



HAL
open science

Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques

Manuel Roussel

► **To cite this version:**

Manuel Roussel. Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2012. Français. NNT: . tel-00782200v1

HAL Id: tel-00782200

<https://theses.hal.science/tel-00782200v1>

Submitted on 29 Jan 2013 (v1), last revised 31 Jan 2013 (v2)

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.

Université de Rouen
UFR des Sciences et techniques
Ecole doctorale « SPMII »

THESE

Discipline : Physique
Spécialité : Science des Matériaux

présentée par
Manuel ROUSSEL

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN

**Etude et modélisation de la précipitation de
particules de silicium dans des couches de
silice nanométriques.**

Membres du jury

Mme. Caroline BONAFOS	Chargée de recherche	CEMES - Toulouse	Rapporteur
M. Hervé RINNERT	Professeur	IJL - Nancy	Rapporteur
M. Daniel MATHIOT	Professeur	InESS - Strasbourg	Examineur
M. Etienne TALBOT	Maître de Conférences	GPM - Rouen	Encadrant
M. Fabrice GOURBILLEAU	Directeur de recherche	CIMAP - Caen	Codirecteur de thèse
M. Philippe PAREIGE	Professeur	GPM - Rouen	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Didier Blavette et Philippe Pareige, directeurs successifs du Groupe de Physique des Matériaux de Rouen (GPM - UMR 6634), pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans les meilleures conditions matérielles et scientifiques.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à M. Daniel Mathiot, directeur de l'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes de Strasbourg, d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse. Merci également à Caroline Bonafos, chargée de recherche au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales de Toulouse et à Hervé Rinnert, Professeur à l'Institut Jean Lamour de Nancy, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Ce travail n'aurait bien évidemment pas été possible sans mes encadrants. Je tiens donc à remercier vivement mon directeur de thèse, Philippe Pareige, directeur du GPM, pour la confiance qu'il m'a accordée. Merci pour votre implication tout au long de ces trois dernières années. Vous avez toujours su me faire une place dans votre emploi du temps pour discuter et orienter mon travail. Merci pour vos analyses et vos questions toujours pertinentes qui nous ont permis d'obtenir tous ces résultats. Merci à Fabrice Gourbilleau, directeur de recherche au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique de Caen, pour son encadrement et sa grande disponibilité ainsi que pour sa réactivité. Depuis Caen ou depuis l'autre bout du monde tu as toujours trouvé le temps de corriger nos articles, nos résumés et ma thèse très rapidement. Merci beaucoup pour ton implication dans ce travail. Enfin, Merci à Etienne Talbot, maître de conférences au GPM de Rouen, pour son encadrement au quotidien. Merci pour ta patience. Merci aussi pour ton soutien et tes encouragements dans les moments de doute. Nous ne nous connaissions pas avant la thèse et je suis ton premier doctorant, cependant je n'aurais pas pu souhaiter meilleur encadrant.

En plus de mes encadrants, je remercie tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail. Je remercie notamment Pratibha Nalini Ramesh Sundar et Larysa Khomenkova pour leur aide précieuse quant à la fabrication des échantillons et quant aux mesures de photoluminescence. Merci pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir. Je remercie

Remerciements

chaleureusement Cristelle Pareige. Merci d'abord de m'avoir initié aux simulations Monte Carlo. Merci également pour toutes les conversations que nous avons pu avoir, scientifiques ou moins scientifiques, pour ton soutien et pour ton attitude toujours positive.

J'exprime toute ma gratitude à tous mes collègues du laboratoire qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Merci à Angela, Gérald, Jonathan et tous les professionnels de la sonde atomique, toujours prêts à répondre à une question. Merci aux spécialistes des FIB, Emmanuel et Fabien. Merci à Williams pour ses analyses en microscopie électronique. Merci aux collègues de l'administration, Agnès, Christine, Marie-Ange, Caroline, Claire et Germain qui ont toujours été aux petits soins.

Merci aux collègues du bureau U1.2.69 (plus connu sous le nom de « bureau des thésards du 2^{ème} étage »). Merci à l'ancienne génération, Olena, Marilyne, Hefei, Wanghua, Slava, qui m'ont accueilli dans le bureau, et merci (et surtout bon courage) à la nouvelle génération, Isabelle, Nooshin, Manon, Jonathan, Constantin, Mykola et Mohit. Je remercie également tous les autres thésards du laboratoire pour l'ambiance conviviale qui règne au GPM. Merci à Thomas pour nos discussions sur la spinodale, les transitions du premier ordre, les diagrammes de phases, les forces motrices... et les jeux vidéo. Merci à Nicolas pour sa joie de vivre communicative. Merci à Julien pour son calme et les nombreuses cigarettes que je lui ai volées. Merci à Megha, la meilleure prof d'anglais que j'ai eue. Enfin, merci à Adeline, ma siamoise de bureau. Merci pour tous tes sourires, à l'envers ou à l'endroit. Merci pour ton soutien, autant sous la forme de chocolat, que sous la forme de paroles. En trois ans, tu es devenue une de mes amies les plus proches et tu vas me manquer.

Sur une note plus personnelle, je tiens à remercier mes amis et mes proches pour leurs encouragements et leur intérêt pour mon travail. Merci Audrey, Alexandra, Mathilde, Hélène, Anne-Charlotte, Florence, Juliette, Alexandre, Damien, Fabien, Vincent, Yohan, Pierrick... et tous les autres. Merci à mes parents et à mon frère, Juju, sur qui je peux compter. Merci à ma famille d'adoption, Michelle et Thierry. Enfin, merci au meilleur, Cédric ! Merci pour ta relecture parfaite, ton soutien, ta patience et tout le reste.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 Les nanoparticules de Silicium : de l'élaboration aux applications.....	7
1.1 Intérêt des nanoparticules de silicium	10
1.1.1 Origine du faible rendement optique du silicium.....	10
1.1.2 Nanostructures de silicium et effets de confinement quantique.....	12
1.1.3 Quelques exemples d'applications des nanoparticules de silicium.....	17
1.2 Corrélation entre structure et propriétés physiques.....	20
1.2.1 Caractérisation structurale de systèmes à base de nanoparticules de silicium	21
1.2.2 Corrélation avec les propriétés optiques et électriques	26
1.3 L'élaboration de nanoparticules de silicium	30
1.3.1 Approches top-down	31
1.3.2 Enrichissement de silice et séparation de phase dans SiO _x	32
1.3.3 Super-réseaux SiO _x /SiO ₂	35
1.4 Conclusions et objectif de notre étude	37
CHAPITRE 2 Préparation des échantillons et caractérisation structurale	39
2.1 Elaboration de multicouches SiO _x /SiO ₂ par pulvérisation cathodique magnétron	42
2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron réactive : principe	42
2.1.2 Conditions expérimentales	43
2.1.3 Recensement des échantillons l'étude.....	44
2.2 Principe de la sonde atomique tomographique.....	47
2.2.1 Evaporation par effet de champ	48
2.2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol.....	49
2.2.3 Reconstruction tridimensionnelle.....	53
2.2.4 Effets de grandissement locaux.....	55
2.2.5 Préparation des échantillons.....	57
2.3 Analyse typique d'un volume de sonde atomique contenant des nanoparticules de silicium	59
2.3.1 Identification des précipités	61
2.3.2 Mesures de composition.....	62
2.3.3 Distribution de taille et rayon moyen.....	66
2.3.4 Densité de particules	68
2.4 Conclusions : informations fournies par la SAT	69
CHAPITRE 3 La diffusion dans l'oxyde de silicium.....	71
3.1 Théorie de la diffusion	75
3.1.1 Mécanismes de la diffusion.....	75
3.1.2 Lois de Fick.....	77
3.1.3 Signification physique du coefficient de diffusion	80

3.2	Détermination d'un coefficient de diffusion dans l'oxyde de silicium	82
3.2.1	Loi de croissance classique	82
3.2.2	Maturation d'Ostwald : théorie LSW	85
3.2.3	Estimation du coefficient de diffusion à partir des lois de croissance	90
3.3	Coefficient de diffusion dépendant de la sursaturation	97
3.3.1	Comparaison avec la littérature	98
3.3.2	Application aux barrières de diffusion SiO ₂	101
3.3.3	Modèle de croissance tenant compte du coefficient de diffusion variable	104
3.4	Conclusions : Influences du coefficient de diffusion sur la précipitation dans SiO _x /SiO ₂	114
CHAPITRE 4 Décomposition contrainte dans une structure SiO_x/SiO₂ et corrélation avec les propriétés optiques		117
4.1	Mode de décomposition dans les couches SiO _x	120
4.1.1	Influence de la sursaturation : décomposition spinodale	120
4.1.2	Influence du traitement thermique	124
4.1.3	Influence de l'épaisseur des couches SiO _x : Décomposition spinodale contrainte en deux dimensions	129
4.2	Influence de l'épaisseur des couches SiO _x sur la décomposition : simulations Monte Carlo	134
4.2.1	Modèle de simulation Monte Carlo.....	134
4.2.2	Paramétrage et adaptation du modèle aux problèmes bidimensionnels	138
4.2.3	Décomposition spinodale en volume et dans un film mince.....	141
4.3	Propriétés optiques des multicouches SiO _x	148
4.3.1	Mesures de photoluminescence : principe	148
4.3.2	Corrélation photoluminescence / microstructure dans les multicouches SiO _x /SiO ₂	149
4.4	Conclusions : décomposition en 2D et influence sur les propriétés optiques	152
CONCLUSIONS		155
ANNEXES		161
A.	Recensement des échantillons analysés	163
B.	Caractérisation structurale d'une décomposition spinodale.....	165
BIBLIOGRAPHIE.....		169

INTRODUCTION

Derrière l'oxygène, le silicium est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il est présent à la surface de notre planète sous forme de composés : les oxydes de silicium comme le quartz ou la cristobalite, et les silicates comme les feldspaths, les micas ou les grenats. Parmi ces composés, la silice fut la première à être utilisée par l'homme, d'abord dans les matériaux de construction. Puis, il y a plus de 4000 ans, lorsque les Egyptiens découvrirent les propriétés de la silice amorphe, elle fut utilisée pour créer les premiers verres synthétiques. Ce n'est qu'au XIX^{ème} siècle que les scientifiques s'intéressèrent au silicium en tant que tel, et plus précisément en 1823, lorsque Jöns Jacob Berzelius parvint à isoler l'espèce chimique.

En 1947, les Américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain inventèrent le premier transistor en utilisant les propriétés semi-conductrices du germanium, ce qui leur vaudra le prix Nobel de physique en 1956 . Toutefois, le germanium fut rapidement remplacé par le silicium, plus abondant, qui allait devenir la clé de voute de la microélectronique. Les soixante années qui s'en suivirent furent témoin d'une véritable révolution technologique liée à cette invention. Ordinateurs, téléphones portables, appareils photo numériques, clés USB... les processeurs et autres circuits intégrés sont au cœur des objets qui sont devenus notre quotidien et sont tous composés de la même brique élémentaire : le silicium. Pour apprécier la croissance fulgurante qu'a connue le monde de la microélectronique, il suffit de lire quelques chiffres. En 1965, l'industrie électronique affichait des chiffres d'affaire de 1,5 milliard de dollars. En 2006, ce montant s'élevait à 265 milliards de dollars. Les fonds incroyables dépensés dans la recherche et le développement ont permis de passer à des circuits intégrés contenant quelques milliers de transistors en 1971 à plus d'un milliard en 2010, comme le prédisait la célèbre loi énoncée par Gordon E. Moore. La vallée du silicium ou « silicon valley », quant à elle, est devenue le symbole de la haute technologie.

Dans la course folle à la miniaturisation des composants, les chercheurs ont toujours su surmonter les défis scientifiques et techniques qui se présentaient à eux. Pour ce faire, de nouvelles formes de transistors ont été inventées, de nouveaux matériaux employés, et ce jusqu'à l'avènement des nanotechnologies. De nos jours, les transistors ne mesurent plus que quelques dizaines de nanomètres et les géants de la microélectronique comme Intel ou IBM rivalisent d'ingéniosité pour réduire encore ces dimensions.

Cependant, un domaine échappe encore à l'hégémonie du silicium : l'optoélectronique. Le gap indirect du fameux semi-conducteur l'empêche en effet d'être

utilisé dans ce domaine. Les propriétés photoluminescentes du silicium, par exemple, sont 10 000 fois plus faibles qu'un semi-conducteur à gap direct comme l'arséniure de galium. Pourtant, depuis 1990, cette limitation semble disparaître. Il y a 22 ans, Leigh Canham a montré que le silicium sous une forme nanoporeuse présente des propriétés photoluminescentes comparables à celles des semi-conducteurs à gap direct. Dès lors, nombre d'études se sont focalisées sur ces propriétés nouvelles du silicium lorsqu'il est nanostructuré.

Parmi les différentes nanostructures de silicium possibles, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux nanoparticules de silicium noyées dans une matrice de silice. Ces systèmes font l'objet de plusieurs centaines de publications dans les revues scientifiques et semblent être très prometteurs en vue d'applications aussi bien dans le monde de l'optoélectronique que dans celui de la microélectronique. Ainsi, de nouveaux concepts de cellules solaires, d'amplificateurs optiques, de laser silicium ou de mémoire à nodules basés sur l'utilisation de nanoparticules de silicium ont été proposés au cours des vingt dernières années.

Les propriétés optiques et électriques des systèmes à base de nanoparticules sont extrêmement sensibles aux caractéristiques de leurs microstructures. Typiquement, l'émission ou l'absorption lumineuse dans les nanoparticules dépend de leur distribution en taille, de leur interface, de la qualité de l'oxyde environnant... Tous ces paramètres doivent donc être contrôlés lors de l'élaboration du matériau. La taille des nanoparticules, par exemple, peut être contrôlée en utilisant une structure en multicouche composée de couches de silice enrichies en silicium et de couches de silice stœchiométrique. Le recuit d'un tel super-réseau, provoque la précipitation du silicium en excès dans les couches enrichies sous forme de nanoparticules. Lors de ce processus, les couches de silice agissent comment des barrières de diffusion, limitant la croissance des nanoparticules en deux dimensions.

