthèse de la bibliographie très complets [17-19] et sur plusieurs ouvrages traitant ce sujet [20-22].

1.4. Notre approche

La thématique de photonique sur Si a été introduite au LAAS - CNRS avec le projet EMVISI (EMission dans le VISIBLE sur SILicium - 2004-2006), un projet exploratoire qui visait l'évaluation du matériau pour la fabrication de sources de lumière à nanocristaux de Si dans le visible/proche infrarouge, en développant un savoir faire en matière de dépôts LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) et recuits thermiques adaptés.

La voie LPCVD a été choisie car elle présente de nombreux avantages, notamment les couches déposées sont de bonne qualité (faible nombre de défauts) et très homogènes. De plus, ce procédé fait partie des procédés compatibles avec la technologie CMOS et permet un contrôle précis de l'épaisseur et de la composition de la couche déposée et présente un rendement de production élevé car un grand nombre de plaques peut être traité en même temps. Une autre particularité de l'approche choisie se situe au sein de l'étape de recuit thermique, que nous avons scindée en deux étapes ; une étape de séparation de phases/nucléation et une étape de croissance/relaxation de la contrainte. Tout en préservant la compatibilité avec les procédés standards CMOS, ce traitement thermique permet un meilleur contrôle de la distribution de tailles des nanocristaux.

1.4.1. Objectif et structure de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le prolongement de la problématique du projet EMVISI. Son objectif est d'optimiser le procédé de fabrication du matériau actif en identifiant les paramètres clés de la croissance, étudier ses propriétés structurales, optiques et électriques, et aboutir enfin à la fabrication d'un composant électroluminescent. L'accent, tout au long de cette étude, est mis sur la reproductibilité des procédés, leur compatibilité avec la technologie CMOS et la caractérisation rigoureuse des échantillons en terme de structure et de propriétés optiques et électriques.

Le chapitre 2 concerne le volet expérimental, notamment en détaillant l'élaboration des échantillons (dépôt et recuits), et en décrivant les diverses techniques de caractérisation structurale, optique et électrique utilisées lors de cette étude.

Le chapitre 3 traite de la croissance de structures à base de nanocristaux et de leurs propriétés structurales. En commençant par la couche après dépôt, nous suivons la transformation du matériau de SiO_x à SiO_2 et nanocristaux de Si. Nous identifions, enfin, les paramètres technologiques qui influent le plus sur la croissance des nanocristaux.

Dans le chapitre 4 sont présentées les propriétés optiques des échantillons élaborés, principalement l'absorption et la photoluminescence. Les diverses théories sur l'origine de l'émission sont discutées et confrontées aux résultats expérimentaux.

Dans le chapitre 5, nous étudions les propriétés électriques du matériau, comme le transport et la rétention des charges. Enfin, nous proposons des stratégies pour parvenir à fabriquer un dispositif électroluminescent à nanocristaux élaborés par LPCVD.

Nous concluons enfin, en récapitulant les résultats les plus significatifs, issus de ce travail, et proposons des perspectives pour des travaux futurs à court et long terme.

Afin de faciliter la lecture et éviter les répétitions, nous avons choisi de ne pas concentrer les rappels théoriques dans un chapitre ; les concepts théoriques sont alors développés au fur et à mesure de la présentation des résultats expérimentaux.

Références

- [1] ITRS 2007 Edition Executive Summary (2007).
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin et al., *Phys. Rev. Lett.* **81** (13), 2803 (1998).
- [3] N. O. Lipari and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **3** (8), 2497 (1971).
- [4] W. Zhang, S. Zhang, Y. Liu et al., *J. Cryst. Growth* **311**, 1296 (2009).
- [5] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan et al., *Tech. Digest of International Electron Devices Meeting*, 521 (1995).
- [6] E. Leobandung, L. Guo, Y. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 938 (1995).
- [7] T. Matsukawa, S. Kanemaru, M. Nagao et al., *IDW'99 Technical Digest FED3-3*, 943 (1999).
- [8] K. Tsubaki, H. Yamanaka, K. Kitada et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 4436 (2005).
- [9] T. Kihara, T. Harada, M. Kato et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 043902 (2006).
- [10] H. Ouyang, M. Christophersen, R. Viard et al., *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1851 (2005).
- [11] F. Erogbogbo, K. T. Yong, I. Roy et al., *ACS Nano* **2** (5), 873 (2008).
- [12] A. Irrera, G. Franzo, F. Iacona, A. Canino et al., *Physica E* **38**, 181 (2007).
- [13] M. Perálvarez, C. García, M. López et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 051112 (2006).
- [14] O. Jambois, Y. Berencen, K. Hijazi et al., *J. Appl. Phys.* **106**, 63526 (2009).
- [15] I. Kovacevic, P. Dubcek, S. Duguay et al., *Physica E* **38**, 50 (2007).
- [16] I. Sychugov, J. Lu, N. Elfström et al., *Journal of Luminescence* **121**, 353 (2006).
- [17] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood et al., *Advances in Optical Technologies* **2008**, Article ID 279502 (2008).
- [18] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski et al., *Phys. Stat. Solidi B* **215** (2), 871 (1999).
- [19] L. Pavesi, *Advances in Optical Technologies* **2008**, Article ID 416926 (2008).
- [20] L. Khriachtchev, *Silicon Nanophotonics: Basic Principles, Present Status and Perspectives*. (Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2008).
- [21] L. Pavesi, D. J. Lockwood, *Silicon photonics*. (Springer-Verlag Berlin, 2004).
- [22] L. Pavesi, L. Dal Negro, S. Gaponenko, *Towards The First Silicon Laser*. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2003).

2. Moyens expérimentaux : Elaboration et caractérisation

La connaissance des diverses propriétés des matériaux à base de nanocristaux nécessite un large panel de caractérisations et la confrontation de l'ensemble des résultats obtenus. Dans ce chapitre, nous décrivons brièvement la méthode d'élaboration des échantillons. Les diverses techniques de caractérisation utilisées dans cette étude sont ensuite présentées.

2.1. *Elaboration*

L'élaboration des échantillons consiste en un dépôt de silice non stoechiométrique (SiO_x) par un procédé LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition), suivi d'un traitement thermique afin de former les nanocristaux et une étape finale de passivation. Les paramètres technologiques ont été choisis pour favoriser la reproductibilité et l'homogénéité des procédés. L'obtention d'un procédé d'élaboration à faible budget thermique et l'utilisation des procédés technologiques standard de la technologie CMOS, font également partie de nos préoccupations.

2.1.1. Dépôt en phase vapeur

Il s'agit de déposer des couches minces de SiO_x sur des substrats de Si dans une enceinte sous atmosphère contrôlée dans laquelle sont injectés des précurseurs gazeux. Le substrat est chauffé à une température supérieure à 600°C et une réaction chimique a lieu en surface après adsorption des réactifs gazeux. Cette technique permet de former un film solide à la surface du substrat. La concentration de Si en excès dans SiO_x est contrôlée par le rapport des flux gazeux des précurseurs.

Les paramètres de dépôt ont été choisis pour :

- obtenir des dépôts les plus homogènes possibles en composition et en épaisseur,
- avoir une très bonne reproductibilité,
- contrôler la vitesse de dépôt.

Deux types de dépôts ont été réalisés sur deux équipements différents :

Four TEMPRESS LPCVD (4 pouces) :

Précurseurs : SiH_4 et N_2O

Pression : 300mTorr

Température : 750°C

Four Centrotherm LPCVD (6 pouces) :

Précurseurs : SiH_2Cl_2 et N_2O

Pression : 540mTorr

Température : 850°C

Le deuxième équipement a été acquis et installé en 2008 et les premiers dépôts ont été réalisés début 2009.

Sur la figure 2.1 sont reportées les photographies des surfaces des plaquettes correspondant respectivement aux dépôts obtenus avec le premier et le deuxième procédé.

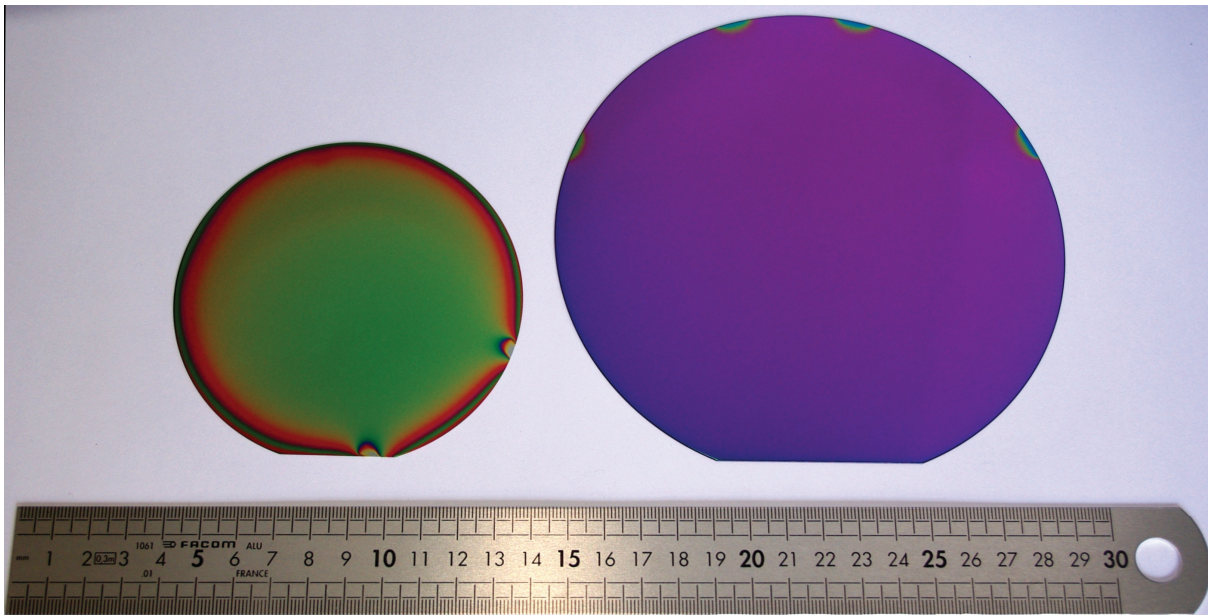


Figure 2.1. Exemples de dépôts LPCVD sur des substrats 4 pouces (gauche) à 750°C précurseurs $\text{SiH}_4+\text{N}_2\text{O}$ et 6 pouces (droite) à 850°C $\text{SiH}_2\text{Cl}_2+\text{N}_2\text{O}$.

On peut voir une différence de couleurs montrant que le dépôt est beaucoup plus homogène avec le deuxième procédé. La rugosité est aussi beaucoup plus faible, de l'ordre de 1 nm pour 30 nm pour le premier procédé. La rugosité est un paramètre critique pour les tests

électriques où de très faibles épaisseurs sont nécessaires, comme on le détaillera au chapitre 5. Les dépôts ont été réalisés par E. Scheid au LAAS-CNRS.

2.1.2. Recuits

Afin d'induire la démixtion et la séparation de phases Si/SiO₂ et la cristallisation du Si en excès des couches non stœchiométriques, il est nécessaire que le dépôt soit suivi de recuits ou de combinaisons de recuits dans une gamme de températures allant de 950 à 1150°C. Différents types et combinaisons de recuits ont été réalisés pour évaluer leur effet. La plupart des échantillons ont subi ultérieurement un recuit de passivation à basse température (450°C).

2.1.2.1. Recuit rapide

La particularité du recuit rapide (RTP – Rapid Thermal Processing) consiste en une montée à la température de recuit et une descente à température ambiante très rapide. Ce procédé est utilisé dans les filières technologiques à faible budget thermique et sert en général à activer les dopants sans les redistribuer. Dans notre cas, il sert à créer des centres de nucléation et à initier la séparation des phases, comme approfondi au chapitre 3.

Le four RTP dont un schéma est reporté sur la figure 2.2.a, reçoit une seule plaque à la fois, qui est positionnée au dessous d'une batterie de lampes incandescentes. Les lampes éclairent la plaquette provoquant ainsi un échauffement rapide. La rampe de montée de la température est de l'ordre de 200-300°C/s. Un profil type de recuit utilisé pour nos échantillons est montré sur la figure 2.2.b.

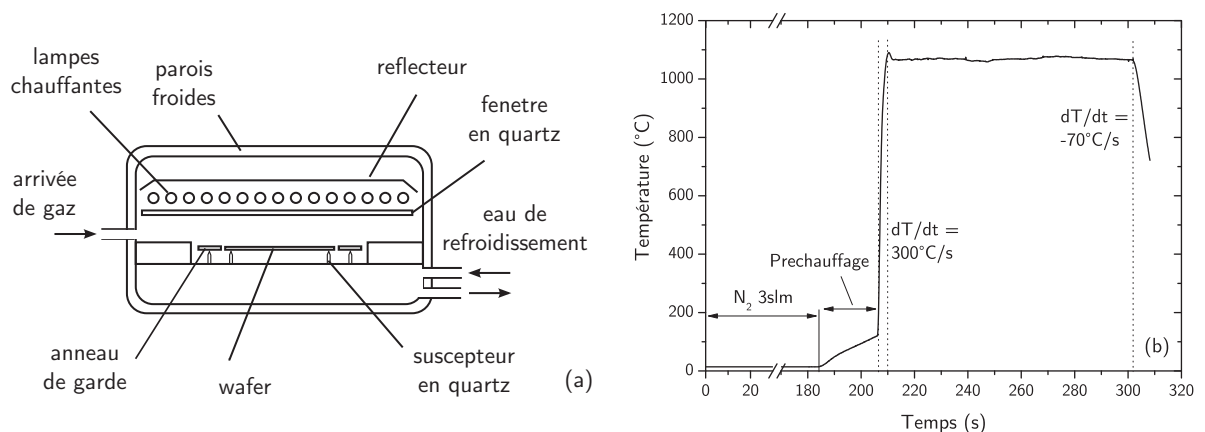


Figure 2.2. (a) Structure du four utilisé pour les recuits rapides et (b) profil type d'un recuit rapide. La rampe de montée est de l'ordre de 300°C/s. La rampe de descente n'est pas contrôlée. Les recuits se font sous atmosphère stagnante de N₂.

Deux équipements différents ont été utilisés pour des raisons de compatibilité avec des plaquettes de 4 et 6 pouces. La configuration est identique pour les deux fours et les recuits ont lieu sous atmosphère stagnante de N_2 , car il a été constaté que le flux continu de gaz froid pendant le recuit refroidit localement la plaquette et détériore l'homogénéité.

Les recuits des plaques de 4 pouces de diamètre ont été effectués dans un four de type SP commercialisé par la société AET Technologies. Ne disposant pas de mesure optique en temps réel pour la régulation de puissance, il a été nécessaire de développer des profils de puissance sur des plaques de test et d'assurer une mesure par thermocouple au niveau de la plaque. Le thermocouple situé entre les lampes et touchant la face avant de la plaquette, ne pouvait pas être utilisé pendant les recuits des plaques d'intérêt. Pour contourner ce problème, nous avons effectué une série d'oxydations qui a permis d'étalonner le procédé. En effet, en mesurant l'épaisseur d'oxyde formé, pour une durée donnée, on peut remonter à la température d'oxydation à l'aide de modèles semi empiriques [1,2]. Au vu des durées très courtes d'oxydation choisies, nous avons appliqué le modèle de Han-Helms [3], car il décrit correctement la phase initiale d'oxydation. L'ellipsométrie spectroscopique a permis de mesurer très précisément l'épaisseur de l'oxyde formé par les oxydations. Ceci nous a permis d'obtenir des courbes d'étalonnage et de réajuster les profils de puissance jusqu'à obtenir la température voulue et d'évaluer l'homogénéité sur toute la surface de la plaque. Tous les paramètres du procédé (température initiale du four, hauteur du support, rampes de montée, temps d'insertion des gaz, propriétés optiques de la plaquette) ont été pris en compte et ajustés afin d'obtenir de façon reproductible des distributions de température visées.

Sur la figure 2.3 est reportée la distribution de température sur la surface de la plaquette après optimisation du profil de puissance. Ce même profil de puissance a été utilisé pour le recuit des échantillons d'intérêt. Afin de suivre la séparation de phases qui a lieu aux premiers instants du traitement thermique, nous avons opté pour différentes durées de recuits rapides de 45, 90 et 180 secondes. La température a été fixée à 1060°C (cf chapitre 3) et la rampe à 300°C/s , c'est-à-dire la plus rapide possible avec un overshoot (dépassement de la température de recuit à la fin de la rampe de montée) minimal, de l'ordre de 10°C .

Le four de RTP n'admettant que des plaquettes entières et notre étude ayant besoin de nombreuses combinaisons de température et de durée de recuit, le nombre des plaquettes nécessaires aurait été considérable. Ainsi, dans un souci d'efficacité, nous avons exploité l'originalité du four de RTP qui consiste au contrôle de la puissance des lampes du four en zones, pour obtenir des températures différentes en surface de la plaquette pendant un même recuit, et ce de façon reproductible. Un profil de puissance permet d'obtenir un gradient de

température (dans la gamme qui nous intéresse : 1000 - 1100°C) suivant un diamètre de la plaquette. La figure 2.3 présente la distribution de température obtenue expérimentalement pour ce recuit à l'aide des oxydations. Le temps pour ces recuits a été fixé à 90 s.

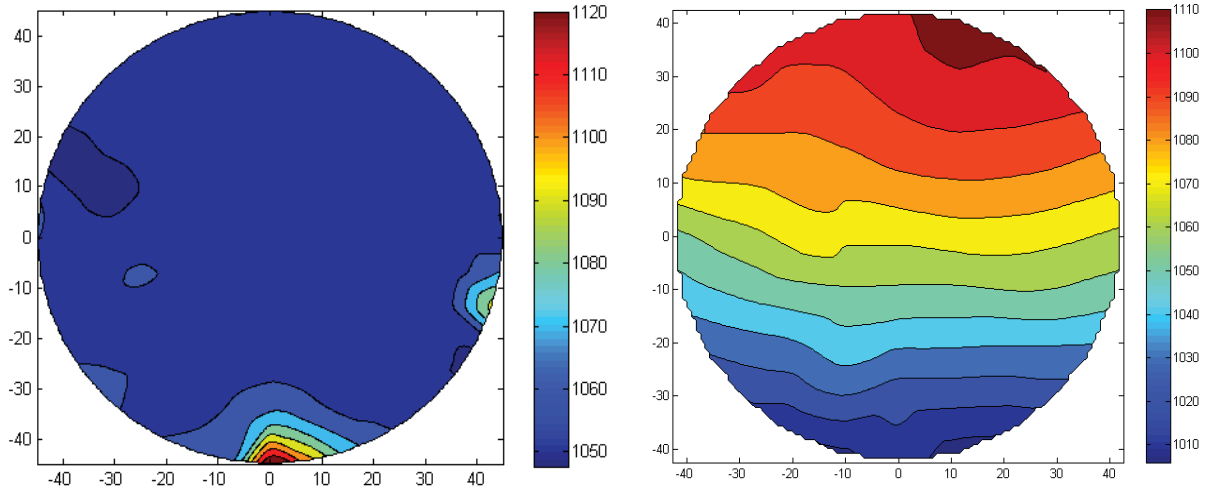


Figure 2.3. Cartographie de la température mesurée à l'aide des oxydations : à gauche, pour le recuit à température fixe et à droite pour le recuit à gradient de température. Echelle en °C.

La série de plaques de 6 pouces a subi des recuits rapides dans un nouveau four de la même société acquis et mis en place au début de l'année 2009. Dans ce cas, grâce à la mesure de la température en temps réel par pyromètre, seule la calibration du pyromètre a dû être vérifiée. L'homogénéité est dans ce cas comparable à celle des recuits des plaques de 4 pouces.

2.1.2.2. Recuit lent

Le recuit lent est une étape fournissant l'énergie nécessaire à la modification des interfaces entre nanocristaux et SiO_2 et à la cristallisation des nanoparticules précipitées durant le RTP. Ces recuits ont lieu dans un four tubulaire, avec des rampes de montée et descente de température fixées à $10^\circ\text{C}/\text{s}$. Des recuits isochrones de 1h ont été choisis afin d'étudier l'influence de la température (950 – 1100°C) sur les propriétés des nanocristaux, et ce sous diverses atmosphères, notamment N_2 , Ar et $\text{N}_2 + 1\% \text{O}_2$.

2.1.2.3. Recuit de passivation

Ce type de recuit sert à guérir les défauts (appelés centres « Pb » pour la silice ou liaisons pendantes) aux interfaces Si/SiO_2 responsables des recombinaisons non radiatives et qui limitent donc l'émission de lumière. Ce recuit, dit communément recuit N_2/H_2 , se fait dans un four conventionnel, sous atmosphère de $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ (forming gas - FG) et à une température

de 450°C. La durée est typiquement 20-30 minutes. Ces paramètres sont ceux du recuit de contact standard Al/Si.

2.1.3. Préparation de la surface avant dépôt

Au cours de la calibration du four RTP via les oxydations, un paramètre est apparu comme influençant l'homogénéité de l'oxyde. Il s'agit de l'étape de préparation de la surface de la plaque avant dépôt. Le nettoyage utilisé habituellement est le mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$, qui sert à éliminer les contaminants organiques en les piégeant dans une couche d'oxyde créée chimiquement. Cet oxyde est par la suite attaqué par une solution dite Buffer HF (BHF) qui laisse une surface de Si propre pour l'oxydation.

Cependant le nettoyage $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ semble influencer la croissance de l'oxyde, et ceci a été observé systématiquement sur un grand nombre de plaques provenant du même lot. La figure 2.4 montre un cas extrême de cet effet.

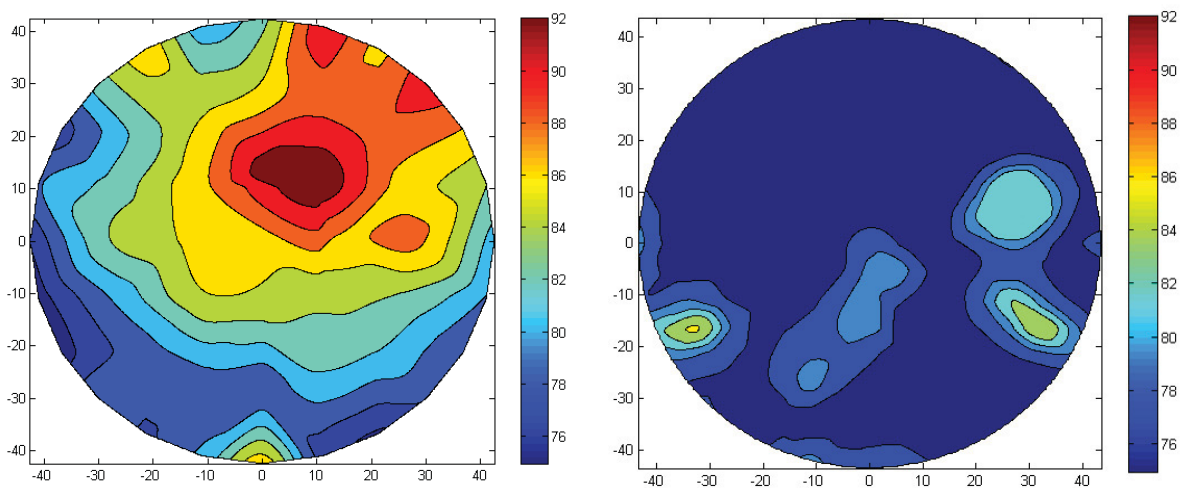


Figure 2.4. Cartographie de l'épaisseur d'oxyde obtenu en surface du wafer (en Å) avec un procédé RTO (Rapid Thermal Oxidation) pour les mêmes conditions d'oxydation et préparations de substrat différentes avant oxydation. A gauche, après un nettoyage $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 + \text{BHF}$ et à droite avec nettoyage BHF seulement.

Le nettoyage de surface avant les procédés technologiques a toujours été un paramètre important en microélectronique et plusieurs solutions chimiques ont été développées au cours des années [4]. On ne présente pas une étude complète de la préparation de surface, mais ce résultat montre que le choix de ce nettoyage influence les propriétés du dépôt et est important si on vise à fabriquer des dispositifs optiques.

2.2. Caractérisations

Un large éventail de caractérisations a été déployé afin de mieux connaître la structure et les propriétés du matériau actif. Dans cette section, on décrira brièvement le principe des diverses caractérisations et les conditions de manipulation choisies pour chacune d'elles.

2.2.1. Caractérisation structurale

La particularité des nanomatériaux, dont les nanocristaux de Si, est que leurs propriétés dépendent fortement de leurs dimensions. Les diverses techniques décrites ci-dessous, nous permettent d'obtenir des informations sur la structure microscopique et macroscopique du matériau.

2.2.1.1. Spectroscopie d'électrons X (XPS)

Il s'agit d'une technique d'analyse de surface utilisant des rayons X monochromatiques afin d'exciter les électrons des orbitales moléculaires près du noyau. Les photoélectrons ainsi émis sont collectés par un dispositif qui les sélectionne en fonction de leur énergie cinétique. La figure 2.5 montre l'interaction du rayonnement X avec le matériau et le principe de mesure. Le graphe du nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique présente des pics qui correspondent à l'émission d'électrons par des états ayant une énergie de liaison fixe dans le matériau. On peut identifier les éléments par la position de ces pics et obtenir alors expérimentalement la composition du matériau à la surface. L'analyse des pics à plus haute résolution donne des informations sur l'état chimique du matériau.

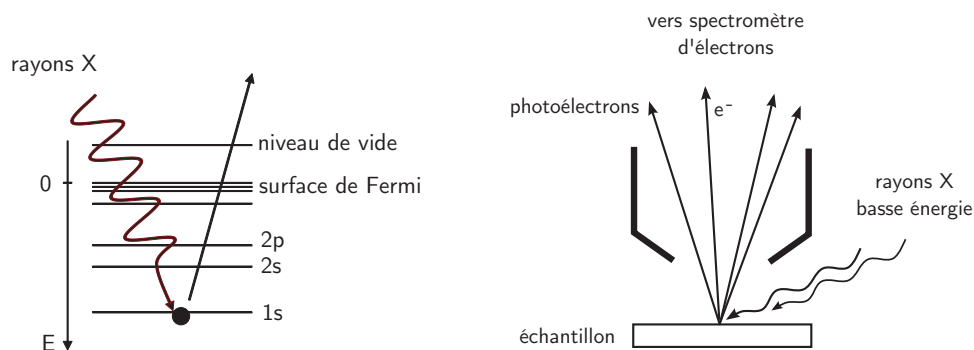


Figure 2.5. Interaction des rayons X avec les électrons du matériau et extraction de ces derniers des niveaux près du noyau. À droite, principe de mesure de XPS.

Le XPS sonde les atomes de la surface à une profondeur de 1 à 10 nm. On peut cependant obtenir des informations en volume, grâce à un faisceau d'ions d'un gaz noble qui creuse en

profondeur le matériau. Cette technique nous a permis d'obtenir, d'une part la composition des couches déposées dans tout leur volume et d'autre part des informations sur les états d'oxydation du Si présent dans la couche (spectre Si : 2p). Ces mesures ont été effectuées à l'Université de Barcelone.

2.2.1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la configuration chimique et la structure/symétrie d'un matériau. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes de vibration d'un matériau.

La méthode consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée, comme montré sur la figure 2.6.

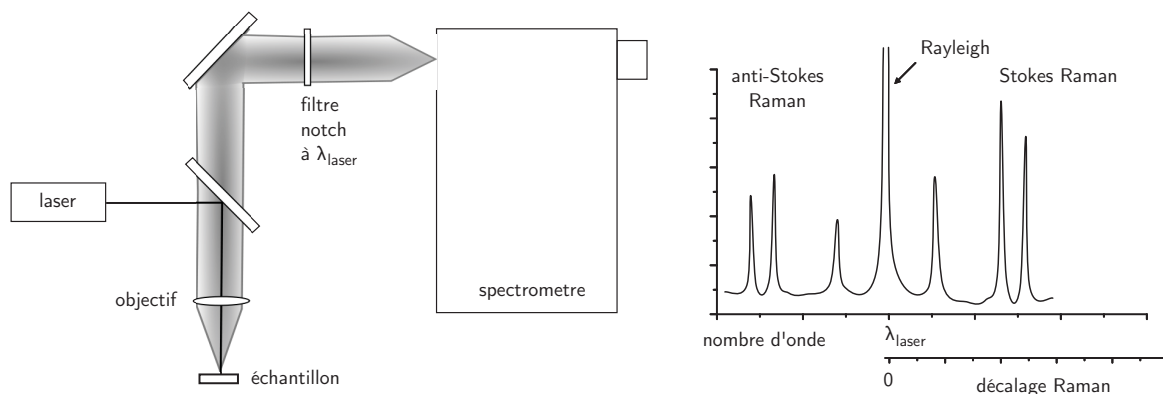


Figure 2.6. Principe de mesure de la spectroscopie Raman.

La lumière diffusée se compose de plus de 99% de photons de la même énergie que l'excitation (diffusion Mie et Rayleigh) et d'une petite partie des photons diffusés inélastiquement et possédant une énergie différente de celle de l'excitation (diffusion Brillouin et Raman). Cette différence en énergie est fonction des propriétés des molécules qui composent le matériau. En fonction de la polarisation de la lumière d'excitation et de la lumière diffusée détectée, on peut avoir deux configurations :

- La configuration parallèle (VV), où on détecte la lumière diffusée avec la même polarisation que celle du laser d'excitation
- La configuration croisée (HV), où on détecte la lumière polarisée à 90° par rapport à la lumière incidente.

La détection du signal des nanocristaux sur un substrat de Si est difficile à cause de la diffusion très intense venant du substrat. Cependant, on peut exploiter les propriétés de diffusion fortement anisotrope du substrat monocristallin. Plus spécifiquement, si la polarisation de la lumière incidente est parallèle à un des axes cristallins $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, pour la surface (100) le mode longitudinal optique (LO) est permis et le transverse optique (TO) interdit. En faisant une rotation de 45° par rapport à cette configuration, la lumière polarisée est parallèle aux axes $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 010 \rangle$ et dans ce cas les modes LO et TO sont tous les deux interdits. Il existe alors une position pour laquelle la diffusion par le substrat est supprimée. Cependant, en pratique il reste toujours très difficile de distinguer entre la contribution du substrat et celle des nanocristaux, car cela implique une connaissance exacte du plan de découpe de l'échantillon pour un positionnement identique des plans cristallins à chaque mesure. Ceci n'étant pas possible dans notre cas, nous n'avons pas utilisé ces résultats pour tirer des conclusions quantitatives. Deux longueurs d'onde d'excitation ont été testées, 413 et 363 nm. Ces mesures ont été effectuées par A. Zwick au CEMES-CNRS.

2.2.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

C'est une technique qui nous permet de mesurer l'absorption d'un matériau dans le domaine de l'infrarouge moyen et lointain ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Cette gamme spectrale correspond à l'énergie de vibrations/rotations des liaisons atomiques dans les matériaux, qui paraissent comme des pics dans le spectre d'absorption. Par la position, la hauteur et la largeur des pics, on peut identifier les éléments qui sont présents dans le matériau et obtenir des informations sur la configuration des liaisons.

La figure 2.7 présente le principe de la mesure. La source de lumière est une source infrarouge large bande. La lumière de la source est conduite à un interféromètre de Michelson avec un miroir fixe et un miroir mobile.

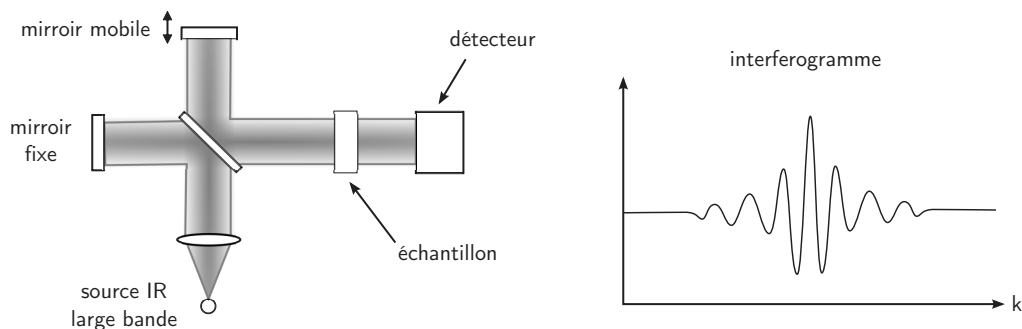


Figure 2.7. Principe du FTIR.

La lumière traverse ensuite l'échantillon (ou est réfléchi sur l'échantillon selon la configuration). On obtient alors un interférogramme au niveau du détecteur, à partir duquel on peut remonter au spectre d'absorption à l'aide d'une transformée de Fourier. Ces mesures ont été effectuées à l'Université de Barcelone.

2.2.1.4. Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, de résolution de l'ordre de l'Angstrom. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de diffraction par l'échantillon. Il existe plusieurs variantes de microscopie électronique. On s'est servi de la microscopie électronique haute résolution (HRTEM) et de microscopie électronique filtrée en énergie (EFTEM) afin de pouvoir visualiser les nanocristaux et mesurer leur distribution des tailles. Ces mesures ont été réalisées au CEMES-CNRS par C. Bonafos.

2.2.1.5. Microscopie à Force Atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est un type de microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe de mesure est présenté sur la figure 2.8.

Il se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

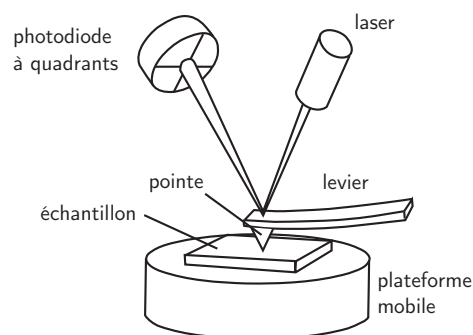


Figure 2.8. Principe de mesure de la microscopie à force atomique.

On s'est servi de cette technique afin de mesurer précisément la rugosité de surface de nos échantillons.

2.2.2. Caractérisation optique

Utilisant l'interaction lumière-matière, la caractérisation optique peut nous renseigner sur les propriétés du matériau. Parmi les techniques de caractérisation optique, la photoluminescence est la plus utilisée pour la caractérisation non destructive des nanocristaux.

2.2.2.1. Spectroscopie de Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une technique optique puissante permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs. Le principe consiste à mesurer la lumière émise par un échantillon au cours du processus de relaxation après excitation à une longueur d'onde donnée. La structure est éclairée par un faisceau laser avec des photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau. Les photons absorbés vont générer des paires électron/trou qui, en se recombinant radiativement, émettent de la lumière.

Un banc de spectroscopie de PL a été mis en place, comme montré sur la figure 2.9. La source d'excitation est sélectionnable entre les lasers suivants :

- laser semiconducteur, 405 nm, 40 mW
- laser Ar^+ , 488, 514 nm, $P_{\text{tot}}=9$ W

La lumière émise par l'échantillon est collectée par un système de lentilles et conduite à l'entrée d'un monochromateur (Jobin Yvon HR 1000) de 1 m de focale, avec un réseau de 1200 traits/mm. Selon la région spectrale d'intérêt et la sensibilité requise, plusieurs détecteurs ont été utilisés :

- photomultiplicateurs Hamamatsu R636, R928 et S1 (refroidi)
- photodiode Si, 10x10mm

Le signal mesuré par le détecteur est conduit à une détection synchrone. La modulation du laser se fait soit mécaniquement (laser Ar) soit électriquement (laser 405 nm). L'échantillon est placé à l'intérieur d'un cryostat à circulation de He, sous vide et peut être refroidi jusqu'à 20K.

La PL est une technique très utilisée pour la caractérisation des nanocristaux. Malgré son principe très simple, certaines précautions sont à prendre afin de s'assurer que les spectres

mesurés correspondent vraiment à l'émission de l'échantillon et non à des artefacts introduits par le système.

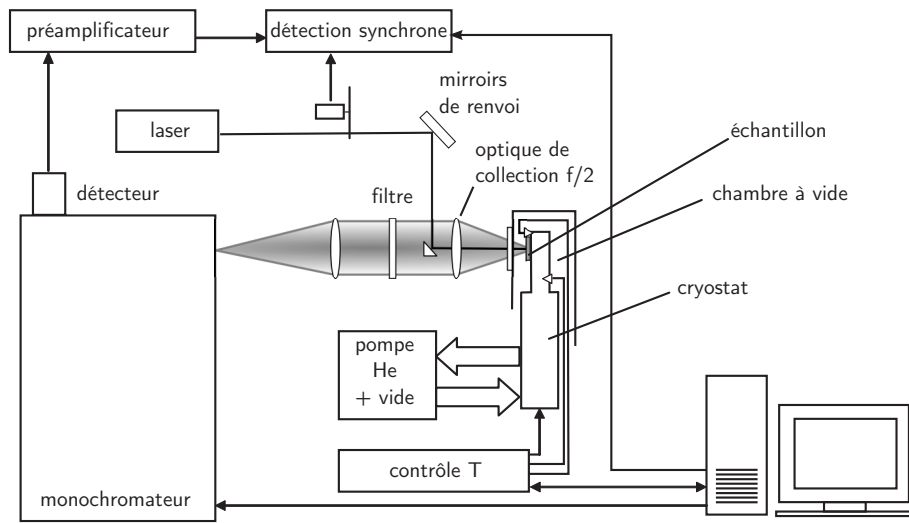


Figure 2.9. Schéma du montage du banc de spectroscopie de PL mis en place.

La première précaution à prendre en compte est la réponse spectrale du système, car les optiques, le monochromateur et le détecteur ne disposent pas de caractéristiques indépendantes de la longueur d'onde. La correction spectrale a été faite avec une source de lumière blanche et appliquée à tous les spectres mesurés. Un exemple est présenté sur la figure 2.10.a.

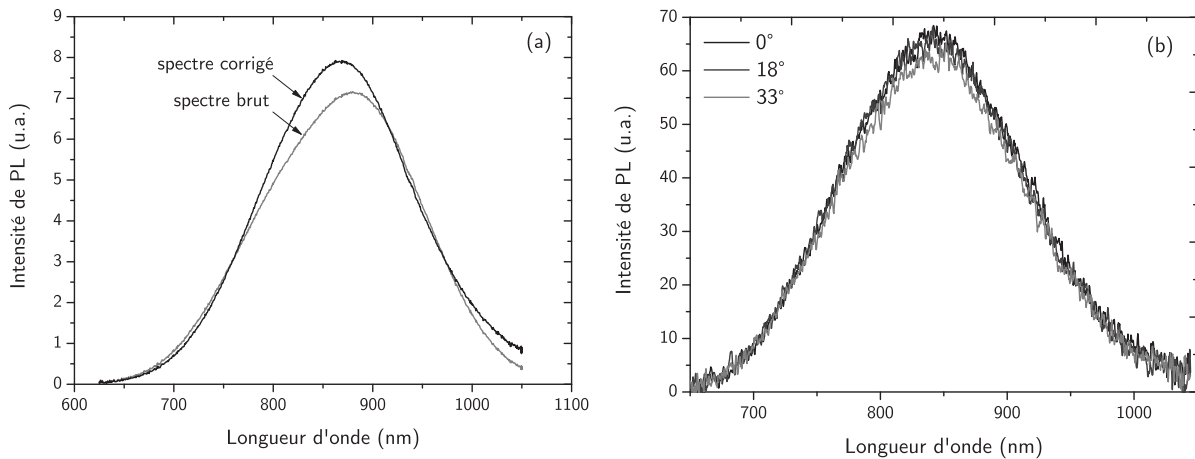


Figure 2.10. (a) Exemple de correction de la réponse spectrale du montage. (b) Effet de l'angle de l'échantillon par rapport à l'axe optique.

La PL par les nanocristaux est caractérisée par une durée de vie très longue (quelques ms à basse température). C'est une limitation qui doit être prise en compte en choisissant la

fréquence de modulation. Elle doit être suffisamment basse pour permettre à l'échantillon de se désexciter complètement. Dans le cas contraire, on observe une légère déformation/décalage du spectre avec la fréquence de modulation, comme montré sur la figure 2.11.a.

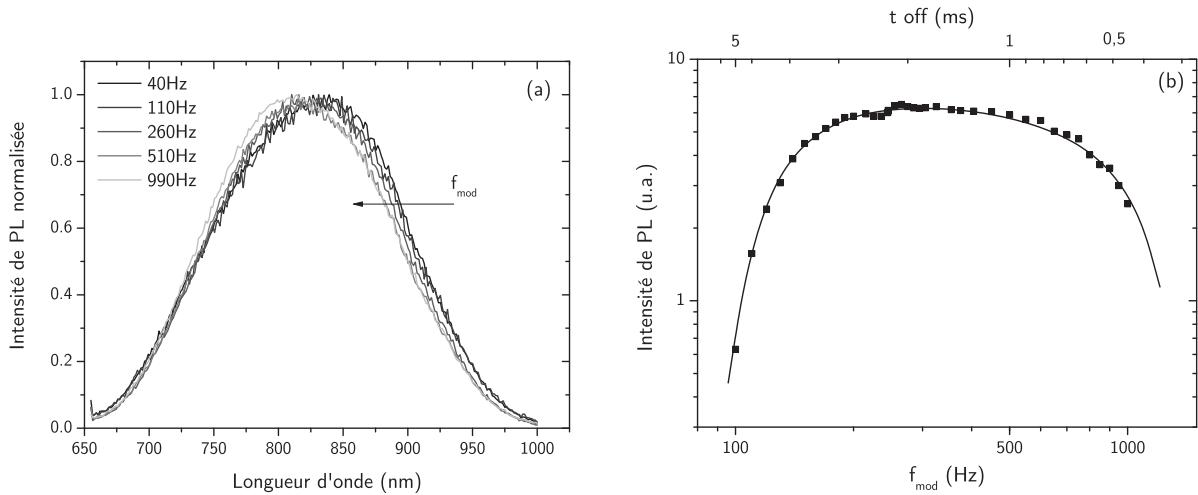


Figure 2.11. (a) Effet de la fréquence de modulation sur la forme du spectre (b) Réponse du système en fonction de la fréquence de modulation.

Etant donné que le rapport cyclique de la modulation est fixe et égal à 50% dans notre montage, une fréquence aussi basse que possible (<300 Hz pour que $t_{off} \sim 5\tau_{PL}$) est nécessaire. Cependant, le rapport signal/bruit, se détériore à très basse fréquence surtout dans le cas de modulateurs mécaniques, comme reporté sur la figure 2.11.b, il est alors nécessaire de trouver un compromis. Les mesures ont été faites à 60-80 Hz pour les caractérisations utilisant le laser 405 nm (modulation électrique) et à 260 Hz pour celles utilisant le laser Ar+ (modulateur mécanique).

De plus, l'effet des interférences sur les couches de l'échantillon doit être pris en compte, comme il a été remarqué par certains auteurs [5]. Pour cela, on a utilisé un modèle simple d'émission d'un ensemble de dipôles à l'intérieur d'une couche d'indice n_0 déposée sur un substrat d'indice n_2 et en contact avec l'air (n_1). La figure 2.12 présente la structure utilisée pour le calcul.

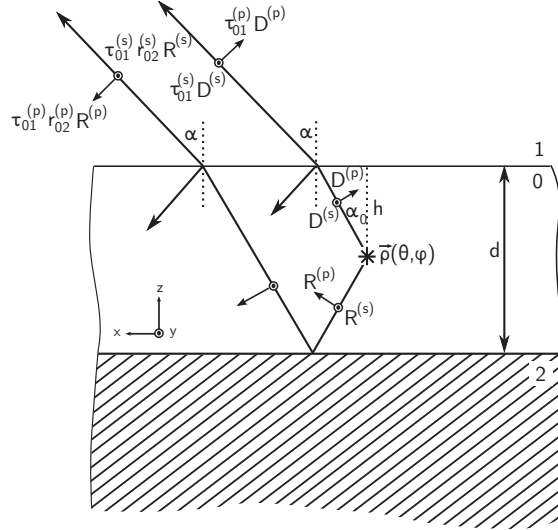


Figure 2.12. Schéma du modèle pour le calcul d'une couche active (milieu 0) en contact avec l'air (milieu 1) et déposée sur un substrat (milieu 2). La couche contient des dipôles émetteurs q dans son épaisseur d .

L'indice effectif de la couche active (n_0) est calculé par la forme simple de l'approximation de milieu effectif de Maxwell-Garnett [6] car il s'agit d'inclusions de Si dans du SiO_2 (inclusions sphériques) :

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_{\text{SiO}_2}} = f \frac{\varepsilon_{\text{Si}} - \varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_{\text{Si}} + 2\varepsilon_{\text{SiO}_2}} \quad (2.1)$$

où f est la fraction volumique des inclusions ou autrement dit l'excès en Si (en volume) de la couche. Seule la variation de la constante diélectrique du Si est prise en compte dans la gamme 1 – 2 eV. Les deux matériaux sont considérés non absorbants dans cette gamme pour simplifier. Pour un angle d'observation α_1 , l'intensité des composantes de polarisation s et p sera alors donnée par [7] :

$$I^{(s)} = \frac{n_1^3 \cos^2 \alpha_1 CH \left\{ 1 + [\rho_{02}^{(s)}]^2 + \frac{2\rho_{02}^{(s)}}{k_z H} \cos[k_z(2d - H) + \delta_{02}^{(s)}] \sin(k_z H) \right\}}{2\pi n_0 (n_1 \cos \alpha_1 + n_0 \cos \alpha_0)^2 \left\{ 1 + [\rho_{01}^{(s)} \rho_{02}^{(s)}]^2 - 2\rho_{01}^{(s)} \rho_{02}^{(s)} \cos \Delta^{(s)} \right\}} \quad (2.2)$$

$$I^{(p)} = \frac{n_1^3 \cos^2 \alpha_1 CH \left\{ 1 + [\rho_{02}^{(p)}]^2 + \frac{2\rho_{02}^{(p)} \cos 2\alpha_0}{k_z H} \cos[k_z(2d - H) + \delta_{02}^{(p)}] \sin(k_z H) \right\}}{2\pi n_0 (n_1 \cos \alpha_0 + n_0 \cos \alpha_1)^2 \left\{ 1 + [\rho_{01}^{(p)} \rho_{02}^{(p)}]^2 - 2\rho_{01}^{(p)} \rho_{02}^{(p)} \cos \Delta^{(p)} \right\}} \quad (2.3)$$

où ρ_{ij} sont les coefficients de réflexion de Fresnel à l'interface des milieux i et j , et δ_{ij} est le déphasage introduit à la réflexion sur l'interface i - j . H est l'épaisseur de la couche active, d l'épaisseur du milieu 0 (dans notre cas $H=d$) et C un paramètre qui décrit la distribution de dipôles émetteurs dans la couche ($C=\text{cst}$ dans notre cas de couche homogène). Finalement, k_z est le vecteur d'onde dans la direction z (figure 2.12) et $\Delta=2k_z d+\delta_{01}+\delta_{02}$ pour les polarisations s et p respectivement. L'intensité collectée alors par une lentille de diamètre $2r$ et de focale f sera :

$$I = \int_0^{\tan^{-1}(r/f)} da \int_0^{2\pi} \sqrt{I_s^2 + I_p^2} d\theta \quad (2.4)$$

Dans notre cas, $f=10$ cm et $r=5,08$ cm. Le spectre mesuré (ref) et le spectre réel pour des échantillons de différentes épaisseurs sont présentés sur la figure 2.13.