Dans ce contexte, nous avons voulu mieux comprendre les phénomènes physiques qui régissent la formation des nanoparticules de silicium afin d'être capables d'en contrôler finement la microstructure pour, in fine, en contrôler les propriétés optiques et électriques. Notre étude nous a donc conduits à nous intéresser à la séparation de phase dans une couche mince de silice riche en silicium. Quels sont les phénomènes diffusifs qui permettent de contrôler la taille des nanoparticules de silicium ? Quelle est l'influence de la structure multicouche sur la séparation de phase ? Quelles sont les différences entre la décomposition en volume et la décomposition en deux dimensions ?

Pour répondre à ces questions, nous avons utilisé la sonde atomique tomographique comme outil de caractérisation pour étudier des multicouches élaborées par pulvérisation cathodique magnétron. L'influence des paramètres comme l'épaisseur des couches, la quantité de silicium en excès ou encore le traitement thermique sur la séparation de phase dans les super-réseaux ont été au cœur de notre travail d'investigation.

Nous tenterons de répondre à ces questions au cours des quatre chapitres qui composent ce manuscrit.

Dans le premier chapitre, nous décrirons les propriétés du silicium nanostructuré, les différentes méthodes d'élaboration de nanoparticules de silicium et les outils généralement utilisés pour caractériser ces systèmes et leurs propriétés électriques et optiques. Cette description s'appuiera sur quelques-uns des nombreux articles parus sur ces sujets.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Nous commencerons par décrire la méthode employée par P. N. Ramesh Sundar (en collaboration avec le Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, ou CIMAP, de Caen) pour élaborer nos échantillons : la pulvérisation cathodique magnétron. Puis nous détaillerons la procédure d'analyse en sonde atomique de la préparation des échantillons jusqu'au traitement des données. L'analyse d'un échantillon référence nous permettra de décrire la méthodologie employée tout au long de ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons aux phénomènes diffusifs responsables de la formation des nanoparticules de silicium. Nous verrons comment estimer le coefficient de diffusion du silicium dans la silice enrichie en silicium ou dans la silice. Ces calculs nous permettront de comprendre l'effet des barrières de diffusion lors de la précipitation. Un modèle de croissance des particules sera également proposé.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre sera dédié à l'étude des modes de décomposition dans les couches minces en fonction de l'excès de silicium, du traitement thermique et de l'épaisseur des couches. Nous comparerons nos résultats expérimentaux à ceux modélisés par la méthode de simulation Monte Carlo. Pour conclure ce chapitre nous tenterons de corréler les microstructures observées avec leurs propriétés optiques en utilisant des mesures de photoluminescence réalisées au CIMAP.

CHAPITRE 1 Les nanoparticules de Silicium : de l'élaboration aux applications

C'est en 1990 que Canham découvrait la photoluminescence du silicium nanoporeux [Canham 1990]. Durant les 20 années qui ont suivi, les nanostructures de silicium ont suscité un intérêt grandissant dans la communauté scientifique et plus particulièrement dans celle de l'optoélectronique. Le silicium, déjà largement utilisé sous sa forme massive pour ses propriétés semi-conductrices, présente de nouvelles propriétés électriques et optiques lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques. Photoluminescence, capture d'électrons et autres effets liés au confinement quantique donnent lieu à de nouvelles applications dans les futures générations de dispositifs microélectroniques et/ou optoélectroniques.

Parmi les différentes nanostructures de silicium, notre étude porte plus précisément sur les nanoparticules de silicium (np-Si) produites par précipitation lors d'un recuit de silice enrichie en silicium (SiO_x). Dans ces systèmes, les caractéristiques structurales du matériau telles que la taille des nanoparticules, la densité de particules ou encore la composition de la matrice influent fortement sur ses propriétés optiques et électriques. Il est alors indispensable de contrôler aussi précisément que possible tous ces paramètres structuraux lors de l'élaboration des particules. Notre étude sera donc focalisée sur les phénomènes de diffusion et de précipitation qui permettent la formation et la croissance des np-Si lors d'un recuit thermique de couches de silice enrichies en silicium.

Ce chapitre est dédié à la description générale des systèmes à base de nanoparticules de silicium, de leurs propriétés et des procédés les plus employés pour les élaborer. Dans un premier temps, nous décrirons le phénomène de confinement quantique et comparerons les propriétés du silicium nanostructuré à celles du silicium massif. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'influence des caractéristiques structurales sur les propriétés physiques de ces matériaux. Enfin, nous présenterons les méthodes les plus couramment employées pour élaborer des np-Si.

1.1 Intérêt des nanoparticules de silicium

Le silicium massif est la brique élémentaire de la microélectronique. Sa structure de bande et ses propriétés semi-conductrices sont parfaitement connues et largement utilisées. Cependant, le passage à des structures nanométriques dont les tailles caractéristiques ne dépassent pas 5 nm modifie fortement les propriétés physiques du silicium. Les électrons ne se comportent plus de la même façon dans ces nanostructures et la structure de bande du silicium s'en trouve modifiée. C'est le phénomène de confinement quantique.

Cette section revient sur les différences fondamentales entre silicium massif et nanométrique. A cette occasion, nous décrirons brièvement le phénomène de confinement quantique. Nous nous attarderons ensuite plus particulièrement sur les propriétés optiques et électriques du silicium nanostructuré et sur ses applications.

1.1.1 Origine du faible rendement optique du silicium

Il est possible de classer les semi-conducteurs selon deux grandes familles : les semi-conducteurs à gap direct et les semi-conducteurs à gap indirect. Le GaAs, par exemple, est un semi-conducteur à gap direct. Cela signifie que, sur son diagramme de bande, qui est présenté sur la figure 1.1.a, le maximum de la bande de valence est situé en face du minimum de la bande de conduction, c'est-à-dire au même point de l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} (ici pour le vecteur d'onde Γ) [Chelikowsky 1974]. Le silicium, dont le diagramme de bande est représenté sur la figure 1.1.b, est un semi-conducteur à gap indirect. Dans ce cas, le maximum de la bande de valence (en Γ) n'est pas en face de la bande de conduction (en X), c'est-à-dire pour des vecteurs d'onde différents.

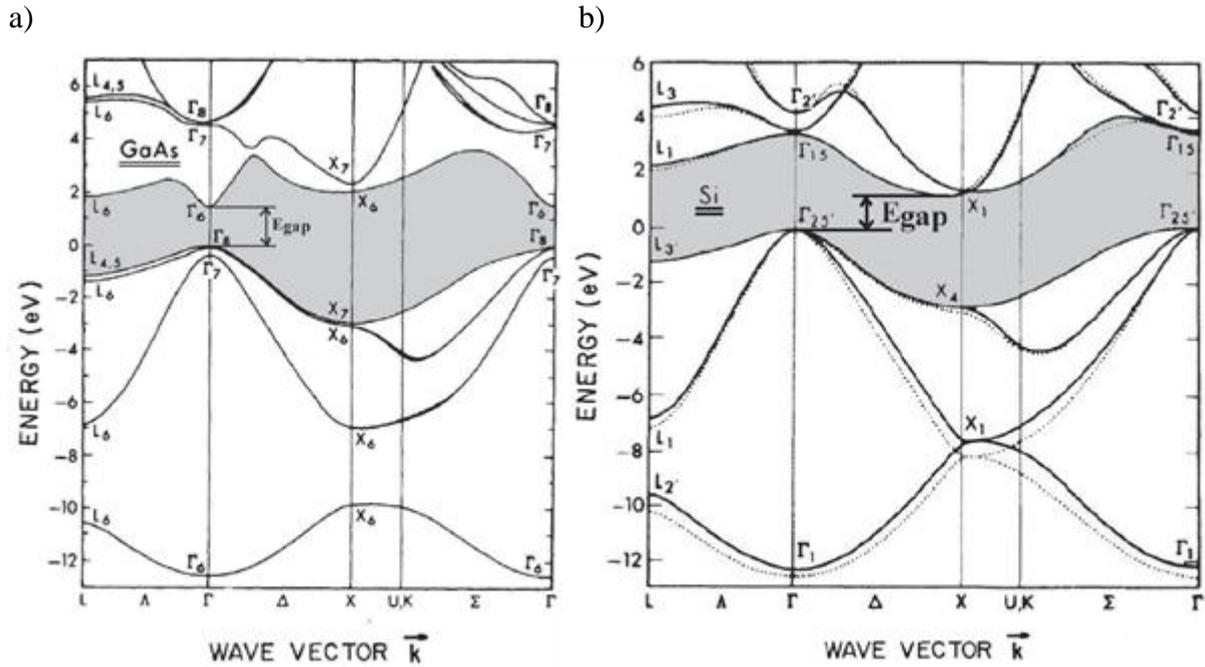


Fig. 1.1 : Diagramme de bande a) de l'arséniure de galium et b) du silicium. Les états d'énergie des porteurs de charge sont représentés en fonction de leur vecteur d'onde k . La bande interdite est représentée en gris. Le gap de GaAs est direct alors que le gap du silicium est indirect. D'après [Chelikowsky 1974]

La luminescence dans un matériau, et plus généralement dans un semi-conducteur, est le phénomène de recombinaison radiative des électrons de la bande de conduction et des trous de la bande de valence d'un matériau. Ce phénomène est schématisé sur la figure 1.2.a. Lorsqu'un électron de la bande de valence est excité optiquement (photoluminescence) ou électriquement (électroluminescence), il vient peupler la bande de conduction, créant ainsi un trou dans la bande de valence. L'électron excité et le trou sont appelés paire électron-trou ou exciton. Cette paire peut alors se recombiner en émettant un photon (recombinaison radiative). Si elle est créée dans un semi-conducteur à gap direct, la recombinaison des électrons et des trous suivant un processus radiatif a une forte probabilité. L'énergie du photon correspond alors à l'énergie du gap du semi-conducteur.

Dans le silicium, qui est un semi-conducteur à gap indirect, la recombinaison radiative de la paire électron-trou doit être assistée d'un phonon (schéma 1.2.b). Cette recombinaison radiative a une probabilité très faible. La recombinaison des porteurs de charge se fait donc principalement suivant des processus non radiatifs. Pour ces raisons, le silicium massif est un mauvais matériau pour l'émission de lumière (son rendement de conversion est environ 10 000 fois inférieur à celui des semi-conducteurs à gap direct).

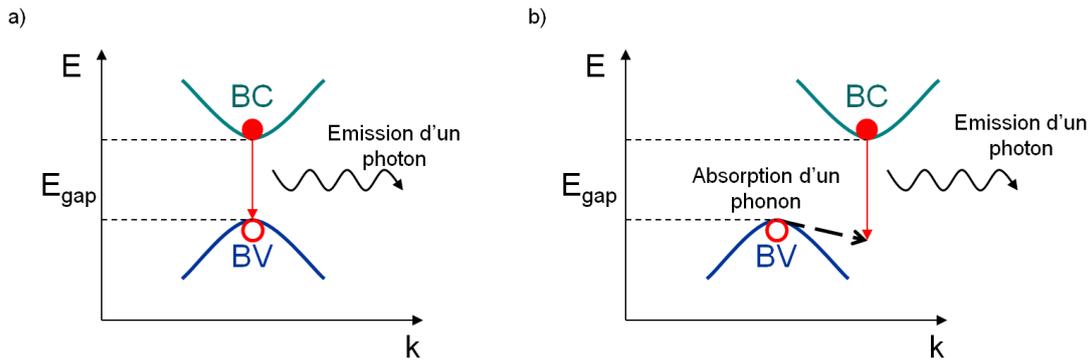


Fig. 1.2 : Mécanisme de recombinaison d'une paire électron-trou dans le cas a) d'un gap direct, b) d'un gap indirect. Dans le cas d'un gap indirect, la recombinaison est assistée par un phonon.

1.1.2 Nanostructures de silicium et effets de confinement quantique

Tous les procédés d'élaboration et d'ingénierie en microélectronique reposent sur l'utilisation du silicium comme matériau de base. Malheureusement, le gap indirect du silicium et son faible rendement optique le rendent inadapté pour la réalisation de dispositifs optiques ou optoélectroniques.

En 1990, Canham permet d'outrepasser cette limitation en découvrant la photoluminescence du silicium poreux à température ambiante [Canham 1990]. Le silicium poreux est obtenu par anodisation d'une plaquette de silicium dans un bain majoritairement composé d'acide fluorhydrique. Après anodisation, le silicium dit « poreux » est composé de filaments de silicium oxydés en surface séparés les uns des autres par des pores de taille variable, dont Vial *et al.* donnent une représentation schématique reportée sur la figure 1.3 [Vial 1992].

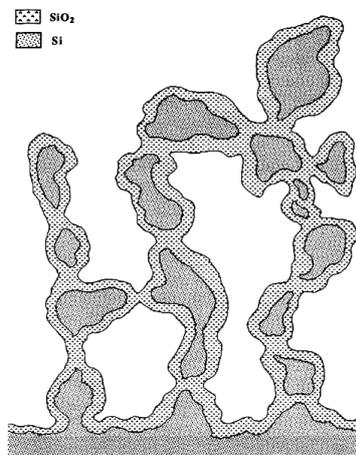


Fig. 1.3 : Représentation schématique du silicium poreux. Des filaments nanométriques de silicium oxydés en surface sont séparés par des pores. D'après [Vial 1992].

Les premières mesures de photoluminescence obtenues sur du silicium poreux par Canham sont reportées sur la figure 1.4 [Canham 1990]. Avec cette étude, Canham montre pour la première fois qu'il est possible d'utiliser le silicium pour ses propriétés optiques. De plus, ces résultats montrent qu'il existe une dépendance entre la taille des pores (liée au temps d'anodisation) et la longueur d'onde des photons réémis. Il montre que pour des temps d'anodisation croissants, le pic de photoluminescence est de plus en plus intense et décalé vers les petites longueurs d'onde. Après 1h d'anodisation, le pic de photoluminescence est situé environ à 860 nm. Après 6h d'anodisation, le pic de photoluminescence est 60 fois plus intense et est situé à 780 nm.