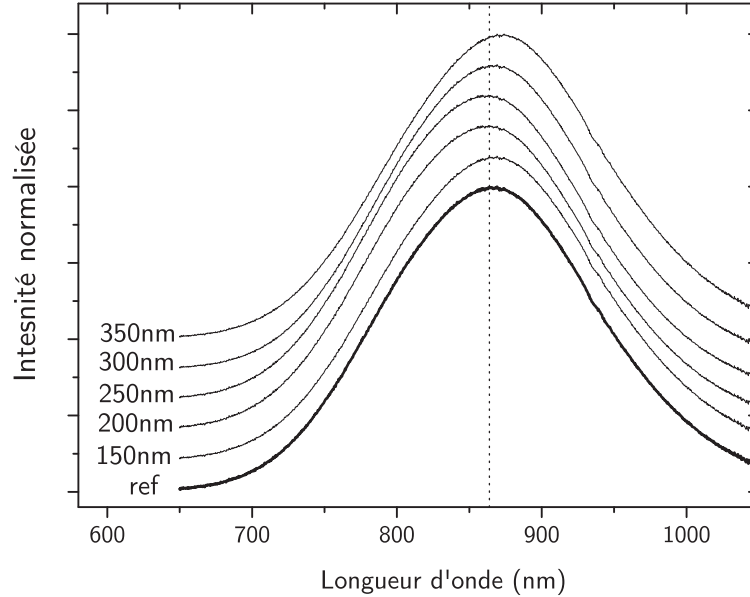


Figure 2.13. Influence de l'épaisseur de la couche sur le spectre mesuré de PL (ref). Les courbes sont normalisées et décalées pour plus de clarté.

On remarque qu'il existe un léger décalage et une déformation du spectre, qui peut conduire à l'interprétation erronée des résultats de PL. Les décalages peuvent toutefois devenir importants pour des couches épaisses et pour des couches inhomogènes. Dans notre étude, cet effet n'a été pris en compte que pour certains échantillons pour lesquels le décalage était important (épaisseur importante et excès de Si important).

Un autre paramètre important est la densité de puissance d'excitation. La puissance peut non seulement modifier la forme du spectre par le biais de différents mécanismes mis en jeu, mais

aussi par l'échauffement de l'échantillon. Il s'agit de trouver un compromis permettant de ne pas échauffer l'échantillon tout en ayant suffisamment de signal ; les mesures ont donc été faites avec une densité de puissance de l'ordre de 20 à 50 W cm⁻². L'influence de la puissance sur la forme du spectre sera décrite plus en détail au chapitre 4. Pour vérifier que l'échantillon ne s'échauffe pas à cette puissance, nous avons suivi l'évolution de l'intensité de PL en fonction du temps pendant plusieurs minutes, comme montré sur la figure 2.13. Ensuite, à partir des mesures de température déjà effectuées pour le même échantillon, on a estimé la différence de température en surface. Les valeurs de la figure 2.14 sont pour une puissance de 50 Wcm⁻² et une longueur d'onde d'excitation de 514 nm. Elles sont de l'ordre de 2 K pour le pire des cas, et ce pour des expositions de 30 min au faisceau laser. Pour une longueur d'onde d'excitation de 405 nm, on peut s'attendre à un échauffement plus important. Toutefois, il n'est pas très important dans nos conditions de manipulation, car la durée d'acquisition d'un spectre est au maximum 10 minutes et entre deux spectres l'échantillon n'est pas soumis au faisceau laser.

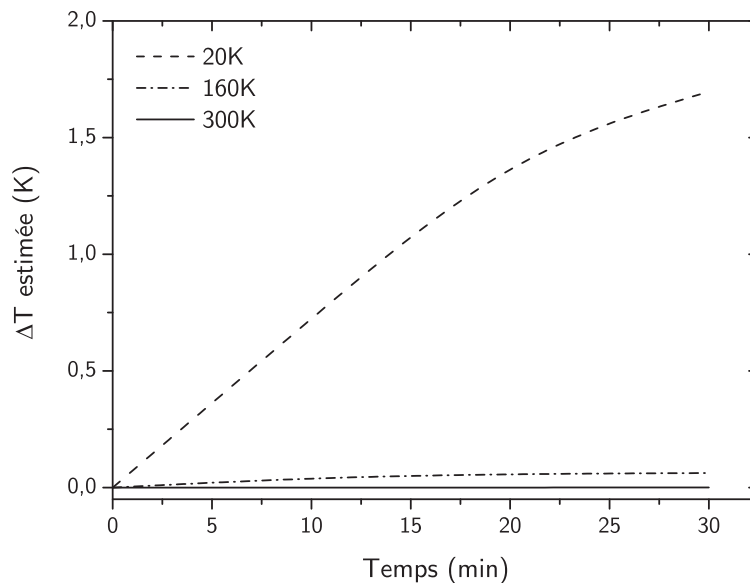


Figure 2.14. Augmentation de la température à la surface de l'échantillon sous le spot du laser en fonction du temps.

Pour les études en puissance (quelques dizaines de mWcm⁻² à une centaine de Wcm⁻²) pour lesquelles l'échauffement est inévitable, l'échantillon a toujours été régulé en température afin de réduire le plus possible cet effet.

La PL donne des informations sur les transitions électroniques radiatives du matériau. Pour avoir plus d'informations sur la participation des transitions radiatives et non radiatives sur

l'émission, des mesures de PL résolue en temps ont été effectuées. Il s'agit de suivre la décroissance du signal de PL immédiatement après l'extinction du laser de pompe.

Enfin, un paramètre très important détaillé au chapitre 4 est le choix de la longueur d'onde d'excitation. En plus des mesures de PL à 405, 488 et 514 nm, une autre série de mesures à basse température avec une excitation dans l'UV (325 nm) a été réalisée au National Cheng-Kung University de Tainan, à Taiwan.

2.2.2.2. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation puissante, basée sur la mesure de polarisation de la lumière. Elle permet de mesurer des épaisseurs d'empilements de couches et déterminer les constantes optiques n et k des matériaux. Le principe est présenté sur la figure 2.15. Un faisceau lumineux de polarisation connue éclaire l'échantillon à un angle donné. La lumière, en passant par le matériau de l'échantillon subit des modifications à sa polarisation. Ces modifications dépendent des constantes optiques du matériau et de l'empilement des couches.

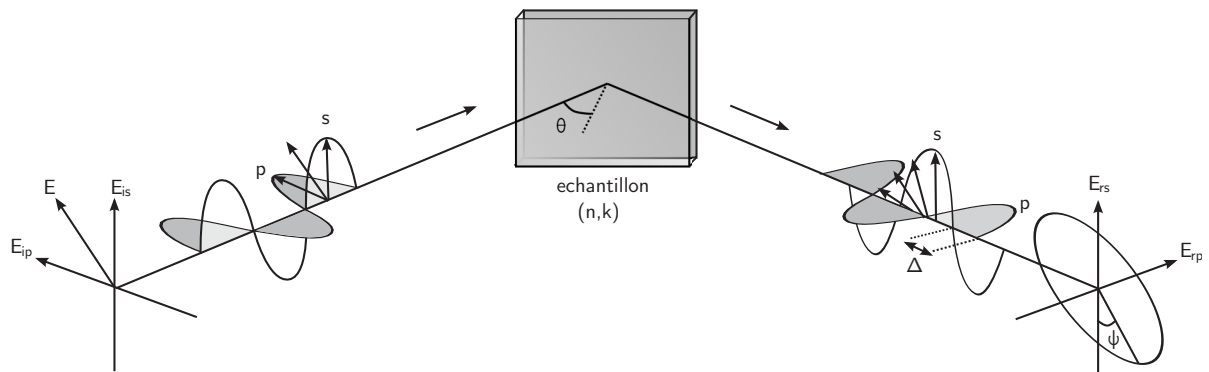


Figure 2.15. Principe de mesure d'ellipsométrie.

La lumière reçue par le détecteur est généralement elliptiquement polarisée. Les quantités de mesure sont E_{rs} et E_{rp} et à partir de ces valeurs, on peut calculer ψ et Δ comme montré sur la figure 2.15. Ensuite, les résultats obtenus à l'aide d'un modèle théorique sont comparés avec les mesures obtenues sur l'échantillon et on ajuste les paramètres voulus. Il faut noter ici que l'ellipsométrie est une technique de caractérisation très sensible et sa précision dépend fortement de la justesse du modèle théorique utilisé pour les calculs.

Il y a plusieurs types d'ellipsométrie ; nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique. La source dans ce cas est une source large bande qui couvre la gamme UV au proche IR, la

mesure se faisant dans toute cette gamme. L'appareil utilisé est un UVisel de Horiba Jobin-Yvon.

2.2.3. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique nous servira à caractériser le transport dans le matériau. Les propriétés électriques du matériau sont celles qui détermineront la structure des dispositifs électroluminescents.

2.2.3.1. C-V

Il s'agit d'une technique qui s'applique à une large variété de composants électroniques et est fondamentale pour les composants MOS. Il s'agit de balayer la polarisation d'une capacité Métal-Isolant-Semiconducteur en mesurant la capacité en même temps. Cette technique peut nous renseigner sur la constante diélectrique statique du matériau isolant et sur la quantité des charges existant dans l'oxyde et leur nature (fixes/mobiles). Elle s'applique dans notre cas car le matériau actif se compose des nanocristaux insérés dans du SiO₂. Les mesures de C-V ont été effectuées dans l'obscurité à l'aide d'un analyseur d'impédance HP 4294A.

2.2.3.2. I-V

Cette technique consiste à injecter un courant connu à un composant électronique et mesurer la tension qui se développe à ses bornes (ou vice versa). Elle permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de conduction dans le composant. Les mesures I-V ont été effectuées dans l'obscurité avec un analyseur I/V Keithley 2601A.

2.3. Structures élaborées

Afin de pouvoir étudier l'influence des nombreux paramètres d'élaboration (composition initiale, type, temps, température, gaz de recuit), un très grand nombre d'échantillons a été fabriqué. Trois séries de dépôts ont été réalisées, comme présenté sur le tableau 2.1, en prévoyant toujours un dépôt de composition similaire à chaque série pour vérifier la reproductibilité.

| | Excès en Si (%) | Epaisseur (nm) |
|---|-----------------|----------------|
| Four Tempress : SiH₄ + N₂O, 750°C, 4" | | |
| 5 plaques | 11,8 ± 0,5 | 261 |
| 5 plaques | 16,9 ± 0,5 | 365 |
| 4 plaques | 6,1 ± 0,5 | 293 |
| 4 plaques | 6,3 ± 0,5 | 305 |
| 4 plaques | 8,5 ± 0,5 | 215 |
| 4 plaques | 11,1 ± 0,5 | 315 |
| Four Centrotherm : Si₂H₂Cl₂ + N₂O, 850°C, 6" | | |
| 3 plaques | 4,5 ± 1,5 | 51 |
| 3 plaques | 5,8 ± 1,5 | 48 |
| 3 plaques | 8,5 ± 0,5 | 48 |
| 3 plaques | 9,5 ± 0,5 | 49 |
| 3 plaques | 10 ± 0,5 | 47 |

Tableau 2.1. Dépôts réalisés avec les deux procédés LPCVD.

Les échantillons, d'une composition donnée, ont subi (ou non) un recuit rapide suivi (ou non) d'un recuit lent et ont ensuite été passivés (ou non). La démarche est schématisée sur la figure 2.16.

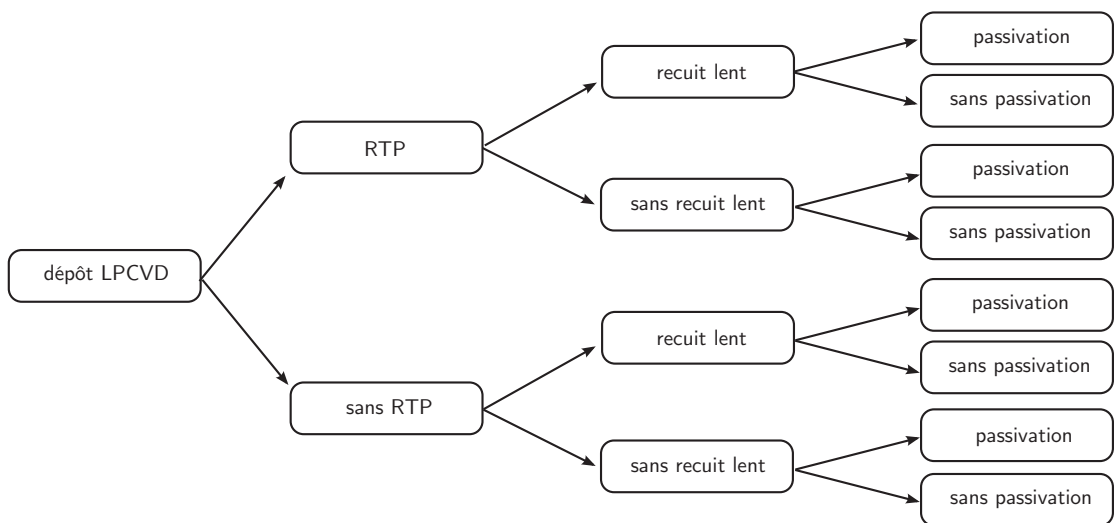


Figure 2.16. Traitements thermiques subis par les échantillons.

Nous avons choisi trois durées de RTP (45, 90 et 180 s) et nous avons fixé la température de ce recuit à 1060°C, suite à une étude effectuée sur la première série. Afin de maintenir un nombre raisonnable d'échantillons, nous avons choisi des recuits isochrones d'une heure pour le recuit lent. Six températures ont été choisies : 950, 1000, 1025, 1050, 1075 et 1100°C. Finalement, les conditions du recuit de passivation ont été fixées à 450°C pendant 20 min. Après chaque étape, nous avons étudié l'émission PL de l'échantillon.

2.3.1. Structures pour les tests électriques

Les structures utilisées pour les tests électriques ont été fabriquées par un procédé simple à deux niveaux de photolithographie, comme montré sur la figure 2.17.

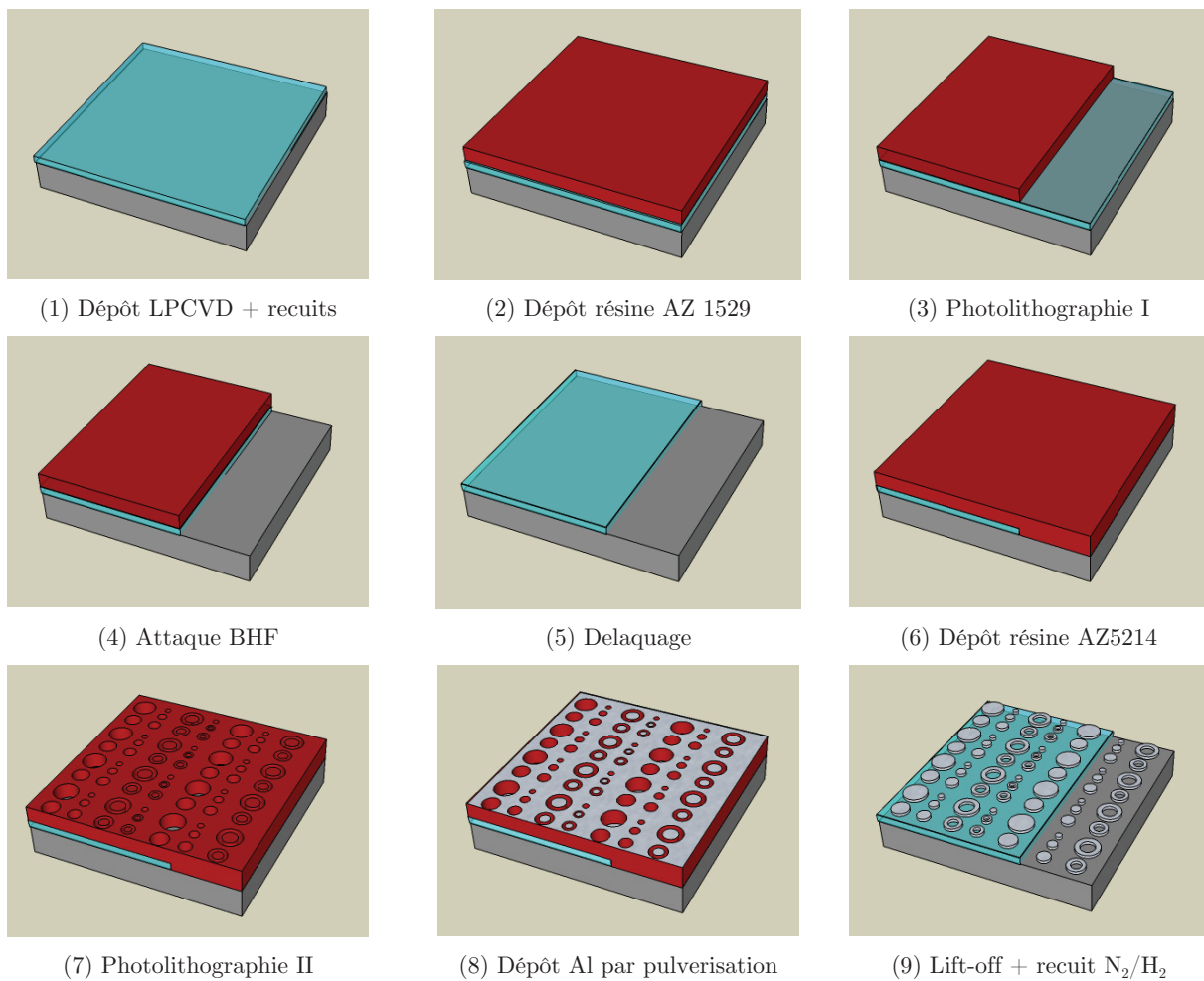


Figure 2.17. Procédé de fabrication des structures pour les tests électriques.

Après le dépôt et le traitement thermique, la zone de contacts sur le substrat a été définie par lithographie optique. Après révélation, une attaque BHF élimine la couche active de la

partie non exposée. Ensuite, la première résine est ôtée et une autre, réversible, est déposée. Le deuxième niveau de photolithographie sert à définir les capacités MOS ainsi que les contacts avec le substrat. Après inversion de la résine et révélation, environ 350 nm d'Al sont déposés par pulvérisation sur la surface de l'échantillon. Enfin, avec un procédé lift-off, l'Al et la résine sont éliminés, en laissant les électrodes sur la surface de l'échantillon. La dernière étape consiste en un recuit sous N_2/H_2 , afin de passiver les nanocristaux et améliorer le contact Si-Al (cf chapitre 5).

Une photographie des dispositifs est présentée sur la figure 2.18, avec différents masques pour l'étape (7).

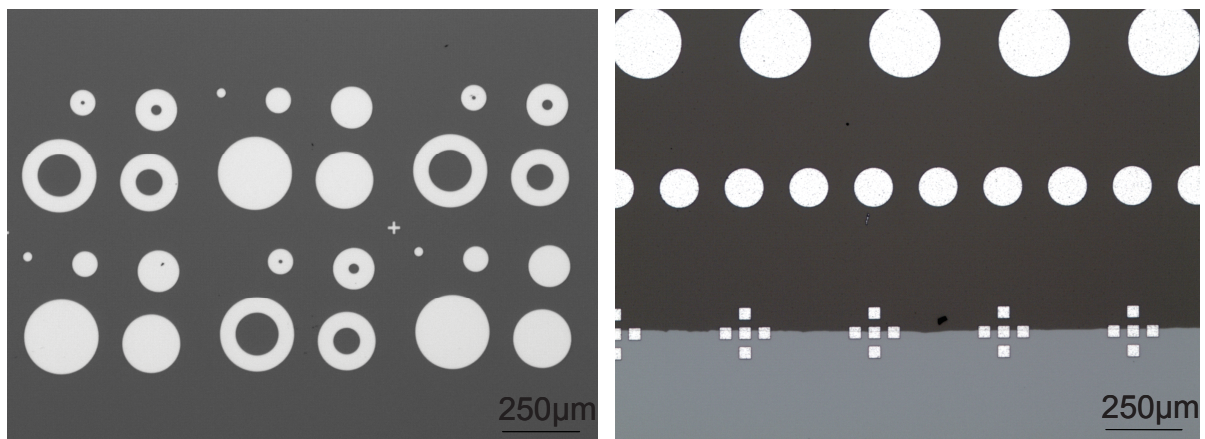


Figure 2.18. Photographies de différents dispositifs fabriqués. Sur l'image de droite, on peut distinguer la limite entre le substrat (bas - gris clair) et la couche active (haut - gris plus foncé).

Un dérivé de ce procédé a été utilisé également, pour la fabrication de structures de test électriques. Il consiste à supprimer l'étape (3), et faire une attaque BHF et une métallisation sur la face arrière de l'échantillon. Le reste du procédé (étapes 6-9) reste soit identique, soit est modifié en fonction des électrodes testées (voir chapitre 5 pour plus de détails sur les différents électrodes).

2.4. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de cette étude. Dans les prochains chapitres, nous allons présenter les résultats obtenus à l'aide de ces techniques. Bien évidemment, il existe d'autres caractérisations intéressantes qui n'ont pas été effectuées durant cette thèse, comme par exemple la photoluminescence résolue en temps (avec $t < ns$) pour étudier les transitions

directes. Des dépôts sur substrat de verre ou la fabrication de membranes permettraient aussi l'obtention de résultats quantitatifs par diffusion Raman, et la mesure directe du spectre d'absorption à travers la couche active.

Références

- [1] B. E. Deal and A. S. Grove, *Journal of Applied Physics* **36**, 3770 (1965).
- [2] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, and E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2685 (1985).
- [3] C. J. Han and C. R. Helms, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1824 (1988).
- [4] Y. Nishi and R. Doering, *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. (Marcel Decker Inc., 2000).
- [5] R. Ferre, B. Garrido, P. Pellegrino et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 084319 (2005).
- [6] T. C. Choy, *Effective medium theory: principles and applications*. (Oxford University Press Inc., 1999).
- [7] R. T. Holm, S. W. McKnight, E. D. Palik et al., *Applied Optics* **21** (14), 2512 (1982).

3. Traitement thermique : effet sur la structure et l'émission

L'obtention d'une émission de PL est intimement liée aux propriétés structurales du matériau. Dans ce chapitre, nous démontrons cette corrélation entre les propriétés d'émission et les propriétés structurales.

L'élaboration des échantillons utilisés pour cette étude se compose de deux étapes :

- un dépôt de couches minces de SiO_x par LPCVD,
- un traitement thermique afin de précipiter le Si en excès en nanocristaux dans une matrice de SiO_2 .

Le but est d'obtenir des nanocristaux d'une taille moyenne inférieure à 5 nm, afin de se placer dans le régime de confinement fort, avec une faible dispersion de tailles et une forte densité.

La précipitation des nanocristaux a lieu car l'excès en Si dépasse la limite de solubilité solide du Si dans le SiO_2 . La précipitation et la cristallisation des nanoparticules de Si est un processus entraîné par la minimisation d'énergie libre et limité par la diffusion [1]. Au cours de la première étape de nucléation, le Si en excès précipite et forme un noyau entouré de SiO_2 . Cette couche de SiO_2 agit comme une barrière de diffusion, empêchant la croissance de la nanoparticule, et ce tant que l'apport d'énergie est insuffisant pour permettre au Si voisin de surmonter la barrière de SiO_2 . Prenant en compte ce principe, nous avons scindé l'étape du traitement thermique en deux sous-étapes qui seront détaillées par la suite :

- un recuit rapide servant à la séparation de phases et à créer des centres de nucléation,
- un recuit lent à plus basse température servant à cristalliser les nanoparticules de Si formées sur les centres de nucléation créés pendant l'étape de recuit rapide, et à réordonner les interfaces entre nanocristaux et SiO_2 .

Cette étape de traitement thermique est suivie d'un recuit de passivation servant à saturer les liaisons pendantes à la surface des nanocristaux, liaisons constituant des centres de recombinaison non radiative.

Nous avons mené une étude systématique de l'influence de chaque paramètre de croissance, plus particulièrement la température, la durée et l'atmosphère utilisée lors du recuit. Cette étude systématique a pour but d'identifier les paramètres clés de l'élaboration et d'optimiser

les conditions permettant d'obtenir les propriétés désirées. Nous avons opté pour des nanocristaux de petite taille, les plus uniformes et les plus « denses » possible. Par ailleurs, une fois l'influence de ces paramètres bien maîtrisée, il nous a semblé fort intéressant de chercher à savoir quel paramètre, la température ou l'énergie totale fournie par les recuits (budget thermique), conditionne les propriétés structurales de la couche.

Nous avons utilisé également la PL pour obtenir indirectement des informations structurales qualitatives, car il s'agit d'une méthode sensible, rapide et non destructive.

3.1. Propriétés de la couche de SiO_x après dépôt

Pour les besoins de cette étude, plusieurs dépôts ont été réalisés sur des substrats de Si $\langle 100 \rangle$, dopés p, par les deux procédés décrits au chapitre 2. Nous nous sommes intéressés à la composition, l'homogénéité et la structure de ces dépôts. La composition des couches de SiO_x a été mesurée par XPS. La figure 3.1 montre les résultats de XPS pour une des couches de chacun des procédés. Tous les dépôts présentent une excellente homogénéité de composition dans toute leur épaisseur. Par ailleurs, les différentes plaques d'un même dépôt ont la même composition.

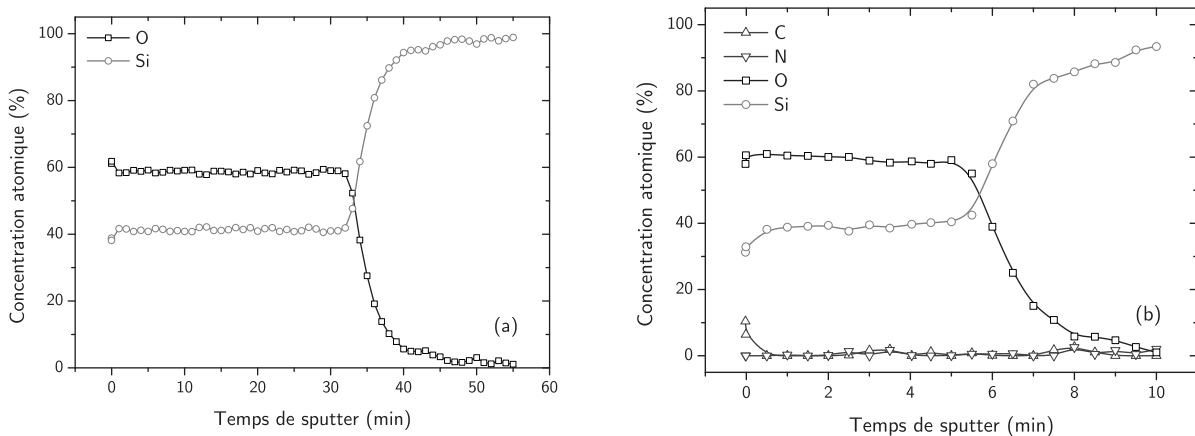


Figure 3.1. Exemple de profil de composition en O (carrés) et Si (ronds) obtenu par XPS pour le procédé à 750°C (a) et à 850°C (b).

On remarque que les seuls éléments présents sont le Silicium et l'Oxygène et que les couches ne contiennent pas d'azote ou de contamination de carbone.

Une étude d'absorption infrarouge par FTIR, nous a permis d'obtenir plus d'informations sur les liaisons contenues dans la couche. La figure 3.2 montre un spectre d'absorption infrarouge

en transmission, typique des échantillons élaborés, après dépôt et recuit de passivation et un spectre de silice thermique (oxydation sèche à 1000°C) pour comparaison.

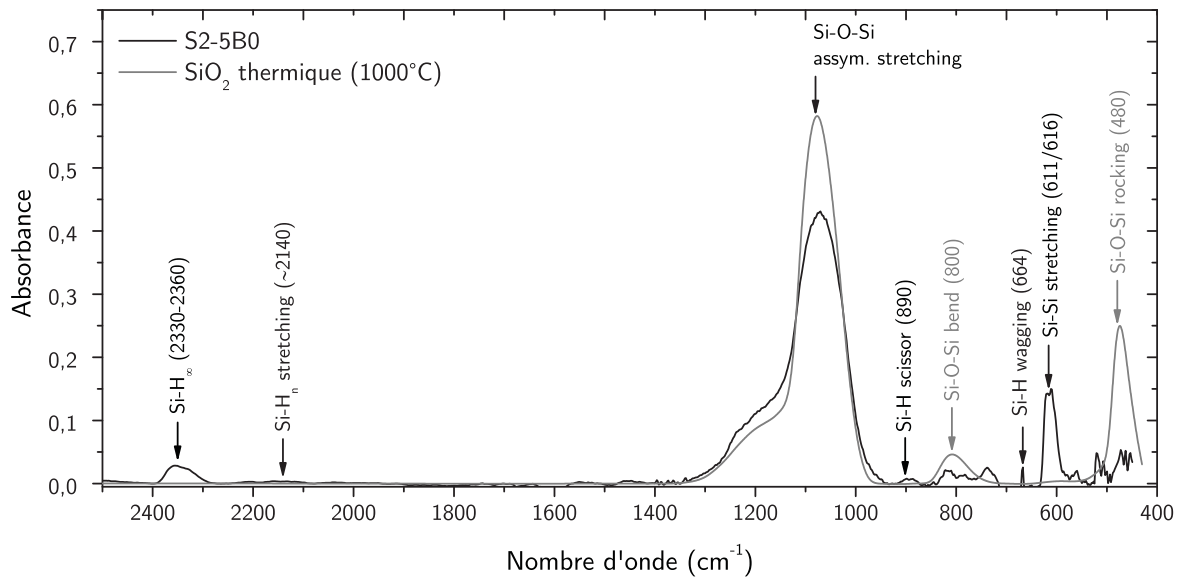


Figure 3.2. Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon de la figure 3.1.a, non recuit (11,8% Si en excès). En gris, spectre de référence de SiO_2 thermique à 1000°C.

Le pic dominant est celui dit « asymmetric stretching » de la liaison Si-O-Si à environ 1077 cm^{-1} [2]. On retrouve aussi les autres modes à 480 (rocking) et 800 cm^{-1} (bending) de la même liaison [3-5]. Le pic principal est plus large et moins intense que celui obtenu pour du SiO_2 thermique, en raison du désordre des liaisons Si-O, induite par la composition non-stoechiométrique de la couche. On identifie de plus des liaisons Si-Si ($611, 616 \text{ cm}^{-1}$ [6]) venant du Si en excès ayant déjà précipité. On retrouve également les modes de vibration des liaisons Si- H_n et Si- H_e [7], l'hydrogène étant incorporé dans la couche lors du recuit de passivation. On note l'absence de modes de la liaison Si-N ($\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ [8]), ou des modes de liaison du C ; ceci confirme que la couche déposée ne contient que du Si et de l'O.

La déconvolution du pic correspondant au Si, obtenu par XPS haute résolution, peut nous renseigner sur la configuration des liaisons. La figure 3.3 présente en noir un spectre XPS haute résolution typique de nos échantillons et en vert la déconvolution du pic Si 2p par des gaussiennes qui permet d'identifier les pics correspondant aux différents états d'oxydation du Si [9-11].

Nous pouvons noter principalement la présence de SiO_2 qui correspond au pic Si^{4+} (Si- SiO_4 – $103,65 \text{ eV}$) et de SiO_x qui correspond aux pics Si^+ (Si- Si_3O – $100,79 \text{ eV}$), Si^{2+} (Si- Si_2O_2 – $101,63 \text{ eV}$), Si^{3+} (Si- SiO_3 – $102,46 \text{ eV}$). Le pic Si^0 (Si- Si_4 – $99,81 \text{ eV}$) atteste de la présence de

Si ayant précipité pendant le dépôt. Le dépôt, étant réalisé à relativement haute température (750 - 850°C), explique ce début de précipitation.

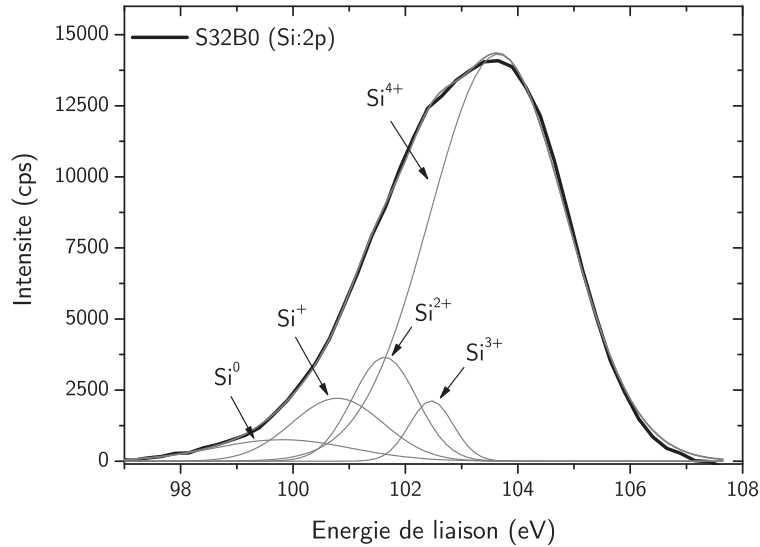


Figure 3.3. Spectre de XPS haute résolution (trait noir) et déconvolution en pics (trait gris fin) correspondant aux différents états d'oxydation du Si pour un échantillon de composition (11,1% Si en excès) voisine de celui de la figure 3.2. Le trait gris épais correspond à la somme des pics.

Afin de vérifier, la présence de Si précipité, les couches après dépôt ont été observées par microscopie électronique (EFTEM) et caractérisées par spectroscopie Raman. La figure 3.4 présente les spectres Raman obtenus sur le substrat de Si (en gris) et sur la couche après dépôt (en noir) ainsi qu'une photo TEM de ce même échantillon.

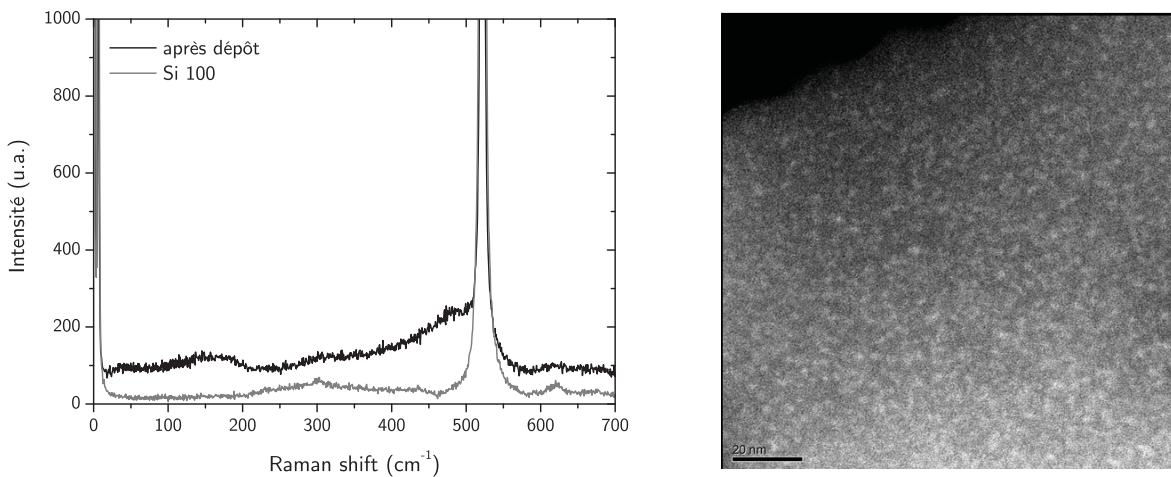


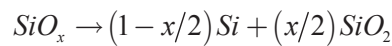
Figure 3.4. A gauche, spectre Raman de la couche déposée (noir) et du substrat de Si (gris). A droite, image EFTEM du même échantillon. Les points clairs correspondent au Si précipité.

La photo TEM montre la présence d'une très forte densité de précipités de Si, de diamètre inférieur ou égal à 2 nm. Le spectre Raman obtenu sur la couche après dépôt présente les caractéristiques typiques du Si amorphe : une large bande qui s'étend de 200 à 550 cm^{-1} . Il est à noter que le pic centré autour de 520 cm^{-1} correspond au signal du substrat (pic LO premier ordre du Si). Les particules sont donc amorphes, comme confirmé par les mesures HRTEM qui n'ont montré aucune particule cristalline.

Ce résultat est tout à fait en accord avec l'absence d'émission de PL après dépôt et recuit de passivation ; bien qu'on ait une forte densité de nanoparticules, ces précipités ne sont pas cristallins.

3.2. La séparation de phases

En recuisant la couche de SiO_x , on induit la séparation de phases et la précipitation du Si en excès. Ce processus est décrit par la réaction :



La séparation de phases a lieu pendant les premiers instants du recuit. On peut étudier cette séparation en étudiant les spectres XPS et FTIR des couches non recuites et après la première étape de recuit. Pour pouvoir comparer, il faut d'abord vérifier que pendant le recuit, aucune modification de la composition n'a lieu. La figure 3.5 montre les profils de composition pour la couche déposée et la même couche après recuit.

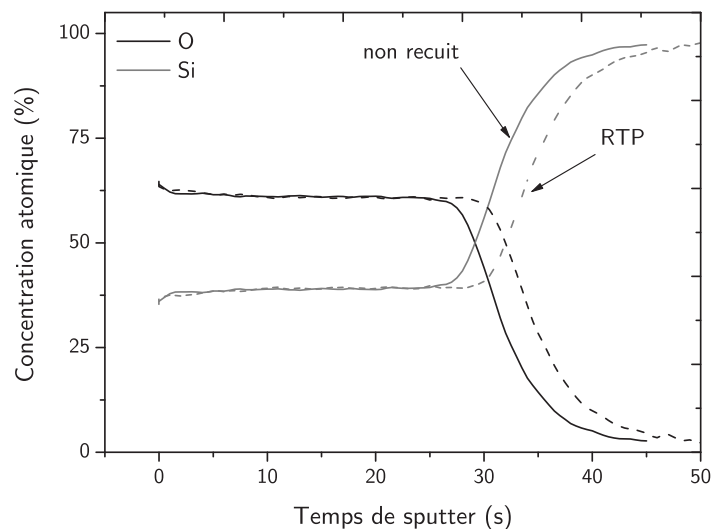


Figure 3.5. Concentration atomique en O (noir) et en Si (gris) de la couche après dépôt (en trait plein) et après la première étape de recuit, le recuit RTP (en pointillés). La légère différence en épaisseur est due à l'espacement différent des deux plaques pendant le dépôt et non pas au recuit.

Les mesures de composition montrent qu'elle reste la même après recuit, ce dernier ayant lieu sous atmosphère inerte (N_2 ou Ar). La figure 3.6 montre les spectres XPS et FTIR obtenus sur des échantillons de composition très proche (11,1 et 11,8%) avant et après recuit en trait noir ainsi que le résultat de la déconvolution en trait vert. La déconvolution du spectre XPS haute résolution est faite comme décrit au paragraphe précédent. On remarque que le SiO_x (états Si^{1-3+}) se décompose pour donner du SiO_2 (Si^{4+}) et des précipités de Si (Si^0). Pourtant, le SiO_x ne disparaît pas totalement, mettant en évidence les interfaces entre précipités de Si et SiO_2 . Ces résultats sont en accord avec les travaux de Zhang et al. [12] qui ont étudié la séparation des phases lors d'un recuit rapide pour des températures de 1000-1100°C.

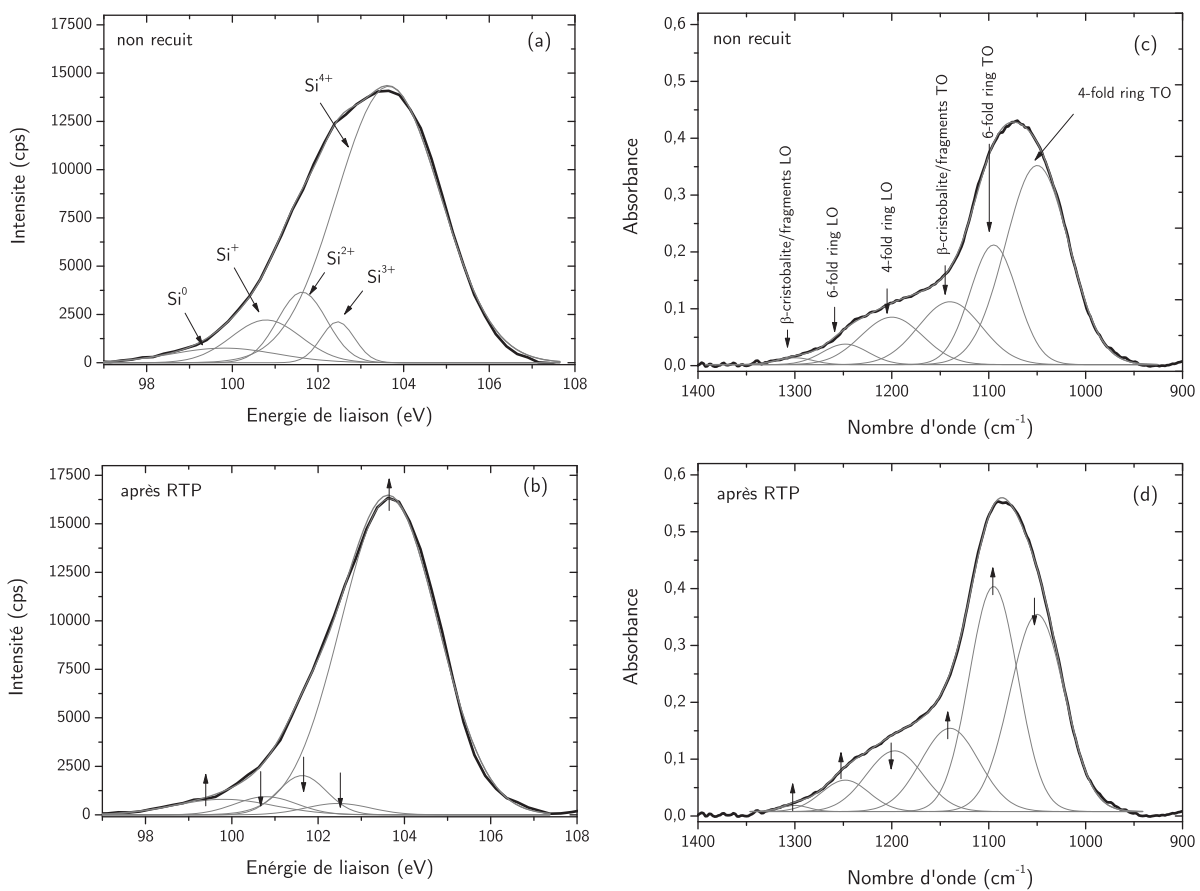


Figure 3.6. Spectre XPS haute résolution d'un échantillon (a) non recuit et (b) après RTP. Spectres FTIR d'un échantillon de composition proche (c) non recuit et (d) après RTP. Les flèches marquent l'évolution des pics avec le recuit. (11,1% de Si en excès pour (a) et (b), 11,8% pour (c) et (d)).

Si on compare les spectres FTIR (c) et (d) de la figure 3.6, on observe que le pic principal s'affine et se décale vers les grands nombres d'onde. Plusieurs interprétations sont données dans la littérature quant au décalage de ce pic, lors d'études de SiO_2 ultramince et ses interfaces avec le Si. La position du pic dépend principalement de l'angle de la liaison Si-O-Si, mais cette dernière peut être influencée par plusieurs paramètres (contrainte, stoechiométrie).

De plus, il y a plusieurs façons de déconvoluer ce pic [13],[14] ; on voit le plus souvent une déconvolution en deux modes longitudinaux et deux transverses [15], qui dépendent du « désordre » par rapport à la structure idéale de SiO₂ en tétraèdres. Lisovskii et al [16] ont proposé une autre déconvolution en trois paires de modes (transverses et longitudinaux) qui correspondent à des phases connues du SiO₂. Selon l'auteur la première paire de pics ($\vartheta_{\text{Si-O-Si}}=143^\circ$ - 1091 et 1252 cm⁻¹) correspond à une structure semblable au quartz où on a des « 6-fold rings », qu'on retrouve dans le SiO₂ massif. On trouve ensuite la paire ($\vartheta_{\text{Si-O-Si}}=129^\circ$ - 1056 et 1200 cm⁻¹) correspondant à la configuration de « 3-fold ou 4-fold rings » (coesite) et qu'on retrouve aux interfaces Si/SiO₂. Enfin, vient la dernière paire de pics ($\vartheta_{\text{Si-O-Si}}=180^\circ$ - 1147 et 1300 cm⁻¹), qui correspond soit à la configuration de β -cristobalite, soit à des fragments des chaînes Si-O-Si. Un exemple de déconvolution est montré sur la figure 3.6.c. Cette déconvolution semble être plus appropriée, car les spectres de XPS montrent aussi plusieurs configurations de la liaison Si-O due à la surface augmentée des interfaces Si-SiO₂.