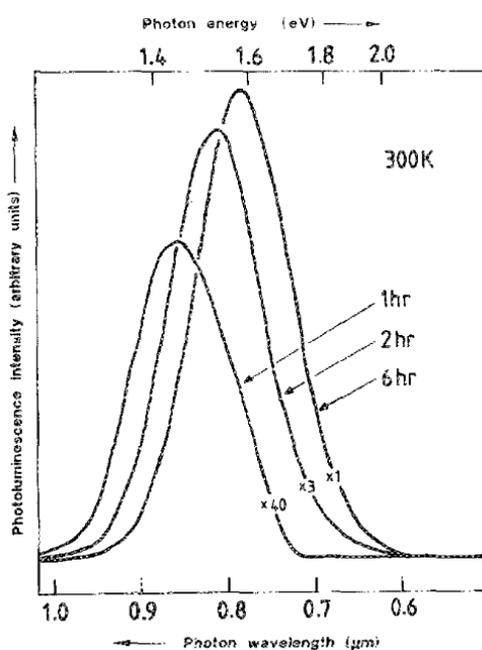


Fig. 1.4 : Spectres de photoluminescence obtenus en excitant trois échantillons de silicium poreux à l'aide d'une source lumineuse ($P=200$ mW et $\lambda=514,5$ nm). Les échantillons ont été réalisés en baignant un substrat de silicium massif dans une solution d'acide fluorhydrique concentrée à 40% pendant 1h, 2h et 6h. Plus le temps d'immersion est long, plus les filaments de silicium sont petits, et plus le signal de photoluminescence est intense et décalé vers les hautes énergies. D'après [Canham 1990]

Pour expliquer ce phénomène, Canham avance l'idée d'un confinement quantique des excitons dans les filaments de silicium nanométriques du silicium poreux. Le modèle du confinement quantique repose sur une hypothèse simple. Lorsqu'une paire électron-trou est créée dans un semi-conducteur, on peut lui associer une taille caractéristique appelée rayon de Bohr excitonique, analogue du rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène. Si les dimensions d'une nanostructure sont plus petites que le rayon de Bohr, alors on dit que la paire électron-trou créée dans cette structure est confinée. De part ce confinement, l'énergie d'une paire

électron-trou créée dans une nanostructure est modifiée. L'énergie de gap du nanomatériau E_{gap} n'est plus celle du matériau massif. Pour une nanostructure sphérique (ou boîte quantique), son expression est donnée par l'équation 1.1 :

$$E_{gap} = E_{gap,0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.1)$$

où $E_{gap,0}$ représente l'énergie de gap du matériau massif, \hbar la constante de Planck réduite, R le rayon de la nanostructure sphérique considérée, et m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. Dans le silicium, le rayon de Bohr excitonique d'une paire électron-trou est d'environ 5 nm. Canham démontre donc qu'en contrôlant la taille des filaments dans le silicium poreux, il est possible de contrôler l'énergie du gap et donc la longueur d'onde des photons émis par le système lors de la photoluminescence.

Si Canham utilise le modèle du confinement quantique pour expliquer l'élargissement de la bande interdite, il n'explique pas l'augmentation drastique du rendement émissif par rapport au silicium massif. Depuis ce travail, de nombreuses études ont porté sur l'élaboration de silicium poreux et la luminescence dans ces matériaux. Une description plus réaliste du confinement quantique, qui tient compte des interactions entre l'électron et le trou par exemple, a été développée par Brus [Brus 1983, Brus 1984] et utilisée dans le cas des nanoparticules de silicium par Rama Krishna *et al.* [Krishna 1992]. Cette description décrit correctement l'augmentation de l'énergie du gap du silicium mais n'explique toujours pas le rendement émissif important du silicium nanostructuré. C'est en résolvant l'équation de Schrödinger numériquement que le modèle du confinement quantique a permis d'expliquer le taux important de recombinaisons radiatives dans le silicium nanostructuré. Par des méthodes de calculs itératifs ou des calculs *ab initio*, des études ont montré que l'augmentation du rendement émissif dans les nanostructures de silicium est liée à la transition d'un gap indirect vers un gap « pseudo-direct » qui permet les recombinaisons radiatives sans assistance de phonons [Delley 1993, Saitta 1996, Xia 1997].

En plus du modèle de confinement quantique, Cullis *et al.* [Cullis 1997] proposent une synthèse des différents modèles qui expliquent la photoluminescence dans les nanostructures de silicium : confinement quantique, états de surface, défauts radiatifs, émission moléculaire, mécanismes combinés... Dans cette revue, les auteurs recensent les différents modèles avancés pour expliquer la photoluminescence des nanostructures de silicium. La figure 1.5

résume les différents mécanismes pour expliquer ce phénomène. Comme l'expliquent Cullis *et al.*, en plus du phénomène de confinement quantique détaillé plus haut, la communauté scientifique s'intéresse particulièrement au rôle de l'interface entre le silicium et son environnement : liaisons pendantes présentes à cette interface (figure 1.5.d) [Delerue 1993, Min 1996, Komoda 1996], états de surfaces des nanostructures (figure 1.5.f) [Kanemitsu 1996, Kanemitsu 1999], formation potentielle d'hydrures de silicium (figure 1.5.b et 1.5.c) [Brandt 1992, Tsai 1992, Prokes 1993]...

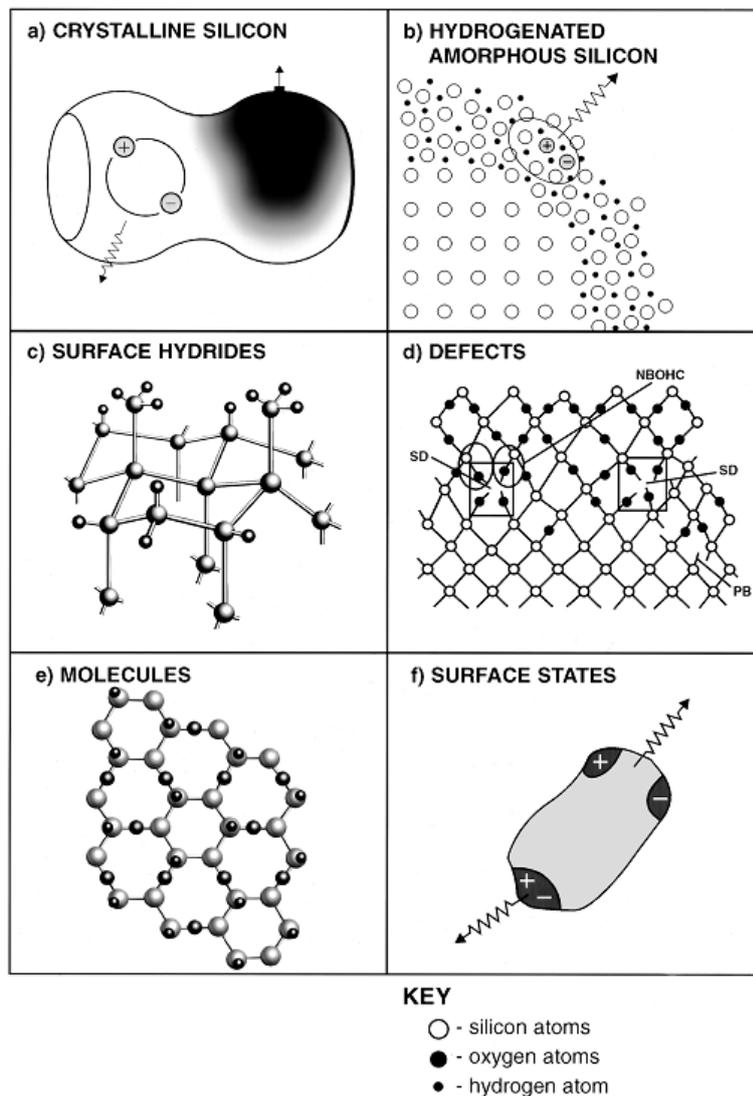


Fig. 1.5 : Six modèles utilisés pour expliquer la photoluminescence du silicium nanostructuré et recensés par Cullis *et al.*. D'après [Cullis 1997].

Les différences entre silicium massif et silicium nanostructuré liés au confinement quantique sont représentés schématiquement sur la figure 1.6. Dans le silicium massif, le gap est indirect. La transition radiative est donc peu probable. Dans le silicium nanocristallin,

deux effets sont observés. D'une part, les fonctions d'onde des porteurs de charge s'élargissent, augmentant les probabilités de recombinaison radiative et ainsi le rendement émissif de 4 à 5 ordres de grandeur par rapport au silicium massif. On parle alors de gap « pseudo-direct ». D'autre part, la largeur de la bande interdite augmente lorsque la taille des particules diminue, permettant de contrôler la longueur d'onde des photons émis lors de la recombinaison.

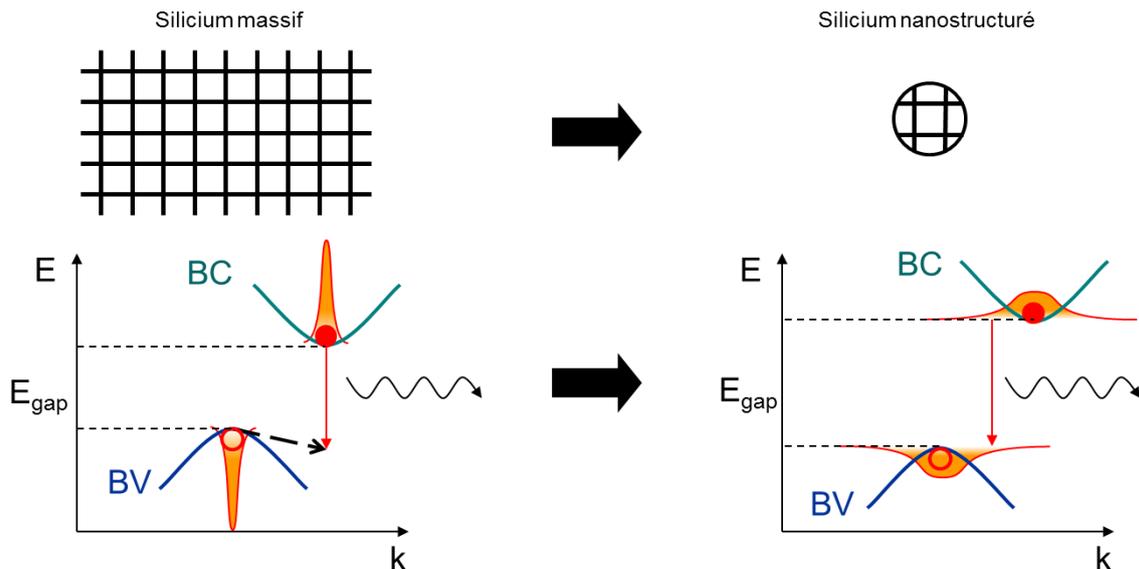


Fig. 1.6 : Confinement quantique dans une nanoparticule de silicium. Dans le silicium nanostructuré, les fonctions d'onde des porteurs de charge sont élargies et le gap du silicium devient « pseudo-direct ». Dans ce cas, la recombinaison radiative d'une paire électron trou est possible, augmentant le rendement émissif du silicium de 4 à 5 ordres de grandeur.

La photoluminescence dans le silicium poreux a permis d'imaginer de nouvelles architectures pour l'optoélectronique et la microélectronique. Pourtant, même si des structures utilisant ce matériau ont été réalisées [Koshida 1992, Lang 1993], son intégration à la technologie du silicium est rendue difficile à cause de sa fragilité et de la faible stabilité de ses propriétés chimiques. De nouvelles nanostructures de silicium qui s'adaptent mieux aux architectures déjà utilisées en microélectronique ont été imaginées. Les filaments du silicium poreux, structure siège d'un confinement uni dimensionnel (1D), ont donc été remplacés par des super réseaux Si/SiO₂ dans lesquels une couche de silicium est prise en sandwich entre deux couches de silice, ou des nanoparticules de silicium enrobées de silice. On réalise alors des puits quantiques (où les excitons sont confinés en 2D) ou des boîtes quantiques ou « quantum dots » (dans lesquelles les excitons sont confinés en 0D).

La structure la plus prometteuse parmi ces nanostructures semble être les nanoparticules de silicium enrobées de silice (np-Si). Déjà étudiés avant la découverte de Canham [DiMaria 1984, Nesbit 1985], elles ont l'avantage d'être élaborées facilement à partir de silice enrichie suivant des procédés complètement compatibles avec les principes d'élaboration usuels de la microélectronique. Quelques exemples d'applications des np-Si dans la littérature sont présentés brièvement dans la suite de ce chapitre.

1.1.3 Quelques exemples d'applications des nanoparticules de silicium

Depuis les années 1950, le silicium est utilisé pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique [Chapin 1954]. La première génération de cellules photovoltaïques proposait d'utiliser du silicium monocristallin pour convertir l'énergie solaire en électricité. Cependant, la production de ces cellules, très énergivore et donc très coûteuse, a toujours été un frein au développement de cette source d'énergie. Alors que la deuxième génération de cellules photovoltaïques visait à réduire les coûts de production, la troisième génération, elle, a pour objectif d'augmenter leur rendement. Un des moyens d'y parvenir est d'absorber un spectre plus large de longueurs d'ondes émises par le soleil. Des cellules dites « tandem » ont été envisagées, comprenant plusieurs cellules individuelles ayant chacune un gap différent afin d'absorber plusieurs bandes du spectre solaire. De telles structures tandem, uniquement constituées de silicium, ont été imaginées par Conibeer *et al.* [Conibeer 2006, Conibeer 2008].

La figure 1.7 représente le spectre d'émission lumineuse du soleil que l'on peut récolter sur terre. Jusqu'alors, l'absorption lumineuse du silicium était limitée aux photons ayant une énergie égale ou supérieure à son gap de 1,1eV. Sur le spectre d'émission, cette énergie correspond à une longueur d'onde d'environ 1130 nm. La fenêtre d'absorption d'une cellule en silicium cristalline est grisée sur le spectre représenté.