En s'appuyant sur cette déconvolution, on retrouve après dépôt une contribution importante de la partie SiO_x (3 et 4-fold rings). Après recuit, l'intensité des vibrations qui correspondent au SiO₂ massif augmente, montrant que le SiO_x se transforme en SiO₂ et le Si précipite (l'aire du pic correspondant à la liaison Si-Si augmente aussi après recuit – non montré sur la figure 3.6). Comme il n'y a pas d'oxydation ou autre modification de la stoechiométrie (mesure XPS et aire des pics égaux), on peut conclure que le décalage du pic est dû à une modification structurale. Certains auteurs [17] ont attribué ce décalage du pic après recuit à la contrainte. D'autres [18] montrent qu'au niveau des interfaces (Si-oxyde mince) c'est plutôt la stoechiométrie locale qui modifie le plus le spectre d'absorption. Certains auteurs prennent en compte les deux. Dans notre cas, ceci n'est pas forcément clair, car nous ne sommes pas en présence d'une seule interface plate, mais en présence d'inclusions avec des formes et des interfaces aléatoires.

Un moyen indirect pour vérifier la contrainte est le recuit de passivation. Ce recuit passive les liaisons pendantes à l'interface Si-SiO₂ par des atomes d'hydrogène, augmentant ainsi l'intensité de PL. On peut s'attendre à ce que les pentes très abruptes de montée et descente de la température durant le recuit RTP laissent le matériau dans un état très contraint ; ceci se manifeste par la présence de liaisons pendantes. Des mesures Raman par Arguirov et al [19] et aussi les travaux de Novikov et al [20] confirment l'existence de contraintes dans les couches de SiO_x après recuit. L'effet d'un recuit de passivation sur un échantillon ayant subi un recuit RTP est montré sur la figure 3.7.

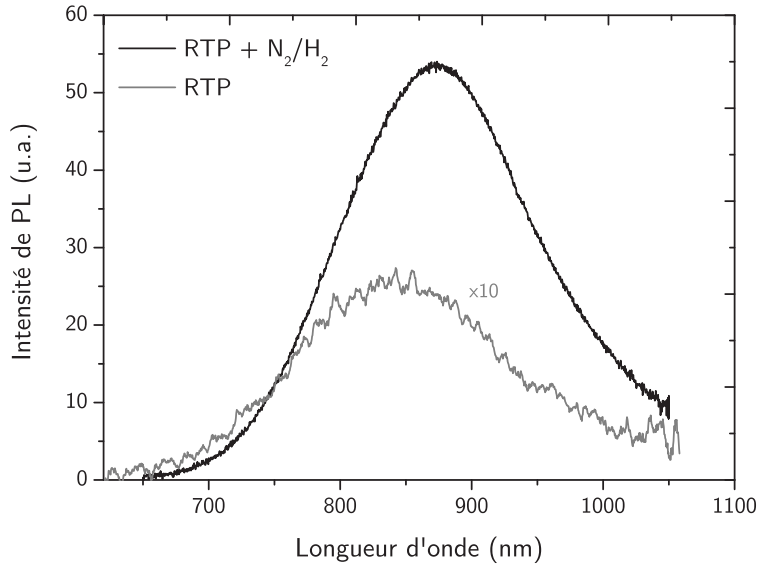


Figure 3.7. Spectre d'émission avant (en gris) et après (en noir) recuit de passivation (11,8% de Si en excès, RTP 1060°C, 90s. $\lambda_{exc}=514$ nm).

L'émission de PL obtenue montre l'existence de nanocristaux dans la couche après RTP. On constate d'une part un red-shift systématiquement observé après recuit de passivation comme on l'expliquera par la suite, et d'autre part, une augmentation spectaculaire de l'intensité. Pour tous les échantillons étudiés, l'augmentation de l'intensité était de 180 à 300%. Aucune corrélation simple n'existe entre le pourcentage d'augmentation et la température ou la durée du recuit, ou la composition de la couche. Cependant, cette augmentation importante montre que le matériau après RTP contient un nombre excessif de défauts, qui pourrait être attribué à la contrainte. La seconde étape de recuit aide donc à relaxer cette contrainte et améliorer les interfaces entre nanocristaux et SiO_2 .

Il est intéressant, à ce stade, d'essayer de quantifier le Si précipité par rapport au Si en excès initial après dépôt. La figure 3.8.a montre une photo TEM haute résolution de l'échantillon avec 11,8% de Si en excès recuit à 1060°C pendant 90s, elle révèle que certains des précipités sont déjà cristallins. Mais cette cristallisation est partielle à ce stade du traitement thermique, comme on le verra plus en détail dans le paragraphe suivant. Les figures 3.8.b et c montrent les observations du même échantillon par EFTEM et la distribution de tailles obtenue. On remarque une large distribution de tailles, entre 1 et 10 nm de diamètre.

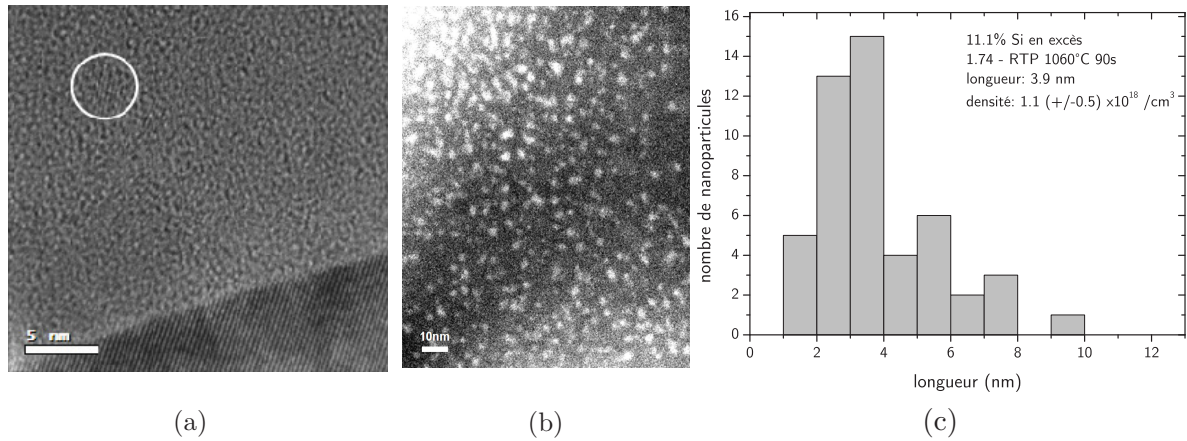


Figure 3.8. (a) Photo HRTEM, on distingue les plans cristallins de la nanoparticule, (b) photo EFTEM : les points clairs correspondent à des nanoparticules et (c) distribution de tailles d'un échantillon avec 11,1% de Si en excès, recuit à 1060°C pendant 90s.

A l'aide de la distribution de tailles obtenue par microscopie électronique, une estimation rapide du pourcentage de Si précipité pendant le RTP peut être faite.

Considérons cet échantillon, il contient $1,1 \pm 0,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ nanoparticules. En considérant des nanoparticules sphériques, le volume moyen est de $3,11 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$. Le volume total de Si en nanoparticules est donc $3,42 + 1,5 / -0,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$. Si on considère pour simplifier que les particules sont cristallines, elles ont une densité atomique de $5,02 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$, on a donc $1,72 + 0,8 / -0,2 \times 10^{21}$ atomes de Si en nanoparticules dans un cm^3 du matériau. La densité du SiO_2 étant de $2,3 \times 10^{22} \text{ molécules/cm}^3$, cela correspond à $7,5 + 3,5 / -1 \%$ de Si en excès.

En comparant avec la valeur déterminée par XPS qui donne $11,8 \pm 0,5 \%$ d'excès, nous sommes dans le même ordre de grandeur. On peut alors considérer que la quasi-totalité du Si en excès précipite dès la phase du recuit RTP (des simplifications importantes sont faites par rapport à la forme/volume des particules et leur cristallinité). La séparation des phases est alors complète après le recuit rapide. Ce résultat est en accord avec les tendances reportées dans la littérature, qui montrent une séparation de phases relativement rapide pour des températures supérieures à 950-1000°C [21,22].

3.3. Croissance des nanocristaux et interfaces

La deuxième étape de recuit sert à faire croître les particules, compléter la cristallisation, réarranger les interfaces et relaxer la contrainte dans la couche. La figure 3.9 présente les résultats de XPS et FTIR pour différentes températures de recuits lents isochrones de 1h, les échantillons ayant subi auparavant un recuit RTP à 1060°C, pendant 90 s.

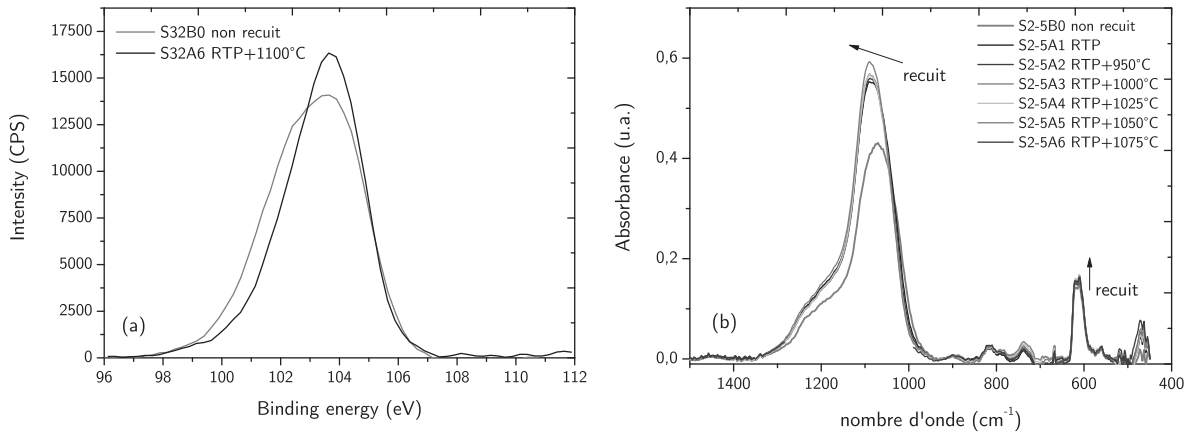


Figure 3.9. Evolution (a) du spectre XPS haute résolution et (b) du spectre FTIR pour différentes températures de recuits lents isochrones (1h).

On remarque qu’après RTP, les différences sur les spectres de XPS sont mineures et qu’il existe un léger décalage du pic sur les spectres de FTIR. La couche ne subit donc pas de modifications importantes en ce qui concerne le type et le nombre de liaisons atomiques, ce qui signifie que le Si en excès a précipité dans sa totalité. On retrouve la même tendance sur les spectres Raman, qui nous fournissent des informations supplémentaires sur la cristallinité des particules. La figure 3.10 présente les spectres Raman obtenus sous excitation de 363nm, en configuration parallèle (VV) pour l’échantillon dont les résultats XPS et FTIR sont reportés sur la figure 3.9, et ce à divers stades de l’élaboration.

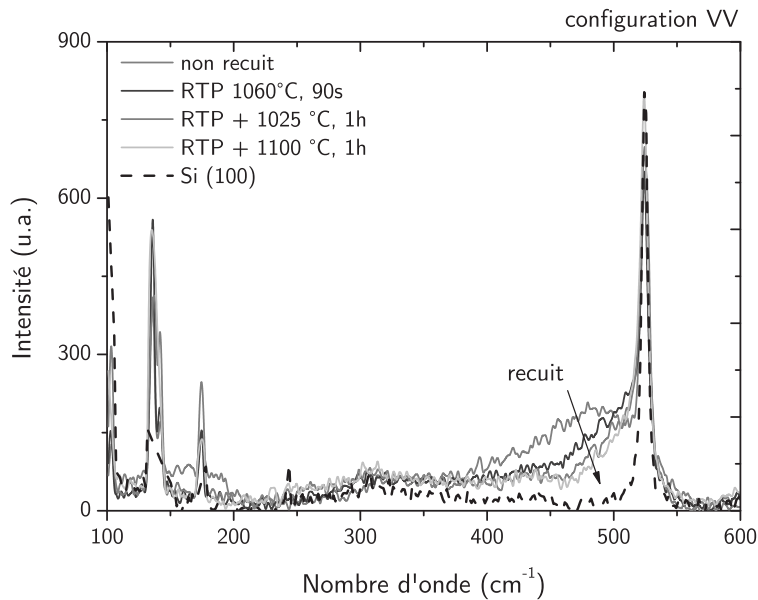


Figure 3.10. Spectres Raman en configuration parallèle (VV) à divers stades de l’élaboration, ainsi que le spectre Raman obtenu sur du Si (100). Même composition que figure 3.9 (excitation 363 nm).

Pour les raisons données au chapitre 2, nous n'avons pas pu utiliser les résultats Raman pour évaluer la taille moyenne des nanoparticules et la contrainte via les modèles existants [23-25]. Nous avons donc simplement suivi leur cristallisation au cours des recuits. Comme on a vu dans le paragraphe 3.1, après dépôt, le Si en excès est déjà précipité en nanoparticules amorphes. Le spectre Raman est alors dominé par une large bande. Après RTP, cette bande est fortement réduite et le spectre commence à présenter des similitudes avec celui du Si cristallin. Cette tendance continue avec le recuit lent, témoignant que pendant le RTP la cristallisation est partielle. La forme finale du pic est différente (plus large et fortement asymétrique) de celle du Si monocristallin, à cause de la présence des nanocristaux dans la couche.

Les modifications structurales sont subtiles après RTP, les modifications des spectres de PL quant à elles, sont importantes au niveau de la forme comme montré sur la figure 3.11.

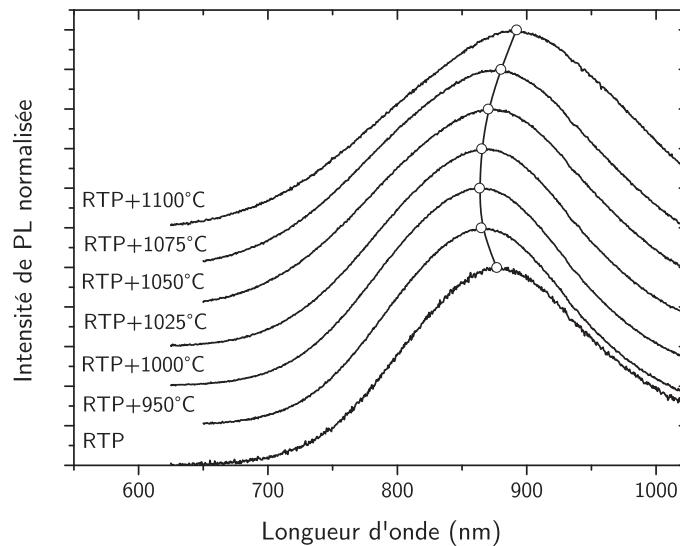


Figure 3.11. Comparaison des spectres de PL obtenus sur des échantillons ayant subi un recuit RTP identique suivi de recuits lents isochrones à températures comprises entre 950 et 1100°C et une passivation. Même échantillon et recuits que celui de la figure 3.9.

Comme on le verra plus en détails dans le chapitre 4, en considérant que l'émission provient des nanocristaux, l'énergie d'émission dépend de leur taille. On peut donc corréler de façon qualitative les caractéristiques du spectre de PL avec les caractéristiques de la distribution des tailles des nanocristaux :

- la longueur d'onde d'émission est proportionnelle à leur taille,
- l'intensité est fonction de leur densité,
- la largeur du spectre est d'autant plus importante que la distribution de tailles est large.

Cette corrélation, en fait, n'est pas si directe comme nous le détaillons dans le chapitre 4, mais elle est suffisante pour la discussion qualitative que nous menons ici.

En partant de cette interprétation simplifiée des spectres de PL, on peut dire que la température de recuit modifie la taille moyenne et la distribution des tailles. Plus spécifiquement, juste après le recuit RTP, la taille moyenne est plutôt large, pour diminuer ensuite et atteindre son minimum vers 950-1000°C et réaugmenter progressivement à de plus hautes températures. L'intensité varie de façon similaire à la longueur d'onde. Elle augmente jusqu'à 1000°C et puis rediminue. La largeur du spectre augmente avec la température de recuit.

La figure 3.12 présente l'évolution du spectre de PL après chaque étape de recuit. L'effet du recuit de passivation après cette deuxième étape du traitement thermique est assez faible, comme montré sur la figure 3.12.b. L'intensité augmente de 5 à 30% après la passivation pour tous les recuits et compositions testés. Ici aussi, aucune corrélation avec les paramètres de recuit ou la composition n'a pu être identifiée.

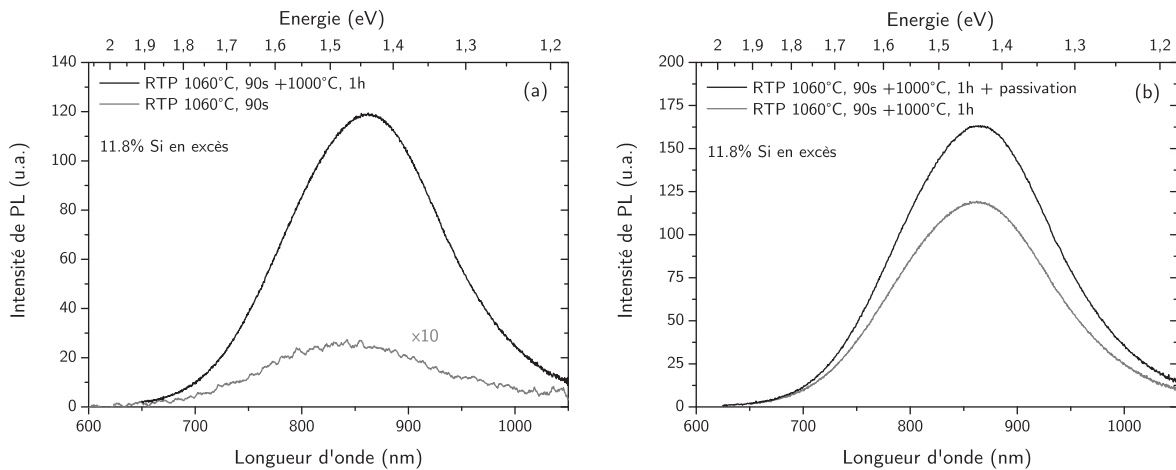


Figure 3.12. Comparaison des spectres de PL obtenus sur un même échantillon (a) après RTP (trait gris) et après RTP + recuit lent (trait noir) et (b) après recuit de passivation (trait noir). Sur les deux figures, est reporté le même spectre après RTP + recuit lent pour faciliter la comparaison.

Nous avons corrélié la forme du spectre de photoluminescence à la taille des nanoparticules, mais il est intéressant de la corréler également avec d'autres propriétés structurales, comme la cristallinité des nanoparticules. La figure 3.13 montre l'évolution de la distribution des tailles avec chaque étape de recuit et le spectre de PL correspondant.

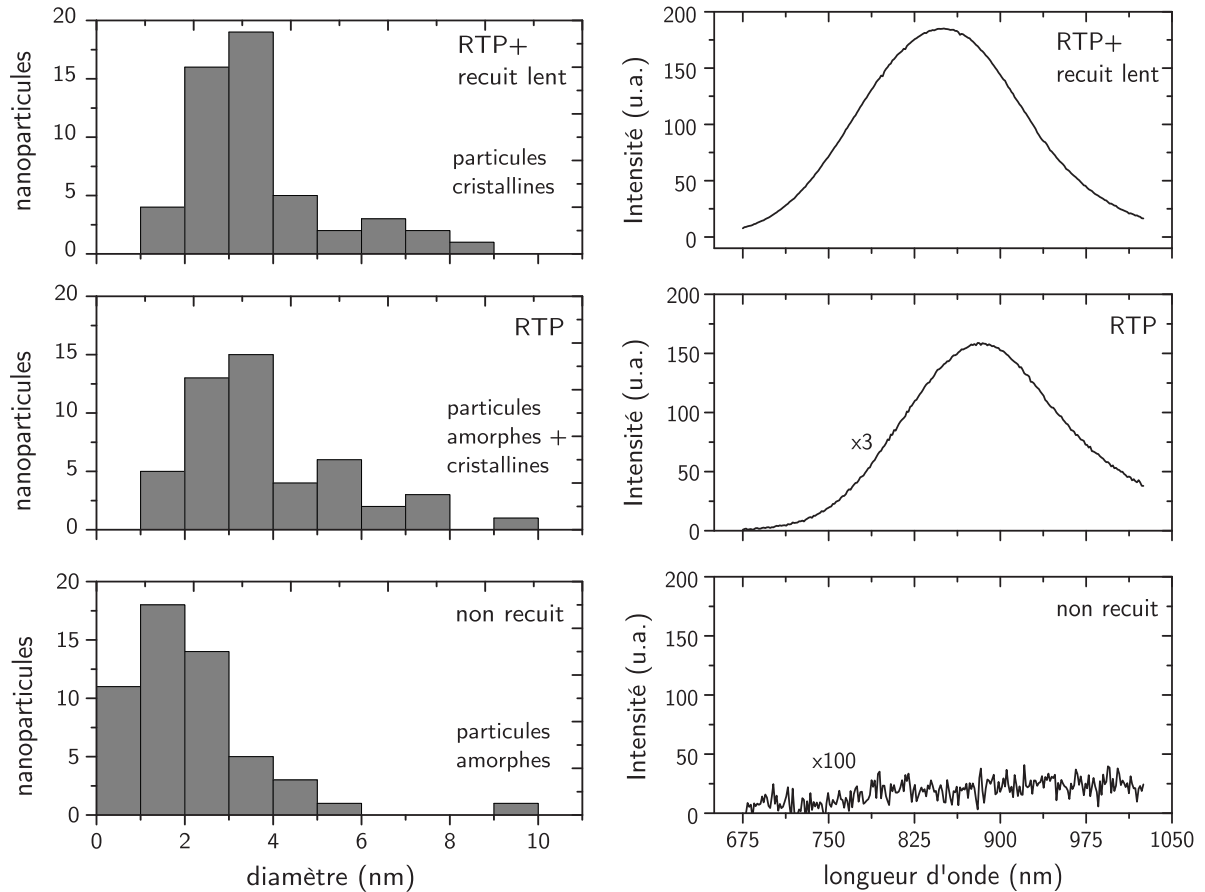


Figure 3.13. Evolution de la distribution des tailles (EFTEM) et du spectre de PL après dépôt et après chaque étape du traitement thermique. Tous les échantillons sont passivés (11,8% de Si en excès).

La figure 3.13 nous permet de tirer deux conclusions importantes :

- l'émission provient bien des nanocristaux, c'est-à-dire des nanoparticules qui sont cristallines. Malgré l'existence d'une forte densité de nanoparticules amorphes après dépôt, on n'observe aucune émission. Au fur et à mesure que la cristallisation progresse, l'intensité de l'émission augmente.
- En se basant sur la position et la forme du spectre par rapport à la distribution de tailles, on peut avancer l'hypothèse que la cristallisation dépend de la taille des nanoparticules, les grains de grand diamètre se cristallisant en premier.

Durant cette étape de recuit, on constate des modifications de la population des nanocristaux, notamment de leur distribution de tailles et de leur densité. La contrainte, aussi présente probablement après le recuit RTP, est relaxée.

3.4. La distribution de tailles

La distribution de tailles est un paramètre important, car elle détermine les propriétés d'émission du matériau. Dans des ensembles de nanoparticules de Si auto-assemblés, il n'est pas toujours trivial d'obtenir des distributions aussi étroites que celle qu'on peut obtenir avec des méthodes de sélection de taille post-synthèse utilisées par exemple pour les nanocristaux de CdSe [26]. La nucléation et la croissance des nanoparticules ont été étudiées par plusieurs groupes [27-29]. En général, on obtient des distributions plutôt asymétriques, comme montré sur la figure 3.14. En première approximation, on peut décrire ces distributions par une courbe log-normale. Ce type de distributions apparaît souvent dans des systèmes auto-assemblés où plusieurs processus microscopiques régissent la cinétique et la croissance, comme la croissance de nanoparticules dans des vitres et des céramiques [30] ou encore la cristallisation de grains dans le Si amorphe [31].

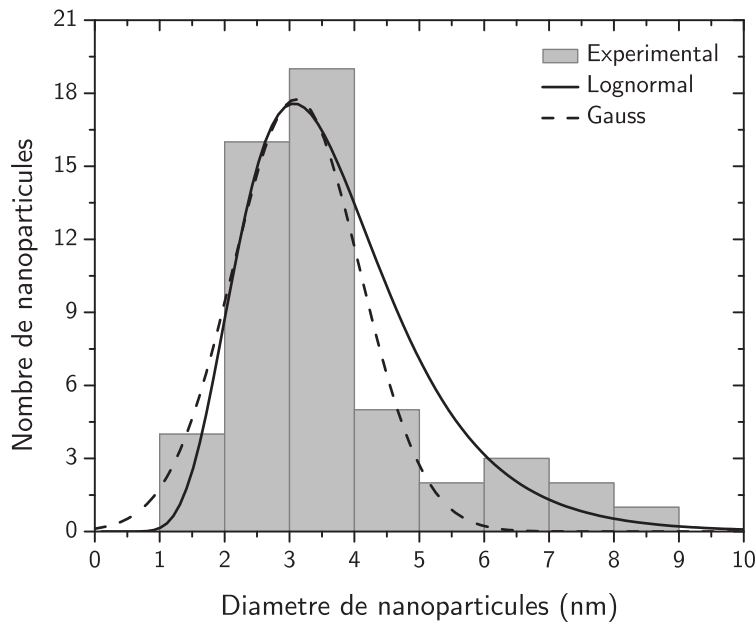


Figure 3.14. Exemple de distribution de tailles obtenue expérimentalement, ajustement par une gaussienne (trait discontinu) et une distribution log-normale (trait continu).

La tendance montrée par les résultats expérimentaux est que le régime de séparation de phases est très rapide et a lieu généralement dans les premiers instants du recuit. Une fois qu'une première distribution de particules est obtenue, à travers le processus de diffusion, les précipités vont, soit croître, soit disparaître. Ce processus, connu sous le nom « Ostwald ripening », prévoit la disparition progressive des petits clusters en favorisant l'agrandissement des plus grands. Le système tend alors asymptotiquement avec le temps vers une taille moyenne et une distribution de tailles qui dépend très peu des conditions initiales. Le modèle

quantitatif qui correspond à cette description qualitative, a été développé par Lifshitz, Slyozov et Wagner (LSW) [32]. Certains auteurs ont tenté d'appliquer ce modèle dans le cas des nanocristaux de Si [33] mais les distributions obtenues par le modèle ne correspondent pas bien avec les résultats expérimentaux. Il y a plusieurs raisons à cette disparité :

- le modèle LSW est valable pour des systèmes où le précipité et la matrice qui l'entoure sont en phase liquide. Il a été appliqué avec des modifications pour la précipitation dans des matrices vitreuses, et il est en assez bon accord avec les points expérimentaux. Dans le cas de systèmes d'inclusions solides dans des matrices solides, le rôle de la contrainte et de la déformation élastique de la matrice devient très important [34,35] et doit être pris en compte dans les équations du modèle.
- le modèle LSW est valable dans la limite de sursaturation nulle. Dans notre système ou des sursaturations de l'ordre de 10-25% sont communes, l'écart avec les résultats expérimentaux est important. Une conséquence de la sursaturation quasi-nulle du modèle est que les particules sont très éloignées les unes des autres et la particule qui grandit ou se dissout voit autour d'elle un champ moyen de concentration (sursaturation). Ceci n'est plus vrai pour des ensembles de nanoparticules très denses (des densités de nanoparticules de l'ordre de 10^{17} - 10^{18} cm⁻³ sont typiques du système). Il faut alors apporter des corrections au modèle pour prendre en compte les effets de proximité. Bonafos et al. [36] ont proposé des améliorations au modèle de Cownen et al. [37] conduisant à un bon accord avec les résultats expérimentaux dans le régime asymptotique (temps de recuit très longs). Leur modèle est applicable dans une large gamme de sursaturations et permet aussi d'expliquer la dépendance de taille moyenne avec la sursaturation, observée expérimentalement et non prévue dans le modèle LSW.

A ce jour, les modèles pour la croissance de nanocristaux de Si dans du SiO₂ traitent avec succès le régime asymptotique. Pourtant, les premières phases de précipitation/croissance sont moins bien comprises et maîtrisées. Il n'existe pas encore de résultats expérimentaux suffisamment précis pour développer de tels modèles, pour plusieurs raisons :

- l'observation des nanoparticules (surtout des plus petites <1nm) et la détermination de leur distribution par microscopie électronique est difficile à cause du faible contraste entre Si et SiO₂,
- la nature des interfaces n'est pas bien connue et il n'y a pas de moyen, pour le moment, de mesurer directement des propriétés clés comme la contrainte.

Les mesures de microscopie électronique étant très coûteuses en temps et moyens, nous avons utilisé la PL pour caractériser de façon qualitative les échantillons. Les spectres de PL montrent que les paramètres de recuit agissent plus sur la largeur de la distribution des tailles (largeur à mi-hauteur du spectre), et le paramètre qui fixe la taille moyenne (position du pic de PL) est la composition. Ceci est généralement le cas aussi dans la littérature [38,39] et les observations de TEM de nos échantillons corroborent ce résultat. Les figures 3.15 et 3.16 montrent cet effet. Elles constituent une synthèse des 344 échantillons étudiés, élaborés avec l'un des deux procédés de dépôt et ayant été soumis à diverses combinaisons de recuits. Le nombre de points étant très important, nous avons choisi de représenter les différentes valeurs obtenues pour la position et la largeur du pic de PL par une barre verticale. La barre d'erreur horizontale montre l'incertitude sur la détermination de la composition par XPS.

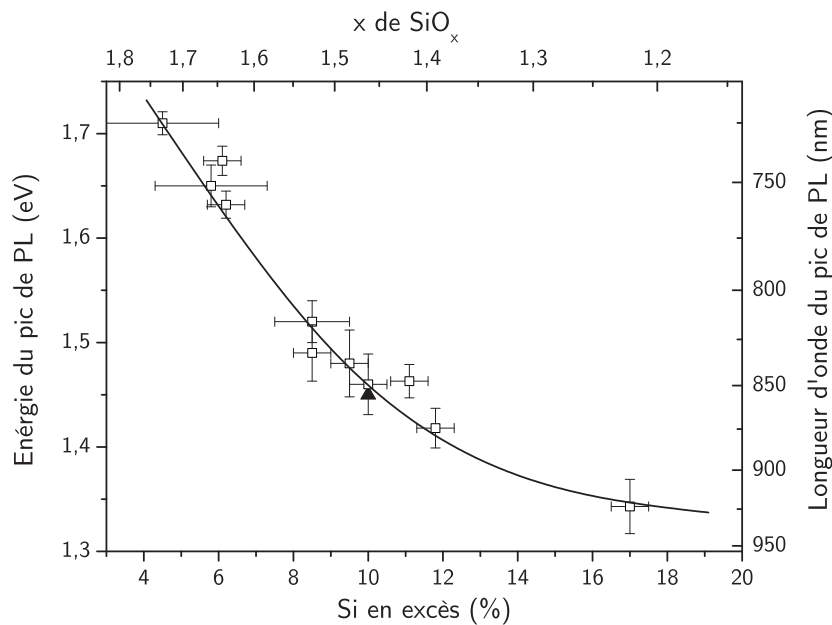


Figure 3.15. Synthèse des résultats expérimentaux montrant l'effet de la composition sur la position du pic de PL ($\lambda_{exc}=514$ nm). Les barres d'erreur horizontales représentent l'erreur de composition déterminée par XPS et les barres verticales, la gamme des positions des pics obtenues après les divers recuits. Triangle plein : résultats de De la Torre et al. [40] La ligne continue sert de guide pour l'œil.

Sur la figure 3.15 on remarque que la position du pic varie peu avec les recuits et suit plutôt la composition. L'effet de recuit devient plus important avec l'augmentation du Si en excès.

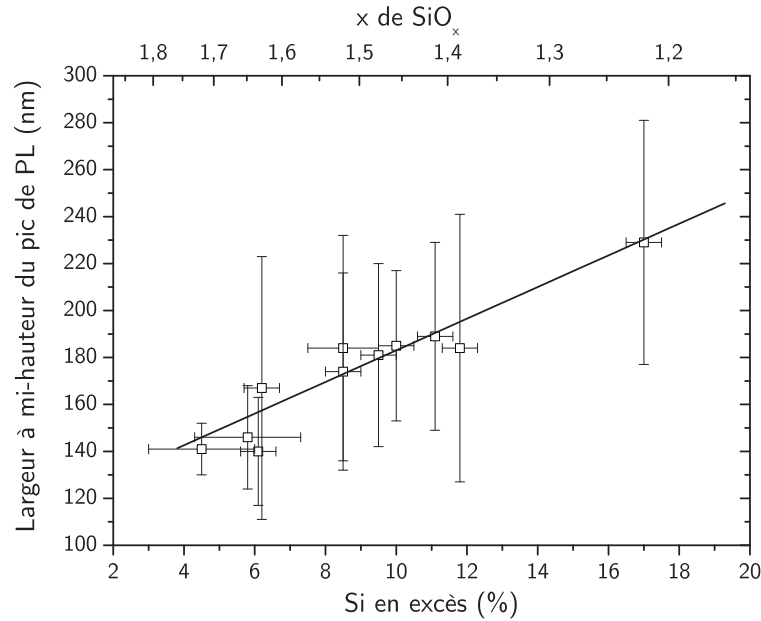


Figure 3.16. Synthèse des résultats expérimentaux montrant l'effet de la composition sur la largeur à mi-hauteur du pic de PL ($\lambda_{exc}=514$ nm). Les barres d'erreur horizontales représentent l'erreur sur la détermination de composition par XPS et les barres verticales la gamme des largeurs de pic obtenues après les divers recuits. La ligne continue sert de guide pour l'œil.

La figure 3.16 montre que le paramètre prépondérant qui détermine la largeur de la distribution des tailles est le recuit. L'excès en Si influe aussi en faisant augmenter légèrement la largeur moyenne du pic avec la composition. Les observations TEM confirment l'interprétation donnée à partir des spectres de PL. La figure 3.17 montre la distribution obtenue pour deux échantillons de composition différente, ayant subi le même recuit.

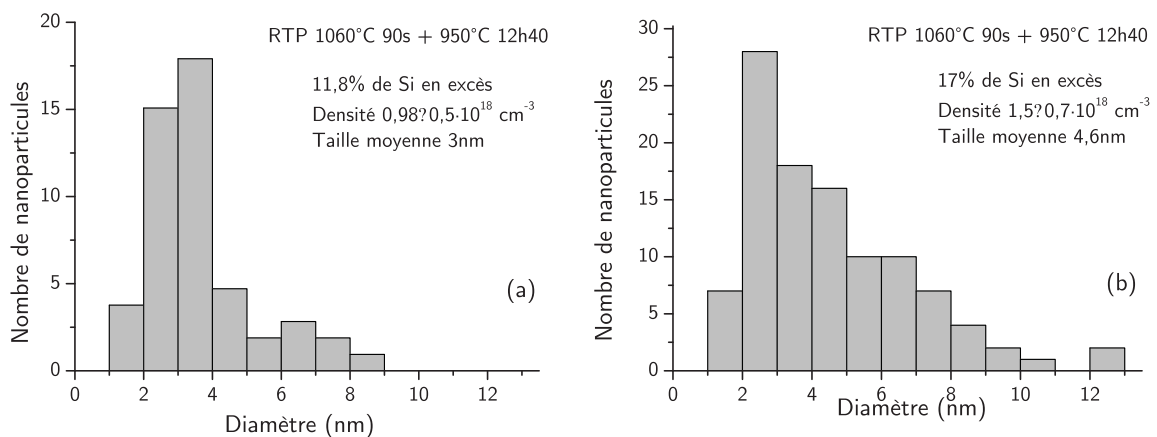


Figure 3.17. Distributions de tailles obtenues par EFTEM, pour deux échantillons de composition différente, ayant subi le même traitement thermique.

Il est alors évident qu'afin de contrôler la distribution de tailles et obtenir une couche de nanocristaux avec les propriétés souhaitées, la maîtrise du dépôt et le bon choix des paramètres de recuit sont primordiaux.

3.5. Discussion sur le choix du traitement thermique

Dans le but d'optimiser les propriétés d'émission du matériau, nous nous sommes intéressés à identifier les paramètres clés pour l'élaboration des nanocristaux, et plus particulièrement ceux concernant le recuit thermique. Il est généralement accepté qu'indépendamment de la technique d'élaboration de la couche de SiO_x , une certaine quantité d'énergie (thermique ou autre) doit être apportée au système afin de précipiter et cristalliser les nanocristaux. En continuant à apporter de l'énergie, les nanocristaux ont tendance à coalescer et s'élargir, comme décrit précédemment.

Il s'avère que la façon d'apporter cette énergie thermique joue un rôle important sur la distribution de tailles des nanocristaux et par conséquent sur les propriétés du matériau finalement obtenu. Le but de ce paragraphe est une discussion amenant au choix du traitement thermique en se basant sur les tendances observées expérimentalement. On rappelle que le but est d'optimiser les propriétés d'émission du matériau, ce matériau actif étant composé de nanocristaux de petit diamètre, de forte densité et ayant une faible dispersion en taille.

3.5.1. Intérêt du recuit en deux étapes

Le traitement thermique en deux étapes a été adopté dans cette étude car il offre des possibilités intéressantes en ce qui concerne le contrôle de la distribution des tailles et de la densité des nanocristaux. Le but est de maximiser leur densité, car ils constituent les centres émetteurs, et de réduire le plus possible leur distribution de tailles.

La première étape, le recuit rapide, sert à induire la séparation des phases Si-SiO₂ et à créer des centres de nucléation. La courte durée de ce recuit et les pentes de montée et descente de température très rapides limitent la diffusion du Si dans la couche et favorisent la précipitation localisée en créant des centres de nucléation. Le choc thermique induit également des contraintes dans le matériau, et agit en modifiant le champ de concentration effectif vu par la nanoparticule et l'empêche de coalescer avec ces voisines. Quasiment tout le Si précipite pendant cette étape, mais tous les précipités ne sont pas cristallins.

La deuxième étape sert à apporter l'énergie nécessaire afin de cristalliser la totalité des particules et relaxer la contrainte due à l'étape précédente, tout en maintenant une distribution de tailles relativement étroite. L'effet du traitement à deux étapes par rapport à celui composé d'un seul recuit lent est présenté sur la figure 3.18 où sont reportés les spectres de PL obtenus après un traitement thermique en une et deux étapes.

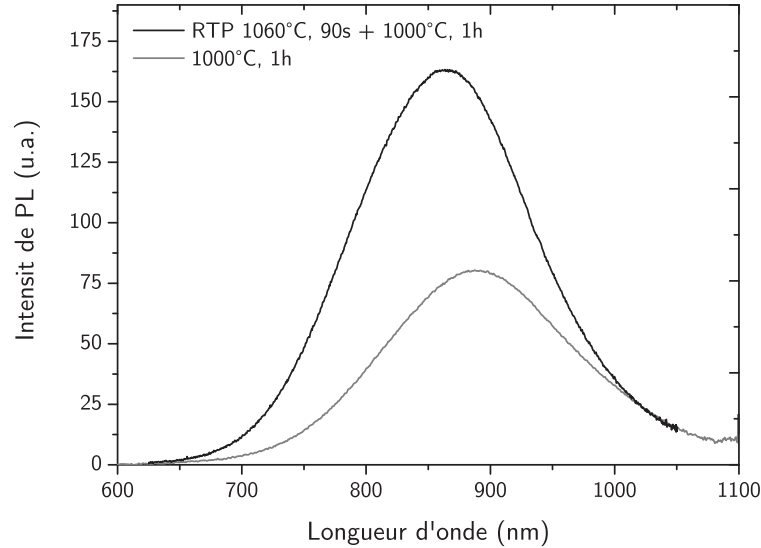


Figure 3.18. Spectre de PL d'un échantillon (11,8% de Si en excès) ayant subi un seul recuit (gris) et un recuit en deux étapes (noir).

Avec un recuit en deux étapes, l'intensité de PL augmente, et la largeur à mi-hauteur diminue légèrement, suggérant des nanocristaux moins dispersés en taille et plus denses. Il faut noter que ce comportement est typique et observé pour tous les échantillons élaborés. L'augmentation en intensité et la diminution de la largeur à mi-hauteur diffèrent selon la composition, l'effet étant plus prononcé pour les échantillons plus riches en Si. Enfin, la position du pic est différente, fait qui suggère que dans le cas d'un traitement RTP + recuit lent, nous avons des nanocristaux plus petits. La même tendance a été observée par Iwayama et al. [41],[42].

Cependant, le recuit rapide n'est efficace que lorsque la température de la deuxième étape de recuit ne dépasse pas celle du premier. La figure 3.19 illustre cet effet. Sur cette figure, sont reportées l'intensité et la largeur à mi hauteur du pic de luminescence après un traitement thermique à une ou deux étapes suivi d'un recuit de passivation. Le recuit rapide est identique pour tous : une température de 1060°C et une durée de 90s.

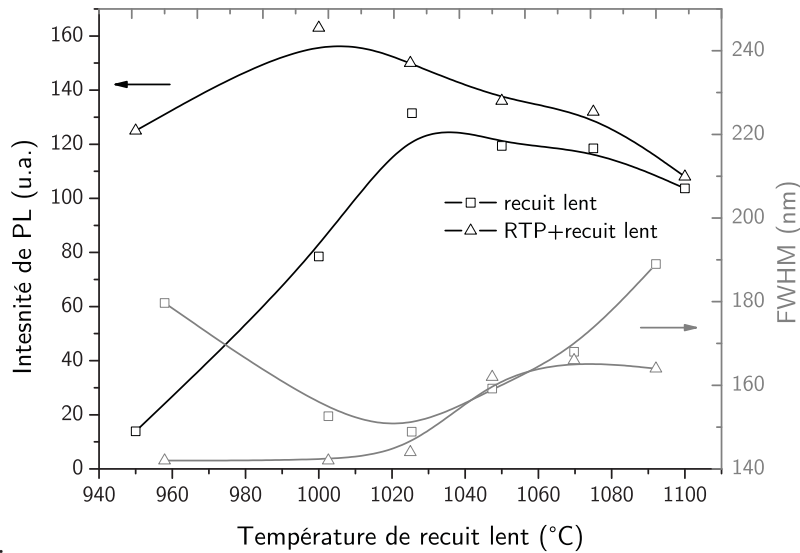


Figure 3.19. Evolution de l'intensité (en noir) et de la largeur à mi-hauteur (en gris) pour des échantillons de composition ayant subi un recuit rapide (triangles) ou pas (carrés) au préalable et passivés. RTP : 1060°C, 90s. Les lignes sont un guide pour l'œil.

On constate que le recuit rapide est d'autant plus efficace que la température de recuit lent est faible. En s'approchant de la température de recuit rapide, les deux courbes d'intensité arrivent à peu près au même niveau et évoluent de façon similaire. Un comportement semblable est aussi observé en ce qui concerne la largeur à mi-hauteur. En arrivant à la température à laquelle est faite le RTP, les deux courbes se croisent. Aux deux extrémités, on voit clairement l'avantage du traitement thermique en deux étapes qui limite la largeur à mi-hauteur des spectres. Le comportement est identique pour les compositions avec un excès de Si supérieur à 8-9%, comme on verra dans le paragraphe suivant.

3.5.2. Le recuit optimal

En étudiant l'évolution des spectres de PL en fonction de la température de recuit lent, on constate qu'il existe une plage de températures pour laquelle l'intensité est maximale, la largeur à mi-hauteur faible ou minimale et la longueur d'onde minimale, comme montré sur la figure 3.20. Sur cette figure sont reportées l'intensité, la position et la largeur à mi-hauteur du pic d'émission en fonction de la température de recuit lent, les échantillons ayant subis un recuit RTP au préalable à 1060°C pendant 90s.

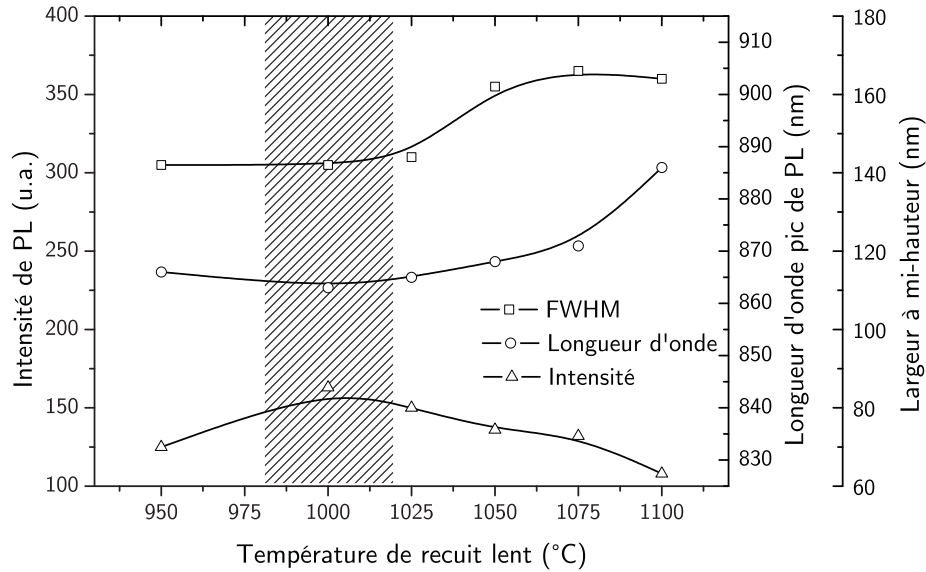


Figure 3.20. Evolution des caractéristiques des spectres de PL avec la température de recuit lent pour un traitement thermique à deux étapes : l'intensité (triangles), la longueur d'onde du pic (cercles) et la largeur à mi-hauteur (carrés). La partie rayée est la zone de recuit optimal. 11,8% d'excès de Si, RTP 1060°C, 90s.

On appellera cette gamme de température « recuit optimal » car elle nous donne les propriétés d'émission souhaitées, notamment une densité optimale, une taille moyenne minimale pour la composition donnée et la distribution de tailles la moins large possible. On retrouve le même comportement pour toutes les compositions ; il existe un recuit optimal pour chacune. Cependant, la température de ce recuit dépend de la composition initiale de la couche, comme montré sur la figure 3.21.

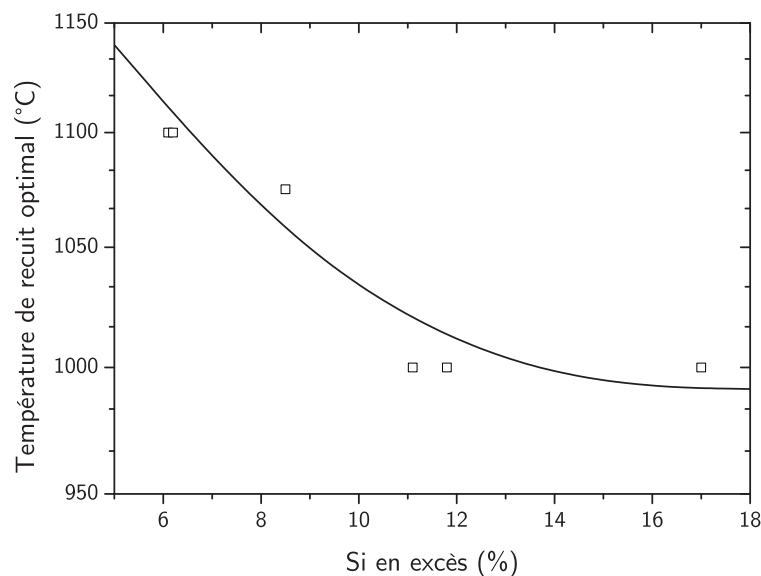


Figure 3.21. Recuit optimal en fonction de l'excès en Si. La ligne sert de guide pour l'œil. (RTP 1060°C, 90s).

On constate que moins il y a de Si dans la couche, plus la température de recuit optimale est élevée. Ceci était prévisible car pour des faibles excès de Si, les atomes doivent parcourir une distance plus longue pour précipiter, et donc un besoin d'apport d'énergie plus important.

3.5.3. Recuits à budget thermique équivalent

Une question intéressante qui se pose est de savoir si pour étudier la croissance des nanocristaux, il faut raisonner en température et durée de recuits ou en budget thermique. Autrement dit, est ce la température du recuit ou l'énergie totale apportée pendant le recuit qui détermine les propriétés du matériau ?

On définit le budget thermique comme le produit du coefficient de diffusion de l'espèce qui nous intéresse avec la durée de recuit :

$$B.T. = \int_0^{t_r} T_r(t)D(T) dt \quad (3.1)$$

où t_r est la durée du recuit, T_r la température du recuit (dépend du temps pour prendre en compte les rampes de montée et descente) et D le coefficient de diffusion de l'espèce qui nous intéresse. Dans notre cas, on considère la diffusion du Si dans le SiO_2 , qui est donnée selon [43] par la relation :

$$D_{\text{Si}} = 1.378e^{\frac{-4.74\text{eV}}{kT}} \left(\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \right) \quad (3.2)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. Il faut noter que différents auteurs ont trouvé des résultats très différents pour la constante de diffusion selon la méthode de mesure [44-48]. La plupart d'entre eux trouvent une énergie d'activation (numérateur de l'exponentielle dans (3.2)) de l'ordre de 4,5 eV. La figure 3.22 présente les résultats de PL obtenus pour trois paires de recuits à budget thermique équivalent, ces budgets ayant été obtenus pour différents recuits ou combinaisons de recuits.

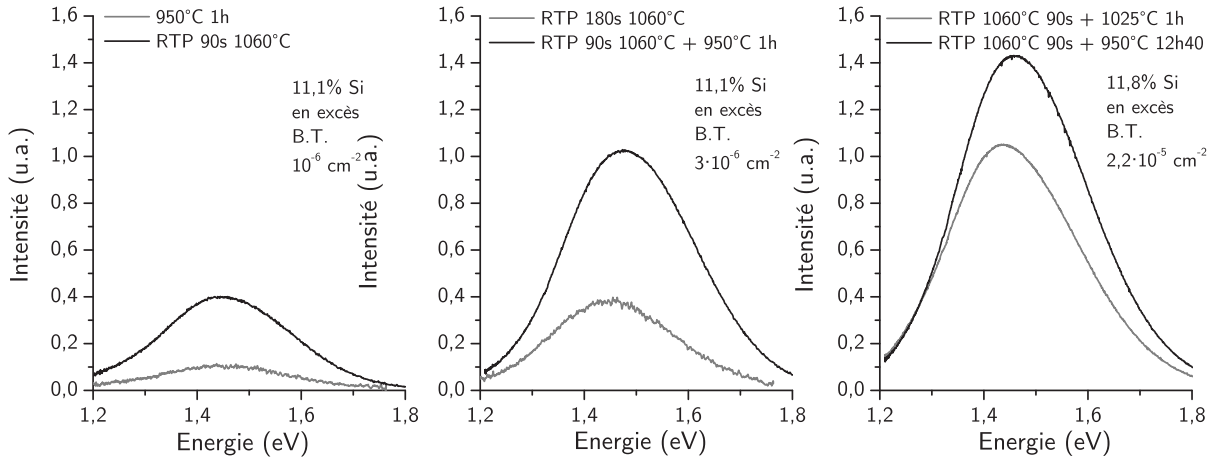


Figure 3.22. Spectres de PL obtenus sur des échantillons ayant subi des recuits présentant le même budget thermique et des excès en Si comparables.

Même en considérant une autre dépendance à la température du coefficient de diffusion avec une énergie d'activation plus faible [36] ($E_{\text{act}}=2,8$ eV), on trouve des résultats similaires, comme le montre la figure 3.23. Les propriétés finales du matériau dépendent surtout de la façon dont on apporte l'énergie.

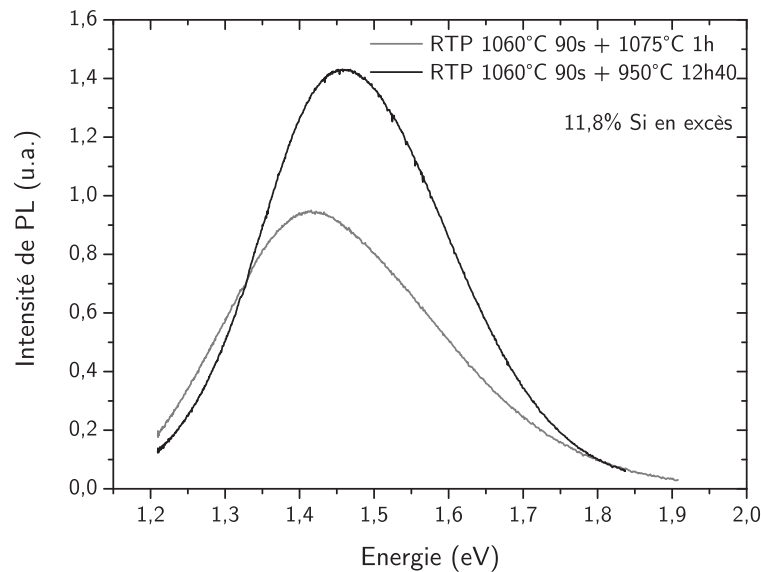


Figure 3.23. Spectres de PL obtenus sur deux échantillons soumis à deux recuits de budget thermique équivalent, en utilisant les valeurs de Bonafos et al. [36] pour le coefficient de diffusion.

On constate qu'en apportant pratiquement la même quantité d'énergie au système le résultat est très différent en termes de forme de la distribution de tailles. Ceci est confirmé aussi par les observations TEM, comme montré sur la figure 3.24. Il faut noter que les deux

échantillons présentent une taille moyenne similaire, ce qui confirme que la composition est le paramètre prépondérant dans la détermination de la taille moyenne.

Pour la plupart de compositions (Si en excès $>6-7\%$), le comportement est le même. La combinaison de recuit rapide suivi par un recuit lent à plus basse température semble être le meilleur choix pour obtenir la distribution de tailles la moins large.

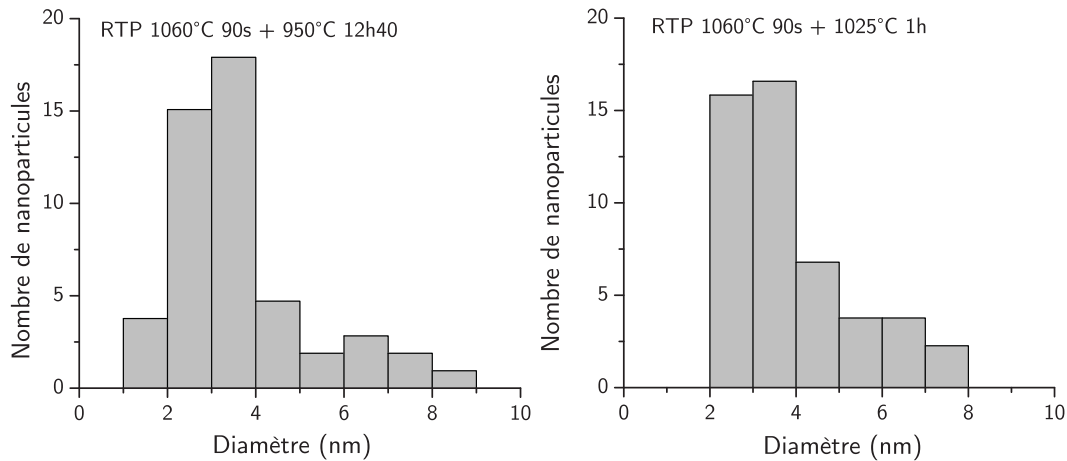


Figure 3.24. Comparaison de la distribution de tailles obtenue par EFTEM pour deux échantillons soumis à un budget thermique équivalent : RTP 1060°C - 90s + recuit lent 950°C - 12h40 et RTP 1060°C - 90s + recuit lent 1025°C - 1h (le dernier cas de la figure 3.21).

Ainsi, les divers résultats présentés ci-dessus montrent que la croissance des nanocristaux ne dépend pas du budget thermique fourni lors des recuits mais plus précisément de la manière dont se fait cet apport d'énergie. En effet, à budget thermique équivalent, les spectres de PL obtenus sont différents.

Ainsi nous pouvons penser que la croissance des nanocristaux est intimement liée à la matrice entourant les nanoparticules et donc peut être différente selon les techniques d'élaboration.

3.6. Les paramètres technologiques importants

On a vu jusqu'ici que les paramètres de dépôt et de recuit influent fortement sur la distribution de tailles. Dans les paragraphes qui suivent, nous détaillerons l'effet de chaque paramètre technologique sur les propriétés des nanocristaux. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les résultats expérimentaux.

3.6.1. La composition

La composition initiale de la couche est le paramètre qui définit la taille moyenne des nanocristaux, comme décrit aux paragraphes précédents. Pourtant, comme on peut voir sur la figure 3.25, en termes d'intensité d'émission, on obtient des résultats différents selon la composition. Cette figure présente une synthèse des intensités de PL obtenues sur l'ensemble des échantillons élaborés. La variation des valeurs obtenues pour différents recuits est représentée par la barre verticale, comme pour les figures 3.15 et 3.16.

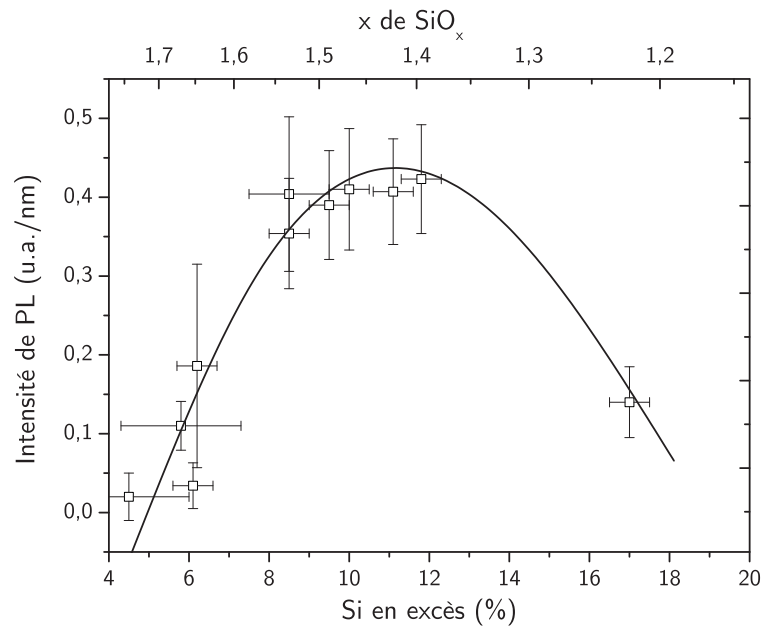


Figure 3.25. Synthèse des résultats expérimentaux montrant l'effet de la composition sur l'intensité de PL. Les barres d'erreur horizontales représentent l'erreur sur la détermination de composition par XPS et les barres verticales la gamme des valeurs d'intensité obtenues après divers recuits. L'intensité est normalisée à l'épaisseur de la couche. La ligne continue sert de guide pour l'œil.

On constate que pour de faibles excès de Si, les nanoparticules ne sont pas suffisamment denses. En augmentant l'excès de Si, l'émission augmente en atteignant un maximum pour des excès de Si autour de 9-12%. Enfin, les couches les plus riches en Si contiennent une forte densité de particules qui cause leur coalescence et détériore les propriétés d'émission, en raison de la grande dimension des nanocristaux (faible confinement quantique). Ce résultat donne une idée de la composition à viser pour obtenir des nanoparticules présentant les propriétés souhaitées à partir du procédé d'élaboration que nous avons utilisé (dépôt LPCVD et traitement thermique à deux étapes). Pour maximiser la PL par exemple, il faut plutôt se placer dans la gamme de 9 à 12% de Si en excès. Pour des applications visant des nanocristaux bien séparés, des excès de Si plus faibles sont nécessaires et pour des

applications où une forte densité et une proximité des nanocristaux sont souhaitées, il faut sélectionner des forts excès de Si.

3.6.2. Le recuit rapide

Nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de la température et de la durée de ce recuit, car il s'agit d'une étape importante du traitement thermique. Nous avons étudié l'effet de la température à l'aide des recuits à gradient de température, obtenus par le procédé décrit au chapitre 2. La figure 3.26 présente la synthèse des résultats de PL obtenus pour une durée de recuit fixée à 90s. L'intensité, la longueur d'onde et la largeur à mi hauteur du pic de luminescence sont reportées en fonction de la température. Chacun des échantillons a été passivé en fin de process.

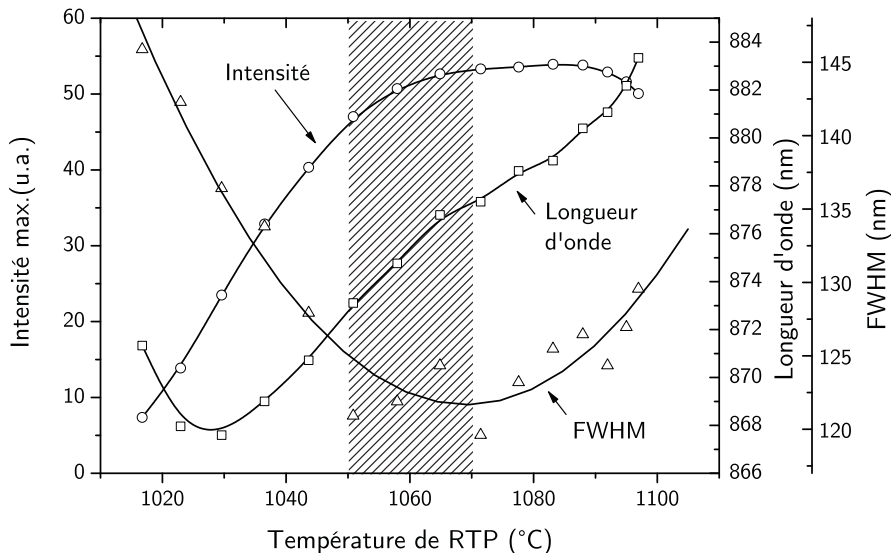


Figure 3.26. Evolution de l'intensité (cercles), la longueur d'onde (carrés) et de la largeur à mi-hauteur (triangles) du spectre de PL, en fonction de la température de recuit rapide, après passivation. (11,8% de Si en excès).

La variation de l'intensité, la longueur d'onde et la largeur à mi-hauteur avec la température de recuit rapide nous permettent d'identifier une zone d'intérêt, où on obtient le meilleur compromis. Il faut noter ici qu'un comportement quasi-identique a été obtenu pour les autres compositions, avec la zone optimale centrée autour de 1050-1060°C. Cela signifie que la température de recuit rapide doit être supérieure à 1050°C.

Fixant la température de recuit rapide à 1060°C, nous nous sommes intéressés à l'effet de la durée de ce recuit. La figure 3.27 montre les spectres de PL obtenus pour des durées de 45, 90 et 180s, de recuit rapide suivi ou non d'un recuit lent.

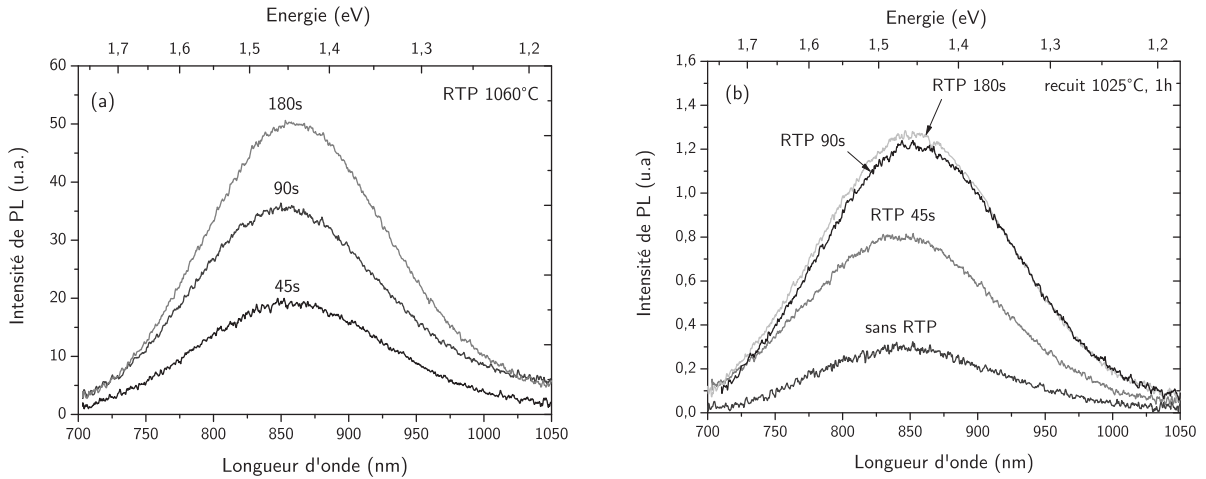


Figure 3.27. Evolution du spectre de PL avec la durée de recuit rapide : (a) recuit rapide seul, (b) recuit rapide suivi d'un recuit lent à 1025°C, 1h, pour un échantillon de 11,1% de Si en excès.

La durée de recuit influe sur l'intensité comme attendu (dans les phases initiales plus on recuit, plus l'intensité augmente), mais la forme du spectre n'est pas trop modifiée. Ceci implique que la séparation des phases a lieu aux tous premiers instants du recuit rapide. Il est intéressant de trouver qu'à la suite du traitement, les recuits de 90 et 180s donnent quasiment les mêmes résultats. La durée de ce recuit n'est donc pas un paramètre critique, tant qu'elle dépasse quelques dizaines de secondes.

Enfin un autre paramètre important est la rampe de montée et de descente de température. Elle n'a pas été incluse dans cette étude par manque de temps, mais il serait intéressant d'étudier son effet sur la croissance des nanocristaux.

3.6.3. Le recuit lent

Pour la deuxième étape de recuit, comme décrit auparavant, nous avons choisi des recuits isochrones de 1h, la valeur de temps la plus commune dans la littérature. On sait que la température de ce recuit influe sur la distribution des tailles des nanocristaux. Comme montré au paragraphe 3.5.2, il existe une température de recuit optimale pour chaque composition. Par ailleurs, dans le cas de traitement thermique en deux étapes, la température de ce recuit doit être inférieure à la température de recuit rapide.

Outre ces paramètres, nous nous sommes penchés sur l'influence du gaz utilisé lors des recuits. Les spectres de PL obtenus sur un échantillon à 8,5% de Si en excès et ayant subi la combinaison de recuit suivante RTP 1060°C - 90s suivi d'un recuit lent à 950°C - 1h sous Ar et sous N₂ sont présentés sur la figure 3.28.

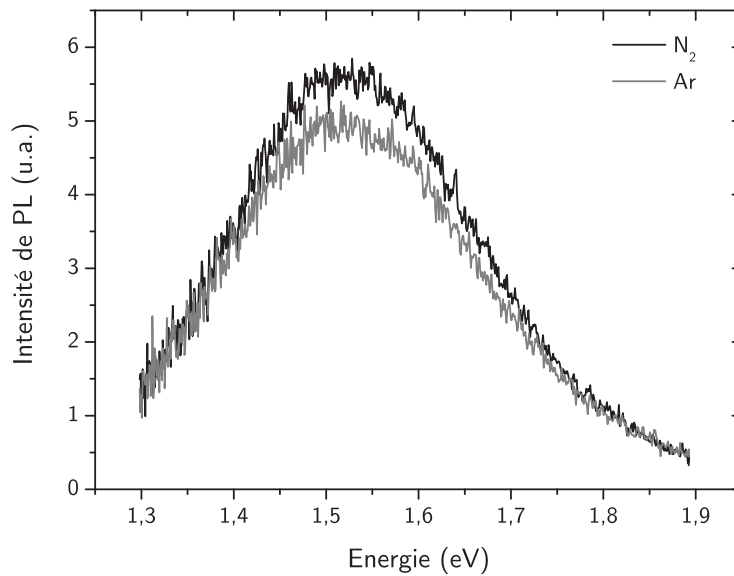


Figure 3.28. Spectres de PL obtenus pour des recuits lents sous Ar (noir) et N₂ (bleu), avant passivation pour un échantillon à 8,5% Si en excès et ayant subi un RTP 1060°C, 90s + 950°C - 1h.

L'atmosphère de recuit ne modifie pas de façon significative les propriétés d'émission quand il s'agit d'une atmosphère inerte, comme montré sur la figure 3.28. Nous ne confirmons donc pas l'hypothèse émise par Mulloni et al [49] que l'atmosphère du recuit peut influencer la croissance des nanocristaux.

3.6.4. Le recuit de passivation

Comme décrit dans le chapitre 2, le recuit de passivation sert à saturer les liaisons pendantes à la surface des nanocristaux. Nous avons utilisé le recuit standard des procédés CMOS, qui n'est pas loin du recuit optimal selon les travaux de Wilkinson [50]. Par manque de temps, nous n'avons pas eu l'opportunité de mener une étude systématique sur les conditions de ce recuit (température, temps, pourcentage de H₂). Se basant sur la littérature, un recuit à 400-450°C, pendant 20-30 min ou plus devrait être suffisant pour passiver les liaisons pendantes des nanocristaux.

3.7. Rugosité de surface

Nous avons étudié la rugosité de surface pour deux raisons. La raison principale était la fabrication des dispositifs électroluminescents, qui nécessitent un bon contrôle de l'épaisseur de la couche active dans la gamme 25-50 nm. La deuxième raison était les résultats de Luna-Lopez et al. [51], qui ont montré une évolution de la rugosité de la surface avec le traitement

thermique. La figure 3.29 présente une image de la surface d'un des échantillons élaborés avec le premier procédé LPCVD décrit au chapitre 2.

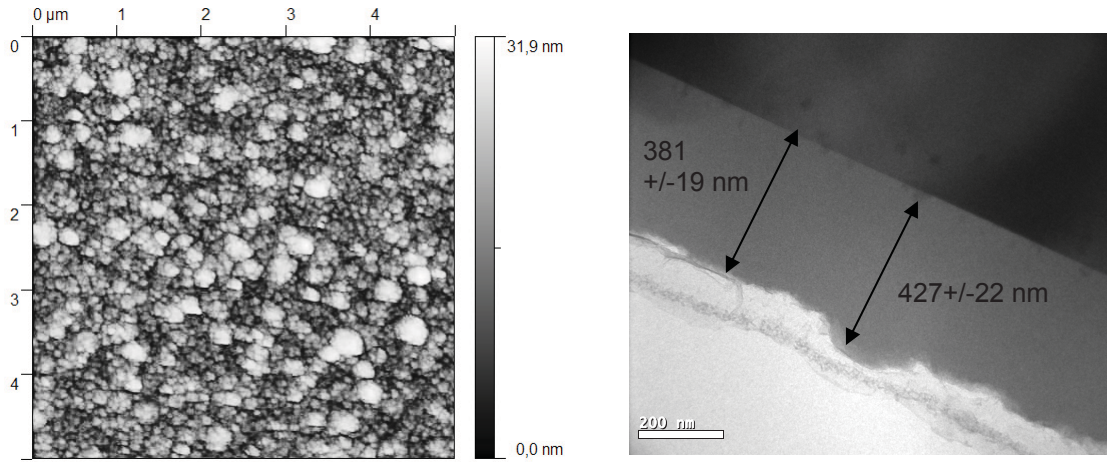


Figure 3.29. Image AFM de surface (gauche) et TEM en coupe (droite) de la couche active d'un échantillon élaboré avec le premier procédé LPCVD à 750°C, après dépôt.

On remarque que la rugosité est importante, de l'ordre de 30-40 nm dépendant de l'excès en Si que la couche contient. Cette rugosité n'est pas gênante pour les couches épaisses, comme celles de la figure 3.29, mais elle ne permet pas la réalisation de façon reproductible des couches minces nécessaires pour l'électroluminescence.

Le deuxième procédé, décrit également au chapitre 2, a permis de remédier à ce problème, comme montré sur la figure 3.30.

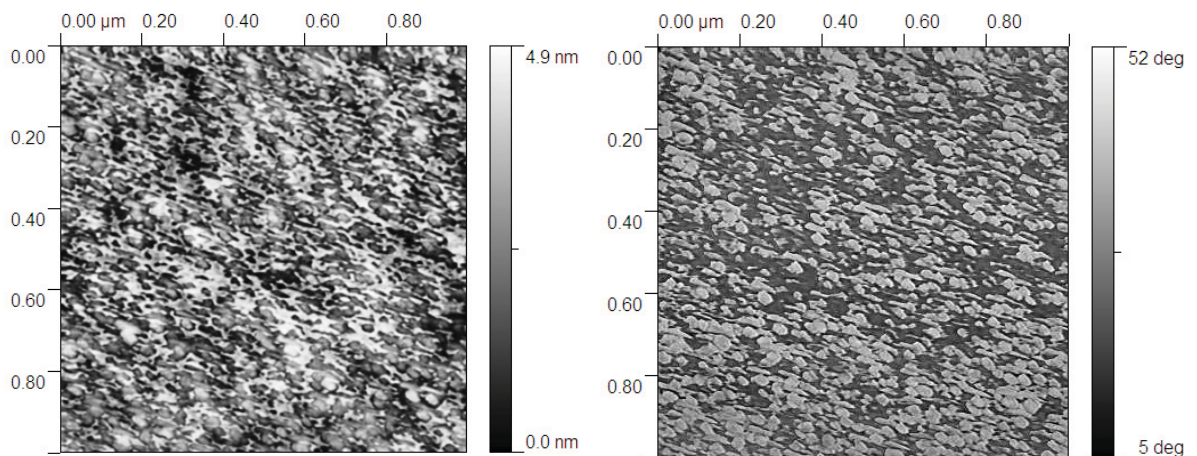


Figure 3.30. Image AFM de hauteur (gauche) et de phase (droite) au même endroit de la surface d'un dépôt SiO_x avec le deuxième procédé LPCVD à 850°C. Composition similaire à l'échantillon de la figure 3.29.

Avec ce procédé nous avons obtenu de façon reproductible des couches minces (40-50 nm), avec une rugosité de surface moyenne de moins de 5 nm.

Il est intéressant de noter que les motifs de rugosité sont différents en termes de forme et taille pour les deux dépôts. Ces motifs qui ne sont pas présents sur du SiO₂ thermique, sont caractéristiques du procédé et nous les retrouvons pour tous les dépôts de chaque série. Vu la taille moyenne des motifs du premier procédé (environ 50 nm), ils ne correspondent probablement pas à des nanocristaux à la surface. Pour le deuxième procédé, l'image en phase de la figure 3.30 révèle qu'il existe des endroits de la surface avec des propriétés mécaniques différentes. La superposition des deux images montre que les points clairs de l'image en phase correspondent aux endroits sombres de l'image en hauteur. La différence des propriétés mécaniques peut être expliquée en imaginant que les particules claires sur l'image de phase correspondent aux nanoparticules de Si et les endroits sombres au SiO₂. Cependant, si c'est le cas, la taille des nanoparticules sur l'image (8-9 nm) est supérieure à celle attendue (2-3 nm). Ceci pourrait être le résultat de la taille de la pointe, mais la reconstruction de la surface prenant en compte la morphologie de la pointe, estimée par l'image en hauteur, ne semble pas modifier considérablement l'image de phase.

Finalement, nous n'avons pas remarqué d'évolution en ce qui concerne l'amplitude de la rugosité ou la forme et la taille des motifs observés avec les recuits. La rugosité semble dépendre uniquement de la composition de la couche et des paramètres de dépôt.

3.8. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales des nanocristaux obtenus par dépôt LPCVD suivi d'un traitement thermique en deux étapes. En suivant une approche empirique, basée sur les caractérisations structurales, nous avons identifié les paramètres technologiques clés pour contrôler la croissance des nanocristaux. Leur taille moyenne dépend de la composition de la couche déposée. Le paramètre le plus influant durant le traitement thermique est la température de recuit. Nous avons montré que plus l'excès en Si de la couche est faible, plus la température de recuit doit être élevée. Nous avons également montré que la séparation du traitement thermique en deux étapes peut apporter des améliorations quant aux propriétés d'émission et structurales, et ce à faible budget thermique.

En ce qui concerne la cinétique de croissance des nanoparticules, il semble que la séparation de phases ait lieu dans les premières secondes de recuit. Le recuit rapide constitue une étape critique car il induit des modifications structurales importantes (séparation des phases,

crystallisation). Lors des recuits lents, la cristallisation se poursuit, les modifications structurales sont cependant minimales et concernent plutôt les interfaces et la distribution de tailles des nanocristaux.

La croissance des nanoparticules semble aussi être influencée par la contrainte ou les défauts, car les couches avec et sans RTP aboutissent à des distributions de tailles différentes après un recuit lent. Ceci explique peut-être le fait depuis longtemps mentionné dans la littérature [52,53] que pour le même excès de Si et le même recuit, la distribution des nanocristaux finale dépend fortement de la méthode d'élaboration de la couche de SiO_x .

Finalement, il faut noter qu'on n'obtient de la photoluminescence que lorsque les couches contiennent des nanoparticules cristallines. On peut donc attribuer l'émission aux nanocristaux.

Références

- [1] P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **38**, 231 (1985).
- [2] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. (Wiley Interscience, 2003).
- [3] F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* **19**, 4292 (1979).
- [4] G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 530 (1987).
- [5] P. N. Sen and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15**, 1030 (1977).
- [6] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3356 (1977).
- [7] S.-L. Wang, R. G. Cheng, and M.-W. Qi, *J. Non-Cryst. Solids* **97/98**, 1039 (1987).
- [8] T. Inukai and K. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2593 (1994).
- [9] B. H. Augustine, E. A. Irene, Y. J. He et al., *J. Appl. Phys.* **78**, 4020 (1995).
- [10] F. G. Bell and L. Ley, *Phys. Rev. B* **37**, 8383 (1988).
- [11] S. Hayashi, S. Tanimoto, and K. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **68**, 5300 (1990).
- [12] W. Zhang, S. Zhang, Y. Liu et al., *J. Cryst. Growth* **311**, 1296 (2009).
- [13] I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 418 (1987).
- [14] I. W. Boyd and J. Wilson, *J. Appl. Phys.* **62**, 3195 (1987).
- [15] J. A. Moreno, B. Garrido, J. Samitier et al., *J. Appl. Phys.* **81** (4) (1997).
- [16] I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. G. Lozinskii et al., *Thin Solid Films* **213**, 164 (1992).
- [17] S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda et al., *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 585 (1997).
- [18] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 1322 (2000).
- [19] T. Arguirov, T. Mchedlidze, M. Kittler et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 053111 (2006).
- [20] S. Novikov, J. Sinkkonen, T. Nikitin et al., *Microelectronics Journal* **39**, 518 (2008).
- [21] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 123504 (2006).
- [22] D. M. Zhigunov, V. N. Seminogov, V. Yu. Timoshenko et al., *Physica E* **41**, 1006 (2009).
- [23] S. Huet, G. Viera, and L. Boufendi, *Thin Solid Films* **403-404**, 193 (2002).
- [24] Y. Kanzaway, S. Hayashiz, and K. Yamamotoz, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 4823 (1996).
- [25] D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis et al., *J. Appl. Phys.* **92** (8), 4678 (2002).
- [26] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski et al., *Nano Letters* **1** (4), 207 (2001).

- [27] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli et al., Nucl. Instr. and Meth. B **178**, 17 (2001).
- [28] R. Espiau de Lamaestre and H. Bernas, Phys. Rev. B **73** (12), 125317 (2006).
- [29] R. Espiau de Lamaestre and H. Bernas, Nucl. Instr. and Meth. B **257** (1-2), 1 (2007).
- [30] S. K. Kurtz and F. M. A. Carpay, J. Appl. Phys. **51** (11), 5725 (1980).
- [31] R. B. Bergmann, J. Kohler, R. Dassow et al., Physi. Status Solidi A **166** (2), 587 (1998).
- [32] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [33] G. Gregori, H.-J. Kleebe, D. W. Readey et al., Journal of the American Ceramic Society **89** (5), 1699 (2006).
- [34] W. C. Johnson, Acta Met. **32**, 465 (1984).
- [35] F. C. Larche and J. W. Cahn, Acta Met. **30**, 1835 (1982).
- [36] C. Bonafos, B. Colombeau, M. Carrada et al., Mat. Sci. Eng. B **88** (2-3), 112 (2002).
- [37] N. E. B. Cowern, G. Mannino, P. A. Stolk et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 460 (1999).
- [38] B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez et al., Nucl. Instr. and Meth. B **216**, 213 (2004).
- [39] M. Lopez, B. Garrido, C. Bonafos et al., Microelectron. Reliab. **40**, 859 (2000).
- [40] J. De La Torre, G. Bremond, A. Souifi et al., Opt. Mater. **27**, 1004 (2005).
- [41] T. S. Iwayama, T. Hama, D. E. Hole et al., Vacuum **81** (2), 179 (2006).
- [42] T. S. Iwayama, T. Hama, and D. E. Hole, Microelectronics Reliability **47**, 781 (2007).
- [43] D. Tsoukalas, C. Tsamis, and P. Normand, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **699**, J3.7.1 (2001).
- [44] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella et al., Acta Met. **28**, 327 (1980).
- [45] G. K. Celler and L. E. Trimble, Appl. Phys. Lett. **54**, 1427 (1989).
- [46] O. Jaoul, F. Bejina, F. Elie et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 2038 (1995).
- [47] L. A. Nesbit, Appl. Phys. Lett. **46**, 38 (1985).
- [48] D. Tsoukalas, C. Tsamis, and J. Stoemenos, Appl. Phys. Lett. **63**, 3169 (1993).
- [49] V. Mulloni, P. Bellutti, and L. Vanzetti, Surf. Sci. **585** (3), 137 (2005).
- [50] A. R. Wilkinson, Memoire de thèse, Australian National University (2006).
- [51] J. A. Luna-López and A. Morales-Sánchez, J. Vac. Sci. Technol. A **27** (1), 57 (2009).
- [52] Y. Lebour, P. Pellegrino, S. Hernandez et al., Physica E **41**, 990 (2009).
- [53] A. Morales, J. Barreto, C. Dominguez et al., Physica E **38**, 54 (2007).

4. Propriétés optiques et mécanismes d'émission

Le mécanisme d'émission lumineuse par les nanocristaux de Si est toujours sujet à débat comme nous l'avons vu au chapitre 1. Il existe plusieurs théories développées pour expliquer les résultats expérimentaux. Certaines de ces théories sont basées sur l'émission issue du Si poreux, il semble cependant que toutes les prédictions de ces théories ne conviennent pas dans le cas des nanocristaux de Si. En effet, la difficulté vient du fait que les propriétés optiques dépendent fortement de la méthode de fabrication et que les moyens de caractérisation utilisés sondent, dans leur grande majorité, des ensembles de plusieurs centaines à plusieurs millions de nanocristaux simultanément. Les informations recherchées se trouvent « noyées » dans des distributions statistiques larges rendant l'interprétation des résultats difficile. Certaines expériences [1-4] pour lesquelles un seul nanocristal a pu être excité montrent un comportement très différent de celui obtenu pour un certain volume ; des effets collectifs restent encore à expliquer. Des caractéristiques communes à toutes ces expériences ont tout de même été trouvées, on peut citer par exemple l'élargissement du gap avec la diminution de taille. Dans ce chapitre, les diverses théories appliquées à ce jour sont présentées brièvement. Nous présentons également nos résultats expérimentaux, ainsi que ceux de la littérature et nous les confrontons à ces théories.

4.1. *Rappels théoriques*

L'origine de l'émission des structures à base de nanostructures de Si n'est toujours pas claire. Depuis les années 1990, il existe un intense débat autour de l'émission observée : vient-elle

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

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

- le décalage du pic d'émission avec la taille des nanocristaux,
- le décalage de Stokes très important,

- la forme du spectre de photoluminescence,
- l'évolution particulière du spectre de la photoluminescence avec la température,
- la durée de vie de photoluminescence très longue.

La question de la recombinaison radiative à l'intérieur, à la surface ou en dehors du nanocristal se pose encore.

4.1.1. Confinement quantique

Le modèle du confinement quantique a été appliqué pour la première fois au Si poreux par Canham et al. en 1990 [5] et des éléments expérimentaux corroborant son interprétation ont été publiés trois ans plus tard par Calcott et al. [6]. Depuis, plusieurs modifications ont été apportées au modèle afin de le rendre plus consistant avec les résultats expérimentaux, comme la prise en compte de l'interaction Coulomb des porteurs confinés, les corrections excitoniques et la prise en compte de la dégénérescence des niveaux électroniques. Ce modèle ainsi modifié a également été appliqué aux nanocristaux formés dans une matrice de SiO₂. Ces éléments seront discutés plus en détail dans la suite du chapitre. Ce modèle réussit à rendre compte de nombre de résultats expérimentaux, mais certains comportements propres au système restent encore à expliquer comme le décalage de Stokes très important et l'évolution du spectre de PL en fonction de la température.

4.1.2. Défauts du SiO₂

Le système Si-SiO₂ a longtemps été étudié pour ses propriétés indispensables en microélectronique. Les défauts dans le volume du SiO₂ et aux interfaces Si-SiO₂ sont bien connus et certains auteurs [7] ont attribué la photoluminescence obtenue aux défauts radiatifs, comme l'oxygène non pontant (Non Bridging Oxygen Hole Center – NBOHC). Sur la figure 4.1 sont présentés les défauts qui peuvent être présents dans le SiO₂ et optiquement actifs [8]. On note que la plupart d'entre eux absorbent dans la gamme 6-9 eV. Pour les exciter, l'UV lointain est nécessaire, vers 220 nm. Le seul défaut pouvant être excité dans la gamme du visible-UV, gamme typique trouvée dans la littérature, est le NBOHC (250-650 nm, figure 4.1.a). Sa relaxation se fait par un photon d'énergie 1,85eV (670 nm), tout à fait dans la bande d'émission de ce système. On peut par ailleurs trouver dans la bande interdite des états associés à des variantes chargées (O₁⁻) de ce défaut, son énergie d'émission est susceptible d'être modifiée du fait de la présence des nanocristaux de Si [9], ce qui expliquerait la largeur des pics. Effectivement, Prokes et al. [10] ont tenté de corrélérer

l'intensité de PL avec le signal de ESR (Electron Spin Resonance), qui présentent la même évolution en fonction de la température de recuit. Ils ont proposé l'existence de clusters de NBOHC.

Finalement la présence des nanocristaux peut « activer » certains défauts, ce dans le cas où l'absorption a lieu dans le nanocristal et où le porteur excité transite sur le niveau d'énergie du défaut. C'est le cas des radicaux de peroxy ou du défaut Si_0^+ . Ce processus est assez efficace et même exploité pour exciter des ions de terres rares dans la matrice.

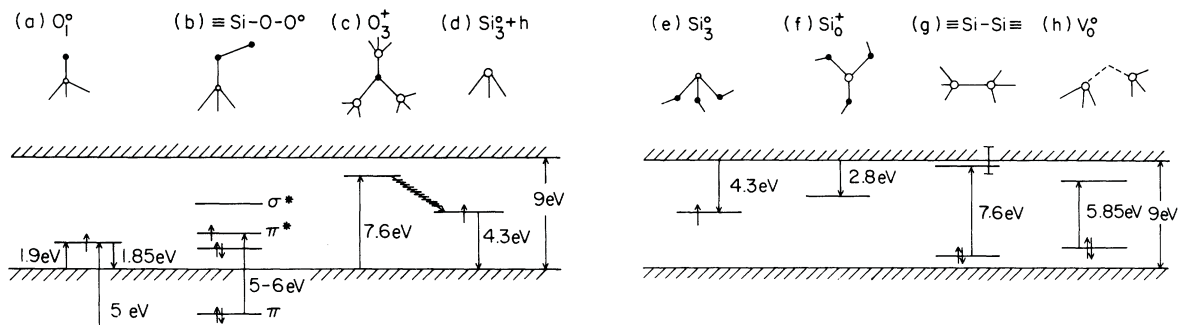


Figure 4.1. Défauts optiquement actifs présents dans le SiO_2 (a) NBOHC, (b) radicaux de peroxy, (c) excitation d'un électron dans l'état O_3^+ et relaxation dans l'état Si_3^0 (d) avec émission d'un photon de 4,3 eV, (e) et (f) autres transitions aux niveaux des atomes Si_3^0 et Si_3^+ , (g) transition $\sigma-\sigma^*$ au niveau de la liaison Si-Si et (h) transitions V_0^0 [8].

Toutefois, la recombinaison radiative dans ce cas de défauts étant normalement très rapide, de l'ordre de quelques nanosecondes, cette théorie ne permet pas d'expliquer totalement les résultats expérimentaux qui présentent une durée de vie qui approche la milliseconde.

4.1.3. Etats d'interface

Se basant sur le fait que les interfaces Si-SiO₂ ne sont pas abruptes, Koch et al.[11] ont proposé un modèle dans lequel le nanocristal est entouré d'une couronne de SiO_x. D'autres auteurs, comme Kanemitsu [12] soutiennent également cette théorie. L'absorption se fait à l'intérieur du nanocristal, les porteurs transitant très vite sont piégés sur des états de surface pour finalement s'y recombiner, comme montré sur la figure 4.2.a.

Ce modèle est en accord avec le modèle du confinement quantique car il admet l'élargissement du gap et l'absorption par le nanocristal. Il est différent du modèle de défauts dans le SiO₂ car les défauts sur lesquels la recombinaison a lieu se trouvent sur la surface des nanocristaux et non pas dans le volume de SiO₂ qui les contient. Selon Kanemitsu et al.

l'exciton créé dans un nanocrystal d'un système contenant des nanoparticules d'un diamètre inférieur à une valeur critique (environ 3 à 5 nm) va se piéger à l'interface et s'y recombinaer.

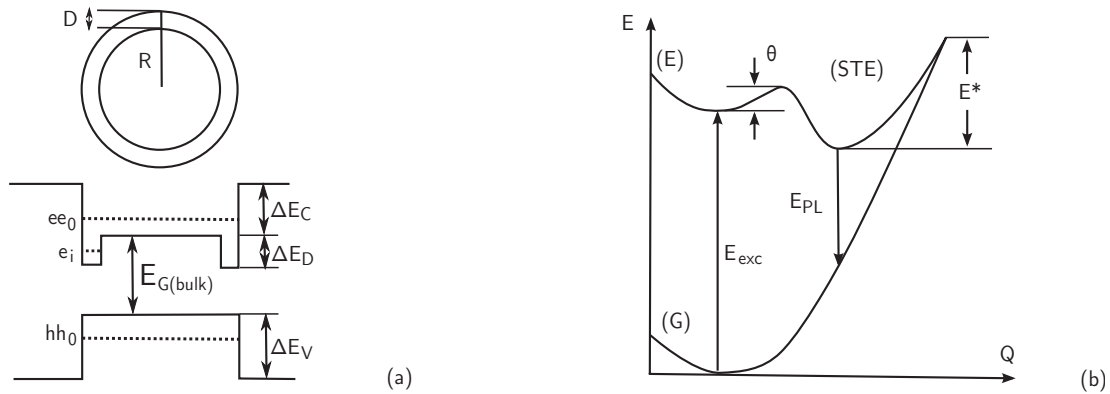


Figure 4.2. (a) Schéma proposé par de Souza et al. [13] d'un nanocrystal de diamètre R entouré d'une coque de SiO_x d'épaisseur D et diagramme de bande correspondant. (b) Diagramme d'énergie pour un exciton auto-piégré au niveau de la liaison Si-Si en fonction du déplacement atomique (Q). G : état fondamental, E : état excité [14].

Des calculs de Allan et al [14] ont montré que des excitons « auto-piégés » (self-trapped excitons - STE) peuvent exister à la surface des nanocristaux de quelques nanomètres de diamètre, au niveau des liaisons Si-Si. Plus spécifiquement, le modèle des excitons auto-piégés propose que la déformation de la liaison Si-Si à la surface des nanocristaux, se trouvant dans un milieu élastique (SiO_2), peut conduire à un état de plus basse énergie où l'électron peut se piéger et par suite l'exciton se recombinaer de l'état localisé à la bande de conduction, comme montré sur la figure 4.2.b. Ce modèle réussit à expliquer un grand nombre de résultats expérimentaux, et plus particulièrement le Stokes shift de l'ordre de l'eV, très fréquemment observé dans ce système.