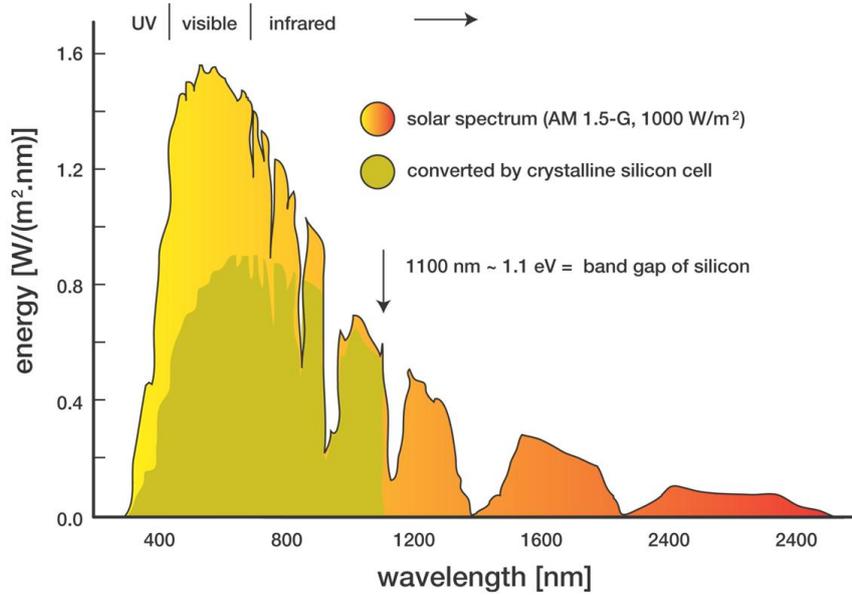


Fig. 1.7 : Spectre d'émission lumineuse du soleil au niveau de la mer (dégradé jaune rouge). Le gap du silicium de 1.1 eV, qui correspond à une longueur d'onde de 1130 nm, est représenté sur ce spectre. Les cellules en silicium cristallin peuvent absorber les photons qui ont une énergie égale ou supérieure à cette limite (partie jaune foncé du spectre).

Le silicium nanocristallin, lui, permet d'absorber d'autres longueurs d'ondes du spectre solaire [Wilcoxon 1999]. A partir de cette observation, des structures innovantes pour les cellules photovoltaïques, comme la cellule dite « tandem » de *Conibeer et al.* [Conibeer 2008] ont été imaginées. Le principe de cette cellule tandem est reporté sur la figure 1.8. Elle est composée de plusieurs étages. Un étage est constitué de silicium massif traditionnel qui absorbe les photons qui ont une énergie de 1,1 eV. Un autre étage est composé de nanoparticules de silicium qui absorbent les photons qui ont une énergie de 1,7 eV. Cette architecture permet d'optimiser la conversion de l'énergie solaire et donc d'augmenter le rendement de la cellule.

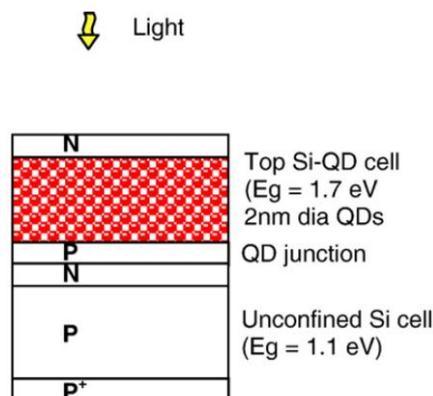


Fig. 1.8 : Illustration d'une cellule tandem « tout silicium ». La lumière traverse un étage de np-Si dont le gap est de 1,7 eV puis rencontre une cellule traditionnelle en silicium massif. D'après [Conibeer 2008]

Une autre approche étudiée pour accroître le rendement de conversion des cellules photovoltaïques est l'utilisation du phénomène de « down conversion » ou encore de conversion de fréquence [Trupke 2002]. Cette fonction peut être assurée par un étage de np-Si [Strümpel 2007, Yuan 2011]. Les propriétés optiques des np-Si ont d'autres applications potentielles comme la réalisation d'amplificateurs optiques [Fujii 1997, Pacifici 2003] ou même la réalisation de laser silicium [Pavesi 2000, Canham 2000].

En plus de leurs propriétés optiques et applications potentielles dans l'optoélectronique, les np-Si peuvent aussi être utilisées en microélectronique pour leurs propriétés électriques. Tiwari *et al.* ont proposé pour la première fois en 1996 d'utiliser des np-Si pour réaliser des nanomémoires non volatiles [Tiwari 1996]. Dans cet article, les auteurs décrivent un transistor à grille flottante dont l'habituelle grille en silicium polycristallin est remplacée par une rangée de np-Si (figure 1.9). Ce concept de mémoire « à nodules » utilisant des np-Si a depuis été repris par de nombreuses équipes de recherche [Rao 2004, Busseret 2006, Jacob 2008]. La raison de ce succès tient principalement au fait que l'épaisseur de la grille flottante d'une mémoire à nodules n'est que de quelques dizaines de nanomètres alors que celles en silicium polycristallin sont de quelques centaines de nanomètres tout en gardant de bonnes capacités de rétention de l'information (environ 10 ans).

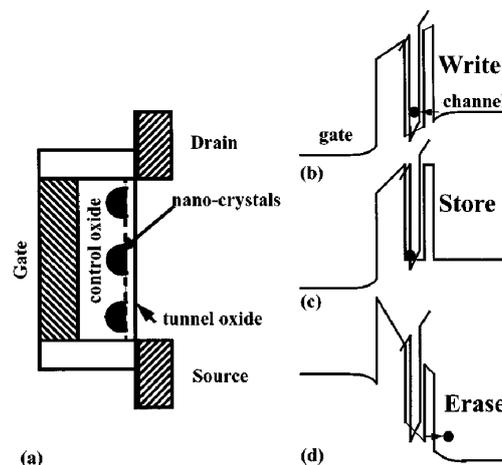


Fig. 1.9 : Principe de fonctionnement d'une mémoire à nanocristaux de silicium. Lors de l'application d'une tension positive sur la grille de contrôle, des électrons traversent l'oxyde tunnel et sont piégés dans les np-Si. Lors de l'application d'une tension négative à la grille de contrôle, les électrons rejoignent le canal du transistor et la mémoire est effacée. D'après [Tiwari 1996]

1.2 Corrélation entre structure et propriétés physiques

Dans toutes les applications citées précédemment, la microstructure des systèmes à base de np-Si influe sur leurs propriétés électriques et optiques. Dans le cas de mémoires à nodules par exemple, l'épaisseur d'oxyde séparant les particules et le canal de conduction détermine la vitesse d'écriture [Assayag 2003]. La densité de particules, elle, détermine la quantité de charges stockées. Enfin, la qualité de l'oxyde et sa composition conditionnent la rétention des charges dans les np-Si. Dans le cas de cellules photovoltaïques ou d'amplificateurs optiques, ce sont les propriétés optiques des np-Si qui sont utilisées. La valeur du gap d'une np-Si dépend de son diamètre [Canham 1990]. La longueur d'onde des photons émis par un système contenant des nanoparticules de silicium dépend donc de la distribution de taille des np-Si. L'interface entre particules et matrice diélectrique, quant à elle, est connue pour être impliquée dans le phénomène de photoémission [Kanemitsu 1996, Kanemitsu 1999].

La corrélation propriétés – microstructure représente un défi majeur dans les matériaux à base de nanoparticules de silicium. Ainsi, de nombreuses études se concentrent sur l'étude des propriétés des np-Si. Les mesures de photoluminescence [Gourbilleau 2009] et la spectroscopie de charge [Antonova 2009], par exemple, permettent d'obtenir des informations sur les propriétés optiques et électriques de ces matériaux. Elles sont souvent couplées à des analyses microstructurales (Microscopie électronique [Iacona 2004, Wang 2005, Spinella 2005, Schamm 2008], SIMS [Perego 2004], XRD [Comedi 2006]...) des mêmes matériaux afin de lier propriétés physiques et microstructure.

Cependant, il est courant que les techniques conventionnelles citées précédemment atteignent leurs limites dans le cas de systèmes nanostructurés et soient incapables de mettre en évidence des particules nanométriques de silicium qui sont parfois amorphes, noyées dans une matrice amorphe composée de silice. Il s'avère alors compliqué de rendre compte de la structure des matériaux étudiés et les np-Si observées ne sont pas forcément représentatives de l'ensemble du matériau étudié. Cette section passe en revue les techniques communément employées pour étudier les propriétés structurales de np-Si. Elle reprend ensuite les principales études qui corrélient les propriétés structurales aux propriétés optiques et électriques de ces systèmes.

1.2.1 Caractérisation structurale de systèmes à base de nanoparticules de silicium

Les techniques conventionnelles de caractérisation structurales comme la spectrométrie à ionisation secondaire (SIMS), la diffraction de rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET) sont souvent employées pour étudier les matériaux à base de np-Si.

L'utilisation de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), par exemple, peut permettre de localiser des np-Si dans un diélectrique en fournissant un profil de concentration d'une couche mince [Perego 2004]. Une telle analyse permet de localiser précisément un enrichissement en silicium et d'en mesurer la composition dans un film de silice. Cette information peut s'avérer très utile dans le cas des mémoires à nodules car elle permet de connaître précisément la distance entre les np-Si et le canal de conduction. Toutefois, le SIMS ne discerne pas les particules de la matrice et ne peut donc pas fournir d'information sur leur taille, leur structure, la composition de la matrice seule...

A l'aide de diffraction de rayons X, il est possible de détecter du silicium cristallin dans une matrice SiO_2 [Comedi 2006]. Les diffractogrammes obtenus sur des couches SiO_x de 2 μm d'épaisseur soumises à différents recuits sont rapportés sur la figure 1.10. Un pic caractéristique du silicium cristallin apparaît pour les températures de recuits les plus hautes, mettant en évidence la formation de nanocristaux de silicium. Un rayon moyen des particules est estimé à partir de la largeur des pics associés au silicium. Les rayons X ne permettent cependant pas de mesurer une distribution de taille et restent limités aux particules cristallines. De plus, la faible fraction volumique de np-Si cristallisées dans un film mince peut poser des problèmes de détection. En effet, un temps de comptage très long est nécessaire pour obtenir des résultats exploitables. Envisageables pour la caractérisation de couches de 2 μm d'épaisseur, les rayons X ne sont pas adaptés à l'analyse de films minces de quelques centaines ou dizaines de nanomètres d'épaisseur.

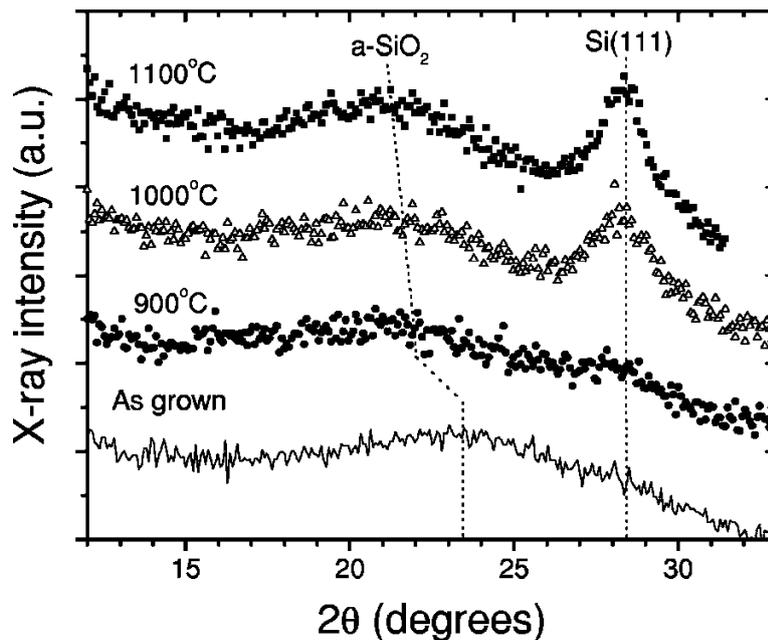


Fig. 1.10 : Diffractogrammes obtenus sur des couches de 2 μm de SiO_x non recuites, recuites 1h à 900°C, 1h à 1000°C et 1h à 1100°C. Un pic caractéristique du silicium cristallin apparaît pour les températures de recuit les plus hautes, mettant en évidence la présence de nanocristaux de Si. D'après [Comedi 2006]

Cependant, les techniques comme le SIMS ou la diffraction de rayons X ne peuvent rendre compte de tous les paramètres importants des systèmes décrits (distribution en taille des nanocristaux, densité de particules, composition des matrices d'oxyde...). Pour une description plus précise, la microscopie électronique en transmission est souvent employée.

- **Microscopie électronique en transmission à haute résolution :**

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) permet d'imager des nanoparticules de 2 – 3 nm de diamètre. La difficulté majeure pour imager des np-Si dans SiO_2 est l'absence de contraste entre les atomes de silicium de la matrice et ceux des précipités. Pourtant, il est possible de distinguer ces deux objets grâce à leur structure. La matrice diélectrique est amorphe alors que quelques np-Si sont cristallines. Si une particule cristalline est orientée dans les conditions de Bragg, il est possible de l'observer en HRTEM, comme l'illustre la micrographie représentée sur la figure 1.11. Deux particules sont identifiées au sein de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ grâce à leur structure cristalline qui se différencie de la matrice amorphe qui les entoure [Talbot 2009].