4.1.4. Autres théories

D'autres théories sont apparues peu de temps après les premiers résultats expérimentaux obtenus sur un système à base de Si poreux, comme le modèle des siloxanes [15] ou des hydrures de surface [16], mais ces modèles ont rapidement été remis en question car ils n'expliquent pas de façon consistante l'évolution de la PL avec la température des recuits au delà de la décomposition des espèces considérées comme responsables de l'émission.

4.1.5. Effets collectifs

La difficulté au niveau de la caractérisation des nanocristaux réside dans le fait que les expérimentations sondent pour la plupart de gros ensembles de nanocristaux. Certaines équipes [2] ont développé des méthodes de croissance sélective (oxydation des nanopiliers de Si) qui, combinées à des caractérisations de micro-photoluminescence permettent de sonder un seul nanocristal pour en étudier les propriétés. L'objectif poursuivi est de combiner les contributions individuelles de chaque nanocristal pour expliquer les propriétés « macroscopiques » de PL. Il semble toutefois que les nanocristaux des systèmes étudiés sont trop rapprochés. En effet, on retrouve très souvent dans la littérature des densités de nanocristaux de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , de taille moyenne autour de 3-4 nm, soit des nanocristaux espacés de 6-7 nm. On peut s'attendre alors à des effets collectifs, une hypothèse déjà émise par plusieurs auteurs [17,18] et qui semble expérimentalement bien fondée. Par conséquent, il est plus judicieux que les modèles proposés soient étendus pour inclure non seulement le comportement physique d'un nanocristal, mais aussi les interactions possibles avec son environnement.

4.2. Dépendance à la taille

L'élargissement de la bande interdite des matériaux semiconducteurs quand on réduit leurs dimensions à des tailles nanométriques est un phénomène très souvent observé. Généralement, plus on réduit la taille, plus la bande interdite s'élargit.

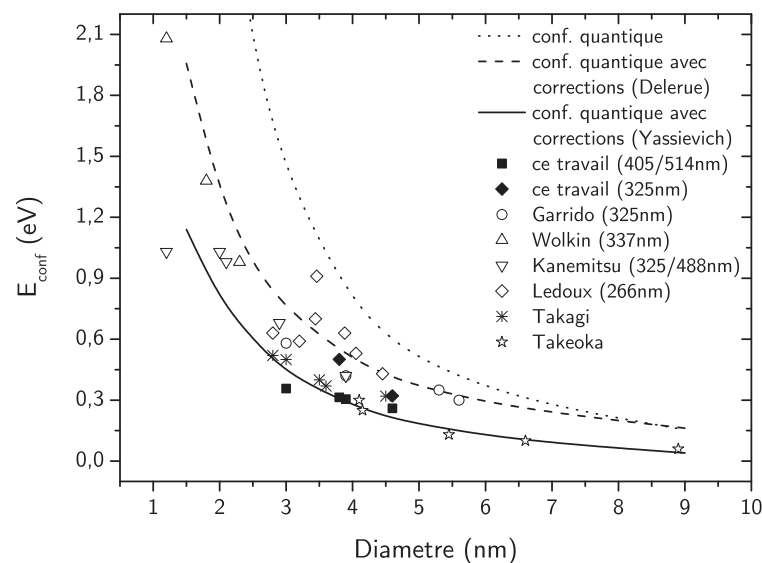


Figure 4.3. Synthèse des points expérimentaux publiés [12,19-23] et leur corrélation avec les modèles théoriques [24,25].

La corrélation entre la taille des nanoparticules et le gap optique obtenu par photoluminescence a été le sujet de longues discussions dans la littérature. Une synthèse de ces résultats ainsi que ceux de cette étude sont présentés sur la figure 4.3. On remarque que les points sont assez dispersés. Plusieurs facteurs peuvent influencer l'estimation du gap optique par des études de photoluminescence. Premièrement, il est difficile de déterminer exactement la taille moyenne et la distribution de taille d'un ensemble de nanocristaux luminescents. Deuxièmement, le pic de photoluminescence ne correspond pas forcément à l'émission des nanocristaux de taille moyenne, mais de ceux dont la taille présente un meilleur rendement. Troisièmement, la méthode de préparation des nanocristaux est cruciale, dans le sens où en fonction des conditions de croissance, l'environnement des nanocristaux peut être différent en termes de passivation, configuration des liaisons à la surface ou des interactions entre nanocristaux. De plus, le choix des conditions de photoluminescence (longueur d'onde, puissance) est aussi très important, car elles influencent la forme du spectre.

Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire dans un puits sphérique avec barrières de potentiel infinies et des particules qui n'interagissent pas, l'énergie du confinement varie en r^{-2} . On peut alors écrire le gap optique comme :

$$E_g(r) = E_{gSi} + \frac{A}{r^2} \quad (4.1)$$

où A est une constante positive.

Il est évident que le gap du nanocristal est supérieur à celui du matériau massif E_{gSi} et qu'il s'élargit en diminuant r . Pourtant, les expériences montrent une dépendance en r beaucoup plus faible qu'en r^{-2} , plutôt en $r^{-0,8-1,5}$. Cette variation explique pourquoi il est supposé que les états d'interface jouent un rôle important dans la recombinaison radiative.

Malgré la différence entre données expérimentales et théorie, on ne peut pas dire que le modèle du confinement quantique n'est pas adapté à ce système. Depuis son application, plusieurs modifications ont été proposées afin de mieux expliquer les résultats expérimentaux. Il a été pris par exemple en compte le fait que les barrières de potentiel ne sont pas infinies, le confinement devient plus faible et la dépendance devient en r^{-2} , plus proche de ce qui est observé expérimentalement. Si on prend aussi en compte les interactions coulombiennes entre électron et trou, la dépendance est en r^{-1} .

4.3. Absorption

L'absorption a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique à angle d'incidence variable (VASE) en configuration I ($P=0^\circ$, $M=45^\circ$). L'utilisation de plusieurs angles fournit des données supplémentaires et permet ainsi d'ajuster davantage de paramètres simultanément, notamment l'épaisseur de la couche et les propriétés optiques des nanocristaux. Les valeurs de ces paramètres sont calculées en faisant correspondre un modèle de la structure aux résultats expérimentaux. Le modèle que nous avons utilisé pour les calculs ellipsométriques est présenté sur la figure 4.4. La démarche suivie consiste en deux étapes :

- détermination précise des épaisseurs du modèle, à l'aide d'un modèle de dispersion approximatif pour les nanocristaux,
- une fois les épaisseurs déterminées, nous fixons tous les paramètres afin d'obtenir directement n et k par inversion directe de Ψ et Δ .

Pour obtenir de façon fiable la dispersion par les nanocristaux, on fixe ou on limite un maximum de paramètres en utilisant les valeurs obtenues par d'autres techniques ; la composition et l'épaisseur de la couche ont été obtenues respectivement par XPS et par TEM et profilomètre mécanique.

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--------|---|---------------------------|---------|---|-------------|---------|---|----------|---------|---|---|
| 2 | F | 259.1 | % | SiO ₂ _isa.ref | 44.10 % | x | F nc-Si.dsp | 5.90 % | x | Void.ref | 50.00 % | x | x |
| 1 | F | 2547.9 | % | SiO ₂ _isa.ref | 88.20 % | x | F nc-Si.dsp | 11.80 % | x | x | | | |
| S | | | | C-si_isa.ref | | | | | | | | | x |

Figure 4.4. Modèle utilisé pour les calculs ellipsométriques. Le « F » dénote les paramètres qui sont ajustables (épaisseurs des deux couches et dispersion des nanocristaux).

Les films comportent trois couches :

- le substrat, Si cristallin, d'épaisseur infinie,
- la couche de SiO₂ + nanocristaux (L_1). Pour l'échantillon considéré, l'excès mesuré par XPS est de 11,8%. La couche se compose donc de 11,8% de Si (excès) et de 88,2% de SiO₂. Pour les calculs ellipsométriques, la couche est approximée par un indice effectif. L'approximation du milieu effectif utilisée est celle de Maxwell-Garnett [26] car il s'agit d'inclusions bien définies (nanocristaux),
- la couche de surface (L_2) qui représente la rugosité de la surface. Elle se compose de 50% du matériau de la couche du dessous et 50% de vide. Ici l'approximation de milieu effectif de Bruggeman a été utilisée.

L'épaisseur des couches a été choisie en se basant sur les mesures mécaniques montrées sur la figure 4.5 et une contrainte de $\pm 20\%$ de l'épaisseur nominale (253 et 28 nm pour L_1 et L_2 respectivement) a été imposée au modèle.

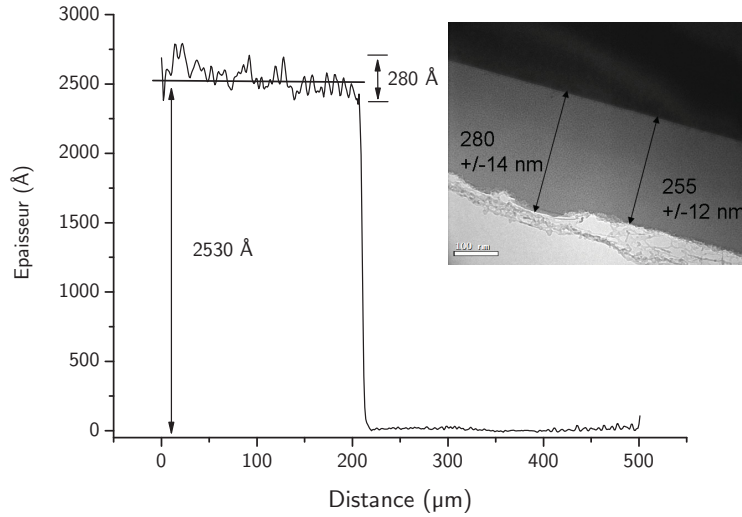


Figure 4.5. Mesure par profilomètre mécanique et photographie TEM de la couche active (11,8% de Si en excès).

Pour la dispersion des nanocristaux, à cause de la distribution de tailles et les faibles dimensions des cristallites, on doit s'attendre plutôt à un comportement semblable aux semiconducteurs amorphes. Des modèles adaptés à ce type de matériaux sont ceux de Forouhi-Bloomer [27], Tauc-Lorentz et leurs dérivés. Dans notre cas, la dispersion a été approximée par le modèle « new amorphous » du logiciel fourni avec l'ellipsomètre. Il s'agit d'un modèle dérivé du modèle Forouhi-Bloomer. La forme de la dispersion ainsi que la signification des divers paramètres est montrée sur la figure 4.6.

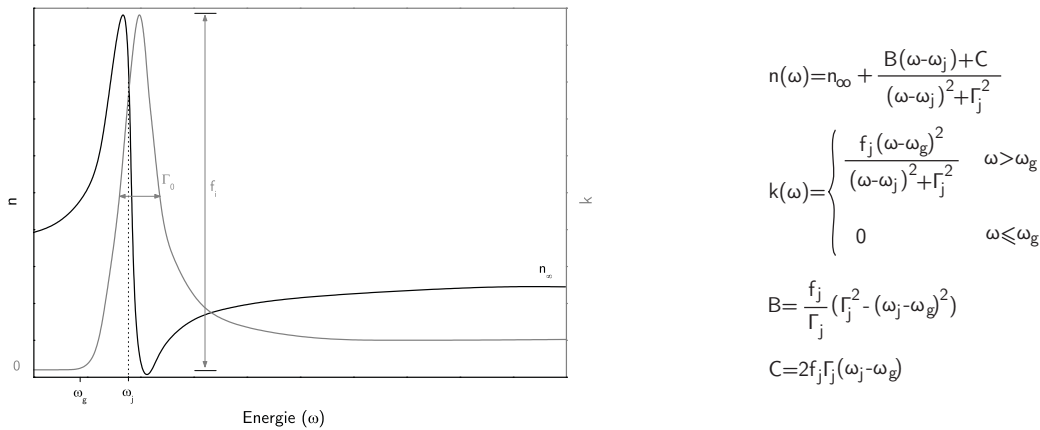


Figure 4.6. La dispersion du modèle « new amorphous » utilisé pour approximer la dispersion des nanocristaux.

Le modèle est valable pour la gamme d'énergies 1,5 – 4,5eV, gamme pour laquelle l'ajustement des sept paramètres a été effectué. La figure 4.7 montre les résultats obtenus par modélisation, en bon accord avec les points expérimentaux.

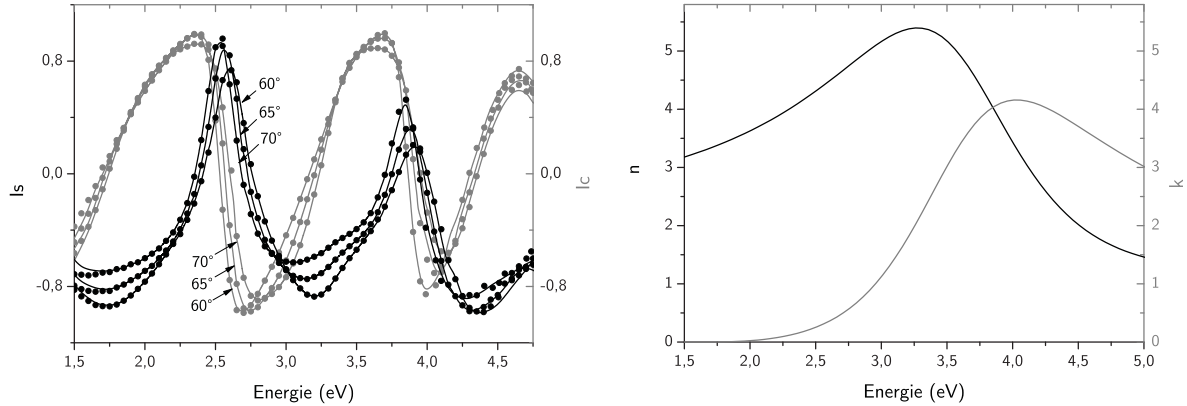


Figure 4.7. A gauche : résultats du modèle (traits) et données expérimentales (points) pour les deux composantes I_S et I_C . A droite : dispersion par l'ensemble des nanocristaux de la figure 4.5.

La valeur de χ^2 obtenue est de 9,31, ce qui est relativement faible, mais dans le cas de fits demandant beaucoup de paramètres, l'algorithme de minimisation (Levenberg-Marquardt) peut donner des résultats très différents, selon l'initialisation des paramètres. L'initialisation des valeurs a été faite comme suit :

- les épaisseurs estimées en se basant sur les mesures mécaniques,
- ω_g initialisé en se basant sur le modèle du confinement quantique et en connaissant la taille moyenne de nanocristaux,
- ω_j initialisé à 3,4 eV en se basant sur les propriétés de dispersion du Si,
- n_∞ pris égal à 1, une valeur typique pour les modèles Forouhi Bloomer ($n_{\infty\text{Si}}=1,32$),
- les deux paramètres restants ont été pris égaux à 1.

Le tableau 4.1 montre les valeurs obtenues, ainsi que la matrice de corrélation. Cette dernière permet de vérifier s'il y a corrélation entre les paramètres de fit, car l'algorithme de minimisation ne garantit pas une solution unique. En général, des valeurs inférieures à 0,6 - 0,7 correspondent à des paramètres non corrélés. Pour des valeurs supérieures à 0,7 (en gris sur le tableau), une corrélation peut exister. La plus grande valeur obtenue étant 0,862, on considère que l'ajustement est plutôt correct.

| | L_1 | L_2 | n_∞ | ω_g | f_j | ω_j | Γ_j | <i>Valeurs obtenues</i> |
|------------|-------|-------|------------|------------|-------|------------|------------|--------------------------------|
| L_1 | 1,000 | 0,078 | 0,700 | 0,664 | 0,797 | 0,663 | 0,763 | $2547,9 \pm 7,029 \text{ \AA}$ |
| L_2 | | 1,000 | 0,308 | 0,152 | 0,270 | 0,110 | 0,162 | $259,1 \pm 3,456 \text{ \AA}$ |
| n_∞ | | | 1,000 | 0,512 | 0,314 | 0,603 | 0,815 | $1,707 \pm 0,0442$ |
| ω_g | | | | 1,000 | 0,862 | 0,791 | 0,766 | $1,778 \pm 0,0502 \text{ eV}$ |
| f_j | | | | | 1,000 | 0,720 | 0,635 | $0,763 \pm 0,0451$ |
| ω_j | | | | | | 1,000 | 0,729 | $3,599 \pm 0,0441 \text{ eV}$ |
| Γ_j | | | | | | | 1,000 | $0,911 \pm 0,0264 \text{ eV}$ |

Tableau 4.1. Matrice de corrélation et valeurs des paramètres d'ajustement obtenues.

L'épaisseur précise ayant été obtenue à l'aide du modèle de dispersion simplifié, on peut calculer directement l'absorption par inversion directe de Ψ et Δ dans toute la gamme du spectre expérimental (1-5 eV). L'absence d'artefacts ou d'autres discontinuités valide le modèle. Position et nature du gap peuvent être renseignés par les tracés de Tauc [28] (applicables pour des matériaux amorphes) qui sont de la forme :

$$[\alpha(h\nu)h\nu]^{1/m} \quad (4.2)$$

où α est l'absorption et $h\nu$ l'énergie des photons. L'exposant m nous donne des droites pour différents cas de bandes interdites :

- $m=0,5$: gap direct, transition permise (généralement valable pour $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$),
- $m=1.5$: gap direct, transition interdite,
- $m=2$: gap indirect, transition permise (valable pour $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$),
- $m=2.5$: gap direct, transition interdite.

La figure 4.8 présente les tracés de Tauc pour tous les cas de bandes interdites. On constate l'existence de deux bandes interdites. Une directe à 3,4 eV qu'on retrouve aussi dans le Si massif (premier gap direct $E_{\Gamma_1}=3,4 \text{ eV}$). Le plus petit gap correspond à une bande interdite indirecte de 1,78 eV. Il semble alors que le gap des nanocristaux retient son caractère indirect. Ce résultat est en accord avec les observations de plusieurs auteurs [12,29,30] et la durée de vie très longue qui caractérise la luminescence des nanocristaux. On remarque que le gap s'élargit lorsque la taille des nanocristaux diminue, en accord avec la théorie du confinement quantique qui prévoit un gap moyen de 1,84 eV pour l'échantillon. L'écart est probablement dû au fait que proche du gap indirect l'absorption est très faible, aux limites de détection de

l'ellipsomètre. Pour mesurer plus précisément, il faudrait une mesure d'absorption avec la couche déposée sur un substrat transparent.

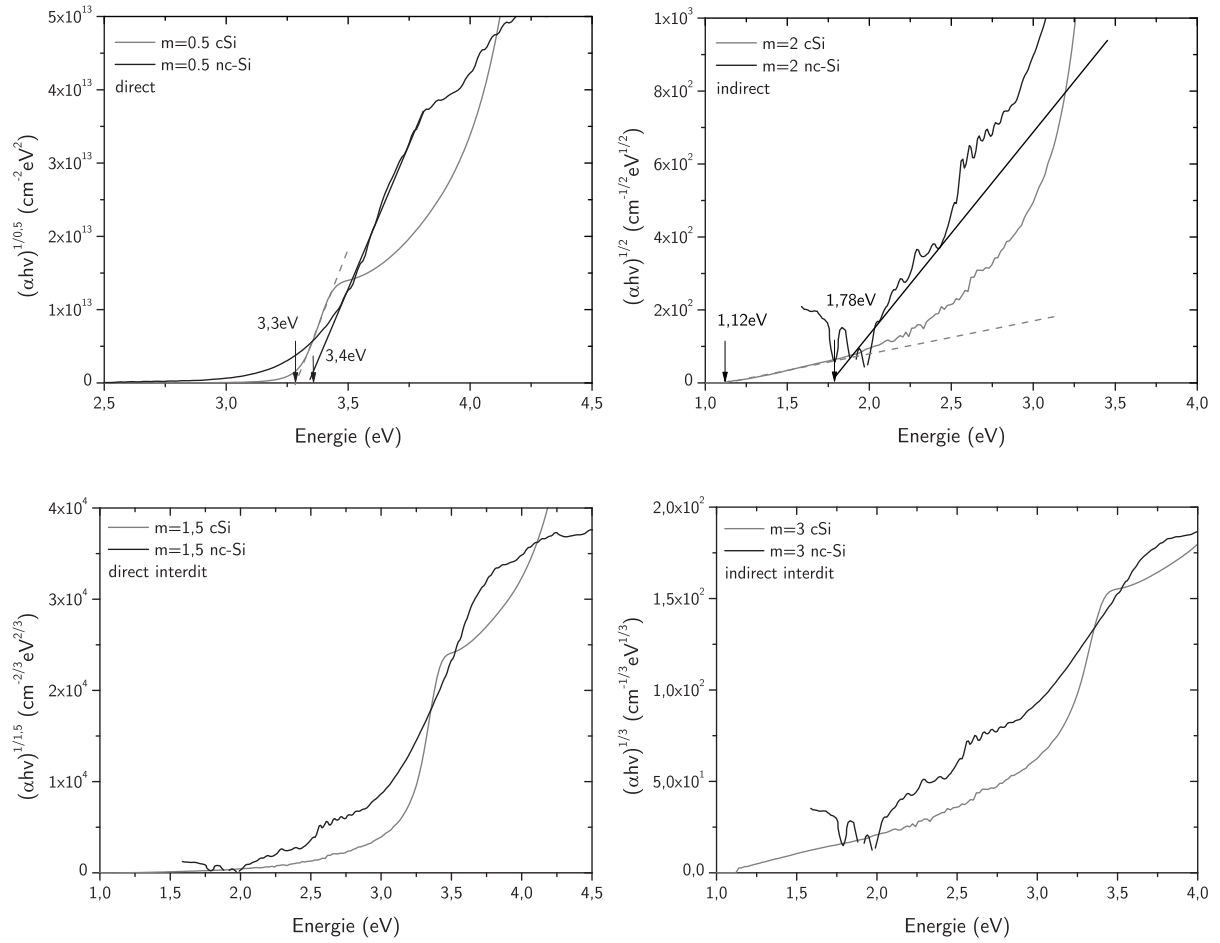


Figure 4.8. Tracés de T_{auc} pour l'absorption par les nanocristaux (noir) et par le Si cristallin (gris) pour comparaison.

Il est intéressant, enfin, de comparer la dispersion des nanocristaux avec celles du Si cristallin et du Si amorphe. La figure 4.9 montre la variation de n et k pour les trois matériaux.

On remarque que les nanocristaux retiennent une partie des caractéristiques du Si cristallin, contrairement au Si amorphe pour lequel on observe une courbe lisse. On observe aussi que les deux points critiques du Si à 3,4 et 4,5 eV sont plus rapprochés dans le cas des nanocristaux.

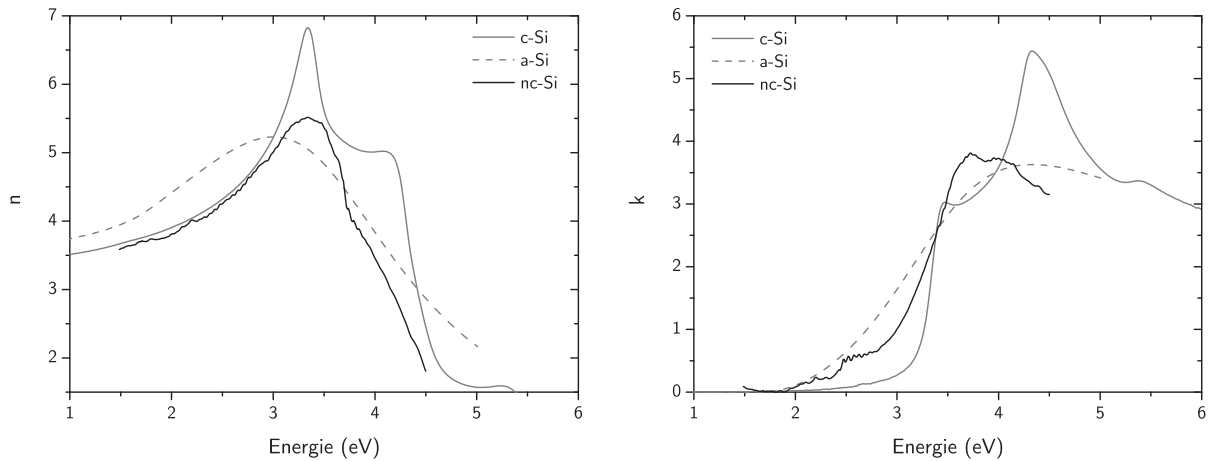


Figure 4.9. Variation de n et k pour le Si cristallin, le Si amorphe et les nanocristaux de Si.

Un tel comportement a été observé aussi par d'autres auteurs [31-33] et est attribué au confinement quantique. Finalement, ce résultat montre que les nanoparticules sont cristallines et non pas amorphes et que même pour de petites dimensions elles gardent certaines propriétés du matériau massif.

4.4. Décalage de Stokes

Dès l'apparition des premiers modèles de confinement élaborés pour le Si poreux, il s'est avéré que le gap mesuré par absorption était en accord avec la théorie, mais que celui mesuré par photoluminescence se trouvait 300-900meV plus bas en énergie, comme montré sur la figure 4.10.

La quasi-totalité des études sur les nanocristaux que l'on trouve dans la littérature constatent un décalage de Stokes de l'ordre de quelques centaines de meV (typiquement 0,3-0,9 eV). Ce décalage existe indépendamment de la méthode de fabrication des nanocristaux, et on le retrouve aussi dans le Si poreux. Dans les paragraphes qui suivent, on détaillera les mécanismes proposés pour expliquer cet effet.

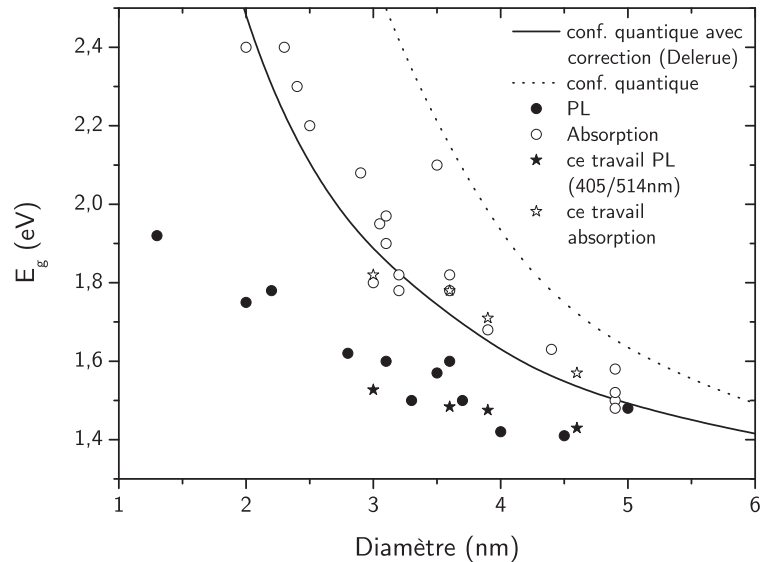


Figure 4.10. Compilation de points expérimentaux [34,35] du gap optique en fonction de la taille obtenu par absorption et photoluminescence. Nos points expérimentaux (ellipsométrie-PL) sont en rouge. Le trait plein correspond au modèle de confinement quantique corrigé [38].

Il existe donc un décalage de Stokes important dans le système des nanocristaux de Si. Toutes les études de la littérature, la nôtre y compris, sont en accord avec ce résultat, pour le traitement non seulement du Si poreux [35], mais aussi des nanocristaux de Si entourés de silice [18,36]. Plusieurs mécanismes ont été proposés depuis pour expliquer ce décalage.

4.4.1. Relaxation dans un état excité délocalisé

La figure 4.11 présente la configuration d'une relaxation dans un état excité localisé pouvant se présenter quand le système électronique se couple à un déplacement atomique. En ordonnée est reporté le déplacement atomique, l'état fondamental étant à $Q=0$. Avec l'absorption d'un photon (i), le système relaxe à l'état excité à Q_0 . Le déplacement d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction provoque un affaiblissement de la liaison (passage d'un état de caractère liant à un état à caractère anti-liant). L'énergie gagnée par ce déplacement est représentée par le paramètre Franck-Condon (d_{FC}). La désexcitation aura lieu avec un photon suivant la flèche (ii) avec une énergie $E_{abs}-2d_{FC}$. Sur la figure 4.11, le calcul quantitatif du paramètre Franck-Condon est reporté pour différents cas de potentiels de déformation (Ξ_i) et en fonction du gap des nanocristallites.

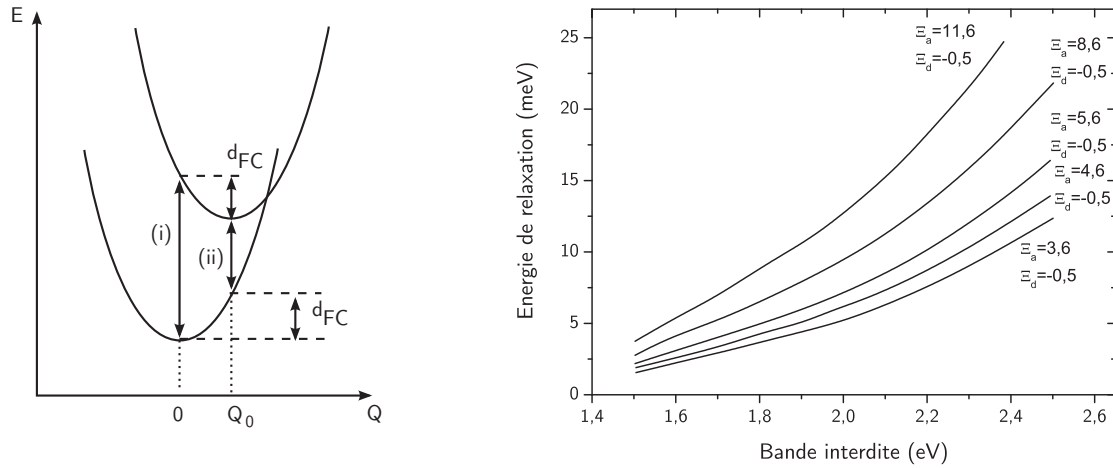


Figure 4.11. Relaxation dans un état délocalisé d_{FC} : paramètre Franck-Condon. A droite, calcul du paramètre Franck-Condon en fonction du gap du nanocrystal. Les différents Ξ représentent différents potentiels de déformation utilisés dans les calculs [24].

Le décalage de Stokes correspondant à ce modèle est de l'ordre de 10 à 50 meV et ne peut donc pas expliquer les décalages beaucoup plus importants rencontrés dans la littérature.

4.4.2. Excitons auto-piégés

Supposons qu'on soit dans le cas d'une liaison covalente, et que l'absorption d'un photon déplace des porteurs d'un état liant à un état anti-liant. Avec suffisamment d'énergie, et s'il s'agit d'une molécule libre, ce déplacement conduit à l'affaiblissement ou à la rupture de la liaison et donc à la dissociation de la molécule. Dans le cas d'un nanocrystal, une telle liaison ne peut pas se dissocier à cause des atomes voisins qui constituent un milieu élastique. Le système va alors s'équilibrer à une longueur de liaison plus grande, avec une séparation réduite entre l'énergie de σ et σ^* . Si celle-ci est plus petite que la bande interdite du système, l'exciton piégé sur la liaison allongée sera stable ou métastable. Le processus est illustré sur la figure 4.12.

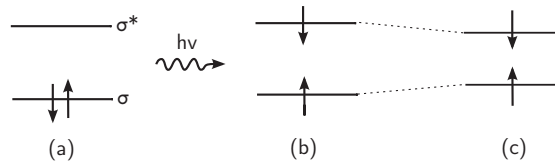


Figure 4.12. Absorption d'un photon (b) par une liaison covalente (a) et relaxation sur un état de liaison allongée (c) [24].

La figure 4.13.a montre la configuration énergétique pour l'existence d'un exciton auto-piégé. L'état fondamental et le premier état excité sont délocalisés dans le cristallite et suivent une

forme parabolique. Cependant, à partir d'une valeur critique Q_c , le système excité va se relaxer dans un état Q_e (liaison étirée) qui devient plus favorable énergétiquement (exciton auto-piégé) et la désexcitation se fera avec l'émission d'un photon $h\nu_L$.

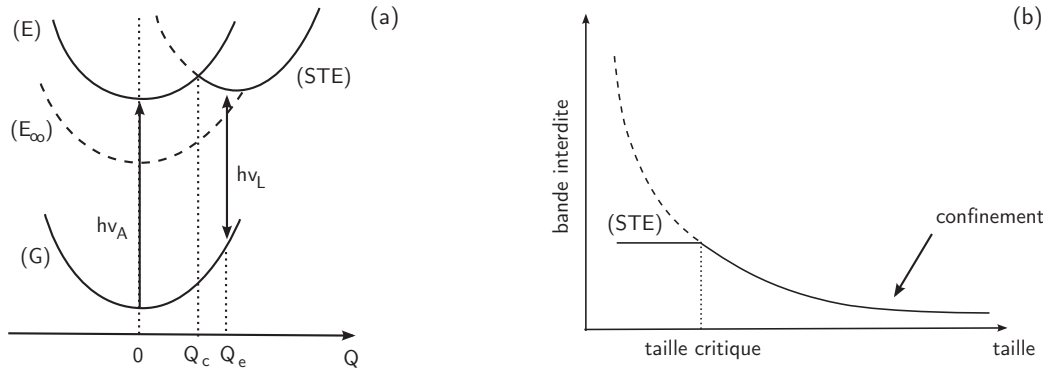


Figure 4.13. (a) Diagramme énergétique d'un exciton auto piégé (Self-trapped exciton – STE). (b) Schématisation de la taille critique à partir de laquelle les excitons auto-piégés se forment [24].

Delerue et al [14] ont effectué des calculs pour ce système et ont montré qu'il est possible d'avoir ce type d'excitons au niveau des liaisons Si-Si de la surface du nanocristal. Comme mentionné, la formation ou non d'un exciton auto piégé dépend de la bande interdite du système. Il existe alors une taille critique de nanocristaux à partir de laquelle on peut avoir des excitons auto-piégés. Pourtant, on ne peut pas avoir d'estimation de cette taille critique car elle dépend non seulement de la bande interdite du cristallite, mais aussi de la configuration des liaisons à sa surface. Toutefois, l'explication du décalage de Stokes par des excitons auto-piégés est plausible, les shifts étant du même ordre.

4.4.3. Etats localisés sur les liaisons Si=O

C'est un modèle proposé pour le Si poreux et qui vise initialement à expliquer la différence de comportement du Si poreux exposé à l'air ou non. Il concerne les nanocristaux de très petites tailles passivés avec de l'oxygène. Le modèle prévoit que, dans les nanocristaux passivés avec de l'hydrogène, la recombinaison se fait par des excitons libres indépendamment de la taille des nanocristaux. En présence des liaisons Si=O, on a le cas de la figure 4.13.b :

- pour des diamètres supérieurs à 2-3 nm la recombinaison se fait par excitons libres,
- pour des tailles de nanocristaux inférieures à 2-2,5 nm, l'exciton se piège au niveau de la liaison Si=O et le gap se stabilise légèrement au dessus de 2 eV.

Ce modèle a été confirmé par des simulations [23], mais pour les tailles de nanocristaux obtenues dans cette étude, on se place plutôt dans le premier cas, pour lequel le gap des nanocristaux n'est pas suffisamment élevé pour permettre le piégeage au niveau des liaisons Si=O.

4.5. Forme du spectre de photoluminescence

Le spectre de photoluminescence est constitué d'un pic large ayant une allure à peu près Gaussienne. On peut facilement imaginer qu'une telle forme est induite par l'émission provenant d'un très grand nombre de nanocristaux de tailles diverses. Pourtant, certains éléments montrent que la corrélation taille-spectre de PL n'est pas facile. D'une part, la forme du spectre est légèrement étirée côté hautes énergies, alors qu'on observe une queue de distribution de taille plutôt côté des grands diamètres (faible énergie). Cette différence peut s'expliquer du fait que les nanocristaux de petits diamètres ont un rendement plus élevé. D'autre part, leur position n'est pas celle prévue par les calculs théoriques qui, comme vu précédemment, semblent corrects pour les mesures d'absorption. Par la suite, nous essayerons de mieux comprendre les spectres de PL et de les corréler avec les propriétés structurales.

Nous allons considérer un échantillon de distribution de tailles donnée (mesurée expérimentalement) et montrée sur la figure 4.14 et appliquer les deux modèles de la littérature et comparer les spectres de PL « théorique » et mesuré.

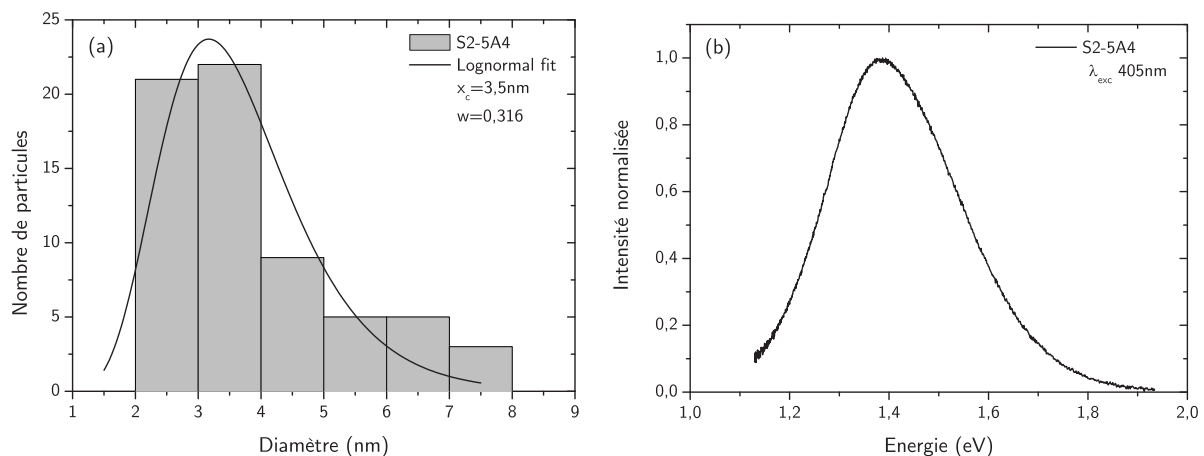


Figure 4.14. (a) Distribution de tailles obtenue par EFTEM et (b) spectre de PL pour l'échantillon S2-5A4. (11,8% excès de Si, RTP 1060°C - 90s + 1025°C - 1h + passivation).

Le but n'est pas de construire un modèle quantitatif précis mais d'obtenir plus d'informations sur le mécanisme d'émission à travers des modèles macroscopiques approximatifs, et ce sans avoir recours à des simulations atomiques complexes.

4.5.1. Modèle simple de confinement quantique

Ce modèle a été proposé par Ledoux [37] et prend en compte le confinement quantique ainsi que la contribution des défauts non radiatifs. Les paramètres à introduire dans ce modèle sont :

- la distribution de tailles,
- la largeur spectrale de l'émission d'un nanocristal,
- la densité moyenne des défauts non radiatifs.

Nous allons détailler étape par étape le processus.

En premier, nous avons l'absorption des photons de pompe par les nanocristaux. Pour simplifier, on considère que tous les nanocristaux absorbent de la même façon, c'est-à-dire que la section efficace d'absorption ne dépend pas du gap ; $a(d)$ est alors constant. Plus le volume d'un nanocristal est grand, plus il est probable qu'il absorbe un photon. La probabilité d'absorption en fonction du diamètre du nanocristal peut alors s'écrire sous la forme :

$$a(d)d^3 \tag{4.3}$$

Pour un nanocristal, on considère que la probabilité de trouver un défaut est proportionnelle à son volume. Le rendement $\eta(d)$ du nanocristal sera alors :

$$\eta(d) = e^{-\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 N_d} \tag{4.4}$$

où N_d est la densité moyenne des défauts non radiatifs. Pour calculer la bande interdite en fonction de la taille, on utilise la relation dérivée par Proot et al. [38] qui semble bien décrire les mesures d'absorption :

$$E_g(d) = E_{gSi} + \frac{4,122}{d^{1,39}} \tag{4.5}$$

Contrairement aux semi-conducteurs à gap direct, l'émission par les nanocristaux est décrite par un spectre assez large de l'ordre de la centaine de meV. Ceci a été vérifié expérimentalement par Sychugov et al. [2] et aussi observé pour des nanocristaux de distribution de tailles très étroite [39]. Dans leur modèle, Ledoux et al. utilisent une gaussienne de 250 meV de large pour décrire le spectre d'émission d'un nanocristal. Il n'y a pas de raison physique pour ce choix et les données expérimentales [2] montrent plutôt un pic de forme lorentzienne de largeur $w=114$ meV à 300K. Pour simplifier, on considère cette largeur fixe pour toutes les tailles des nanocristaux. On décrira alors le spectre d'émission par un nanocristal de taille donnée comme :

$$f_d(d) = \frac{2\eta(d)}{\pi} \frac{w}{4(E - E_g(d))^2 + w^2} \quad (4.6)$$

L'émission par un ensemble de nanocristaux avec une distribution de tailles $\rho(d)$ sera :

$$I(E) \propto \int_0^\infty \rho(d) f_d(d) a(d) d^3 dd \quad (4.7)$$

En appliquant ce modèle à l'échantillon décrit sur la figure 4.14.a et en prenant une valeur standard de l'ordre de 10^{17} cm⁻³ [37] pour N_d , on obtient la courbe en trait pointillé de la figure 4.18.

On remarque deux points importants :

- le pic du spectre ne coïncide pas avec celui du spectre expérimental. Ceci est attendu car (4.5) donne un gap supérieur et aucun processus inclus dans le modèle n'introduit un red-shift.
- la forme du spectre est correcte mais la largeur à mi-hauteur ne correspond pas à celle trouvée expérimentalement.

Ce modèle est simple à appliquer et donne des résultats cohérents mais les simplifications faites résultent en un écart avec les données expérimentales.

4.5.2. Modèle de confinement quantique avec états de surface

Islam et al. [40] ont proposé un modèle plus élaboré pour l'émission des nanocristaux prenant en compte les états de surface. Les processus d'absorption et d'émission sont schématisés sur la figure 4.15.

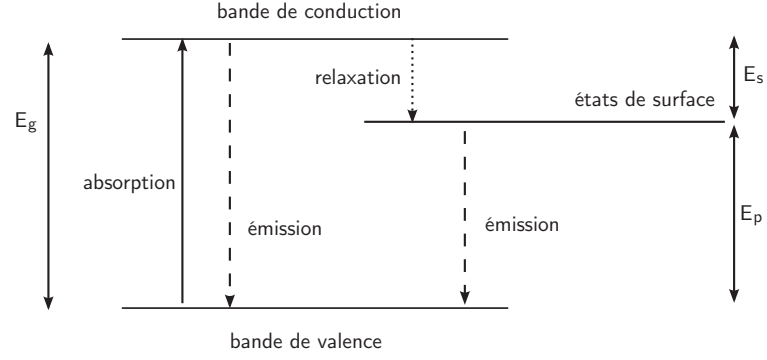


Figure 4.15. Schéma du modèle de luminescence avec la participation des états de surface, proposé par Islam et al [40].

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

$$N_r \propto VA \sim d^3 d^2 \quad (4.8)$$

Le rendement des recombinaisons radiatives est fonction de la force d'oscillateur (f) et varie avec la taille selon :

$$f \sim 1/d^\alpha \quad (4.9)$$

où l'exposant α dépend des propriétés du matériau. Le rendement s'exprime donc suivant :

$$\eta(d) \propto N_r f \sim d^5 d^{-\alpha} \quad (4.10)$$

et l'intensité de PL sera donnée par :

$$I(d) \propto P(d)\rho(d) \quad (4.11)$$

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

$$E_{pl} = E_{gSi} + \Delta E - E_s - E_b \quad (4.12)$$

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

Finalement, pour une distribution de tailles log-normale centrée à d_0 avec une largeur σ comme dans notre cas, l'intensité de PL sera donnée par la relation :

$$I(\Delta E) \propto \frac{(C / \Delta E)^{(5-a+n)/n}}{nC\sigma} \exp \left[-\frac{\{\ln(C / \Delta E)^{1/n} - \ln(d_0)\}^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4.13)$$

Les énergies E_s et E_b sont considérées constantes avec la taille pour simplifier, et ont pour valeurs 50 et 70 meV respectivement [41-43] pour des nanocristaux de 2-6 nm de diamètre. Pour des nanocristallites de diamètre supérieur à 2nm, le paramètre α prend la valeur 3.

L'application de ce modèle conduit à la courbe en trait discontinu sur la figure 4.18. On remarque pour les valeurs typiques de E_s qu'on s'approche plus des données expérimentales en termes de position du pic. En ajustant E_s qui dépend de la surface des nanocristaux (type des liaisons, passivation), on peut faire coïncider le pic avec les résultats expérimentaux en restant dans une gamme de valeurs physiquement raisonnables (quelques dizaines de meV). Ceci montre que les états de surface jouent un rôle important sur l'émission. Pourtant, le problème de largeur du spectre persiste ; les spectres calculés avec les deux modèles ont une largeur plus importante que celle observée expérimentalement.

4.5.3. Interaction entre nanocristaux

Dans la perspective de contrôler la taille des nanocristaux, plusieurs groupes ont élaboré des multicouches de $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ [44]. Ils ont observé qu'en variant l'épaisseur des couches de séparation SiO_2 , les propriétés d'émission (forme du spectre, déclin de PL) des nanocristaux subissaient des modifications. Ceci montre l'existence d'interactions entre nanocristaux, interactions qui faiblissent en espaçant les couches de nanocristaux.

Les nanocristaux peuvent interagir suivant :

- l'effet tunnel,
- l'effet Förster.

Nous allons tenir compte de ces effets et voir leur influence sur la forme du spectre.

Effet tunnel

L'effet tunnel a été déjà observé dans des grands ensembles de nanocristaux. La fuite des porteurs d'un nanocristal à l'autre est schématisée sur la figure 4.16.

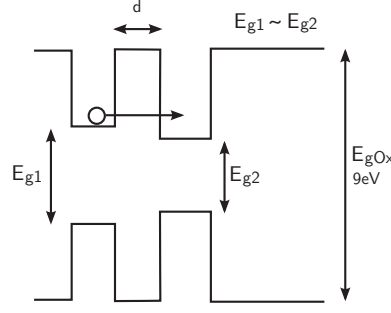


Figure 4.16. Illustration de la transition d'un porteur d'un nanocristal à un autre par effet tunnel.

Si les deux clusters sont à peu près de la même taille (les fonctions d'onde des niveaux supérieurs d'un nanocristal se recouvrent avec celles du niveau inférieur du nanocristal voisin), le tunnel sera résonant. Dans ce cas, le tunneling est équiprobable dans toutes les directions et diminue exponentiellement avec la distance entre nanocristaux. Le calcul précis du rendement de l'effet tunnel dans des grands ensembles de nanocristaux de différents gaps et à des distances aléatoires est un problème complexe. Il est traité de façon exhaustive par Delerue et al [9], mais dans notre cas, pour simplifier, on suivra l'approche de Belyakov [45] et utilisera l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin établie pour des doubles puits quantiques [46] :

$$w_{\text{tunnel}} = \left(\frac{1}{2d_p} \right) \left(\frac{2E}{m_p} \right)^{1/2} \frac{16E(V-E)(m_p/m_b)}{\left[V + \left((m_p/m_b) - 1 \right) E \right]^2} \exp \left[-2d_b \left(\frac{2m_b(V-E)}{\hbar^2} \right)^{1/2} \right] \quad (4.14)$$

où m_p et m_b les masses effectives dans la barrière et la particule respectivement, d_p et d_b la largeur de la barrière et la taille de la particule, V la hauteur de la barrière et E l'énergie du porteur. Même si cette relation donne le rendement pour l'effet tunnel résonant, elle a déjà été appliquée avec succès dans des cas de l'effet tunnel non résonant [47,48]. Nous avons utilisé les valeurs suivantes [49,50] :

- $m_p = 0,42m_0$ et $0,33m_0$ pour e et h respectivement (m_0 : masse au repos),
- $m_b = 0,19m_0$ et $0,29m_0$ pour e et h respectivement,
- $d_p = 3,5$ nm (taille moyenne obtenue par EFTEM),
- $d_b = 7$ nm (densité de l'ordre de 10^{18} cm⁻³ obtenue par EFTEM),
- $V = 3,7$ eV. On considère que le gap des nanocristaux ($\sim 1,8$ eV, obtenu par (4.5) pour $d=3,5$ nm) se situe au milieu de la bande interdite du SiO₂.

Transfert Förster

Le transfert d'énergie Förster résonant est un processus d'échange d'énergie entre deux molécules, ou dans notre cas deux nanoparticules. Plus spécifiquement, des paires électron-trou peuvent migrer d'un nanocrystal à l'autre à travers une interaction dipôle-dipôle ou multipôle. La figure 4.17 illustre ce processus pour un atome/particule donneur et une particule accepteur interagissant par un couplage :



Cet effet a déjà été observé dans le cas de nanocristaux de CdSe [51] et certains auteurs ont démontré qu'il peut s'appliquer également aux systèmes à base de nanocristaux de Si [52].

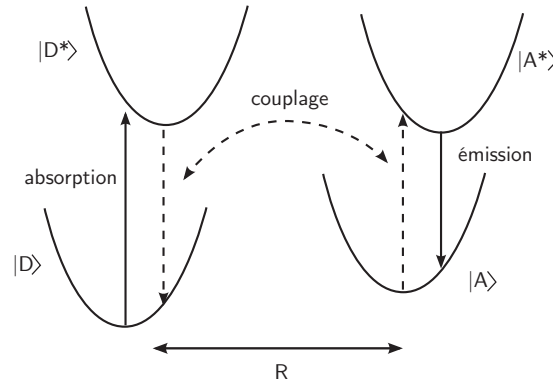


Figure 4.17. Illustration du transfert Förster : l'ion donneur D excite un ion accepteur A par un couplage dipôle-dipôle. La recombinaison radiative a lieu au niveau de l'ion accepteur.

Le transfert Förster dépend de la distance entre nanocristaux et du couplage qui existe entre eux. Selon la théorie Miyakawa-Dexter [53], le rendement de ce processus corrigé pour le couplage électron-phonon est approximé par :

$$w_{Fr} = w_{pl} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \exp(-\beta \Delta E) \quad (4.16)$$

où w_{pl} est le rendement de photoluminescence, R_0 la distance effective de Förster (la distance à laquelle $w_{pl} = w_{transfer}$), r la distance entre bords de nanoparticules. Le paramètre β dépend du couplage électron-phonon et ΔE est le « gap » entre l'énergie de l'état excité du donneur par rapport à celle de l'accepteur. La détermination de ΔE est complexe dans le cas des nanocristaux car ils présentent une distribution des tailles ; étant dépendante de la taille, ΔE n'a plus alors une valeur fixe comme pour les ions de terres rares, mais plutôt une distribution de valeurs. Dans le calcul, on va donc considérer, pour simplifier, une gamme de

1eV qui décrit bien la gamme des gaps possibles calculés à partir de la distribution des tailles. Pour β , la valeur 0,007 est choisie et R_0 est pris égal à 5 nm [45]. Ces paramètres sont difficiles à mesurer directement et/ou à déduire expérimentalement et nous en avons donc estimé l'ordre de grandeur.

En prenant en compte l'effet tunnel et le transfert Förster dans le modèle de Islam et al., nous obtenons la courbe en trait plein de la figure 4.18. Avec les approximations faites, il est normal qu'elle ne décrive pas parfaitement les données expérimentales. L'allure et la largeur à mi-hauteur sont toutefois respectées.

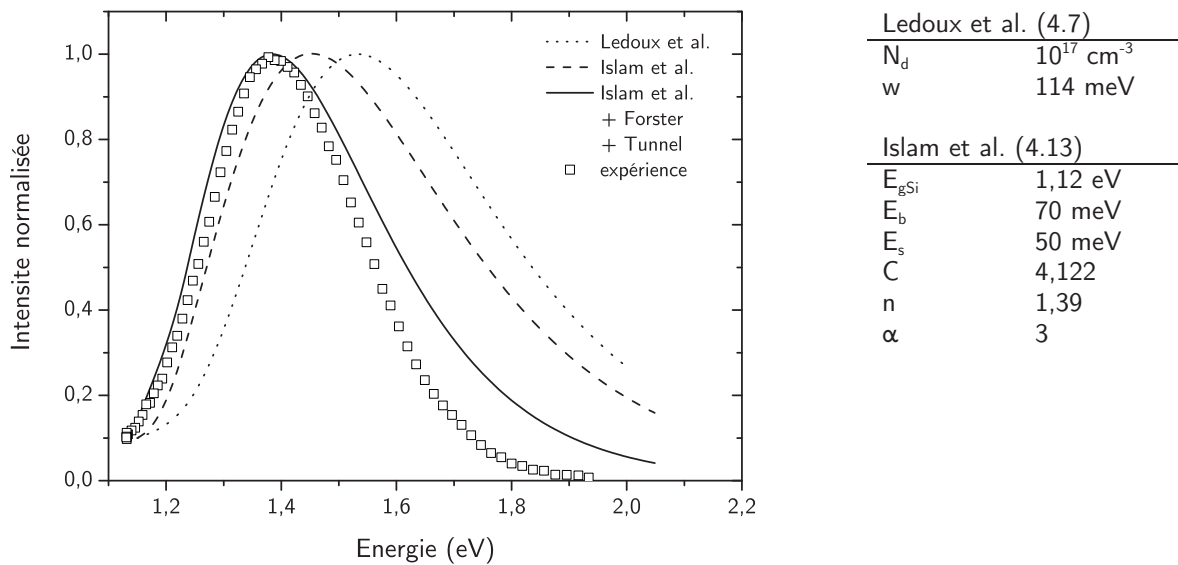


Figure 4.18. Résultats expérimentaux et la modélisation du spectre de photoluminescence par les modèles de Ledoux et al (pointillé) et Islam et al. sans (tirés) et avec (trait plein) les corrections des effets collectifs.

Ces calculs montrent la nature complexe de l'émission par les nanocristaux et que plusieurs mécanismes radiatifs et non radiatifs sont mis en jeu simultanément. De plus, certains phénomènes observés peuvent avoir plusieurs origines plausibles. Par exemple, le décalage de Stokes peut être expliqué soit par les états de surface, soit par les effets collectifs, ou par les deux agissant simultanément. Il est très difficile de séparer la contribution de chacun des effets et de les quantifier surtout quand il s'agit de grands ensembles de nanocristaux de tailles diverses. Néanmoins, on peut tirer certaines conclusions :

- les résultats obtenus par le modèle du confinement quantique rendent bien compte du gap des nanocristaux,
- le pic de photoluminescence ne correspond pas au pic de la distribution de taille car :

- la photoluminescence est le résultat de plusieurs mécanismes radiatifs et non radiatifs agissant simultanément,
- les états de surface interviennent dans le processus d'émission,
- la migration de porteurs/excitons et les interactions entre nanocristaux semblent jouer aussi un rôle important sur la forme du spectre.

Pour pouvoir quantifier les phénomènes, il faudrait appliquer les modèles sur un grand nombre d'échantillons ayant des distributions des tailles diverses et des densités connues et étudier la corrélation théorie/expérience. La mesure de la distribution des tailles doit être précise et il faut avoir une bonne connaissance des interfaces entre nanocristaux et SiO₂

4.5.4. Energie d'excitation

Une source de confusion dans les résultats présentés dans la littérature est le choix de la longueur d'onde d'excitation [54]. La plupart des équipes choisissent des sources d'excitation dans l'UV, d'autres choisissent d'exciter dans le visible. La question alors se pose, quelle est la bonne approche ? Nous avons testé plusieurs longueurs d'onde d'excitation afin de répondre à cette question. De manière générale, pour voir la luminescence des nanocristaux, on doit exciter un peu au dessus de leur gap optique, donc dans le visible (2-3 eV). En excitant à plus haute énergie, on risque d'exciter aussi des défauts de la matrice. La figure 4.19 présente les spectres de photoluminescence du même échantillon obtenus à température ambiante pour différentes longueurs d'onde d'excitation et à la même puissance.

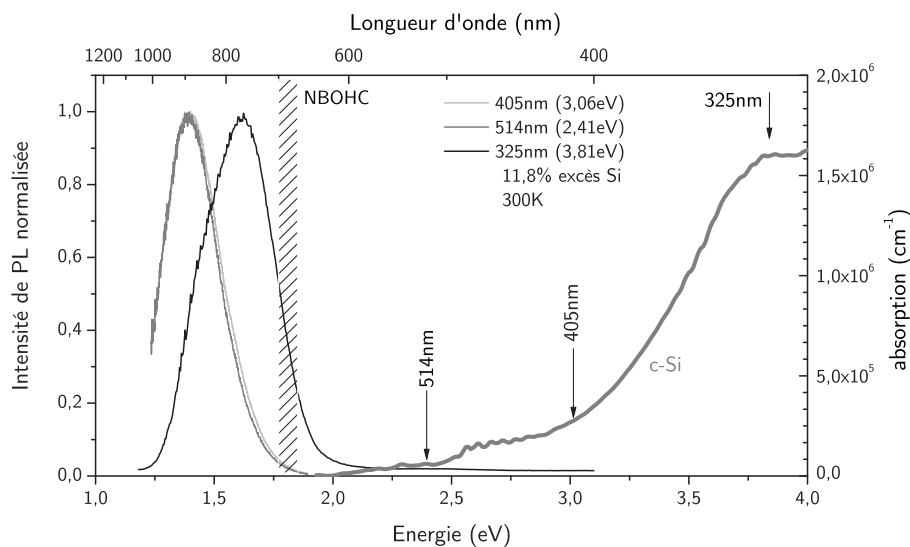


Figure 4.19. Spectres de photoluminescence normalisés, obtenus pour différentes longueurs d'onde d'excitation à température ambiante. Les flèches correspondent à l'énergie du laser de pompe. La courbe grise en trait épais correspond à l'absorption mesurée pour le même échantillon.

On remarque que les spectres obtenus pour des excitations à 405 et 514 nm coïncident et ne montrent aucune émission dans la partie rayée qui correspond au défaut NBOHC. Le spectre à 325 nm est décalé et plus large. La cause est probablement l'émission de NBOHC. La situation à basse température devient encore plus compliquée, car des défauts comme les radicaux de peroxy deviennent actifs provoquant plusieurs pics d'émission dans la gamme 2-2,8 eV. Ceci rend la déconvolution du spectre très difficile et peut conduire à des conclusions erronées. Le pic d'émission centré autour de 1,5 eV obtenu en excitant dans le visible est attribué aux nanocristaux, car la durée de vie associée à ce pic est très longue et le pic se décale avec la température. De plus, certains auteurs [55] ont montré pour l'excitation dans l'UV, que l'énergie des photons de pompe est suffisante pour créer des défauts dans la couche active. Il est donc préférable d'effectuer les mesures de photoluminescence dans le visible.

4.5.5. Puissance d'excitation

La variation de la forme du spectre en fonction de la puissance d'excitation peut nous donner des renseignements supplémentaires sur les mécanismes d'émission. On a effectué des mesures avec une puissance variable de 100 mWcm^{-2} à 700 Wcm^{-2} , l'échantillon étant toujours régulé en température pour éviter des problèmes d'échauffement dus au laser de pompe. L'évolution du spectre de photoluminescence avec la puissance d'excitation est présentée sur la figure 4.20.

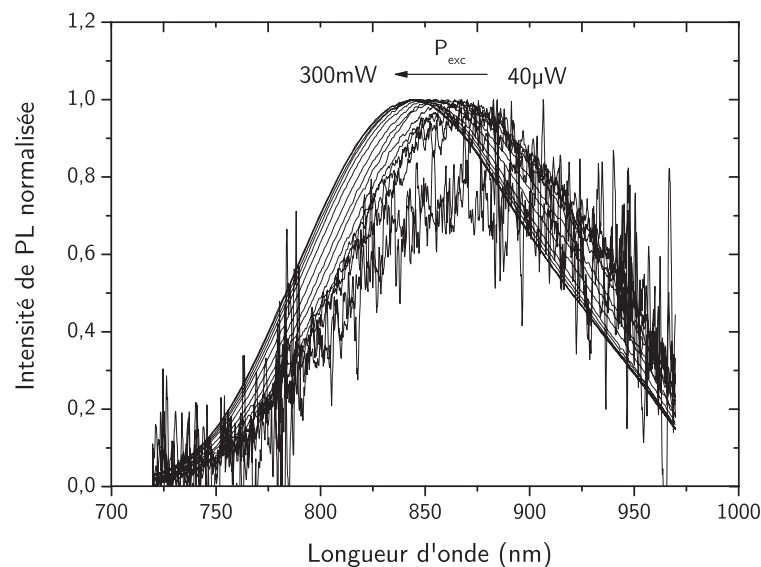


Figure 4.20. Evolution du spectre de photoluminescence avec la puissance d'excitation pour un échantillon ayant 11,8% de Si en excès et recuit suivant RTP $1060^{\circ}\text{C} - 90\text{s}$ + recuit lent $1025^{\circ}\text{C} - 1\text{h}$ + passivation. La taille du spot laser est de $90 \mu\text{m}^2$, $E_{exc} = 2,41 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$.

On remarque que la forme du spectre varie légèrement, surtout pour les puissances élevées. Le fait le plus marquant est que le spectre se décale vers les courtes longueurs d'onde quand la puissance d'excitation augmente. Le décalage est assez important et atteint une trentaine de nm pour quatre décades de variation de puissance. Le décalage suggère que la variation avec la puissance dépend de l'énergie de l'émission. On a donc suivi cette variation pour deux longueurs d'onde données, comme montré sur la figure 4.21. Pour la mesure de l'intensité et du temps de vie, un compromis a dû être fait par rapport à la source d'excitation. Le laser Ar^+ peut couvrir une grande gamme de puissance, mais il n'est pas modulable électriquement et la modulation mécanique n'est pas adaptée pour des mesures de durée de vie. Ces dernières ont été faites avec une diode laser à 405 nm, qui pourtant est limitée en puissance. Les deux lasers ont donné la même variation de la position du spectre de PL avec la densité de puissance (valeur absolue de l'intensité différente), on peut alors considérer que ce changement de longueur d'onde d'excitation ne perturbe pas le comportement des mesures.

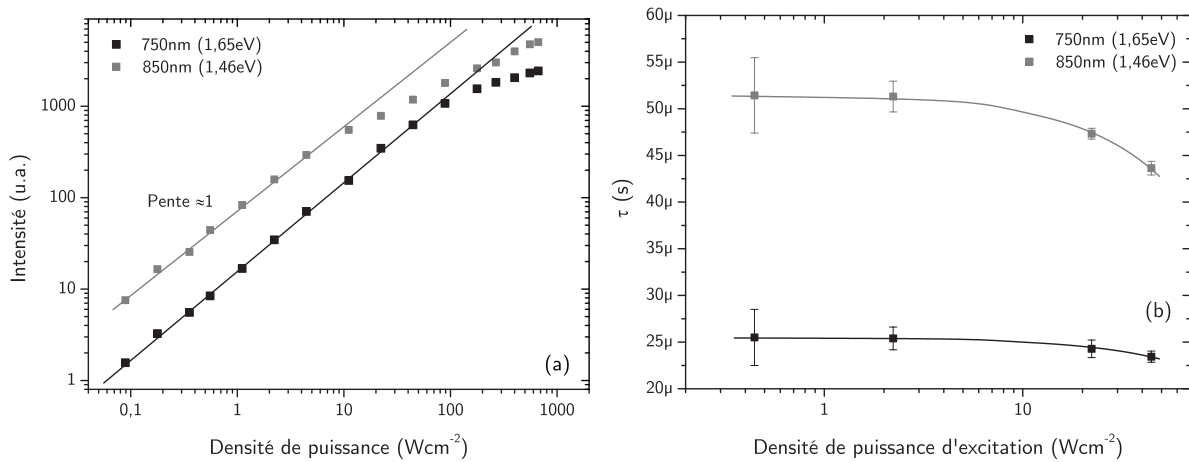


Figure 4.21. Evolution de (a) l'intensité de PL et (b) la durée de vie avec la puissance d'excitation pour deux longueurs d'onde. Même échantillon que celui de la figure 4.20, $T=300\text{ K}$.

On remarque que pour des faibles puissances, la variation de l'intensité est linéaire avec une pente sensiblement égale à 1 (0,965 et 0,971) pour les deux courbes pour deux à trois décades de puissance. Généralement, l'évolution de l'intensité de PL avec la puissance d'excitation suit une loi de la forme :

$$I \propto P^r \tag{4.17}$$

La valeur de l'exposant r nous renseigne sur le type de transition [56]. Pour $r=1$, on est dans le cas des transitions excitoniques. Pour une certaine puissance, la courbe de variation de l'intensité change de comportement et n'est plus linéaire. Le point de « décrochement » est

différent selon la longueur d'onde d'émission. Si on s'intéresse à la variation du temps de vie avec la puissance dans la gamme d'intérêt, c'est-à-dire au moment où les courbes commencent à dévier de la droite, on constate que sur la partie linéaire la durée de vie est constante, pour diminuer ensuite rapidement dans la partie non linéaire. Un tel comportement suggère qu'un mécanisme non radiatif est activé après un certain seuil de puissance. Cet effet a été observé aussi pour le Si poreux par Kovalev et al. [29] et également par d'autres auteurs [57]. Ils ont attribué cette évolution à l'effet Auger. Selon eux, tant qu'il existe une seule paire e-h dans chaque nanocristal, l'intensité varie de façon linéaire avec la puissance. Pour des hautes densités de puissance, pour lesquelles le taux de photo-génération de paires e-h dépasse le taux de recombinaison, plus d'une paire e-h peut se trouver dans un nanocristal en même temps. Dans ce cas, vu que la recombinaison radiative est très lente ($\tau \sim \mu\text{s}$), les porteurs se recombinent par effet Auger qui est beaucoup plus efficace ($\tau \sim \text{ns}$). Plus la durée de vie est longue, plus les porteurs restent longtemps dans les nanocristaux avant de se recombiner et l'effet Auger commence à être visible à plus basses puissances. Comme on voit sur la figure 4.21.b, et nous entrerons plus dans les détails au paragraphe 4.7.1, la durée de vie augmente avec la taille du nanocristal. On s'attend alors à ce que la déviation du comportement linéaire (début de saturation de l'intensité) commence à plus basse puissance pour les longues longueurs d'onde, comme c'est le cas sur la figure 4.21.a. Le spectre se décale alors vers les courtes longueurs d'onde. Cette explication semble très cohérente et ces résultats mettent en avant le fait que, comme dans le Si massif, dans les nanocristaux de Si, l'effet Auger reste un mécanisme de recombinaison très efficace, si plus d'une paire e-h se trouvent en même temps au niveau du nanocristal.

4.6 Dépendance avec la température

Les mesures en fonction de la température nous permettent d'identifier et de découpler les mécanismes de photoluminescence. Nous avons étudié la variation de l'intensité, l'énergie d'émission et la largeur à mi-hauteur du spectre de photoluminescence dans la gamme 20-300K. Un exemple de comportement typique de nos échantillons est montré sur la figure 4.22. Il faut noter que la largeur à mi-hauteur reste sensiblement la même, sans présenter aucune tendance.

En ce qui concerne l'intensité (figure 4.22), ce type d'évolution est souvent reporté dans la littérature, et possède certaines caractéristiques :

- l'intensité atteint un maximum dans la gamme 80-150 K, puis diminue, même pour les basses températures,
- le pic se décale vers les basses énergies avec l'augmentation de la température.

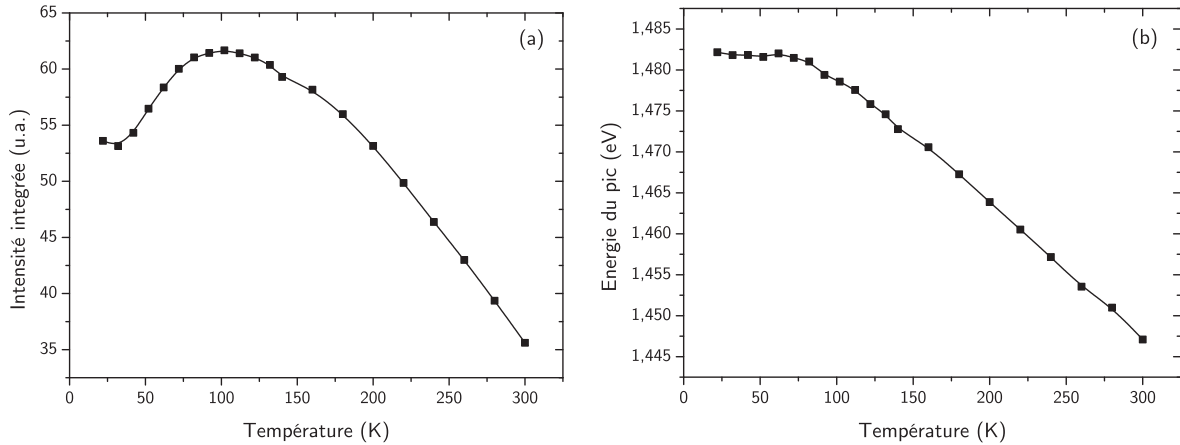


Figure 4.22. Exemple de variation (a) de l'intensité et (b) de la position du pic de photoluminescence en fonction de la température pour un échantillon ayant 11,8% de Si en excès, et recuit suivant RTP $1060^{\circ}\text{C} - 90\text{s} + \text{passivation}$.

La diminution de l'intensité dans la gamme 150-300 K est attribuée selon le modèle d'émission considéré :

- au passage des porteurs par effet tunnel à travers la barrière E^* (cf figure 4.2) de la bande de conduction à la bande de valence sans recombinaison radiative, dans le cas d'excitons auto piégés [58],
- à la fuite des excitons vers les grains voisins où vers les défauts [59,60].

De l'autre côté du maximum d'intensité (20-100 K), il existe deux explications dans la littérature. Il s'agit :

- d'un procédé de tunnel lent vers des défauts non radiatifs [61],
- d'une saturation de la photoluminescence à cause d'une puissance d'excitation trop élevée [29], le temps de vie augmentant fortement pour les très basses températures, comme on verra au paragraphe 4.7.

La variation de l'énergie du pic est quant à elle typique des matériaux semiconducteurs. Elle est causée par l'augmentation du gap avec la diminution de la température et peut être décrite par plusieurs lois empiriques (Varshni, Passler, Bose-Einstein).

4.6.1. Evolution avec la puissance

Afin de tester l'hypothèse de Kovalev et al. concernant la diminution de l'intensité à très basse température qui consiste à un simple mauvais choix de conditions de manipulation, nous avons suivi l'évolution, en fonction de la température et en fonction de la puissance, de l'intensité et de la longueur d'onde. Les résultats sont présentés sur la figure 4.23.

Il s'avère qu'en effet la partie basse température du spectre est très sensible à la puissance. Dans cet intervalle de température (20-150 K), le temps de vie varie d'à peu près une décade. Suivant le raisonnement du paragraphe précédent, plus les temps de vie sont longs, plus la puissance à laquelle l'effet Auger intervient est faible. Cette explication semble alors plausible. L'évolution de l'énergie du pic de photoluminescence supporte aussi ce raisonnement.

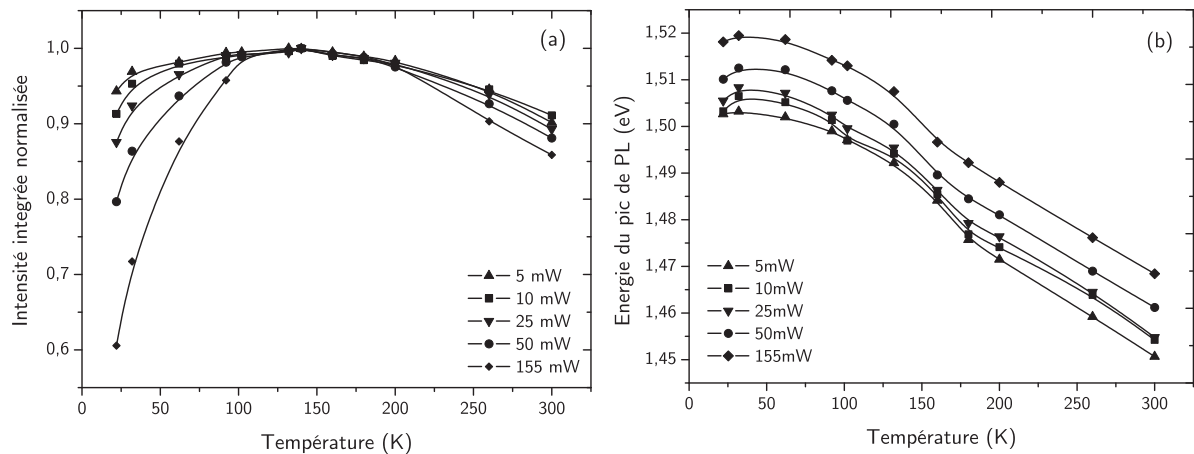


Figure 4.23. Evolution (a) de l'intensité et (b) de l'énergie du pic de photoluminescence avec la température et la puissance d'excitation, dans la gamme 20-300K, pour un échantillon ayant 11,1% de Si en excès et soumis à un recuit RTP 180s + passivation.

On remarque que la forme reste sensiblement identique, mais un décalage vertical apparaît avec la puissance, très semblable au comportement observé dans le paragraphe 4.5.2. Il faut noter de plus, que la variation de l'intensité dans la partie 150-300 K de la courbe est peu influencée par la puissance.

L'évolution de l'énergie, au moins dans la partie supérieure à 150 K, peut être bien décrite par une loi empirique, telle que Varshni, Pässler ou Bose-Einstein, avec les mêmes paramètres que pour le Si massif [62], en ajoutant juste un décalage vertical de l'ordre de l'énergie de confinement.

4.6.2. Evolution avec le traitement thermique

La photoluminescence étant une technique très sensible, nous l'avons utilisée afin d'établir l'existence d'un lien entre l'élaboration du matériau et l'évolution de la photoluminescence avec la température. Nous avons donc caractérisé une série d'échantillons constituée d'un éventail de recuits réalisé à partir de structures de même composition. La figure 4.24 présente la variation de l'intensité et de l'émission obtenue pour des combinaisons de recuits composés d'un recuit RTP 1060°C – 90 s suivi de recuits lents isochrones de 1h et de température allant de 0 à 1100°C.

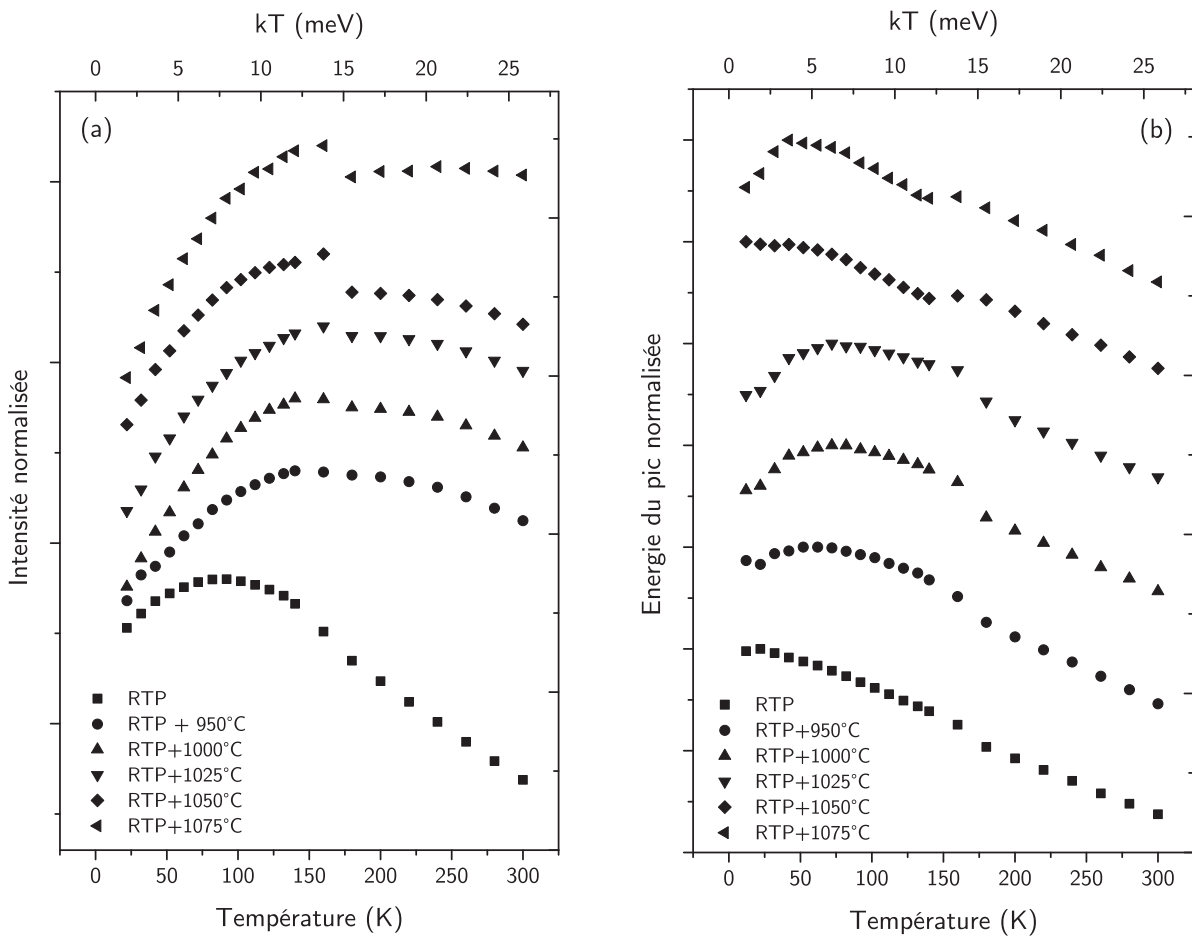


Figure 4.24. Evolution de (a) l'intensité et (b) l'énergie du pic de PL avec la température pour divers traitements thermiques. Les courbes sont normalisées et décalées pour plus de clarté, pour un échantillon ayant 11,1% de Si en excès.

Toutes les combinaisons de recuits ne sont pas reportées mais la tendance générale est que, dans la gamme 150-300 K, les courbes dépendent fortement des recuits et par conséquent de la structure du matériau. Pour les traitements thermiques « légers », comme par exemple le RTP (toutes les durées) ou le recuit lent à 950°C durant 1h, la diminution de l'intensité dans la partie 150-300 K est très rapide. Dans le contexte du modèle de migration des excitons de

grain à grain ou des grains vers des défauts, le résultat est cohérent ; la croissance des nanocristaux n'étant pas complète, la densité des précipités et des défauts est importante, la probabilité de migration est alors élevée. En poursuivant le traitement thermique, la diminution de l'intensité à partir de 150 K est moins violente comme attendu et, plus on poursuit le recuit, plus on note l'apparition d'une anomalie autour de 150 K. Cette anomalie n'est pas un artefact de mesure. Nous avons pu l'observer pour toutes les puissances, pour toutes les vitesses de montée de température et différents pas de mesures. Elle apparaît toujours à la même température et est visible même en faisant les mesures en diminuant la température de l'ambiante vers les basses températures. A ce jour, nous n'avons pas trouvé d'explication plausible pour cette anomalie, d'autant que dans des grands ensembles de particules, nous ne nous attendons pas à ce type de variation abrupte. Il est intéressant de relever aussi que cette discontinuité apparaît sur les courbes de variation de l'intensité, de l'énergie d'émission et également pour le temps de vie (elle est visible sur la figure 4.27). Il s'agit donc bien d'un phénomène provenant du matériau lui-même. On retrouve cette discontinuité pour les recuits à relativement haute température pour toutes les compositions testées, et toujours autour de 150 K.

4.7. Durée de vie

La photoluminescence résolue en temps est un outil puissant pour l'identification des processus radiatifs et non radiatifs. Il s'agit de mesurer le temps de déclin du signal de photoluminescence à une énergie donnée.

Pour un grain où existent N porteurs dans l'état excité, on a :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -\frac{N}{\tau} \quad (4.18)$$

Les porteurs vont se désexciter soit de façon radiative, soit de façon non radiative, avec une probabilité $1/\tau_R$ et $1/\tau_{NR}$ respectivement. L'expérience donne le temps de déclin total τ , à partir duquel on peut remonter à τ_R et τ_{NR} par la relation de Matthiessen :

$$\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1} \quad (4.19)$$

La solution $N(t)$ de l'équation (4.18) est une décroissance exponentielle :

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.20)$$

L'intensité du signal de photoluminescence étant proportionnelle à N , elle va également suivre une décroissance exponentielle. La relation (4.20) reste valable pour des ensembles de particules similaires et isolées.

La figure 4.25 montre une décroissance du signal de photoluminescence typiquement obtenue. Il est clair qu'elle ne suit pas une loi exponentielle ; pourtant, il est important d'en déduire un temps de vie caractéristique. Plusieurs approches ont parues dans la littérature. Certains auteurs [63,64] ont considéré comme temps de déclin, le temps que met l'intensité à diminuer d'un facteur e , d'autres [65] définissent un temps de déclin moyen égal à l'intégrale $\frac{1}{I_0} \int I(t) dt$. Enfin, une autre approche, souvent utilisée dans les matériaux amorphes, consiste à utiliser une exponentielle étirée [18,19,60,66] :

$$I(t) = I_0 \exp\left(\left(-t/\tau\right)^\beta\right) \quad (4.21)$$

où l'exposant β introduit le "désordre" dans le matériau, c'est-à-dire le fait que les temps de vie radiatifs et non radiatifs n'ont pas une valeur précise, mais plutôt une distribution de valeurs. Les valeurs de β sont comprises entre 0 et 1, le «désordre» augmentant lorsque β tend vers 0 et diminuant quand β tend vers 1 (exponentielle simple).

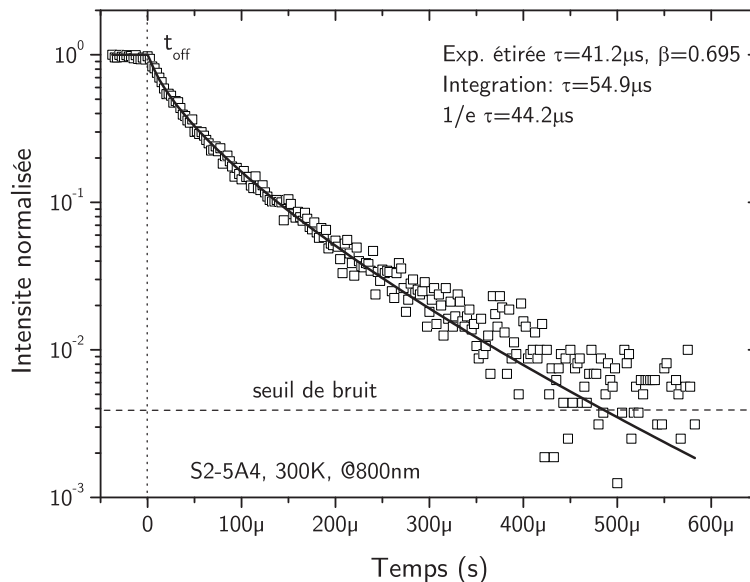


Figure 4.25. Exemple de décroissance du signal de PL. Les constantes de temps calculées par les trois méthodes le plus souvent utilisées dans la littérature.

Même si toutes les méthodes évoquées donnent des temps de déclin du même ordre [67], on utilisera par la suite l'approche des exponentielles étirées pour l'exploitation de nos résultats

expérimentaux. En effet, elle est la plus utilisée dans la littérature et elle fournit davantage d'informations (paramètre β).

4.7.1. Dépendance spectrale

La figure 4.26 présente la dépendance spectrale du déclin du signal de PL. On remarque que plus l'énergie augmente, plus la durée de vie est courte. Cependant, le paramètre β ne suit pas une variation monotone.

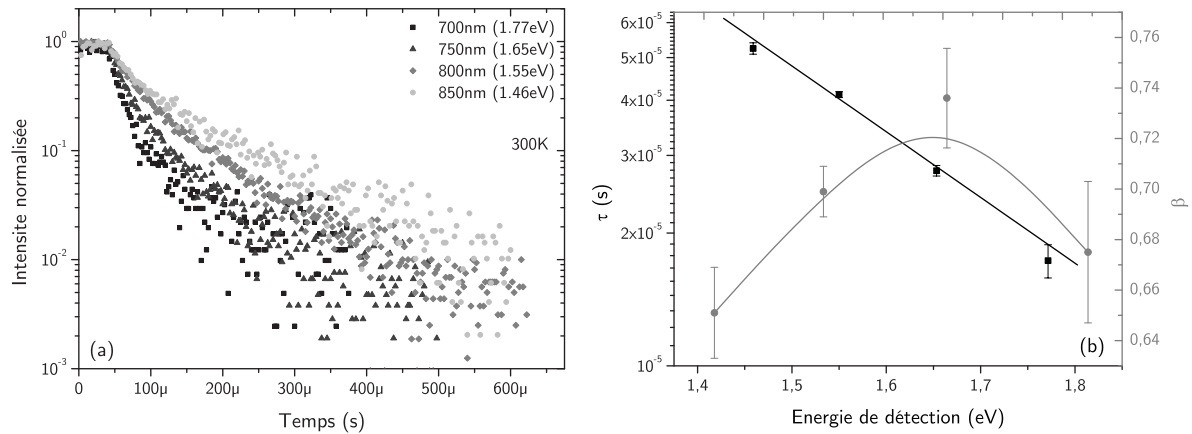


Figure 4.26. (a) Dépendance spectrale du déclin du signal de PL. (b) Evolution de τ et β avec l'énergie de détection. Echantillon ayant 11.8% de Si en excès et recuit suivant RTP 1060°C 90s + 1025°C 1h + passivation. $T=300$ K.

La figure 4.26. montre les données expérimentales pour la durée de vie ainsi que la dépendance des paramètres τ et β avec l'énergie de détection. La variation de τ avec la température peut, selon Kobitski et al [58] nous donner approximativement la hauteur de la barrière E^* que doit traverser le porteur pour se recombiner non radiativement suivant le mécanisme des excitons auto-piégés (cf figure 4.13). Elle est donnée par la relation :

$$\tau \sim \exp(-E / \gamma) \quad (4.22)$$

où γ correspond à la hauteur de la barrière. Dans notre cas, on trouve $\gamma=0,65$ eV, valeur qui est beaucoup plus grande que kT . Ceci suggère que la recombinaison non radiative se fait par effet tunnel à travers la barrière.

4.7.2. Dépendance avec la température

Plusieurs modèles ont paru dans la littérature pour décrire l'évolution du temps de vie avec la température [61,68]. Le plus utilisé est celui de Calcott [6] qui prévoit qu'un des effets du confinement quantique est la levée de dégénérescence de l'état excité, du à l'interaction d'échange. Plus spécifiquement, l'électron et le trou ayant chacun un spin $S=1/2$, on peut former deux états : un état singulet avec $S=0$ et un état triplet avec $S=1$. Ces deux états sont séparés de l'énergie d'échange. Dans le Si massif, cette énergie est de l'ordre de $150 \mu\text{eV}$ [69], mais dans le cas des nanocristaux de quelques nanomètres, elle est de l'ordre de 10meV [6]. Ce modèle est proposé initialement pour des excitons confinés dans du Si poreux, mais peut également s'appliquer aux nanocristaux et aussi dans le cas d'une recombinaison par des excitons auto-piégés [58].

Selon Calcott, le temps de vie radiatif est donné par la relation :

$$\tau_r = \frac{3 + \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right)}{3\tau_t^{-1} + \tau_s^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta}{kT}\right)} \quad (4.23)$$

où τ_r est le temps de vie radiatif, τ_s et τ_t les temps de vie de l'état singulet et triplet respectivement et Δ l'énergie d'échange. Le temps de vie total sera alors :

$$\tau^{-1}(T) = \tau_r^{-1}(T) + \tau_{nr}^{-1}(T) \quad (4.24)$$

Il faut introduire ici la dépendance du temps non radiatif de la température. Plusieurs processus sont mis en jeu, les plus importants étant :

- la recombinaison Auger qui ne dépend quasiment pas de la température ,
- la fuite par effet tunnel des excitons confinés,
- la fuite à la bande de conduction par tunnel sous la barrière E^* pour la recombinaison par des excitons auto-piégés (cf Figure 4.3).

Pour garder le traitement général, dans les deux cas de tunnelling, on peut considérer pour simplifier une dépendance en $\tau_{nr}(T) \propto T^{-1}$ [70]. En ajustant alors les équations (4.5) et (4.6) sur nos donnés, on peut en déduire τ_s , τ_t , $\tau_{nr}(T)$ et Δ , comme montré sur la figure 4.27.

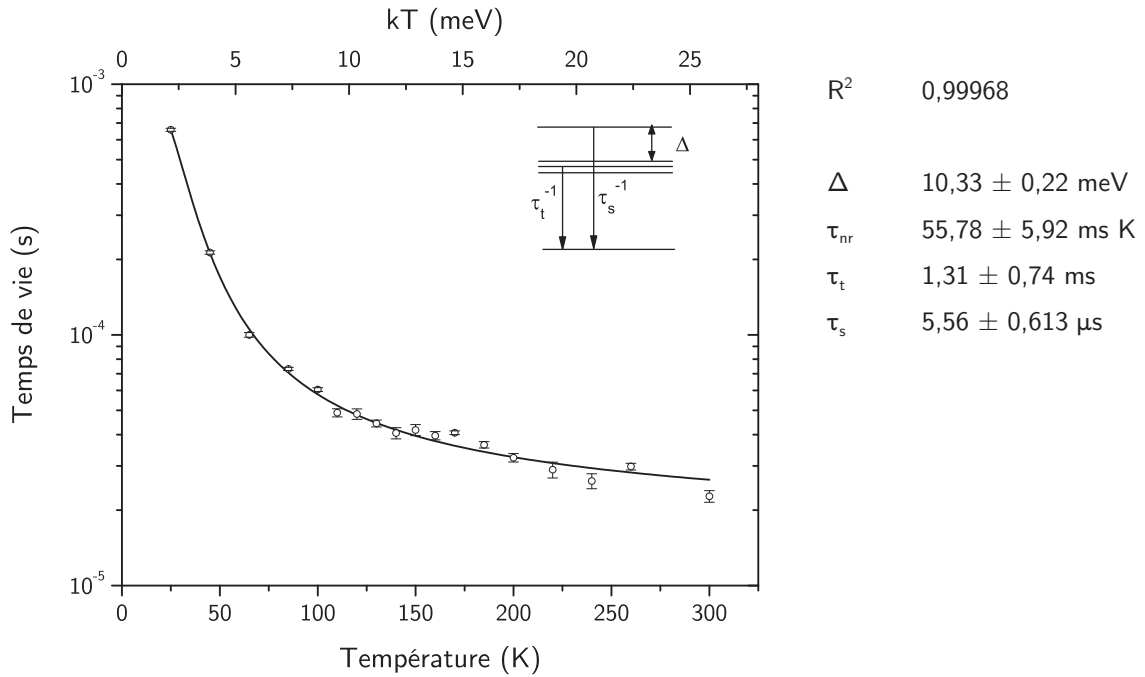


Figure 4.27. Ajustement de l'évolution du temps de vie avec la température par la loi de Calcott et schéma du « splitting » des niveaux.

L'ajustement sur les points expérimentaux est bon et les résultats semblent cohérents par rapport aux valeurs de la littérature [6,58]. L'état singulet est très rapide (5,5 μ s) comparé à l'état triplet qui est très lent (1,31 ms). Ceci est dû au fait que cette transition est interdite par le spin et par conséquent le temps de vie devrait être infini. Le temps de vie n'est pas infini mais il est très grand, de l'ordre de la ms à cause du léger « mixing » des spins. On trouve aussi des temps de vie non radiatifs longs (180 μ s à 300K). Quant à l'énergie d'échange, la valeur de 10,3 meV obtenue est un peu élevée mais cohérente avec les valeurs publiées [6,58].