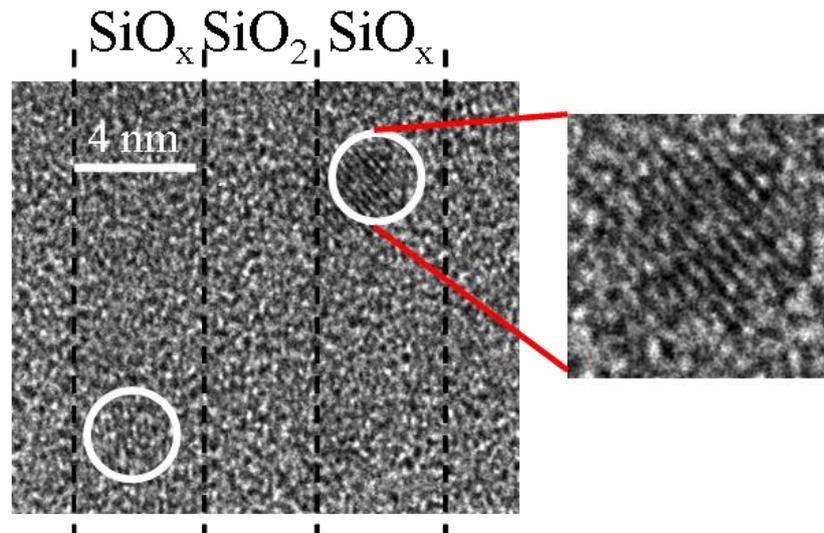


Fig. 1.11 : Micrographie obtenue en microscopie électronique en transmission à haute résolution d'une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ recuite 1h à 900°C . Les np-Si cristallines orientées dans les conditions de diffraction sont différenciables de la matrice de silice amorphe (cercles blancs).

Sur de telles micrographies, cependant, une grande partie des np-Si reste invisible : les particules mal orientées et les particules amorphes. Les distributions de taille et les rayons moyens obtenus en HRTEM et couramment reportés dans la littérature sont donc entachés d'une erreur non négligeable [Lombardo 2000, Chen 2006, Nikolova 2009]. Le rayon des particules est surestimé puisque les particules amorphes, plus petites que les particules cristallines, ne sont pas prises en compte. De plus, la microscopie électronique en transmission à haute résolution ne fournit pas d'information quant à la nature de l'interface avec la matrice ou la composition de l'oxyde.

- **Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie :**

Pour obtenir ces informations et imager toutes les particules du volume analysé, il faut utiliser la microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM). De façon analogue à la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS), des électrons d'énergie connue sont envoyés sur l'échantillon à analyser. En traversant l'échantillon, les électrons subissent des interactions inélastiques et transmettent une partie de leur l'énergie au matériau. Le but de l'EFTEM est de sélectionner uniquement les électrons qui ont perdu une quantité précise d'énergie, correspondant à la signature d'un des composants du matériau.

Dans le cas de particules de silicium pures dans SiO_2 , cette sélection est rendue possible par la différence d'énergie d'interaction avec les plasmons du silicium pur et ceux de la silice (les plasmons sont des quasi-particules correspondant à une vibration des nuages électroniques dans le matériau). La figure 1.12.a représente les spectres EELS d'un

échantillon de silicium pur et d'un échantillon de silice obtenus par Yurtsever *et al.* [Yurtsever 2006]. Sur de tels spectres, on peut voir la distribution en énergie des électrons qui ont traversé l'échantillon. Dans le cas du silicium pur, une grande quantité d'électrons a perdu une énergie de 17 eV. C'est le pic de résonance plasmonique du silicium. Dans le cas de la silice, une grande quantité d'électrons a perdu 23 eV. C'est le pic de résonance plasmonique de la silice. Dans un film qui contient à la fois des particules de silicium pur et une matrice de silice, il suffit donc de ne sélectionner que les électrons ayant perdu 17 eV afin d'imager les np-Si. En pratique, une fenêtre de 4 eV (centrée sur l'énergie sélectionnée) est utilisée. Elle apparaît en bleu sur la figure 1.12. Sur la figure 1.12.b, Yurtsever *et al.* présentent deux spectres EELS. L'un est obtenu sur un film de silice enrichie en silicium non recuit (carrés vides) et l'autre est obtenu sur le même film après recuit (triangles pleins). Le spectre de perte d'énergie du film recuit présente un pic à 17 eV, indiquant la présence de particules de silicium pur dans le film.

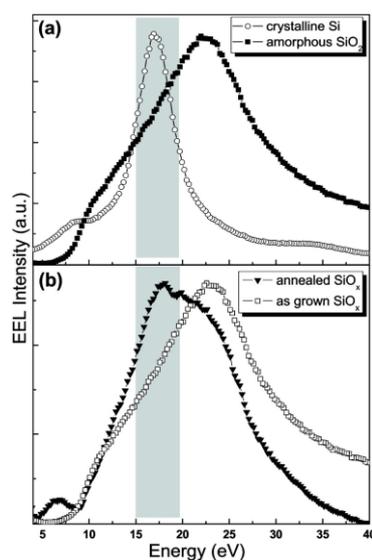


Fig. 1.12 : Spectres EELS obtenus sur a) du silicium cristallin et de la silice amorphe ; b) des films minces SiO_x. La sélection du pic correspondant au silicium cristallin (fenêtre bleue) permet d'imager les np-Si en EFTEM. D'après [Yurtsever 2006]

En ne sélectionnant que les électrons correspondant à ce pic, il est possible d'imager toutes les particules de silicium (amorphes ou cristallines) [Spinella 2005, Schamm 2008], tel que présenté sur la figure 1.13. Ces images ont été obtenues par Schamm *et al.* et correspondent à l'analyse d'une couche mince SiO_x contenant des np-Si [Schamm 2008]. Sur ces images, les nanoparticules apparaissent en contraste brillant (figure 1.13.a). Après le traitement d'image, dont les étapes successives sont représentées sur les figures 1.13.b, c et d, il est possible d'estimer une distribution de taille des particules, leur nombre par unité de

surface, et un rayon moyen. Pour définir la sensibilité de la technique, les auteurs précisent que seules les particules ayant un diamètre supérieur à 1 nm sont visibles.

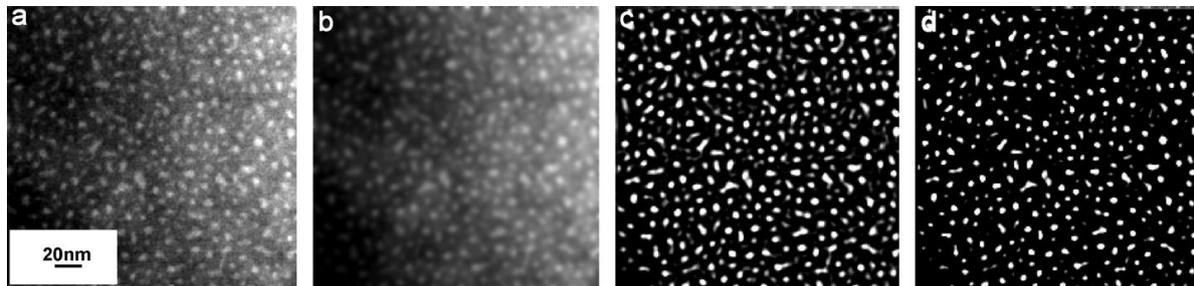


Fig. 1.13 : Micrographie EFTEM d'une monocouche SiO_x contenant des np-Si. Seul le pic correspondant au Silicium est sélectionné sur le spectre EELS, ainsi les np-Si apparaissent en contraste brillant. a) image brute ; b), c) et d) traitement d'image et amélioration du contraste. D'après [Schamm 2008]

Même si ces mesures ne sont pas directes, il est également possible d'estimer la composition de la matrice d'oxyde [Spinella 2005]. Des études montrent qu'en couplant HRTEM et EFTEM, il est possible de caractériser la nature chimique de l'interface d'une nanoparticule [Daldosso 2003, Iacona 2004]. La micrographie présentée sur la figure 1.14, obtenue par Iacona et al., a été réalisée en EFTEM haute résolution. Les auteurs étudient l'interface particule - matrice grâce à la structure cristalline et au contraste que procure l'EFTEM. Toutefois, Schamm *et al.* soulignent l'importance du traitement de données obtenues en EFTEM. Les résultats obtenus vont dépendre de deux paramètres principaux : (i) la déconvolution des pics liés au silicium des np-Si et de la silice sur le spectre EELS ; (ii) le traitement d'image et l'amélioration de contraste.

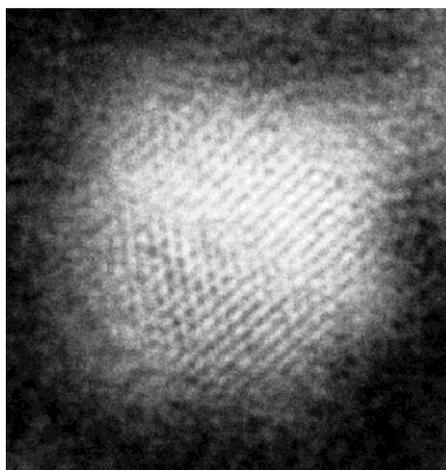


Fig. 1.14 : Micrographie EFTEM en haute résolution d'une nanoparticule de silicium. Les plans (111) du silicium cristallin sont clairement visibles au sein de la particule. D'après [Daldosso 2003]

De plus, la microscopie électronique fournit une projection en 2 dimensions d'un volume. Si cette projection est bien adaptée à une couche unique de np-Si, elle est problématique dans le cas de particules dispersées en volume ou dans le cas de multicouche comprenant plusieurs étages de particules. Les multicouches, par exemple, doivent être imagées en coupe transverse (perpendiculairement à la direction de l'empilement). Dans cette situation, les np-Si présentes sur toute l'épaisseur de la couche sont projetés dans un plan, biaisant les mesures de taille ou de densité de particules. Pour ces configurations, une image tridimensionnelle des échantillons devient indispensable. Yurtsever *et al.* ont proposé d'étudier les np-Si en tomographie électronique [Yurtsever 2006]. En inclinant l'échantillon suivant plusieurs angles lors de l'imagerie en énergie filtrée, les auteurs obtiennent une structure tridimensionnelle des np-Si (figure 1.15). La tomographie électronique n'apporte cependant qu'une information topographique de ces dernières. Il est difficile d'estimer un rayon de particule et impossible de mesurer la composition de la matrice. Comme toutes les techniques de microscopie électronique, elle ne fournit pas de mesure précise de l'état d'interface entre les précipités et la matrice.

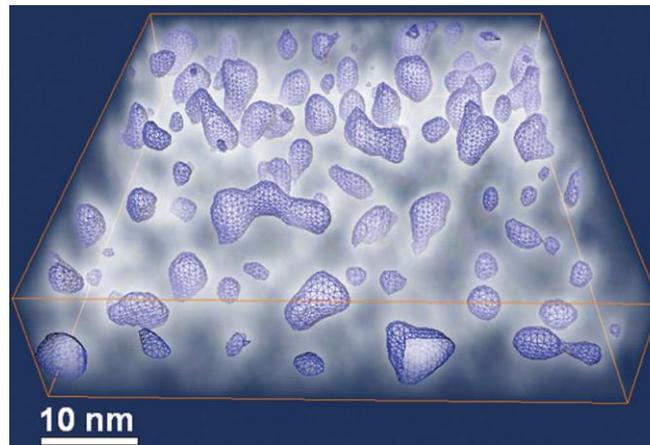


Fig. 1.15 : Reconstruction tomographique d'une couche SiO_x . La reconstruction est effectuée à partir de plusieurs micrographies EFTEM enregistrées pour des angles différents. Une isosurface permet d'imager les np-Si. D'après [Yurtsever 2006]

1.2.2 Corrélation avec les propriétés optiques et électriques

En couplant des analyses structurales (en microscopie électronique par exemple) avec des analyses optiques et électriques, il est possible d'étudier l'influence de différents paramètres (tels que la taille des np-Si, la densité de particules...) sur les propriétés de photoémission et la faculté de rétention de charges des np-Si.

- **Caractérisation optique :**

En ce qui concerne la caractérisation optique, ce sont les mesures de photoluminescence qui sont les plus employées [Garrido 2004, Franzo 2008, Gourbilleau 2009]. Lors de telles expériences, les np-Si sont excitées à l'aide de photons. Cette excitation induit la création de paires électron-trou au sein des particules qui, pour se recombiner, réémettent des photons dont l'énergie correspond à l'énergie du gap des particules. C'est l'intensité du rayonnement réémis en fonction de la longueur d'onde qui est mesurée.

La figure 1.16 présente un spectre de photoluminescence typique d'une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ [Zacharias 2002]. Les pics de photoluminescence enregistrés sont caractéristiques de la présence et de la taille des nanoparticules de Si dans une matrice de silice. Zacharias *et al.* utilisent des mesures en microscopie électronique pour mesurer la taille maximale des np-Si dans plusieurs multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ et montrent que, plus le diamètre des particules est petit, plus le pic de photoluminescence est décalé vers les hautes valeurs d'énergie. Pour des particules dont le diamètre est au maximum de 3,8 nm, le maximum du pic de photoluminescence est situé autour d'une longueur d'onde de 960 nm (1,29 eV) alors que pour des particules plus petites (au maximum de 2 nm), le pic de photoluminescence est situé autour d'une longueur d'onde de 810 nm (1,53 eV).

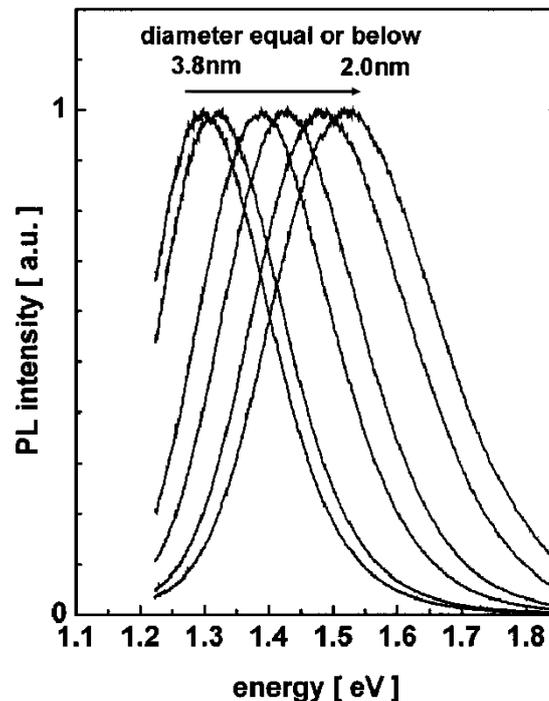


Fig. 1.16 : Spectres de photoluminescence normalisés obtenus sur des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. La diminution du diamètre des np-Si entraîne un décalage du pic de photoluminescence vers les plus hautes énergies. D'après [Zacharias 2002].