La figure 4.28 montre l'évolution de paramètre β avec la température. Une telle évolution est observée par la plupart des auteurs dans la littérature [60]. Pourtant, la signification physique du paramètre β lui-même ainsi que de son évolution avec la température reste toujours un sujet de discussion. En général, ce paramètre est censé représenter le désordre car des nanocristaux monodisperses émettant à l'énergie de détection avec un temps de vie unique donneraient $\beta=1$. Plus la valeur de β est alors faible, plus on a de dispersion dans le temps de vie des nanocristaux d'une taille donnée.

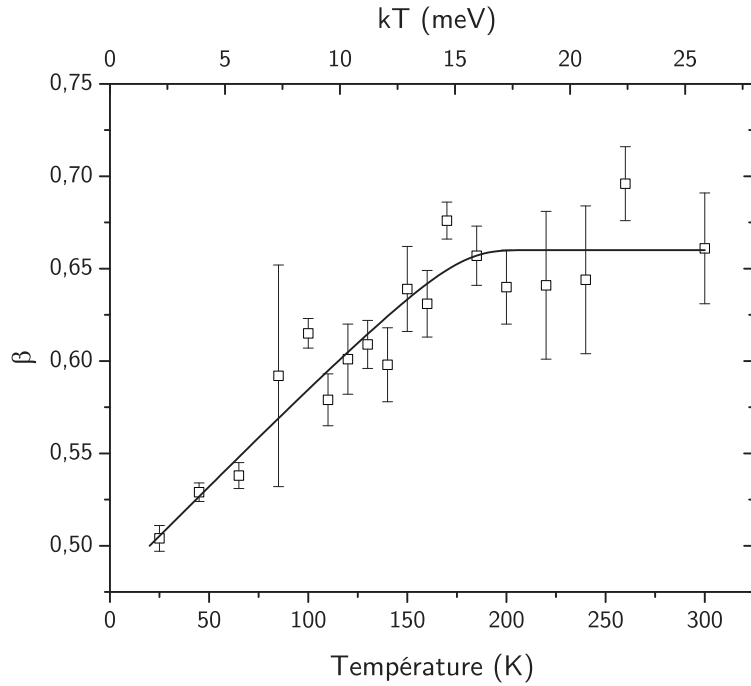


Figure 4.28. Evolution du paramètre β avec la température.

Une explication est donnée par Kobitski et al. dans le cadre du modèle d'excitons auto-piégés [58] : dans le régime où β est constant, la recombinaison non radiative domine par un procédé de tunnel à travers la barrière E^* . Pour la gamme de température où β varie, les auteurs proposent que la recombinaison radiative contribue aussi. Ce résultat est également supporté par le changement de pente de la dépendance spectrale de τ avec la température, comme montré sur la figure 4.29.

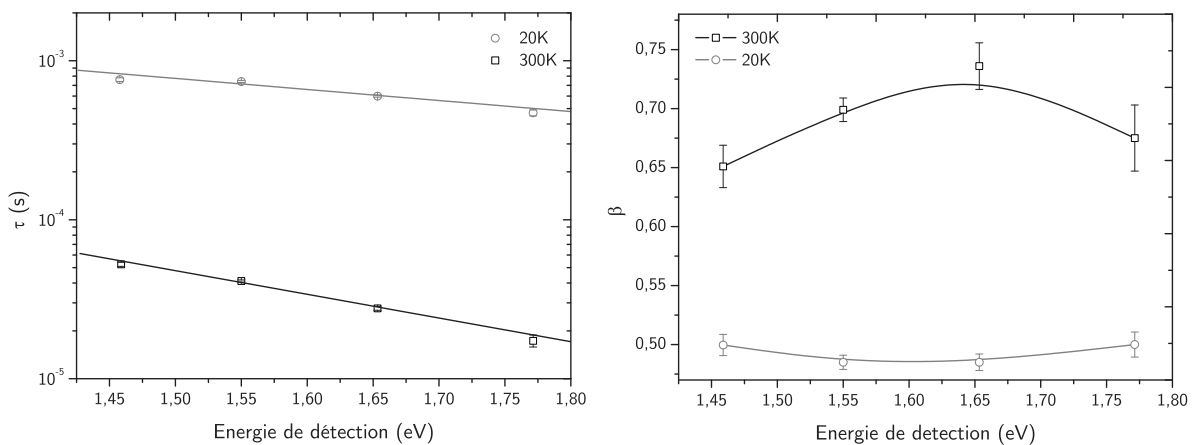


Figure 4.29. Dépendance spectrale de τ et β pour 20 et 300K.

Une autre explication, donnée par Pavesi et al. [60], est celle de la migration d'excitons. Le processus « multiple trapping-detrapping »/« trap controlled hopping » est illustré sur la

figure 4.30. Pour une configuration de deux grains avec des bandes interdites différentes comme celle montrée sur la figure 4.30, la probabilité de transition du nanocristal i vers le nanocristal j ne dépend pas de la température.

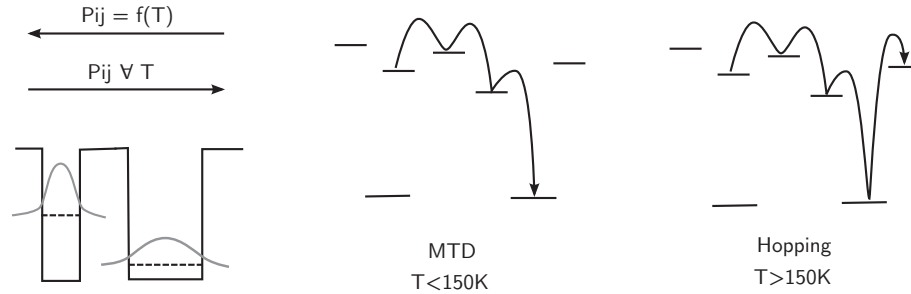


Figure 4.30. A gauche, illustration des nanocristaux qui interagissent et la probabilité de migration de l'exciton du grain i au grain j et vice versa en fonction de la température. A droite, Processus de trapping-detrapping (MTD) et hopping dans un ensemble de nanocristaux.

La transition inverse, du grain j au grain i nécessite une énergie égale ou supérieure à E_{ij} pour s'effectuer. C'est un processus activé thermiquement et par conséquent quand $kT < E_{ij}$ on a des sauts seulement dans le sens $i \rightarrow j$. Dans ce régime appelé « multiple trapping-detrapping », certains nanocristaux agissent comme pièges, le temps de piégeage variant avec la température. Ceci introduit une dispersion dans le temps de vie et donc fait diminuer β . Pour des plus hautes températures, la migration des excitons peut se faire dans les deux sens et donc conduit à une durée de vie plus homogène. Cette approche peut aussi expliquer le changement de la dépendance spectrale de τ avec la température.

Les deux modèles prévoient un effet tunnel activé thermiquement, mais dans une échelle différente de distances. Les résultats présentés au paragraphe 4.5 et la caractérisation électrique qu'on détaillera au chapitre 5, montrent qu'il existe une sorte de mécanisme de hopping qui agit entre nanocristaux. Pourtant, ceci n'exclut pas la recombinaison par des excitons auto-piégés, et il est possible que les deux mécanismes coexistent.

4.7.3. Dépendance avec les recuits

Comme suggéré par les résultats du paragraphe 4.6.2, le temps de vie varie avec la structure du matériau. La figure 4.31 présente l'évolution du temps de vie pour différentes températures et différents recuits.

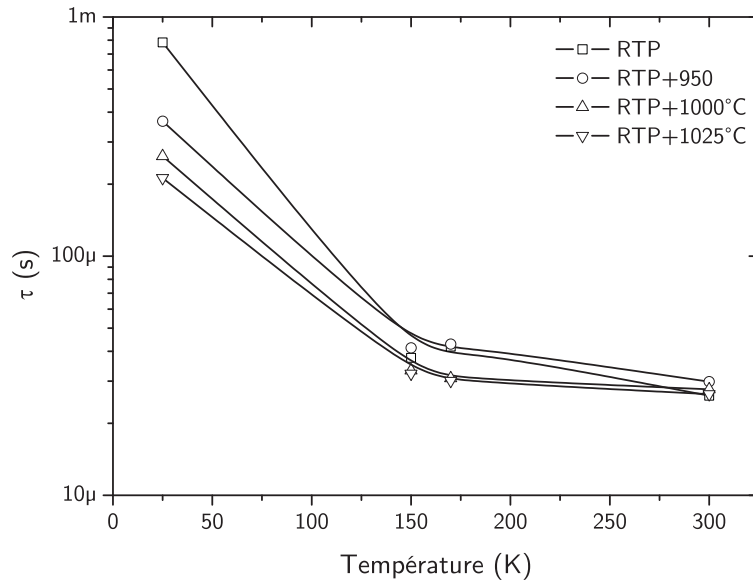


Figure 4.31. Evolution de la durée de vie avec les recuits et la température pour un échantillon ayant 11,8% Si en excès et soumis à un recuit RTP 1060°C, 90s.

On remarque que plus le matériau est recuit, moins la durée de vie varie avec la température de la mesure.

4.8. Rendement

La mesure de rendement de photoluminescence présentée ici est approximative et vise à avoir seulement un ordre de grandeur. Elle a été faite en mesurant la puissance du laser de pompe incidente, la puissance réfléchiée et en assumant que la différence entre les deux est absorbée par le matériau. L'intensité de photoluminescence a été mesurée à 850 nm et nous avons interpolé la valeur lue sur un cône dont l'angle est limité par la réflexion totale interne. Les résultats en fonction du recuit sont présentés sur la figure 4.32.

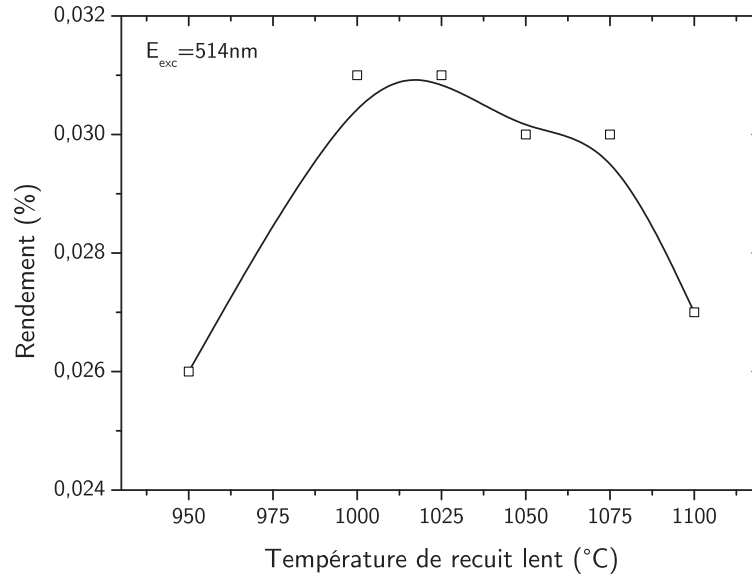


Figure 4.32. Rendement en fonction de la température de recuit lent.

Le rendement atteint un maximum pour une température de recuit donnée, qui coïncide avec le recuit « optimal » établi pour chaque composition. Le rendement a été mesuré aussi avec une excitation à 405 nm. L'évolution est identique mais le rendement est à peu près cinq fois plus élevé que pour une excitation à 514 nm.

4.9. Conclusions du chapitre

Ce chapitre nous amène à plusieurs conclusions intéressantes quant au matériau à base de nanocristaux étudiés. On peut tout d'abord confirmer que les nanocristaux sont à l'origine de l'émission. Ceci se manifeste par les évolutions des spectres de PL que nous pouvons lier aux effets quantiques (augmentation du gap avec la diminution de taille) et à la variation de l'énergie d'émission en fonction de la température, qui peut être décrite par les mêmes lois que le Si massif. Il s'avère que les nanocristaux retiennent plusieurs propriétés du Si massif. Les mesures d'absorption et les temps de vie très longs suggèrent qu'il s'agit d'un gap indirect. La saturation de l'intensité et la diminution du temps de vie avec la puissance, révèlent aussi que, comme dans le Si massif, la recombinaison par effet Auger est un processus efficace pour les nanocristaux.

Les résultats expérimentaux indiquent que la PL est un processus complexe et que plusieurs mécanismes radiatifs et non radiatifs agissent simultanément. L'émission semble être de nature excitonique, mais il n'est pas facile de dire s'il s'agit d'excitons piégés sur la surface ou confinés dans le volume des nanocristaux. Nous avons mis en évidence que la proximité des

nanocristaux donne lieu à des effets collectifs comme la migration des excitons dans des grands ensembles de nanocristaux.

La température de 150 K semble être une température « clé », pour laquelle on remarque une anomalie de comportement de plusieurs paramètres, notamment l'intensité et la position du pic de photoluminescence et la durée de vie. Le fait que cette anomalie dépende du traitement thermique et l'évolution abrupte à laquelle on peut l'associer, nous conduit à penser qu'il s'agit d'un phénomène lié à la structure du matériau, peut être lié à la contrainte au niveau de l'interface entre nanocristaux et la matrice qui les entoure.

Cette étude montre que l'émission de photoluminescence des nanocristaux est très sensible, non seulement aux propriétés du matériau, mais également au choix des conditions de mesure. Pour produire des résultats exploitables avec cette technique, les conditions de manipulation doivent être soigneusement choisies.

Références

- [1] I. Sychugov, R. Juhasz, A. Galeckas et al., *Opt. Mater.* **27** (5), 973 (2005).
- [2] I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta et al., *Phys. Rev. Lett.* **94** (8), 087405 (2005).
- [3] I. Sychugov, J. Lu, N. Elfström et al., *Journal of Luminescence* **121**, 353 (2006).
- [4] J. Valenta, N. Lalic, and J. Linnros, *Appl. Phys. Lett.* **84** (9), 1459 (2004).
- [5] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (10), 1046 (1990).
- [6] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **5** (7), L91 (1993).
- [7] T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole, and I. W. Boyd, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 6595 (1999).
- [8] E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **27** (6), 3780 (1983).
- [9] C. Delerue and M. Lannoo, *Nanostructures: Theory and Modeling*. (Springer, Berlin, 2004).
- [10] S.M. Prokes, W.E. Carlos, and V.M. Bermudez, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1447 (1992).
- [11] F.Koch, V. Petrova-Koch, and T. Muschick, *Light Emission from Silicon*. (Elsevier-North-Holland, 1993).
- [12] Y. Kanemitsu and S. Okamoto, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **58** (15), 9562 (1998).
- [13] J. S. de Sousa, J-P. Leburton, V. N. Freire et al., *Physica E* **17**, 73 (2003).
- [14] G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **76** (16), 2961 (1996).
- [15] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann et al., *Solid state communications* **81** (4), 307 (1992).
- [16] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **45** (23), 13788 (1992).
- [17] I. Balberg, E. Savir, and J. Jedrzejewski, *J. Non-Cryst. Solids* **338**, 102 (2004).
- [18] J. Heitmann, F. Muller, Yi Lixin et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **69** (19), 195309 (2004).
- [19] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino et al., *Appl. Phys. Lett.* **82** (10), 1595 (2003).
- [20] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **62** (23), 15942 (2000).
- [21] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki et al., *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2379 (1990).
- [22] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **58**, 7921 (1998).
- [23] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet et al., *Phys. Rev. Lett.* **82** (1), 197 (1999).
- [24] C. Delerue, *Mémoire de HDR*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1998).

- [25] I. N. Yassievich, A. S. Moskalenko, and A. A. Prokofiev, *Mater. Sci. Eng., C* **27**, 1386 (2007).
- [26] Tuck C. Choy, *Effective medium theory: principles and applications*. (Oxford University Press Inc., 1999).
- [27] A. R. Forouhi and I. Bloomer, *Phys. Rev. B* **34**, 7018 (1986).
- [28] L. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
- [29] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski et al., *Phys. Status Solidi B* **215** (2), 871 (1999).
- [30] B. J. Pawlak, T. Gregorkiewicz, C. A. J. Ammerlaan et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **64**, 115308 (2001).
- [31] L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu et al., *J. Crys. Growth* **288**, 87 (2006).
- [32] B. Gallas, I. Stenger, C.-C. Kao et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **72**, 155319 (2005).
- [33] M. Mansour, A. En Naciri, L. Johann et al., *Physica Status Solidi A*. **205** (4), 845 (2008).
- [34] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus et al., *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994).
- [35] D. J. Lockwood, *Solid State Communications* **92**, 101 (1994).
- [36] F. Iacona, G. Franzo, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).
- [37] G. Ledoux, mémoire de thèse, Ecole Centrale de Lyon, (1999).
- [38] J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl.Phys.Lett.* **61**, 1948 (1992).
- [39] M. Cazzanelli, D. Navarro-Urrios, F. Riboli et al., *J. Appl. Phys.* **96** (6), 3164 (2004).
- [40] M. N. Islam and S. Kumar, *J. Appl. Phys.* **93** (3), 1753 (2002).
- [41] M. Kuagai and T. Takagahara, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **40**, 12359 (1989).
- [42] M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3415 (1995).
- [43] T. Takagahara and T. Takeda, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46**, 15578 (1992).
- [44] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 123504 (2006).
- [45] V. A. Belyakov, V. A. Burdov, R. Lockwood et al., *Advances in Optical Technologies* **2008**, 1 (2008).
- [46] S. Haacke, N. T. Pelekanos, H. Mariette et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **47** (24), 16643 (1993).
- [47] R. Lockwood, A. Hryciw, and A. Meldrum, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 263112 (2006).
- [48] T. Z. Lu, M. Alexe, R. Scholz et al., *Appl. Phys. Lett.* **78** (20), 3 (2005).
- [49] I. Landstrom and C. Svensson, *IEEE Trans. electron. Devices* **19**, 826 (1972).
- [50] C. Svensson and I. Landstrom, *J. Appl. Phys.* **44**, 4657 (1973).

- [51] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi et al., Annual Review of Materials Science **30**, 545 (2000).
- [52] G. Allan and C. Delerue, Phys. Rev. B: Condens. Matter **75** (19), 8 (2007).
- [53] T. Miyakawa and D. L. Dexter, Phys. Rev. B: Condens. Matter **1** (7), 2961 (1970).
- [54] F. Trojanek, K. Zdek, K. Neudert et al., Journal of Luminescence **121**, 263 (2006).
- [55] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu et al., Nanotechnology **3**, 174 (2008).
- [56] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, Phys. Rev. B: Condens. Matter **45** (16), 8989 (1992).
- [57] U. S. Sias, L. Amaral, M. Behar et al., Nucl. Instrum. Meth. B **250**, 178 (2006).
- [58] A. Y. Kobitski, K. S. Zhuravlev, H. P. Wagner et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter **63** (11), 115423 (2001).
- [59] L. Pavesi, J. Appl. Phys. **80**, 216 (1996).
- [60] L. Pavesi and M. Ceschini, Phys. Rev. B: Condens. Matter **48**, 17625 (1993).
- [61] T. Suemoto, K. Tanaka, and A. Nakajima, Phys. Rev. B: Condens. Matter **49**, 11005 (1994).
- [62] H. Moriya, A. Kaneta, and S. Adachi, Mater. Sci. Eng., B **76**, 232 (2000).
- [63] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham et al., J. Lumin. **57**, 257 (1993).
- [64] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross et al., J. Appl. Phys. **71**, 2403 (1992).
- [65] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter **45**, 14171 (1992).
- [66] M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman et al., Appl. Phys. Lett. **76** (6), 351 (2000).
- [67] A. G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
- [68] G. C. John and V. A. Singh, Phys. Rev. B: Condens. Matter **54**, 4416 (1996).
- [69] J. C. Merle, M. Qpizzi, P. Fiorini et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter **11**, 4821 (1978).
- [70] S. D. Ganichev, W. Prettl, and I. N. Yassievich, Phys. Solid State **39**, 1703 (1997).

5. Propriétés électriques

L'origine de la photoluminescence obtenue sur nos structures à base de nanocristaux de Si ayant été attribuée aux nanocristaux (cf chapitre 4), l'étape suivante est donc la réalisation d'un dispositif électroluminescent. Pour cela, il est nécessaire d'injecter des porteurs dans les nanocristaux. Or, un problème se pose : la matrice de SiO_2 qui entoure les nanocristaux étant isolante, l'injection électrique n'est pas facilitée. On trouve deux approches différentes dans la littérature :

- pour des couches élaborées par PECVD ou par évaporation, la structure typique est une couche fine (de l'ordre de 50 nm) homogène et continue avec un fort excès en Si [1-3]. Le fonctionnement de ces dispositifs se fait par injection bipolaire continue. Dans ce cas, l'électroluminescence est obtenue dans tout le volume de la couche.
- pour des couches élaborées par implantation ionique, l'excès en Si s'arrête quelques nanomètres au dessus du substrat, créant ainsi une fine couche barrière de SiO_2 [4-6]. Dans ce cas, on alterne la polarisation et des électrons et des trous sont injectés successivement à travers la barrière de SiO_2 via le substrat. Les porteurs piégés dans les nanocristaux se recombinent radiativement. Dans ce cas, seule la couche près de l'interface Si/ SiO_2 participe à l'émission.

La structure que nous avons initialement prévue pour les dispositifs électroluminescents, était celle de l'injection alternée. Cependant, nous nous sommes heurtés à un problème technologique, car cette configuration nécessite une fine couche de SiO_2 sous la couche active. Or, il n'était pas possible de faire varier la composition au cours du même dépôt dans le four LPCVD dont on disposait. Nous nous sommes alors tournés vers l'autre solution, celle d'injection bipolaire. Un autre problème technologique n'a pu permettre que cette alternative aboutisse. Il s'agit de la rugosité de la surface après dépôt, de l'ordre de 20-40 nm. Le contrôle de l'épaisseur était alors difficile pour les faibles épaisseurs nécessaires.

L'arrivée du nouveau four LPCVD a permis de résoudre les deux problèmes précités, permettant de déposer des couches successives de compositions différentes avec un excellent contrôle de l'épaisseur et une rugosité très faible. Cependant, la phase d'installation, d'essais et d'étalonnage de cet appareillage, arrivé en 2008, ne l'a rendu accessible que beaucoup plus tard. Ce four offrait l'opportunité d'exploiter au maximum les performances en termes d'homogénéité et d'intégration à grande échelle en processant des plaquettes de 6 pouces de diamètre. Cependant, ceci a nécessité l'étalonnage d'un nouveau four de recuit rapide acquis

également en 2009. Etant désireux de tester les couches obtenues par ces deux nouveaux appareillages, nous avons processé les premières couches réalisées. Malheureusement, avec les mesures XPS obtenues en fin 2009, il s'est avéré que la quantité de Si en excès mesurée avec des méthodes optiques (ellipsométrie) a été surestimée initialement. Ceci a conduit à un choix de température de recuit plus faible que le recuit optimal pour les échantillons fabriqués. Pour ces raisons, nous nous sommes limités à l'évaluation des propriétés électriques de ces dépôts.

Dans ce chapitre, nous étudierons les phénomènes de piégeage de charge et les mécanismes de transport électrique dans les couches actives élaborées par le nouveau procédé LPCVD.

5.1. Dispositifs de test

S'agissant tout d'abord d'effectuer des tests électriques, nous avons choisi les capacités MOS car ces composants sont simples à fabriquer et sont des structures standards en technologie CMOS, donc bien étudiées par ailleurs. La figure 5.1 montre un schéma des dispositifs de test réalisés.

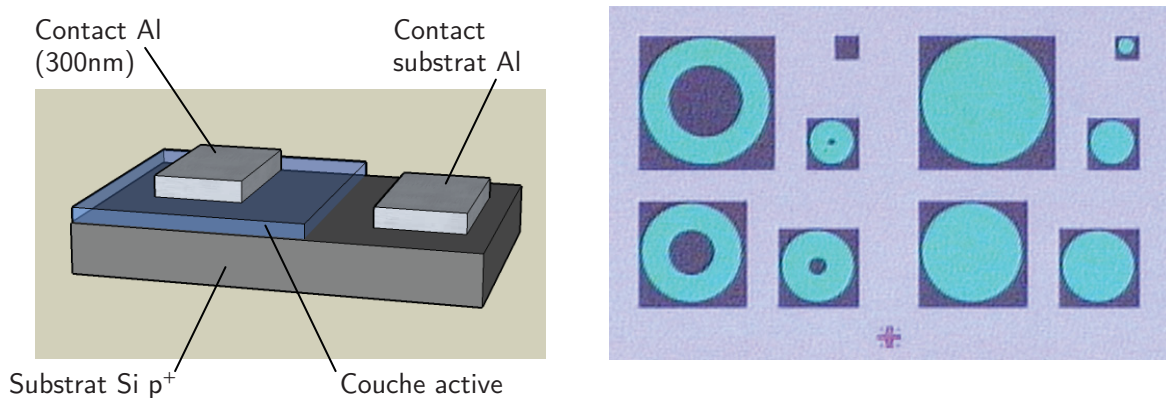


Figure 5.1. Schéma des dispositifs de test et vue de dessus des dispositifs de test. On distingue deux groupes de composants, à contacts annulaires ou en forme de disque. Les premiers sont conçus pour les tests d'électroluminescence et les deuxièmes pour les tests électriques.

La couche de matériau actif est déposée sur un substrat de Si dopé p⁺ ($\rho = 0,03 \Omega\text{cm}$). Le substrat a été choisi de type p afin de favoriser l'injection de trous par le substrat, et très dopé afin de former un contact ohmique avec l'aluminium. Le choix de ce métal est double : il présente un faible travail de sortie qui facilitera l'injection d'électrons, et son adhésion sur le SiO₂ est bonne. Deux types de dispositifs ont été fabriqués, comme montré sur la figure 5.1.b. Des électrodes en forme de disques pleins pour les tests électriques et des électrodes

annulaires pour les essais d'électroluminescence. La figure 5.2 montre le schéma des bandes du composant ; il s'agit d'une capacité MOS classique.

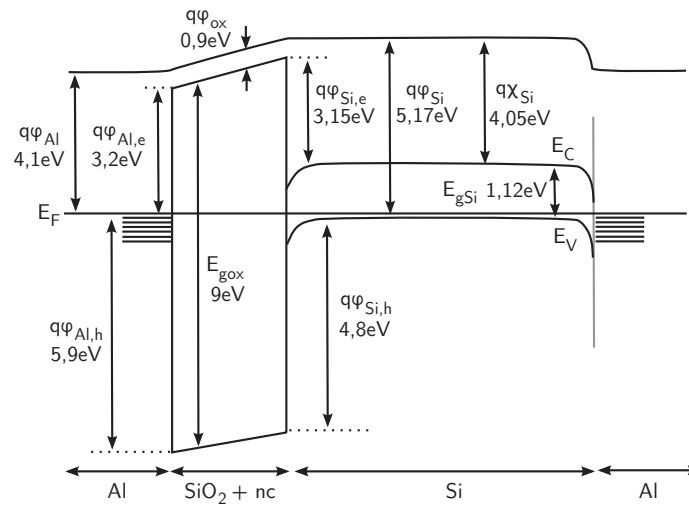


Figure 5.2. Schéma des bandes pour les composants réalisés.

Le contact Al-Si a été testé pour vérifier son ohmicité. La figure 5.3. montre la caractéristique I-V obtenue. Le contact présente une résistance d'environ 6 Ω .

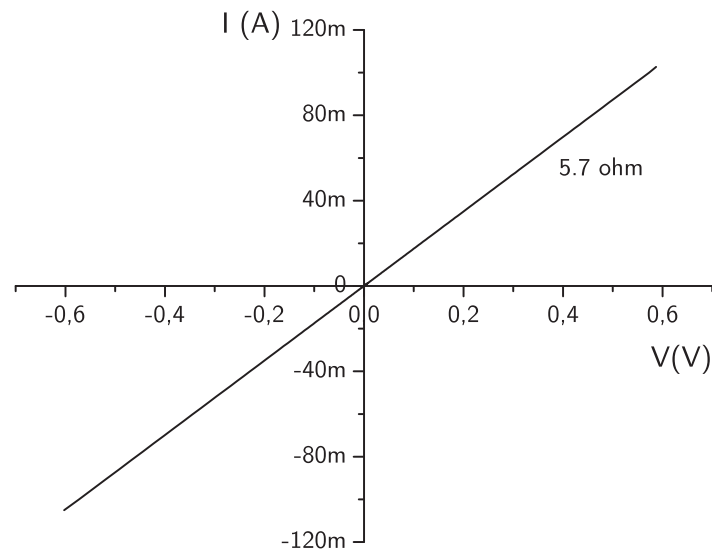


Figure 5.3. Courbe I-V du contact Al-Si après recuit FG.

Le matériau actif a une sursaturation en Si entre 8 et 11% ; en partant du principe que les couches présentant une bonne photoluminescence peuvent être de bons candidats pour l'électroluminescence. Plusieurs épaisseurs ont été testées, notamment de 10 à 300 nm. Les couches déposées avec le premier procédé LPCVD, décrit au paragraphe 2.1.1 du chapitre 2,

présentaient une rugosité importante de l'ordre de 20-40 nm, comme montré sur la figure 5.4, rendant difficile le contrôle d'épaisseur en dessous de 50-70 nm.

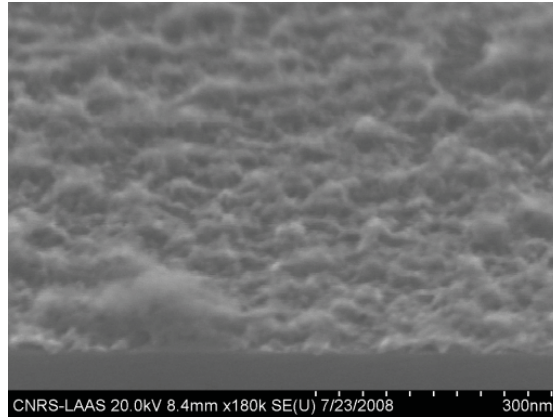


Figure 5.4. Image obtenue en microscopie électronique à balayage d'une couche élaborée avec le premier procédé LPCVD. On remarque la rugosité importante.

Cette limitation a été éliminée avec le deuxième procédé de dépôt et des épaisseurs de 10 nm ont pu être obtenues de manière reproductible et sans difficulté particulière.

5.2. Rétention de charges et mesures C-V

Les mesures C-V peuvent fournir des informations importantes sur les propriétés du diélectrique, comme par exemple sa permittivité statique. Nous avons réalisé des mesures C-V haute fréquence (1 MHz) sur les capacités fabriquées. La figure 5.5 montre une courbe typique d'une capacité MOS sur un substrat de type p, avec le diagramme de bandes correspondant et les paramètres que l'on peut extraire de chaque partie de la courbe. En fonction de la tension appliquée sur l'électrode métallique (V_G), on distingue trois régions :

- l'accumulation : quand V_G est négative, le champ électrique attire les trous, les porteurs majoritaires dans le substrat p, qui s'accumulent à l'interface Si/SiO₂. Dans cette région, la capacité mesurée est due uniquement à l'oxyde et on peut la calculer facilement par la formule de capacité à armatures plates :

$$C = \frac{\epsilon_{ox} S}{d} \quad (5.1)$$

- où ϵ_{ox} la permittivité du diélectrique, S la surface de l'électrode et d l'épaisseur du diélectrique. En connaissant l'épaisseur et la surface, on peut calculer en cette région la permittivité du diélectrique.

- la déplétion : quand on dépasse la tension de bande plate, V_{FB} , les bandes à l'interface commencent à se courber dans le sens inverse, comme montré sur la figure 5.5. V_G est positive et le champ électrique attire les porteurs minoritaires, les électrons, à l'interface Si/SiO₂. Une zone de déplétion de porteurs majoritaires se forme au niveau de l'interface. Cette zone de déplétion se comporte comme une capacité connectée en série avec la capacité due à l'oxyde. Plus la tension augmente, plus la zone de déplétion s'élargit et plus la capacité C_{dep} diminue, la capacité mesurée commence alors à chuter.
- l'inversion : si on continue à augmenter V_G la déplétion continue et on a l'inversion de la région d'interface, où un grand nombre d'électrons s'accumule. La capacité sature à une valeur qui dépend du dopage du substrat.

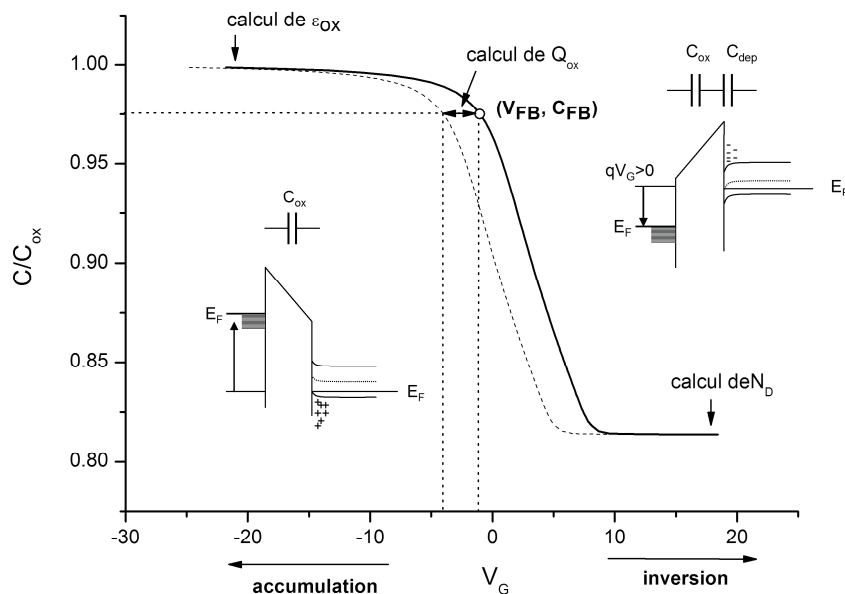


Figure 5.5. Exemple de courbe C-V haute fréquence pour une capacité MOS de type p, avec le diagramme de bandes et le circuit équivalent qui correspond à chaque partie de la courbe. Les paramètres qu'on peut extraire de la courbe sont aussi reportés.

L'autre point important sur la courbe C-V, est la capacité de bande plate (C_{FB}), et la tension associée (V_{FB}). Cette dernière correspond à la tension nécessaire pour que le champ électrique dans le semiconducteur à l'interface Si/SiO₂ soit nul. Elle dépend de la différence du travail de sortie entre le métal et le semiconducteur et des charges (fixes ou mobiles) qui peuvent exister dans l'oxyde. L'effet de ces charges sur la courbe C-V est un décalage horizontal, et on peut obtenir une valeur de la charge totale dans l'oxyde par la valeur de ΔV_{FB} . S'il s'agit de charges positives, la courbe se décale vers la gauche, comme montré sur la figure 5.5. Pour des charges négatives, le décalage est dans l'autre sens.

La figure 5.6 présente des courbes C-V typiques obtenues pour nos échantillons. Le trait gris représente la variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation, calculée pour une structure MOS idéale, sans charges dans l'oxyde. On ne détaillera pas les équations car elles sont bien connues et on peut les trouver dans la plupart des ouvrages qui traitent de la physique des composants électroniques (par exemple [7]). Deux paramètres sont ajustés pour faire coïncider les valeurs de C_{ox} et C_{dep} de la courbe théorique avec les données expérimentales, la valeur de la permittivité ϵ_{ox} et la concentration des impuretés N_A dans le substrat. La surface de la capacité est de $1,96 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ et l'épaisseur de l'oxyde, obtenu par profilomètre mécanique et ellipsométrie est prise égale à 49nm. Les valeurs qu'on obtient après ajustement sont $\epsilon_{ox}=4,68$ et $N_A=1,09 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Les valeurs semblent tout à fait cohérentes ; on obtient $\epsilon_{ox} > \epsilon_{SiO_2}$ ($3,9 \epsilon_0$), car la couche contient 10% de Si en excès. La valeur de N_D correspond bien aussi à la résistivité du substrat $0,03-0,04 \Omega\text{cm}^{-1}$.

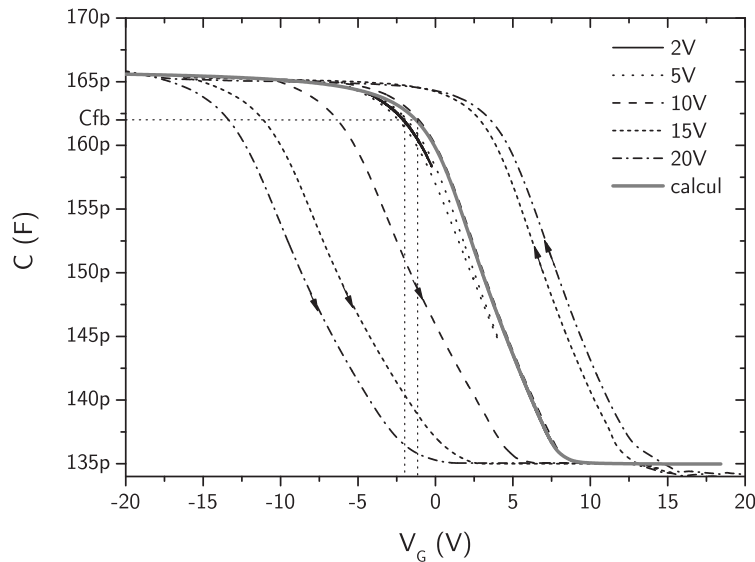


Figure 5.6. Courbes C-V obtenues pour un échantillon avec 10% de Si en excès, RTP 1060°C 90s, + 950°C 1h + passivation. La courbe épaisse en gris représente la variation C-V calculée pour une capacité MOS idéale. Ordre des mesures : accumulation → inversion → accumulation.

Les courbes expérimentales sont mesurées avec un délai de 5 s entre chaque point afin d'éviter les effets de déplétion profonde et la distorsion de la courbe C-V. Nous avons mesuré la variation de la capacité sur des intervalles de tension de 2, 5, 10, 15 et 20 V autour de la tension de bande plate de la capacité idéale ($V_{FB}=-0,98 \text{ V}$), dans l'ordre accumulation → inversion → accumulation. La première mesure de $\pm 2 \text{ V}$ autour de V_{FB} nous sert à déterminer expérimentalement la tension de bande plate du composant. Pour cette mesure les deux courbes (accumulation → inversion et inversion → accumulation) coïncident. La tension

de bande plate mesurée ainsi est de $-1,89$ V, et ce léger décalage est dû au procédé technologique de fabrication.

En augmentant la tension, on remarque un effet d'hystérésis. C'est un comportement typique des oxydes contenant des nanocristaux de Si [8]. Les flèches sur la figure 5.6 montrent le sens de variation de la tension pour chaque courbe. Plus les tensions atteintes sont grandes, plus les courbes se décalent et l'hystérésis devient importante. Ce décalage est dû, comme décrit précédemment, à la présence des charges dans l'oxyde. Plus spécifiquement, on remarque qu'en appliquant des tensions négatives (accumulation) on injecte des charges positives (décalage de la courbe vers la gauche). Les charges injectées peuvent se piéger dans les défauts ou dans les nanocristaux. Quand la tension appliquée est positive, on injecte des charges négatives, comme montre le décalage de la courbe C-V vers la droite. Il s'avère alors que l'injection se fait principalement par le substrat. On remarque aussi que le décalage n'est pas le même dans les deux sens. Ceci signifie que, soit l'injection des trous est plus efficace, soit les trous sont moins mobiles dans le SiO_2 , et par conséquent s'évacuent moins vite.

Nous constatons aussi que, quand on mesure de l'accumulation vers l'inversion, la pente dC/dV_G n'est pas la même que quand on mesure dans le sens inverse. Ceci peut être dû à la fuite des charges positives ou à l'apport des charges négatives dans l'oxyde. La figure 5.7. montre les courbes dC/dV_G pour différentes valeurs de tension, et la courbe calculée pour comparaison.

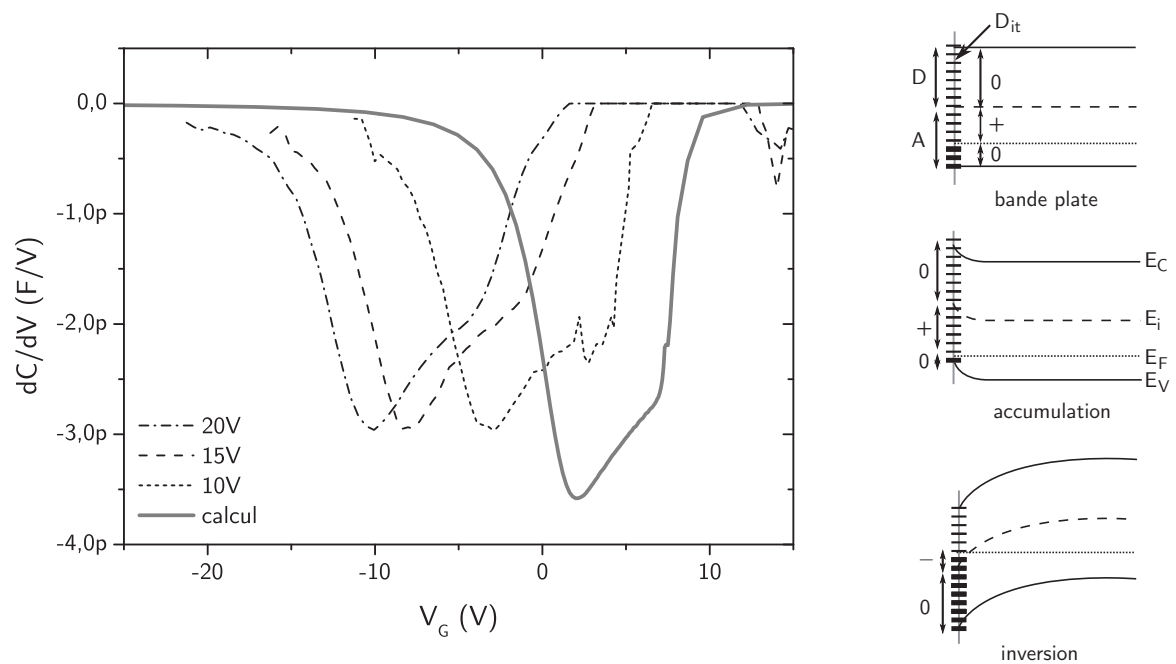


Figure 5.7. Courbes dC/dV_G pour les mesures faites dans le sens accumulation \rightarrow inversion. En gris la courbe calculée. A droite, remplissage des états de surface en condition de bande plate, accumulation et inversion. Les traits fins correspondent aux états non remplis, les traits gras aux états remplis.

On remarque que les courbes dC/dV_G sont sensiblement les mêmes avec juste un décalage horizontal. Ceci signifie que le mouvement des charges est indépendant de la valeur de la tension appliquée. Nous attribuons la déformation de la courbe C-V à des états d'interface entre Si et SiO₂, de la configuration montrée sur la figure 5.7. Ces états sont vides lorsqu'on est en accumulation et se remplissent au fur et à mesure que les bandes se courbent en inversion.

Enfin, en augmentant l'excès en Si de la couche, la quantité de charges retenues dans l'oxyde diminue. Ceci est attendu car la densité des nanocristaux augmente et par conséquent les porteurs peuvent transiter plus facilement d'un nanocristal à l'autre et vers les électrodes.

5.3. Transport électrique

Lorsqu'un métal ou un semi-conducteur est en contact avec un isolant de large bande interdite, il forme un contact bloquant. Il existe dans ce cas deux régimes de conduction qui dépendent de la hauteur de la barrière formée entre l'isolant et le matériau de contact (électrode) et du champ électrique appliqué :

- la conduction limitée par l'interface (electrode-limited),
- la conduction limitée par le volume (bulk-limited).

Dans le cas du système Al - SiO₂+nanocristaux - Si, pour des champs électriques faibles, la conduction limitée par l'interface est prépondérante. En augmentant le champ électrique, la conduction limitée par le volume domine [9]. On s'attend alors pour des faibles tensions, à une variation de courant importante et une indépendance à l'épaisseur du diélectrique, tandis que pour des hautes tensions une variation du courant est attendue, celle-ci dépend fortement de l'épaisseur. Il existe plusieurs mécanismes de conduction dans les isolants. Très souvent, la conduction est due à plusieurs mécanismes agissant simultanément.

5.3.1. Conduction limitée par l'interface

Dans cette catégorie de mécanismes de conduction, on retrouve l'émission Richardson – Schottky (R-S) et l'effet tunnel direct ou Fowler – Nordheim (F-N).

Emission Richardson – Schottky

Dans ce processus, le porteur acquiert suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière présente à l'interface et se trouver dans la bande de conduction de l'isolant (figure 5.8.a). Le courant, dans ce cas, est donné par l'expression :

$$J = AT^2 \exp \left[\frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{qE / 4\pi\epsilon_i} \right)}{kT} \right] \quad (5.2)$$

où A est la constante effective de Richardson, ϕ_B la hauteur de la barrière, E le champ électrique et ϵ_i la permittivité dynamique de l'isolant. L'augmentation du champ électrique baisse la hauteur de la barrière, à cause de l'interaction avec la charge image de l'électrode.

Effet tunnel

Il existe toujours une probabilité que le porteur puisse traverser directement la barrière par effet tunnel. Il existe plusieurs formes de l'effet tunnel. Plus spécifiquement, quand la barrière est trapézoïdale (ou rectangulaire), il s'agit du tunnel direct (figure 5.8.b) et le courant est donné par la relation :

$$J = C \left(\frac{V_{ox}}{d} \right)^2 \exp \left[\frac{-B \left(1 - (1 - V_{ox} / \phi_B)^{3/2} \right)}{V_{ox} / d} \right] \quad (5.3)$$

où V_{ox} est la tension sur l'oxyde, d l'épaisseur de l'oxyde et ϕ_B la barrière. B et C sont des constantes. Dans les cas de barrière triangulaire, on a l'effet tunnel Fowler – Nordheim (figure 5.8.c) et le courant est décrit par :

$$J \sim E^2 \exp \left[\frac{4\sqrt{2m^*} (q\phi_B)^{3/2}}{3q\hbar E} \right] \quad (5.4)$$

où m^* la masse effective du porteur. Cet effet est observé dans notre cas quand le champ électrique est suffisamment élevé ($E > \phi_B$) pour que la barrière devienne triangulaire.