Par extrapolation, les mesures de photoluminescence peuvent donc donner des renseignements sur la structure des matériaux analysés. En s'intéressant à la longueur d'onde des photons émis par le système, il est possible d'obtenir des informations qualitatives sur la taille des np-Si. La photoluminescence est également très sensible à l'environnement des particules. Si un nombre important de défauts, des liaisons pendantes par exemple, sont présents dans la matrice ils peuvent piéger les excitons. Les paires électron-trou peuvent se recombiner de façon non radiative sur ces défauts et l'intensité du signal décroît drastiquement. La présence de défauts dans la matrice qui enrobe les np-Si est très dépendante du mode d'élaboration utilisé. Cependant, un recuit à haute température (typiquement 1h à 1000°C) permet généralement de restaurer la matrice et d'éliminer ces défauts structuraux.

En plus des expériences de photoluminescence, d'autres techniques d'interaction photon – matière sont exploitées [Gourbilleau 2001, Daldosso 2003]. La figure 1.17, extraite des travaux de Gourbilleau *et al.*, représente des mesures d'absorption infra-rouge qui ont été réalisées sur des multicouches fabriquées avec différentes conditions de dépôt. On voit, par exemple, que les multicouches élaborées avec une plus grande pression partielle d'hydrogène présentent un mode de vibration LO_3 (mode optique longitudinal) plus intense. La présence de ce mode étant liée aux np-Si, les auteurs peuvent conclure que ces multicouches contiennent une plus grande fraction volumique de np-Si.

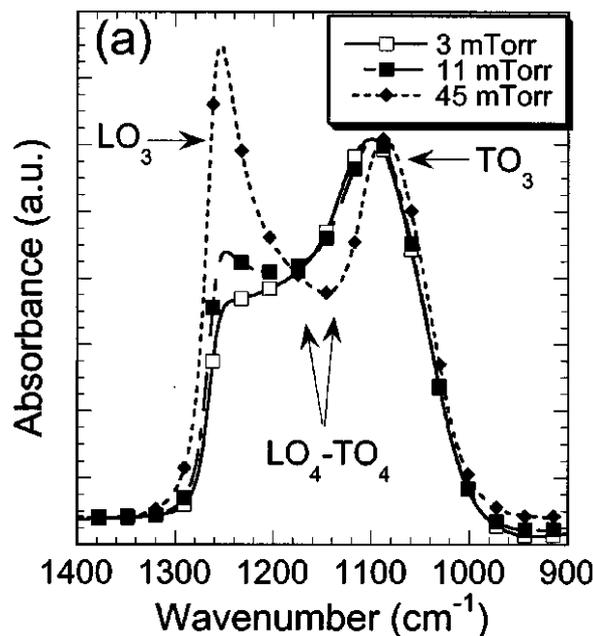


Fig. 1.17 : Spectres d'absorption infra-rouge obtenus sur des multicouches SiO_x/SiO_2 . L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène lors du dépôt des couches SiO_x entraîne une sursaturation plus importante en Si et une augmentation du mode de vibration LO_3 associé aux np-Si. D'après [Gourbilleau 2001].

- **Caractérisation électrique :**

Dans le cas de mémoires à nodules, ce sont les propriétés électriques des np-Si qui sont intéressantes. C'est leur faculté à piéger et retenir des charges que l'on souhaite évaluer. Pour ce faire, la méthode la plus courante est l'établissement de courbes dites C-V (capacité – tension). En pratique, une tension variable (\pm quelques volts) est appliquée à une couche de matériau. L'intensité récoltée aux bornes de la même couche est ensuite mesurée. C'est la technique couramment utilisée pour déterminer la tension nécessaire à appliquer à la grille d'un transistor à effet de champ à grille métal-oxyde (MOSFET) afin d'inverser son canal. S'il existe des pièges pour les charges dans la couche testée, par exemple des np-Si, alors un cycle d'hystérésis typique apparaît sur les courbes C-V. La largeur du cycle d'hystérésis permet d'estimer la densité de charges piégées dans la couche. La figure 1.18 est extraite des travaux de Yu *et al.* [Yu 2003]. La figure 1.18.a représente la courbe C-V d'une grille de transistor composée de couches Al/SiO_x/Si et qui contient des np-Si. Le cycle d'hystérésis qui apparaît entre l'établissement des tensions positive et négative est caractéristique du piégeage des charges dans les np-Si. Il permet de calculer la densité de charges piégées dans la couche. La figure 1.18.b représente la densité de charge piégée au sein de couches similaires en fonction de leur épaisseur. Les auteurs montrent que, plus la couche SiO_x est épaisse, plus le nombre de charges piégées à l'intérieur est important.

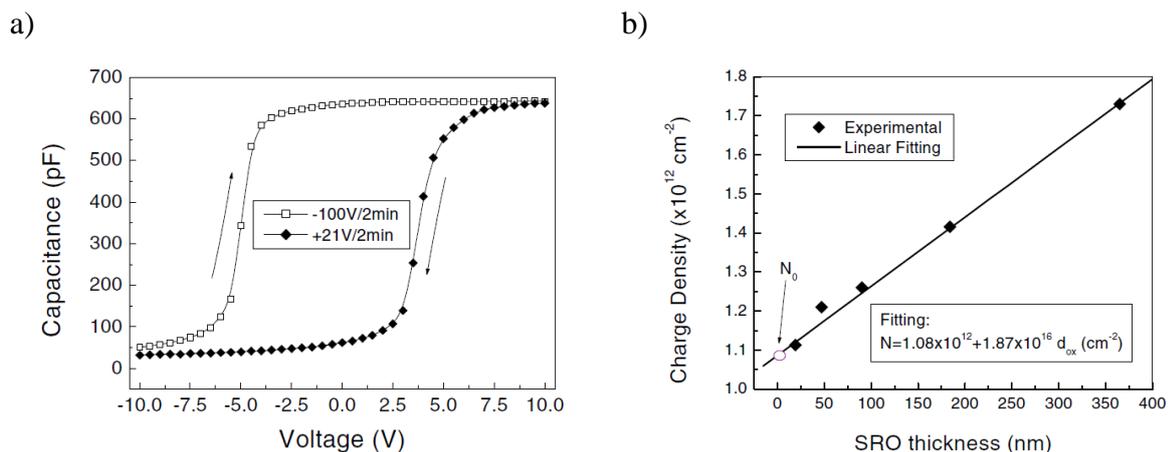


Fig. 1.18 : a) Courbe C-V d'une grille de transistor composée de couches Al/SiO_x/Si avec une couche SiO_x de 90 nm d'épaisseur. Le piégeage de charge dans les np-Si entraîne l'apparition d'un cycle d'hystérésis entre l'établissement des tensions positive et négative. b) Densité de charges piégées dans la couche SiO_x calculée dans le cas de couches SiO_x de différentes épaisseurs. D'après [Yu 2003].

De nombreuses études rapportent également une forte influence de l'interface entre les précipités et leur matrice d'oxyde [Carlisle 2000, Puzder 2002, Garrido 2002, Iacona 2004,

Jambois 2005, Zhang 2009, Romanyuk 2010]. Comme le soulignaient déjà Cullis *et al.* dans leur synthèse des travaux sur la luminescence des nanostructures de silicium [Cullis 1997], l'origine de la photoluminescence des nanocristaux est discutable. En plus du phénomène de confinement quantique lié à la taille des particules, l'interface des nanostructures et la matrice environnante semblent jouer un rôle important dans les propriétés de photoémission des np-Si. Romanyuk *et al.* utilisent par exemple des mesures de photoluminescence afin de sonder les états d'oxydation du silicium à l'interface des np-Si [Romanyuk 2010]. Ils montrent que la photoluminescence est plus intense dans le cas d'une interface abrupte entre des précipités purs en silicium et une matrice en silice stœchiométrique. Normand *et al.*, en établissant les courbes C-V d'échantillons recuits sous différentes atmosphères, affirment que, dans le cas de mémoires à nodules, un oxyde stœchiométrique permet une meilleure rétention des électrons dans les np-Si [Normand 2003]. Cependant, il est très difficile de caractériser finement l'interface des np-Si ou de mesurer directement la composition de la matrice. Spinella *et al.* ont étudié la composition de la matrice d'oxyde d'un film mince SiO_x . Le film mince, recuit 30 minutes à 1100°C , a été analysé en EFTEM [Spinella 2005]. Les auteurs proposent une méthode basée sur l'ajustement des spectres EELS en intégrant la fraction volumique de précipités afin de déduire la composition de la silice environnante. Cette méthode a permis de mettre en évidence une matrice non stœchiométrique. A ce jour, la sonde atomique est la seule technique qui a fourni une mesure directe de la composition des matrices enrobant les np-Si [Talbot 2009].

1.3 L'élaboration de nanoparticules de silicium

C'est lors de leur fabrication que sont déterminés tous les paramètres structuraux des matériaux à base de np-Si. Les études que nous avons citées dans la section précédente, montrent que ces paramètres contrôlent directement leurs propriétés électriques et optiques. Il est donc indispensable de comprendre et de contrôler précisément les mécanismes de formation des np-Si, en vue de l'utilisation de ces matériaux dans les nouvelles générations de mémoires ou de cellules photovoltaïques. Cette section revient sur les différentes méthodes d'élaboration de np-Si (des approches top-down aux recuits de silice enrichie en silicium très couramment employés) ainsi que sur les méthodes d'enrichissement de la silice (implantation, pulvérisation...).

D'une façon générale, les nanostructures contenant des nanoparticules semi-conductrices peuvent être obtenues suivant deux grandes philosophies : soit par une approche « top-down », soit par précipitation du silicium dans la silice enrichie. La première, l'approche « top-down » (du haut vers le bas), consiste à partir d'un matériau massif et d'en réduire les dimensions jusqu'à l'obtention d'objets nanométriques [Movtchan 1995, Svrcek 2005]. La deuxième approche consiste à utiliser les propriétés du diagramme de phase Si-O afin de produire des nanoparticules par précipitation dans une matrice de silice sursaturée en silicium au cours de recuits. Quelques exemples d'élaboration de np-Si suivant ces deux philosophies sont rapportés dans cette section. L'approche que nous avons choisie pour l'élaboration de nos échantillons, qui est l'approche la plus répandue et qui sera plus longuement développée dans cette section, est la formation des np-Si par précipitation.

1.3.1 Approches top-down

Pour la réalisation de nanoparticules de silicium suivant une approche « top-down », un volume de silicium massif est usiné afin de créer des particules nanométriques. Svrcek *et al.* ont utilisé plusieurs approches top-down pour élaborer des np-Si. Ils proposent par exemple de comparer des np-Si élaborées par broyage mécanique et par attaque chimique [Svrcek 2005]. Leurs résultats sont reportés sur la figure 1.19. Dans le premier cas, des cristaux macroscopiques de silicium purs sont broyés mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une poudre qui contient des np-Si (figure 1.19.a). Dans le deuxième cas, des monocristaux de silicium sont plongés dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'éthanol (figure 1.19.b). Au contact de cette solution, le silicium devient poreux. Après grattage mécanique du silicium poreux, une fine poudre contenant des np-Si, souvent agglomérés, est récoltée [Svrcek 2004]. Ces amalgames sont séparés à l'aide d'un bain à ultrason et d'un mélange éthanol-ammoniaque. Les poudres séchées sont ensuite analysées en microscopie électronique à haute résolution. Dans le cas du broyage mécanique (figure 1.19.a), les np-Si ont un diamètre qui varie entre 2 et 5 nm. Dans le cas de l'attaque chimique (figure 1.19.b), les np-Si ont un diamètre d'environ 5 nm.

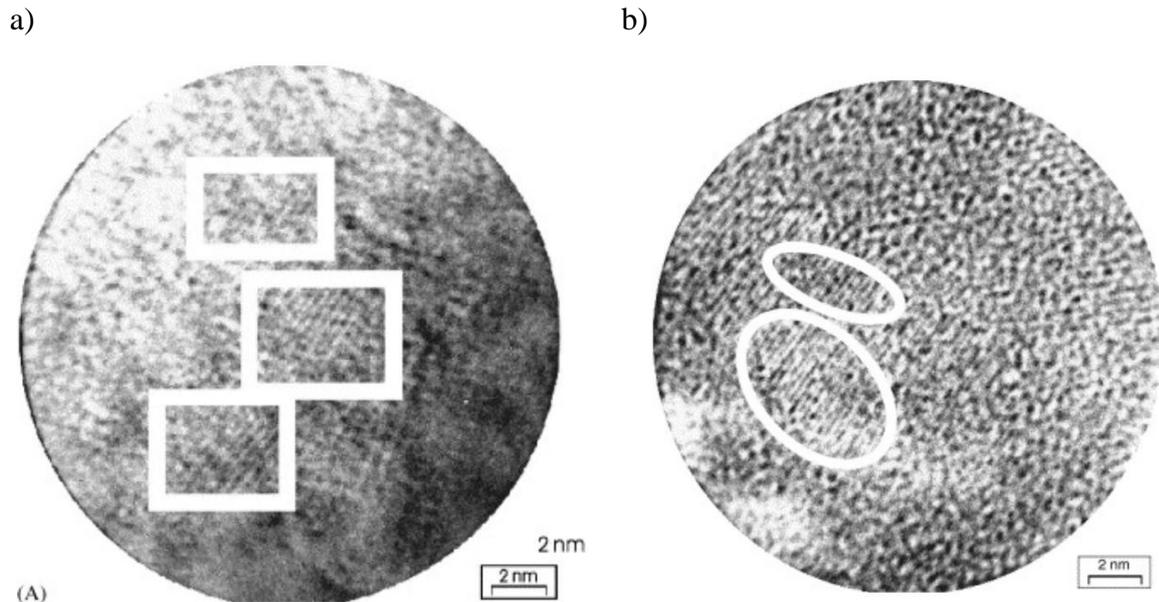


Fig. 1.19 : Micrographies de microscopie électronique de nanoparticules de silicium élaborées par a) broyage mécanique. b) attaque chimique. Dans le cas du broyage mécanique, des particules de 2 à 5 nm de diamètre sont mis en évidence par des rectangles blancs. Dans le cas de l'attaque chimique, des ellipses blanches mettent en évidence des particules de 5 à 6 nm de diamètre. D'après [Svrcek 2004, Svrcek 2005]

Les techniques « top-down » ont l'avantage de produire des np-Si ayant des tailles qui satisfont les critères de confinement quantique tout en étant très peu coûteuses. Cependant, la distribution de taille des particules et les structures ainsi obtenues sont mal contrôlées. De plus, ces procédés ne sont pas adaptés à la technologie actuelle de fabrication des appareils de la microélectronique et de l'optoélectronique qui consistent plus généralement en une série de dépôts de gravures et de recuits sur des substrats de silicium ou de silice.