5.3.2. Conduction limitée par le volume

Dans ce cas de conduction, le courant est contrôlé par le volume du diélectrique, donc dépend fortement de ses propriétés, comme son épaisseur, ou la nature, la concentration et la

distribution énergétique des défauts qu'il contient. Les modèles d'émission Poole – Frenkel, de conduction par sauts et de conduction limitée par la charge d'espace font partie de cette catégorie.

Conduction par sauts

La conduction par sauts nécessite un grand nombre de défauts, généralement près du niveau de Fermi et peu profonds. Le champ électrique et la température donnent l'énergie nécessaire aux porteurs pour « sauter » d'un défaut à l'autre. Les sauts peuvent se faire au dessus de la barrière ou bien par effet tunnel entre les défauts si ces derniers sont suffisamment rapprochés, comme montré sur la figure 5.8.d. Le courant est donné par :

$$J \sim E \exp(-AE_{act} / kT) \quad (5.5)$$

où AE_{act} est l'énergie d'activation des électrons.

Emission Poole - Frenkel

L'émission Poole – Frenkel (P-F) est semblable à l'émission Richardson – Schottky, mais il s'agit d'émission de porteurs piégés dans des centres de localisation du diélectrique (défauts ou autres). Le champ électrique baisse la barrière vue par le porteur en lui permettant de la surmonter, comme montré sur la figure 5.8.e. Le courant est donné par une expression semblable à l'émission Richardson - Schottky :

$$J \sim E \exp \left[\frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{qE / \pi \epsilon_i} \right)}{kT} \right] \quad (5.6)$$

Cette relation est valable pour la plupart des cas mais en fonction de la position énergétique des pièges par rapport au niveau de Fermi et leur charge, le dénominateur peut devenir $2kT$, comme détaillé par la suite. Dans ce cas on parle de « anomalous Poole – Frenkel emission ».

Conduction limitée par la charge d'espace (sclc)

Quand le nombre de porteurs injectés dans des niveaux de la bande interdite d'un diélectrique dépasse le nombre de donneurs dans le diélectrique (défauts ionisés), une accumulation de charges cause une déformation des bandes. Cette déformation limite le

courant en formant une charge d'espace au niveau de l'électrode, comme montré sur la figure 5.8.f. Les porteurs sont alors « repoussés » vers l'électrode. Le courant est essentiellement dû au gradient des charges et est donné par la loi de Mott :

$$J = \frac{8\varepsilon_i \mu V^2}{9d^3} \quad (5.7)$$

où μ est la mobilité et d l'épaisseur de l'isolant.

On peut en général s'attendre à avoir ce type de conduction dans des diélectriques contenant des défauts profonds non neutres à faible concentration.

La figure 5.8 présente une synthèse des mécanismes de conduction les plus communs dans les matériaux isolants.

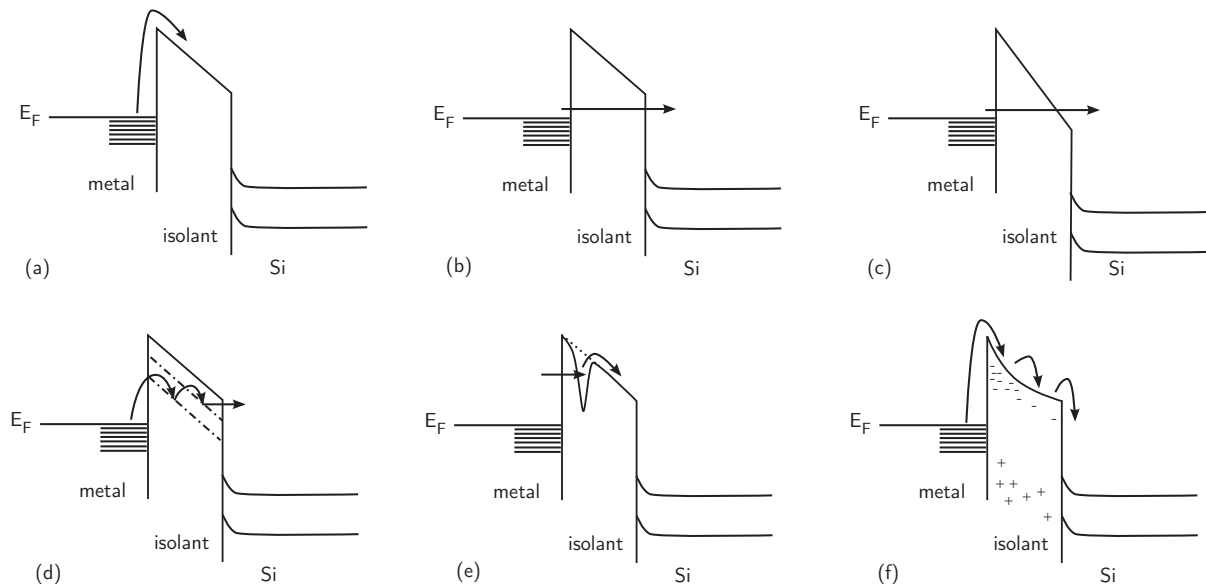


Figure 5.8. Mécanismes de conduction dans les isolants : (a) émission Richardson – Schottky, (b) tunnel direct, (c) tunnel Fowler – Nordheim, (d) conduction par sauts, (e) émission Poole- Frenkel, (f) conduction limitée par la charge d'espace.

On remarque, à travers les relations données pour chaque mécanisme, qu'il y a une variation avec la tension, la température et l'épaisseur de l'isolant. En faisant varier chaque paramètre et en traçant la courbe J-V avec des axes appropriés, on peut identifier les mécanismes mis en jeu. Le tableau 5.1 regroupe la dépendance de chaque mécanisme avec la température, l'épaisseur et la tension.

| Mécanisme | Variation avec la tension | Variation avec la température | Variation avec l'épaisseur |
|---|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Emission Richardson - Schottky | $J \sim \exp(b\sqrt{V})$ | $J \sim T^2 \exp(-a/T)$ | $J \sim \exp(c/\sqrt{d})$ |
| Tunnel direct | $J \sim V$ (pour faible V) | aucune | $J \sim \exp(-\beta/d)$ |
| Tunnel Fowler - Nordheim | $J \sim V^2 \exp(-b/V)$ | aucune | $J \sim \exp(-c/d)$ |
| Conduction par sauts (hopping) | $J \sim V$ | $J \sim \exp(-a/T)$ | $J \sim 1/d$ |
| Emission Poole - Frenkel | $J \sim \exp(b\sqrt{V})$ | $J \sim \exp(-a/T)$ | $J \sim \exp(c/\sqrt{d})$ |
| Conduction limitée par la charge d'espace | $J \sim V^2$ | aucune (1 ^{er} ordre) | $J \sim 1/d^3$ |

$a = \sqrt{q/(4\pi\epsilon_i d)}$, b, c, d , constantes positives indépendantes de V ou T . ϵ_i : permittivité du diélectrique, d : épaisseur du diélectrique, q : charge de l'électron.

Tableau 5.1. Dépendance des mécanismes de conduction avec la tension, la température et l'épaisseur de l'isolant.

La Figure 5.9 montre une courbe J-V typique de nos échantillons sous polarisation directe (électrode de grille positive) et inverse (électrode de grille négative).

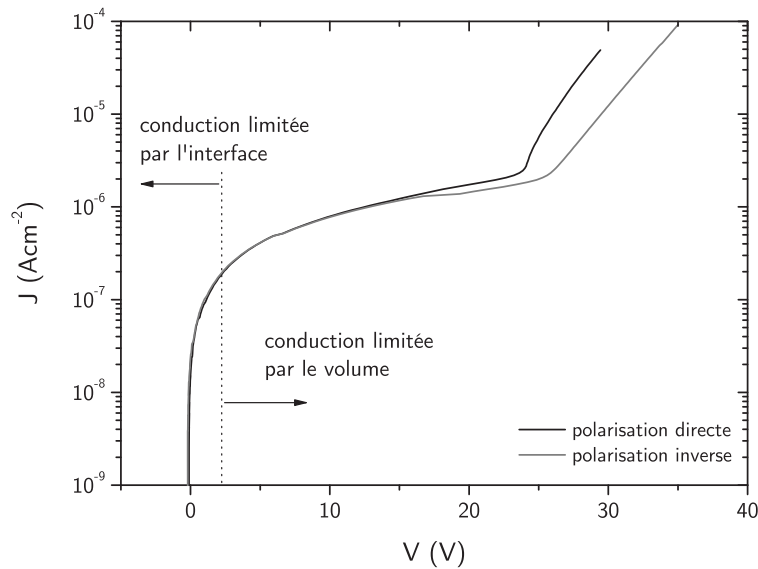


Figure 5.9. Courbe J-V en polarisation directe et inverse pour un échantillon de 47 nm de couche active, ayant 10% de Si en excès, après recuit RTP 1060°C, 90s + 950°C 1h.

On remarque que la courbe a essentiellement la même forme pour les deux polarisations. Ceci est normal car les deux électrodes Al et Si forment des contacts bloquants avec le diélectrique et les barrières vues par les porteurs sont à peu près les mêmes dans les deux sens. On distingue une partie où le courant augmente très vite, puis une partie où le courant varie peu avec la tension et finalement, pour des tensions élevées, le courant réaugmente assez rapidement. On retrouve les mêmes caractéristiques pour différents excès en Si et différents recuits.

Afin de déterminer quel mécanisme est responsable de la conduction électrique, on commence par tracer la courbe J-V en échelle logarithmique. On utilisera pour cela la courbe de polarisation inverse de la figure 5.10. Pour des tensions faibles, la pente est sensiblement égale à 1. Pour des tensions plus élevées (>25 V), le mécanisme change et on a une pente de l'ordre de 12-13.

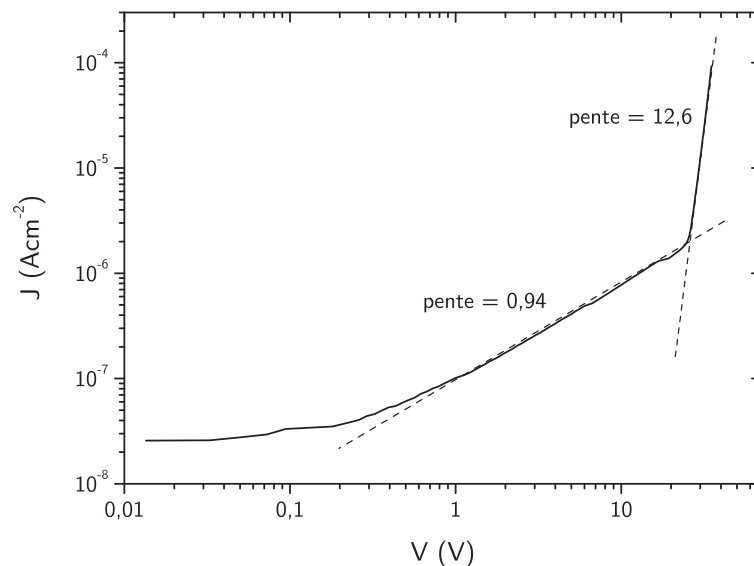


Figure 5.10. Tracé $\log(J) - \log(V)$ pour l'échantillon de la figure 5.9.

On peut donc éliminer le mécanisme de conduction limitée par la charge d'espace, qui prévoit une dépendance en V^2 . D'ailleurs, les caractéristiques de la courbe ne sont pas compatibles avec celles attendues pour ce mécanisme. Pour les basses tensions, on a soit un mécanisme de conduction par sauts, soit du tunnel direct. Pour vérifier le mécanisme, on a suivi l'évolution des courbes J-V avec la température, dans la gamme 15-65°C, comme montré sur la figure 5.11. (les mesures se faisant à l'air, la gamme est limitée par la condensation pour $T < 15^\circ\text{C}$ et par l'élément chauffant pour $T > 65^\circ\text{C}$).

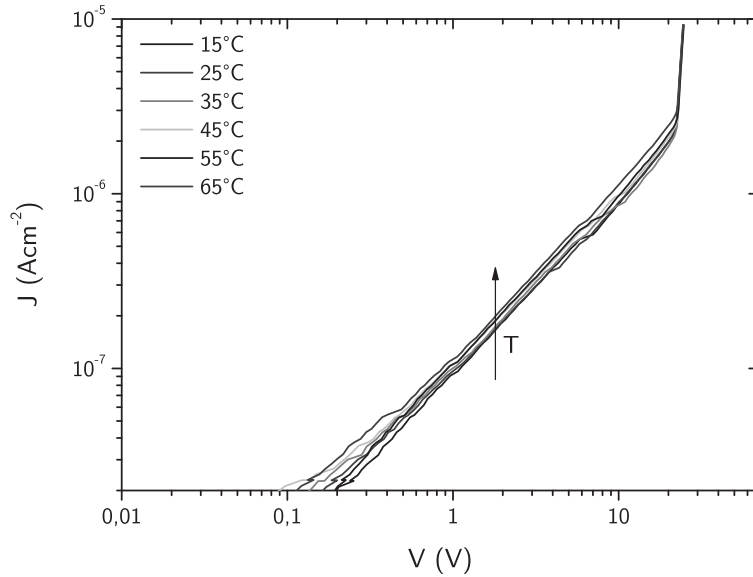


Figure 5.11. Evolution des courbes J - V avec la température dans la gamme 15-65°C.

On constate que le courant augmente avec la température, ce qui montre que le mécanisme de conduction pour des faibles tensions est plutôt la conduction par sauts, car s'il s'agissait de l'effet tunnel, il ne devrait y avoir aucune variation avec la température, sauf celle due à l'accroissement du nombre des porteurs avec la température sur les électrodes. Cependant, l'épaisseur de la couche est trop importante pour permettre l'effet tunnel à travers le diélectrique, la probabilité de tunnel décroissant exponentiellement pour des épaisseurs supérieures à quelques nanomètres. La couche active contenant une densité importante de nanocristaux, la conduction par hopping semble beaucoup plus probable. D'autres auteurs soutiennent cette hypothèse [10].

A ce stade, pour des tensions plus élevées, on ne peut pas éliminer de mécanismes. Il faut pour cela tracer les graphes $\log(J/V^2)$ en fonction de $1/V$ et $\log(J/V)$ (ou $\sigma=J/E$, avec $E=V/d$) en fonction de $V^{1/2}$. Si le transport est dû au tunnel Fowler-Nordheim, on obtiendra une droite sur le premier graphe et si le mécanisme prépondérant est l'émission Richardson-Schottky ou Poole-Frenkel, on obtiendra une droite dans le deuxième graphe. La figure 5.12 présente ces deux graphes. On peut ajuster une droite sur la partie fort champ électrique, pour chaque courbe. Pour le tracé Poole-Frenkel ou Richardson - Schottky, on a un facteur de corrélation $R=0,99997$. Pour l'effet tunnel Fowler-Nordheim la corrélation est $R=0,9692$. Le mécanisme prépondérant semble être l'émission R-S ou P-F. Afin de vérifier qu'il s'agit bien d'un de ces deux mécanismes, on a suivi la variation du courant avec la température et l'épaisseur de la couche.

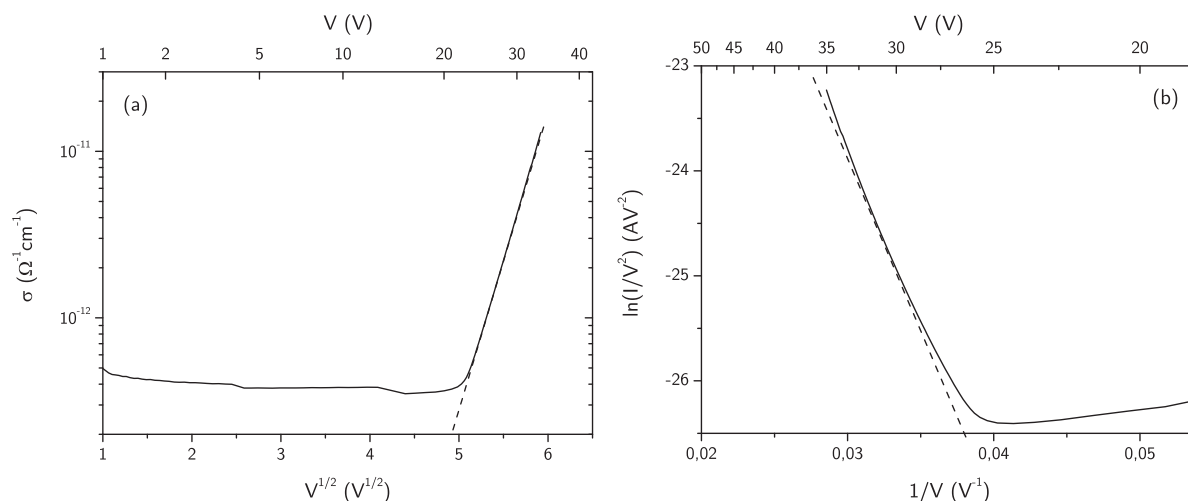


Figure 5.12. (a) Tracé Poole-Frenkel/Richardson-Schottky et (b) Fowler-Nordheim pour le même échantillon.

La figure 5.13 montre les courbes J-V obtenues pour différentes températures. Même si la gamme de température est limitée, on observe un décalage de la courbe J-V vers les basses tensions. Ceci est en accord avec le mécanisme R-S ou P-F et incompatible avec l'effet tunnel F-N.

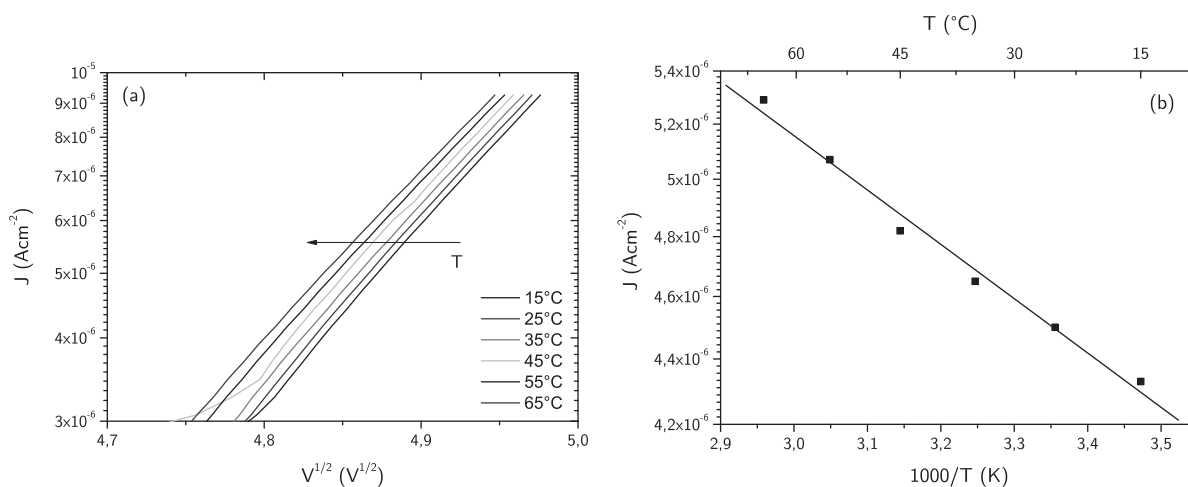


Figure 5.13. (a) Variation du courant avec la température. (b) Tracé d'Arrhenius. ; l'énergie d'activation est égale à $0,16\text{eV}$.

La variation de l'épaisseur induit aussi un décalage important de la courbe σ - V , comme montré sur la figure 5.14.a. Si on trace le même graphe, mais en fonction du champ électrique au lieu de la tension (Figure 5.14.b), les courbes coïncident à peu près (l'épaisseur de la couche est mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique, la précision est donc limitée pour calculer le champ électrique $E=V/d$).

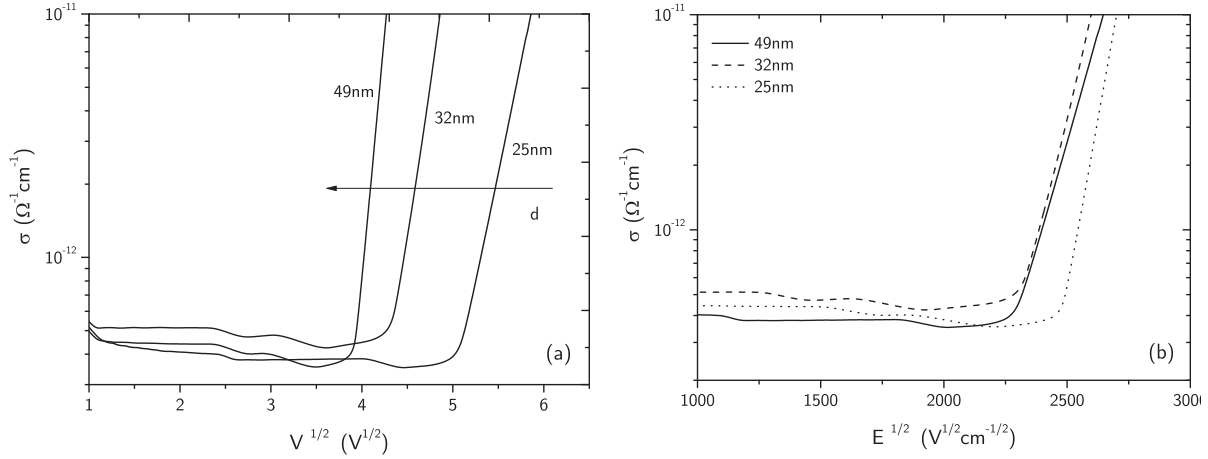


Figure 5.14. Variation du courant avec l'épaisseur. Tracés en fonction (a) de la tension appliquée et (b) du champ électrique.

La seule différence est la pente de la courbe qui augmente légèrement quand l'épaisseur diminue. Ceci ne devrait pas se produire normalement car dans l'équation (5.6) il n'y a aucun paramètre qui dépende de l'épaisseur. On peut alors conclure qu'il existe une faible contribution d'un autre mécanisme de conduction, autre que l'émission R-S/P-F et qui s'active à fort champ électrique. C'est souvent le cas dans les diélectriques contenant des défauts, comme le Si_3N_4 , où l'émission P-F et l'effet tunnel F-N coexistent. L'émission P-F domine à haute température, tandis qu'à basse température, la conduction se fait essentiellement par effet tunnel. Des mesures dans une plus large gamme de température, permettront de clarifier ce point.

Il reste alors à distinguer les mécanismes d'émission R-S et P-F. Cette distinction se fait d'habitude en calculant la permittivité du matériau à partir de la pente de la courbe expérimentale $\log J(E^{1/2})$. La pente correspond à :

$$\beta_{PF} = \frac{-q\sqrt{q / \pi\epsilon_i}}{kT} \quad (5.8)$$

pour l'émission Poole-Frenkel et à :

$$\beta_{RS} = \frac{-q\sqrt{q / 4\pi\epsilon_i}}{kT} \quad (5.9)$$

pour l'émission Richardson-Schottky.

Pour l'isolant, on a $\epsilon_i = K\epsilon_0$ et la permittivité dynamique relative K , doit suivre la relation :

$$K = n^2 \quad (5.10)$$

où n est l'indice de réfraction du matériau. Etant donné que l'indice du matériau actif (SiO_2 +nanocristaux) varie dans la gamme 1,8 à 3, comme on a vu au chapitre précédent, K devrait avoir une valeur comprise entre 3,25 et 9. Elle doit aussi être supérieure à celle du SiO_2 (3,9), car la couche contient du Si qui a une forte permittivité. Finalement, la valeur doit être voisine de 5, valeur de permittivité statique calculée à partir des mesures C-V. Pour le cas d'émission Richardson – Schottky, on trouve $K_{\text{RS}}=7,67$ et pour l'émission Poole-Frenkel, $K_{\text{PF}}=30,7$. Il est évident que la valeur K_{PF} est beaucoup trop élevée. Par ailleurs, les mesures I-V montrent que le courant est plutôt contrôlé par le volume et non par les interfaces, indiquant alors qu'il s'agit plutôt d'émission P-F. La surestimation de la permittivité est un problème connu pour le formalisme associé au mécanisme P-F, et plusieurs corrections empiriques ont été proposées dans la littérature. Simmons et al. [11] a donné une explication physique en démontrant qu'en fonction de la configuration du nombre des pièges, des donneurs et de la position du niveau de Fermi, il existe certains cas où le dénominateur dans (5.6) devient $2kT$ et on a $\beta_{\text{RS}}=\beta_{\text{PF}}$. Ceci est le cas quand les défauts sont neutres, le nombre de donneurs est alors à peu près égal au nombre de pièges et quand le niveau Fermi est positionné entre les deux, comme schématisé sur la figure 5.15.

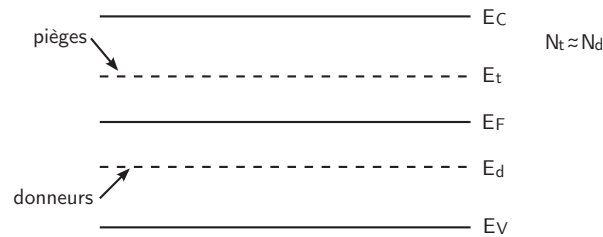


Figure 5.15. Configuration des défauts (E_t et E_d) par rapport au niveau de Fermi, à la bande de valence (E_v) et conduction (E_c) de l'isolant pour le « *anomalous Poole-Frenkel effect* ».

Dans le cas de notre matériau, si on considère que les nanocristaux sont les pièges responsables de la conduction, on est bien dans le cas schématisé sur la figure 5.15. Les nanocristaux sont neutres et ils ont un gap plus petit que celui de l'isolant. Ceci crée un niveau en dessous de la bande de conduction du SiO_2 (E_t) et un niveau au dessus de la bande de valence (E_d) pour chaque nanocristal. La condition $N_t \approx N_d$ est alors satisfaite. Finalement, le niveau de Fermi passe normalement entre les deux niveaux quand il y n'a aucune tension appliquée. Suivant ce modèle, la permittivité prend la valeur 7,67 qui semble cohérente.

On a vu que la conduction se fait essentiellement par sauts pour les faibles tensions et par émission Poole-Frenkel pour les tensions élevées. La figure 5.16. montre un ajustement sur une courbe J-V expérimentale, en utilisant les résultats trouvés dans ce paragraphe.

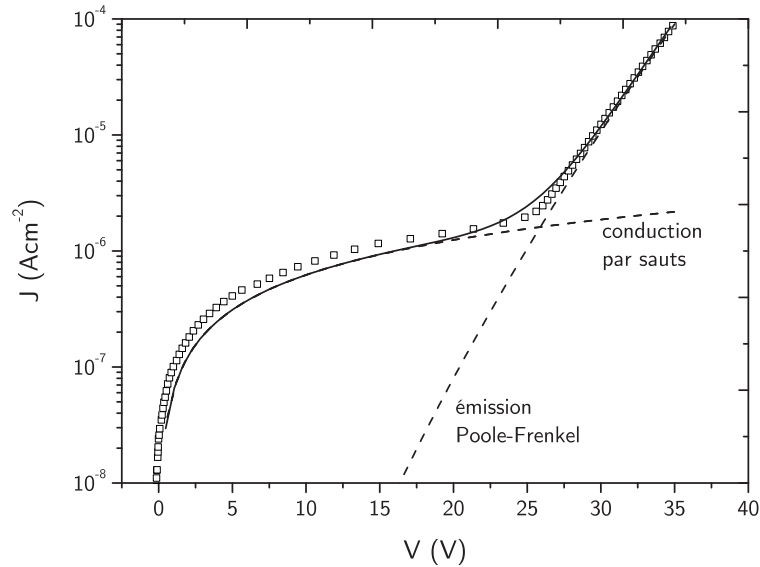


Figure 5.16. Ajustement sur une courbe expérimentale, de la conduction à deux mécanismes : par sauts et par émission Poole-Frenkel.

L'ajustement n'est pas parfait, ce qui met en évidence que, hormis ces deux mécanismes, il en existe d'autres qui entrent en jeu. Pourtant, ce résultat montre que la conduction est due aux nanocristaux ou aux défauts sur leur surface et dans le volume de la matrice. La conduction par sauts montre aussi que ces « défauts » sont suffisamment près pour interagir entre eux. Si on considère alors que la conduction se fait par sauts d'un nanocristal à l'autre ou par dépiégeage des porteurs piégés dans les nanocristaux, on retrouve aussi ici que l'interaction entre nanocristaux est un paramètre important à prendre en compte. Comme en photoluminescence, les porteurs peuvent sauter d'un nanocristal à l'autre, surtout si leur temps de vie est long. Dans le cas polarisé, le champ électrique « guide » les porteurs. Les expériences de photoluminescence [12] ont montré que l'application d'un champ électrique diminue la photoluminescence. Ces expériences ont été expliquées par le modèle des excitons auto-piégés, mais une « fuite » des porteurs est aussi plausible et non contradictoire avec cette explication.

5.4. Electroluminescence

Dans ce chapitre nous avons présenté des dispositifs qui servaient principalement à étudier la conduction et les propriétés électriques. Nous n'avons pas obtenu d'électroluminescence avec ces dispositifs, ni en polarisation continue ni alternée. C'est le cas dans quasiment toutes les études de nanocristaux fabriqués par LPCVD. Ceci peut être dû à plusieurs raisons. Tout d'abord, les temps de vie très longs font qu'il est possible que les porteurs traversent la

couche sans se recombinaison. Il faudrait donc une couche « barrière » entre le substrat et la couche active, afin qu'elle bloque les porteurs suffisamment longtemps pour s'y recombinaison. Cette couche est présente de façon inhérente dans les échantillons élaborés par implantation et constitue une des raisons pour lesquelles les échantillons implantés électroluminescent.

Une autre raison peut être que l'électroluminescence et la photoluminescence ne sont pas dues au même mécanisme. Il est probable que le mécanisme responsable de la photoluminescence ne puisse pas être induit électriquement. Dans ce cas, même si les couches présentent une forte émission sous excitation optique, sous excitation électrique aucune émission ne peut être obtenue.

5.4.1. Electrodes

En dehors des raisons mentionnées ci-dessus, un autre facteur important pour l'obtention d'électroluminescence est la transparence des électrodes. Bien sûr, l'épaisseur importante de l'électrode Al (350 nm) la rend opaque. Nous avons fait une étude de transmission de l'Al en fonction de l'épaisseur de 2 à 10 nm. Modifiant légèrement le procédé décrit au chapitre 2, nous avons déposé des films minces de Al à l'intérieur des électrodes annulaires, comme montré sur la figure 5.17. Cependant, nous n'avons pas réussi à trouver un compromis satisfaisant entre transmission et conductivité. Quand les électrodes étaient semi-transparentes, la conductivité se dégradait (surface active de l'électrode vérifiée par C-V), et vice-versa.

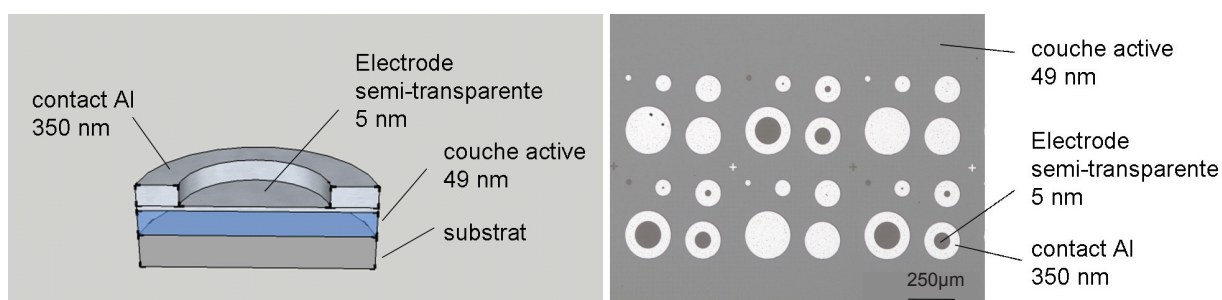


Figure 5.17. Vue en coupe et photographie des composants de test réalisés avec des électrodes semi-transparentes.

Une autre solution que nous avons testée a été le dépôt d'électrodes organiques transparentes, notamment du PEDOT : PSS ², déposé par spin-coating. Nous avons eu recours à cette solution car ces électrodes présentent une bonne transparence et simplifient le procédé de

² Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

fabrication des composants (moins d'étapes technologiques). Cependant, même si les résultats électriques étaient semblables, nous n'avons pas pu observer de l'électroluminescence. Des dépôts de ITO (Indium Tin Oxide) sont prévus, ainsi que des essais avec des électrodes en ZnO en collaboration avec le laboratoire CIRIMAT-LCMIE. Des dépôts d'électrodes semi-transparentes en Au sont également en cours.

Par ailleurs, nos essais de détection d'électroluminescence ont été faits sur un banc pré-monté, et ce à l'aide d'une caméra CCD sensible à l'infrarouge. Un banc dédié beaucoup plus sensible est en cours de mise en place.

5.5. Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés électriques des couches de SiO_2 contenant des nanocristaux. Nous avons vu que les nanocristaux piègent des charges efficacement. Dans les dispositifs fabriqués l'électrode injectant semble être le substrat et on constate l'existence d'états d'interface entre Si et SiO_2 . Enfin, pour des couches homogènes comme les nôtres, la conduction à faible champ électrique se fait par une sorte de hopping, entre nanocristaux ou entre défauts de la matrice et nanocristaux. Pour les forts champs électriques, le mécanisme Poole-Frenkel domine la conduction. On constate alors que le courant dans la couche est dû à la présence des nanocristaux. Pourtant, il semble que ce n'est pas uniquement les nanocristaux qui participent à la conduction, mais également les défauts de la matrice qui les entoure et qui joue aussi un rôle important.

Références

- [1] K. S. Cho, N. M. Park, T. Y. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 07109 (2005).
- [2] J. Barreto, M. Peralvarez, J. A. Rodriguez et al., *Physica E* **38**, 193 (2007).
- [3] A. Fojtik, J. Valenta, The Ha Stuchlíková et al., *Thin Solid Films* **515**, 775 (2006).
- [4] G. Franzo, A. Irrera, E. C. Moreira et al., *Appl. Phys. A* **A74** (1), 1 (2002).
- [5] R. J. Walters, J. Carreras, T. Feng et al., *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **12** (6), 1647 (2006).
- [6] M. Perálvarez, C. García, M. López et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 051112 (2006).
- [7] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. (John Wiley and Sons Inc., 1981).
- [8] C. Busseret, A. Souifi, T. Baron et al., *Superlattices Microst.* **28**, 493 (2000).
- [9] J. G. Simmons, *Physical Review* **166** (3), 912 (1968).
- [10] M. A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 014303 (2006).
- [11] J. G. Simmons, *Physical Review* **155** (3), 657 (1966).
- [12] E. N. Vandyshv, K. S. Zhuravlev, A. M. Gilinsky et al., *Thin Solid Films* **493** (1-2), 297 (2005).

6. Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a été consacré à l'élaboration de nanocristaux de Si et à l'étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques, dans le but de fabriquer des dispositifs électroluminescents à base de ce matériau actif.

Contrairement au Si massif, où la physique des semiconducteurs a constitué un « background » solide pour la compréhension des phénomènes, les nanocristaux de Si constituent un matériau dont les propriétés ne sont pas encore bien comprises. Aussi, pour caractériser ces nanomatériaux, on peut bien évidemment avoir recours à toutes les méthodes de caractérisation utilisées pour les matériaux massifs ; cependant il faut être vigilant sur le choix des conditions de manipulation et sur l'interprétation des résultats, car les propriétés de ces matériaux peuvent être très différentes. Un exemple est la caractérisation par spectroscopie de photoluminescence pour laquelle les conditions adaptées pour l'étude du Si massif (longueur d'onde, puissance d'excitation) ne sont pas adaptées pour les nanocristaux de Si. Tout au long de ce travail, nous avons été vigilants quant à cette approche, en essayant d'établir les conditions optimales de manipulation et en insistant sur la reproductibilité des résultats.

Nous avons suivi une approche « bottom-up », commençant par une étude du matériau lui-même. Le but était d'identifier les paramètres technologiques clés de l'élaboration des nanocristaux permettant d'obtenir un matériau actif avec les propriétés souhaitées. Les nanocristaux sont obtenus en recuisant une couche de SiO_x obtenue par voie LPCVD. Nous avons montré que le traitement thermique est une étape critique. À l'aide d'un traitement thermique à deux étapes, un recuit rapide et un recuit conventionnel, nous avons pu améliorer les propriétés des nanocristaux obtenus, en termes de dispersion des tailles. Nous avons également identifié la température de recuit comme paramètre prépondérant pour leur croissance. La caractérisation des échantillons après chaque recuit a permis de suivre la transformation du SiO_x en SiO_2 + nanocristaux et de constater que la séparation de phases est un processus qui dépend fortement de la température et qui a lieu dans les premières secondes du traitement thermique. Nous avons notamment mis en évidence le rôle de la matrice sur la croissance des nanocristaux.

Nous avons confronté nos résultats expérimentaux aux résultats reportés dans la littérature. Les mesures d'absorption mettent en évidence le confinement quantique avec l'élargissement du gap. Ce dernier reste plutôt un gap indirect, fait qui est supporté par les temps de vie longs mesurés. L'émission provient des nanocristaux et non pas des défauts, et elle est de

nature excitonique. Cependant, il est impossible de dire s'il s'agit d'excitons piégés à la surface ou dans le volume du nanocristal. Il s'avère que l'émission observée n'est pas le résultat d'un seul mécanisme. Plusieurs mécanismes non radiatifs agissent simultanément. Par exemple, la recombinaison par l'effet Auger est un processus efficace quand plus d'une paire e-h se trouvent simultanément dans un nanocristal. Il s'avère également, selon les résultats expérimentaux, que pour une forte densité de nanocristaux, les effets collectifs jouent un rôle important, les porteurs ou excitons pouvant migrer facilement d'un nanocristal à l'autre ou vers un défaut. Il est intéressant de noter que parmi les mécanismes non radiatifs, certains (comme par exemple la recombinaison sur les liaisons pendantes) ne dépendent pas de la nature du matériau, mais de son élaboration. L'optimisation de l'émission de ce matériau passe alors d'abord par le bon choix des paramètres d'élaboration.

En ce qui concerne les propriétés électriques, les nanocristaux présentent le comportement typique de rétention des charges. Le transport est dû principalement aux nanocristaux mais nous ne pouvons pas exclure la participation des défauts de la matrice à la conduction. Le mécanisme prépondérant pour les faibles champs électriques est le « hopping » et pour des champs électriques élevés l'émission Poole-Frenkel. Ce résultat met en avant aussi les effets collectifs qui agissent dans le matériau et démontre que ses propriétés sont liées.

Nous n'avons pas pu atteindre le but visé, c'est à dire un démonstrateur électroluminescent. Cependant, nous avons pu développer toutes les briques technologiques nécessaires et établir un procédé complet de fabrication de nanocristaux de Si (photo)luminescents, reproductible, adaptable et compatible avec les procédés CMOS, pour aboutir à la fabrication de sources de lumière dans la filière Si, ou bien de développer ce matériau pour d'autres applications, telles que les mémoires à nanocristaux de Si par exemple. Des essais avec des électrodes transparentes ou semi-transparentes sont en cours, ainsi que de nouveaux dépôts de SiO_x , mieux adaptés à cette fin. Un banc de caractérisation électro-optique est également en cours de mise en place, pour l'étude des dispositifs électroluminescents.

Au terme de ce travail, plusieurs aspects restent évidemment en suspens. Plus spécifiquement, l'anomalie dans l'évolution de la photoluminescence avec la température, et plus particulièrement à 150 K, reste toujours inexpliquée. D'autres aspects, comme par exemple les phases initiales de la croissance des nanocristaux ou la compréhension complète des mécanismes d'émission, restent toujours des questions ouvertes. Il s'agit de problèmes très complexes, difficiles à résoudre à cause de la nature « statistique » induite par la distribution de tailles et le grand nombre de nanocristaux. Bien sûr, le développement de modèles explicitant les propriétés des nouveaux matériaux, comme les nanocristaux de Si, nécessite un

très grand nombre d'échantillons et de mesures couvrant tous les aspects du matériau étudié. Outre des procédés technologiques d'élaboration au sein du laboratoire, notre contribution dans le développement de ce savoir est de fournir un grand nombre des résultats expérimentaux et une large gamme d'échantillons, qui pourront faire l'objet de caractérisations plus poussées, afin de valider ou d'enrichir les modèles existants.

AUTEUR : Konstantinos KOUKOS

TITRE : Vers les sources optiques compatibles CMOS : corrélation entre élaboration et propriétés des nanocristaux de Si par LPCVD.

DIRECTEUR DE THESE : Philippe ARGUEL

CO-DIRECTEUR DE THESE : Olivier GAUTHIER-LAFAYE

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : LAAS-CNRS, 15 Decembre 2009

RESUME :

Les systèmes sur puce comportant des fonctions optiques ont un vif intérêt pour les futures générations de systèmes embarqués, les telecommunications, l'instrumentation. La faisabilité d'une source silicium compatible avec la technologie CMOS reste à ce jour un verrou majeur pour ouvrir la voie à des systèmes optoélectroniques intégrés. L'utilisation des nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO₂ est actuellement une voie prometteuse visant à lever ce verrou. L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité de sources émettant dans le visible/proche infrarouge à base de nanocristaux de silicium, en explorant les potentialités de dépôts LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). En partant de l'étude des propriétés des nanocristaux, une approche bottom-up a été choisie pour la réalisation des composants de test. Un procédé d'élaboration du matériau actif, compatible avec la technologie CMOS, a été mis au point et nous a permis d'obtenir de façon reproductible des nanocristaux avec les propriétés souhaitées. Les mécanismes d'émission lumineuse ont été étudiés et corrélés avec les propriétés structurales et électriques. Une émission lumineuse intense a été obtenue sous excitation optique. L'obtention d'électroluminescence nécessite quant à elle une optimisation spécifique tant au niveau matériau qu'au niveau procédé technologique. A cette fin, plusieurs voies ont été explorées nous conduisant à établir le compromis entre propriétés optiques et électriques. Au terme de cette étude, nous avons évalué les avantages et inconvénients de cette technique d'élaboration et proposons des solutions pour parvenir à fabriquer un dispositif électroluminescent fonctionnel.

MOTS-CLES :

LPCVD, SiO_x, nanocristaux de Si, recuit rapide, RTA, photoluminescence, diode électroluminescente.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Microelectronique

LAAS-CNRS, 7 avenue du colonel Roche, 31077, Toulouse

Liste des publications

Reuves :

« *Effect of annealing conditions on photoluminescence properties of low-pressure chemical vapour deposition-grown silicon nanocrystals* »

K. Koukos, E. Bedel-Pereira, O. Gauthier-Lafaye, E. Scheid, L. Bouscayrol, B. Franc, P. Arguel, S. Bonnefont, F. Lozes-Dupuy, G. Sarrabayrouse
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, N°1, pp.130-132, January 2008

Congrès internationaux :

« *Light emission from LPCVD silicon nanocrystals: the effect of composition and annealing* »

K. Koukos, E. Bedel-Pereira, L. Bouscayrol, E. Scheid, O. Gauthier-Lafaye, S. Bonnefont, G. Sarrabayrouse, F. Lozes-Dupuy
Conference on Lasers and Electro - Optics. International Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe - IQEC 2007), Munich (Allemagne), 17-22 Juin 2007 (Paper CE-15-TUE)

« *Anomalous low-temperature photoluminescence behaviour of silicon nanocrystals* »

K. Koukos, G. Saunier, E. Bedel-Pereira, O. Gauthier-Lafaye, E. Scheid, G. Sarrabayrouse, F. Lozes-Dupuy
E-MRS Spring Meeting 2008, Strasbourg (France), 26-30 Mai 2008

« *Study of 12-300K photoluminescence of LPCVD grown silicon nanocrystals: effect of excitation energy* »

K. Koukos, E. Bedel-Pereira, G. Sarrabayrouse, T. C. Tsai, C. T. Lee
Symposium commemorating the 10th Anniversary of the Taiwan-France Scientific Prize, 2-3 September 2009, Taipei (Taiwan)

Congrès nationaux :

« *Luminescence des nanocristaux de silicium déposés par LPCVD : effet des traitements thermiques* »

K. Koukos, G. Saunier, E. Bedel-Pereira, C. Bonafos, S. Schamm, L. Bouscayrol, E. Scheid, O. Gauthier-Lafaye, S. Bonnefont, G. Sarrabayrouse, F. Lozes-Dupuy
Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique (JNCO), Grenoble (France), 2-5 Juillet 2007, pp.134-135

« *Etude des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium élaborés par LPCVD* »

K. Koukos, E. Bedel-Pereira, O. Gauthier-Lafaye,
Journées Nano Micro et Optoélectronique (JNMO'08), Ile d'Oléron (France), 3-6 Juin 2008

AUTHOR : Konstantinos KOUKOS

TITLE : Towards CMOS compatible light sources: correlation between fabrication and properties of LPCVD Si nanocrystals.

ABSTRACT :

Integrated systems comprising on-chip optical functions are of great interest for future generations of embedded, telecommunications sensing and instrumentation applications. The feasibility of a Silicon light source, compatible with CMOS technology remains a major hurdle in the development of systems combining optical and electronic functions on the same chip. The use of silicon nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix seems to be a promising solution. The objective of this work is to study the feasibility of visible/near infrared light sources using silicon nanocrystals obtained by LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Starting with a study of the material properties, we chose a bottom-up approach to fabricate several test devices. A reproducible, CMOS compatible technological process has been established to obtain the active material with the desired properties. The mechanisms of light emission have been studied by different characterization techniques and correlated with the structural and electrical properties. We have obtained intense emission under optical excitation in the visible/near infrared domain. Electroluminescence, however, requires a specific optimization of the active layer. We have explored several different implementations and have identified the tradeoffs between optical and electrical properties. At the end of this study, we have evaluated the advantages and disadvantages of LPCVD as a fabrication method for Si nanocrystals and propose solutions for the implementation of a functional electroluminescent device.

KEYWORDS :

LPCVD, SiO_x, Silicon nanocrystals, rapid thermal annealing, photoluminescence, RTA, light emitting diode.