1.3.2 Enrichissement de silice et séparation de phase dans SiO_x

De façon plus courante, la procédure employée pour fabriquer des np-Si noyées dans une matrice diélectrique consiste à recuire des films de silice amorphe enrichie en silicium afin de provoquer la précipitation de nanoparticules de silicium sphériques.

- **Enrichissement de la silice :**

La silice enrichie en silicium peut être produite par implantation d'ions Si^+ dans un film de silice SiO_2 [Guha 1997, Shimizu-Iwayama 1999, Perego 2004, Röntzsch 2004, Serincan 2007, Romanyuk 2010]. L'énergie du faisceau d'ions utilisé lors de l'implantation ionique contrôle la profondeur d'implantation et la dose contrôle l'excès de silicium introduit dans le film. Cette méthode d'enrichissement convient particulièrement à la réalisation de

mémoires à nodules car, selon les paramètres d'implantation ionique utilisés, elle permet de produire une unique couche de np-Si dans une couche SiO₂.

Il est également possible de déposer directement des films minces SiO_x sur un substrat par dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou PECVD) [Baron 2002, Bedjaoui 2005, Comedi 2006, Creazzo 2010] ou par pulvérisation [Ternon 2002, Schmidt 2003, Daldosso 2003, Perego 2004, Karpov 2008]. Par rapport à l'implantation ionique, les techniques de dépôt (physique ou chimique) ont l'avantage de permettre le contrôle de la taille des films déposés via la gestion du temps de dépôt. Il est également possible de réaliser des structures plus complexes comme les super-réseaux, composés de plusieurs couches SiO_x.

- **Diagramme de phase Si-O :**

Une fois la couche de silice enrichie élaborée, elle est recuite afin de provoquer une démixtion entre la silice et le silicium. Ce phénomène est basé sur l'observation des phases stables dans un alliage binaire Si-O. L'ensemble du diagramme de phase, décrit par Schnurre *et al.*, est présenté sur la figure 1.20 [Schnurre 2004]. En dessous d'une température de 1687 K, la silice non stœchiométrique (SiO_x) se décompose en deux phases : du silicium (Si) et de la cristobalite (SiO₂), variété allotropique du quartz. En dessous de T = 1145 K, elle se décompose sous forme de silicium et de quartz.

Une des informations importantes que l'on peut extraire d'un tel diagramme est la limite de solubilité du silicium dans l'oxygène ou de l'oxygène dans le silicium. La cristobalite et le quartz sont représentés comme des composés définis sur le diagramme de phase. Cela signifie qu'ils n'acceptent pas d'écart à leur stœchiométrie : un atome de silicium pour deux atomes d'oxygène. Le silicium est donc censé être parfaitement immiscible dans la silice et tout excès de silicium dans SiO₂ doit précipiter sous forme de phase riche en silicium.

La région du diagramme de phase qui rend compte de la phase riche en silicium est décrite sur la figure 1.20.b. Les limites de solubilité de l'oxygène dans le silicium, sont représentées dans les cas du diagramme de phase stable (formation de cristobalite ou de quartz) et métastable (formation de silice amorphe). Dans la silice amorphe, la limite de solubilité de l'oxygène dans le silicium à 1500K est de $2,95 \cdot 10^{-3}$ %at.

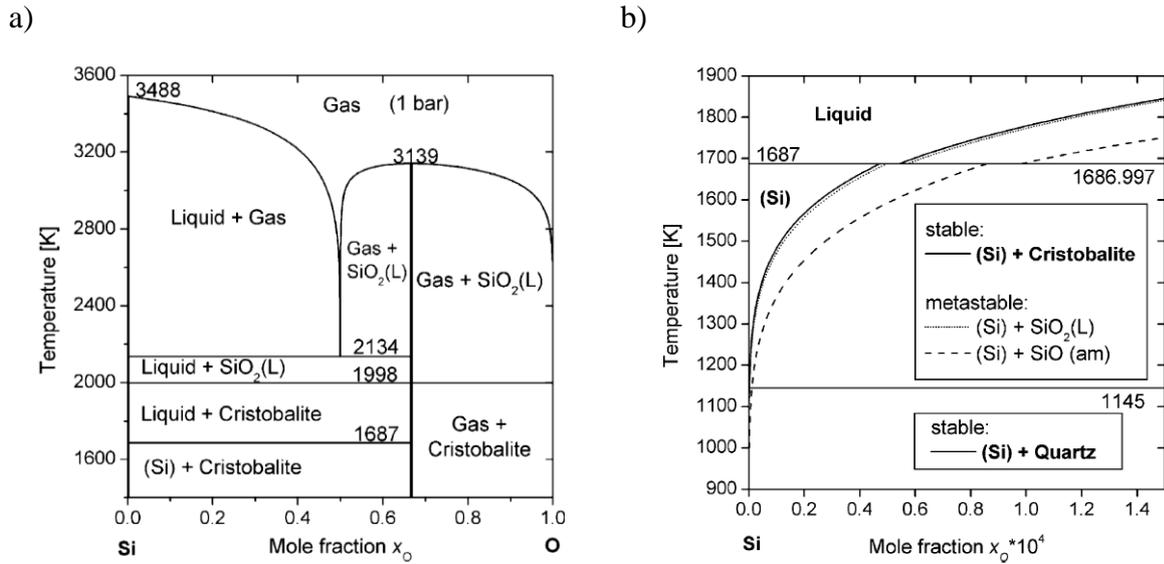


Fig. 1.20 : a) Diagramme de phase binaire Si-O. b) Limites de solubilités stables et métastables de l'oxygène dans le silicium. D'après [Schnurre 2004].

• **Séparation de phase dans SiO_x :**

L'observation du diagramme de phase indique que les couches de silice enrichie en silicium SiO_x ne sont pas stables (métastables). Un recuit thermique d'une couche SiO_x permet d'activer la diffusion du silicium et de l'oxygène pour favoriser la décomposition en deux phases stables thermodynamiquement : la silice et le silicium. Cette transformation peut être représentée par l'équation 1.2 :



En pratique, des recuits à des températures inférieures à 1600K sont réalisés sur des couches SiO_x. Ces recuits induisent la précipitation de la phase riche en silicium sous forme de nanoparticules (amorphes ou cristallines) dans une matrice SiO₂ amorphe. Ce processus est schématisé sur la figure 1.21. Avant le recuit, la couche SiO_x est homogène, l'excès de silicium est réparti aléatoirement au sein de la silice (figure 1.21.a). Pendant le recuit, les atomes composant le matériau diffusent et le silicium précipite pour former des amas (figure 1.21.b). Tout au long du recuit, ces particules vont croître en consommant la sursaturation présente dans la matrice jusqu'à l'obtention d'un système biphasé comprenant des np-Si et une matrice de silice pure (figure 1.21.c). Une fois ce stade de décomposition atteint, les particules continuent de grossir selon un mécanisme de coalescence mais la sursaturation dans la matrice reste nulle. Puisque cette transformation a lieu dans une matrice amorphe, les

particules croissent de façon isotrope (sans orientation préférentielle) et adoptent des formes sphériques.

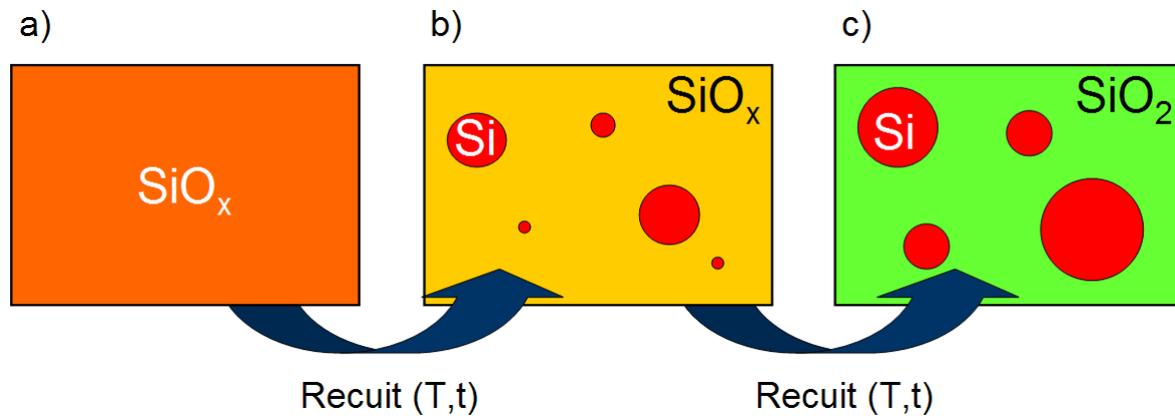


Fig. 1.21 : Représentation schématique de la séquence de précipitation des np-Si dans la silice enrichie. a) avant recuit ; b) Pendant le recuit ; c) après consommation totale de l'excès de silicium dans la silice.

1.3.3 Super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$

Le défi majeur lors de l'élaboration des np-Si est le contrôle de la taille des particules produites. En effet, elles doivent avoir une taille inférieure à 5 nm si l'on désire bénéficier des effets de confinement quantique. De plus, la distribution en taille des np-Si est l'un des nombreux paramètres structuraux qui influencent les propriétés optiques et électriques des systèmes étudiés. Une méthode d'élaboration permettant de contrôler de façon précise la taille des np-Si est proposée par Ternon *et al.* et repose sur la construction d'un super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ [Ternon 2002, Ternon 2003].

Cette procédure est schématisée sur la figure 1.22. Avant le recuit, le super-réseau consiste en un empilement de couches de silice riches en silicium et de couches de silice stœchiométrique homogènes (figure 1.22.a). Comme dans l'exemple précédent, un recuit thermique permet d'activer la précipitation du silicium sous forme d'amas (figure 1.22.b). Pendant ce recuit, les couches de silice stœchiométrique jouent le rôle de barrières de diffusion. La croissance des particules est alors limitée à l'intérieur de la silice enrichie et le diamètre des particules est limité à l'épaisseur des couches SiO_x . Une fois l'excès de silicium intégralement consommé, le matériau est constitué d'une matrice de silice pure contenant des couches de np-Si (figure 1.22.c).

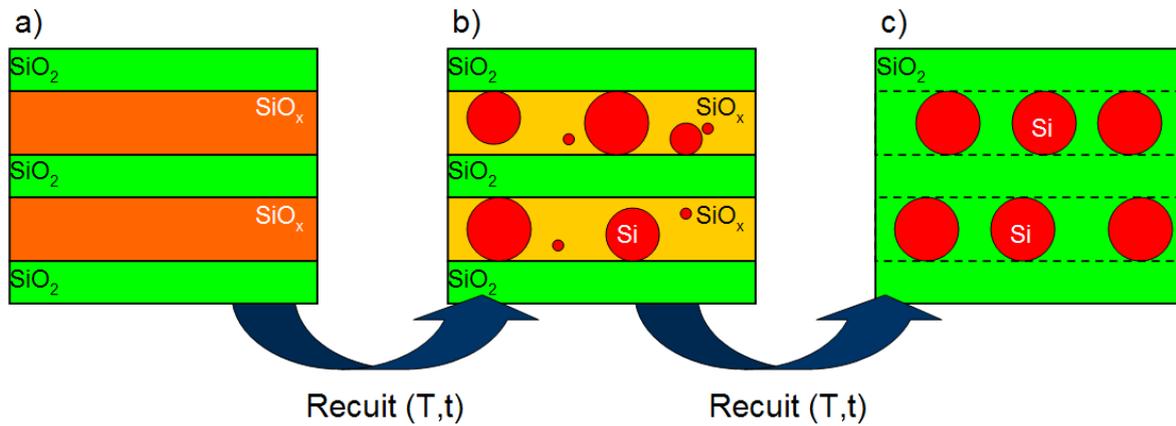


Fig. 1.22 : Représentation schématique de la séquence de précipitation des np-Si dans une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, la silice enrichie. a) avant recuit ; b) Pendant le recuit ; c) après consommation totale de l'excès de silicium dans la silice.

La figure 1.23 représente une micrographie obtenue par Ternon *et al.* sur des super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ [Ternon 2002]. L'alternance des couches SiO_2 et SiO_x est clairement visible sur la micrographie présentée sur la figure 1.23.a. L'image en haute résolution du même échantillon présenté sur la figure 1.23.b permet d'identifier des particules de silicium grâce à leur structure cristalline dans la matrice de silice amorphe. Dans cette étude, Ternon *et al.* ont montré que la photoluminescence des np-Si dans ces super-réseaux dépend fortement de l'épaisseur de la couche SiO_x . Les auteurs montrent donc qu'il est possible de contrôler la taille des particules et donc la longueur d'onde des photons émis ou absorbés par le système en utilisant les couches SiO_2 comme barrière de diffusion.

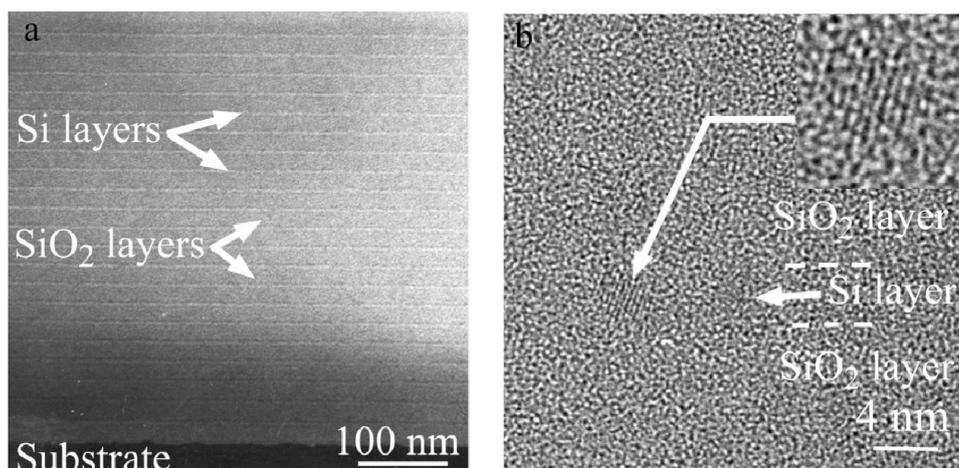


Fig. 1.23 : Micrographies d'un super-réseau constitué de couches de 3 nm de SiO_x et de couches de 19 nm de SiO_2 . a) Le super-réseau est constitué de 23 bicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ clairement identifiables en microscopie électronique. b) Certaines particules cristallines sont identifiables au sein des couches SiO_x en microscopie haute résolution. D'après [Ternon 2002].

1.4 Conclusions et objectif de notre étude

Dans ce chapitre introductif, nous avons vu que le silicium nanostructuré offre des perspectives nouvelles dans les domaines de l'optoélectronique, de la microélectronique et du photovoltaïque du fait de propriétés optiques et électriques différentes de son homologue massif.

Si les origines physiques de ces nouvelles propriétés sont encore sujettes à débat, nous savons qu'elles sont intimement liées au phénomène de confinement quantique qui intervient dans une particule de taille nanométrique. De ce fait, elles sont très dépendantes de la structure des matériaux à base de np-Si. La taille des particules, par exemple, contrôle directement la taille du gap du matériau.

Le contrôle des propriétés structurales de tels matériaux passe par une compréhension complète des phénomènes qui régissent la formation des nanoparticules lors des différentes étapes de l'élaboration. Une méthode prometteuse en vue d'application des np-Si consiste à construire des super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ et de provoquer la précipitation du silicium dans les couches riches en silicium. C'est cette approche que nous proposons d'étudier.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons plus particulièrement à la diffusion dans SiO_x car c'est celle-ci qui contrôle la cinétique de croissance des particules au sein d'une couche SiO_x . C'est également elle qui permet de contrôler la taille des np-Si en utilisant des couches SiO_2 comme des barrières de diffusion. Comment le coefficient de diffusion dépend de la sursaturation dans SiO_x ? Pourquoi les couches SiO_2 agissent comme des barrières de diffusion ? Existe-t-il une épaisseur critique pour laquelle ces couches ne jouent plus leur rôle de barrière ?

D'un point de vue de la transformation de phase, les systèmes de super-réseaux représentent un défi majeur. Nous essaierons de comprendre quels mécanismes sont mis en jeu lors de la précipitation dans des systèmes contraints en deux dimensions. Quelle va être l'influence de l'épaisseur de la couche SiO_x sur la microstructure obtenue après recuit ? Est-il possible de changer de mode de décomposition en faisant varier l'épaisseur de cette couche ?

Pour répondre à ces questions, nous avons besoin d'un outil de caractérisation microstructurale performant et précis. Comme nous l'avons vu précédemment, les techniques usuelles comme le SIMS, les DRX et même la microscopie électronique souffrent de sévères limitations quand il s'agit d'étudier les matériaux à base de np-Si. Au cours de ce travail nous proposons d'utiliser la sonde atomique tomographique pour caractériser des super-réseaux

préparés par pulvérisation magnétron. Ces deux techniques, les échantillons préparés ainsi que les étapes majeures du traitement des données sont détaillées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 2 Préparation des échantillons et caractérisation structurale

Comme il a été énoncé dans le chapitre précédent, l'étude de super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ à l'aide des techniques de caractérisation usuelles (MET, SIMS, DRX...) se heurte à des défis majeurs. L'EFTEM est l'une des seules techniques qui permet d'imager toutes les particules, amorphes ou cristallines. Cependant, cette technique ne donne accès qu'à une projection en deux dimensions des volumes observés, ce qui rend les analyses de super-réseaux peu précises. De plus, de par la résolution de la technique, la détection de particules dont le diamètre est inférieur à 1 nm est impossible. Afin d'outrepasser ces difficultés et d'obtenir une caractérisation fine des super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ contenant des particules de silicium, nous proposons d'utiliser la sonde atomique tomographique. Cette technique nous permet d'obtenir une cartographie chimique des matériaux étudiés à l'échelle de l'atome.

Ce deuxième chapitre décrit la démarche expérimentale qui a été suivie au cours de ce travail de thèse, de l'élaboration des nanoparticules de silicium jusqu'à leur caractérisation en sonde atomique tomographique. Nous rappellerons brièvement les principes de la pulvérisation cathodique magnétron et décrirons les conditions d'élaboration des échantillons. Nous détaillerons le principe de la tomographie atomique, de la préparation des échantillons jusqu'à la reconstruction en trois dimensions des volumes analysés. Enfin, nous expliquerons les étapes du traitement des données obtenues en sonde atomique à travers l'exemple concret de l'analyse de l'un des échantillons.

2.1 Elaboration de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est l'une des techniques usuelles pour déposer des films minces sur un substrat. C'est la voie choisie par le CIMAP pour fabriquer des couches minces de silice enrichie en silicium ou pour créer des super réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ [Charvet 1999, Ternon 2002]. Le principe de la pulvérisation cathodique magnétron est rappelé brièvement dans cette section. Les paramètres et les conditions de dépôt qui ont été utilisés par P. N. Ramesh Sundar (CIMAP) lors de l'élaboration de nos échantillons y sont détaillés. Enfin, un tableau récapitulatif recense les conditions d'élaboration pour chaque échantillon produit et analysé au cours de ce travail.

2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron réactive : principe

La figure 2.1 est une représentation schématique de la pulvérisation cathodique magnétron. Le principe de la pulvérisation cathodique est le suivant. Dans une enceinte sous vide sont placés une cible et un substrat. La cible est composée du matériau à déposer. Elle est soumise à un potentiel électrique négatif, d'où son nom de cathode. Le substrat sur lequel la couche va se déposer et qui se trouve en regard de la cathode représente l'anode. Un gaz, en général inerte, comme l'argon, est introduit à l'intérieur de l'enceinte. L'application d'une tension entre deux électrodes contenant le gaz sous faible pression entraîne la création d'un plasma constitué de particules chargées : des ions positifs et des électrons. Les ions positifs, ou cations, sont attirés par la cathode et viennent la percuter. Lors de ces impacts, les ions incidents peuvent arracher quelques atomes à la cible. Ce sont ces atomes pulvérisés qui, en se déposant sur le substrat, constituent progressivement la couche mince à élaborer. Le temps de pulvérisation contrôle alors directement l'épaisseur du film déposé.

La pulvérisation cathodique « magnétron » consiste à établir un champ magnétique aux abords de la cathode à l'aide d'aimants permanents ou de bobines. Les particules chargées sont alors contraintes à l'intérieur du champ magnétique et le plasma est localisé à la surface de la cible, permettant un rendement de pulvérisation plus important.

Dans le cas de la pulvérisation « réactive », le gaz inerte est remplacé par un composé dont les propriétés chimiques peuvent conduire à des réactions avec les atomes de la cible. La composition de la couche formée dépend alors fortement du type de réaction chimique qui a

lieu au sein du plasma. Il est possible, par exemple, d'utiliser un plasma contenant de l'oxygène afin de créer des couches minces d'oxydes. Au contraire, il est possible d'utiliser de l'hydrogène afin de diminuer la quantité d'oxygène introduite lors du dépôt.

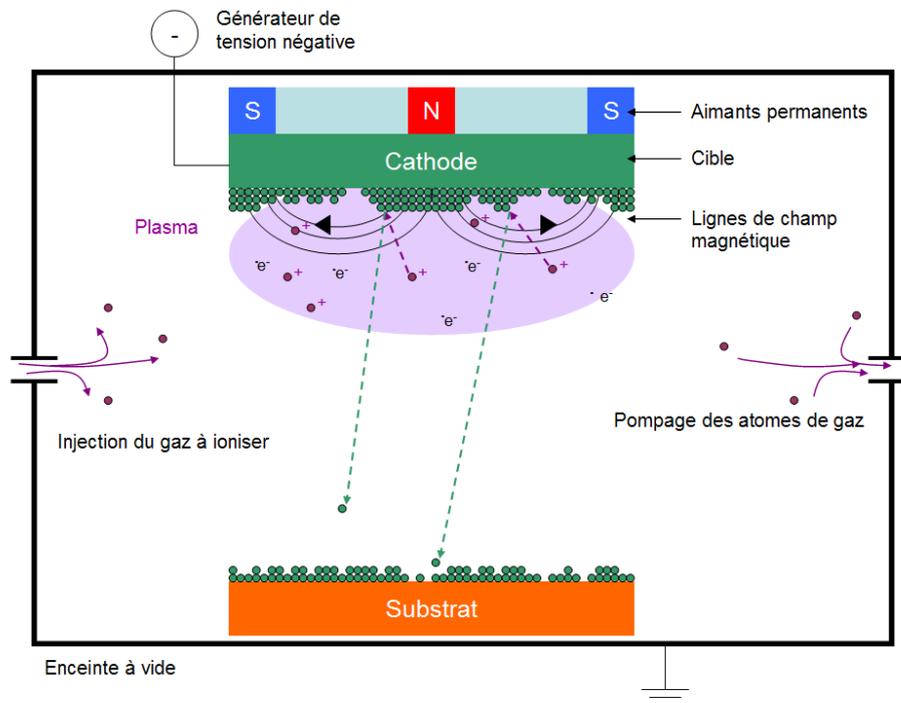


Fig. 2.1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique magnétron.

2.1.2 Conditions expérimentales

Les échantillons sont élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive et/ou par co-pulvérisation de plusieurs cibles. Les empilements $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ sont déposés sur un substrat de silicium orienté [100]. Lors d'une première série d'échantillons, le substrat est gardé à une température de 650°C . Les couches de silice SiO_2 sont toujours déposées suivant le même procédé. La cathode est constituée d'une cible de silice pure et est pulvérisée par un plasma d'argon, sous une densité de puissance de $1,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'épaisseur des couches déposées varie avec le temps de pulvérisation. Les couches SiO_x sont déposées sous une atmosphère mixte contenant de l'argon et de l'hydrogène. Lors du processus de dépôt, l'hydrogène capte l'oxygène provenant de la cible de silice grâce à ses facultés de réducteur avant d'être pompé. Cette réaction permet de diminuer la quantité d'oxygène à l'intérieur des couches SiO_x déposées sur le substrat, d'où le nom de pulvérisation magnétron « réactive ».

La composition des films ainsi obtenus peut alors être modulée par la quantité d'hydrogène introduit dans l'enceinte.

Pour incorporer un excès de silicium plus important et ainsi faire varier la composition des couches SiO_x , une deuxième approche a été appliquée : une deuxième cible (cible de Si) a été ajoutée au système (co-pulvérisation). Dans ce cas, les couches riches en silicium sont obtenues par la pulvérisation réactive de deux cibles à la fois : une cible de silice pure et une cible de silicium pur. Cette disposition, associée au caractère réactif du plasma, permet d'atteindre des quantités de silicium en excès importantes dans les couches SiO_x déposées.

Les multicouches fabriquées via les deux approches sont ensuite recuites sous atmosphère d'azote à différentes températures et différents temps afin d'assurer la précipitation du silicium en excès et de guérir les défauts créés durant l'élaboration. Ces procédés font l'objet d'articles détaillés [Gourbilleau 2001, Ternon 2002, Khomenkova 2007].

2.1.3 Recensement des échantillons l'étude

Plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées afin d'étudier l'influence des paramètres principaux des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ sur la formation des np-Si. Pour chaque série d'échantillon, l'épaisseur des couches SiO_x et SiO_2 ainsi que l'excès de silicium dans les couches riches SiO_x sont fixes. Les séries d'échantillon qui ont été produites et analysées au cours de nos travaux sont schématisées sur la figure 2.2. Les multicouches subissent alors différents traitements thermiques.

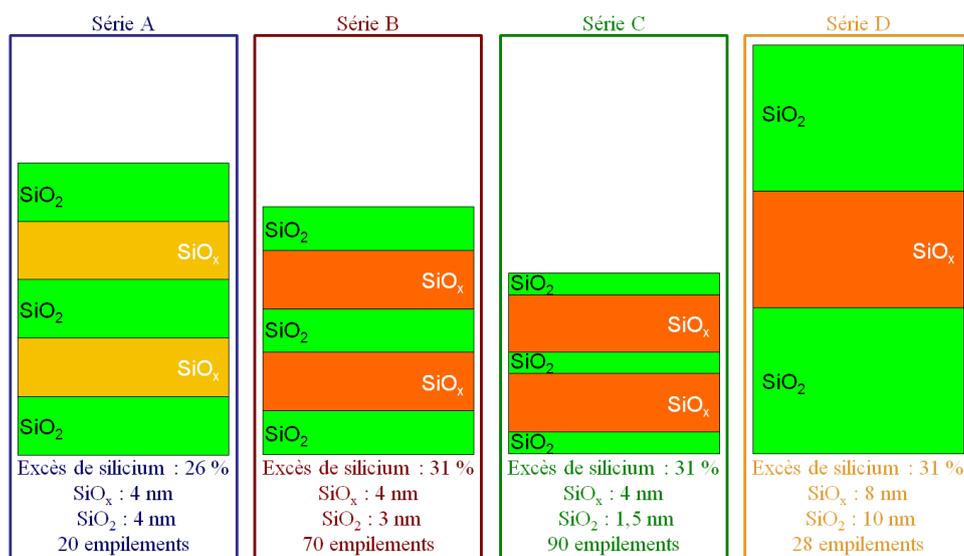


Fig. 2.2 : Séries d'échantillons produits par pulvérisation magnétron au laboratoire CIMAP de Caen et analysés en Sonde Atomique Tomographique.

Le tableau 2.1 recense les échantillons de la série d'échantillons A. Les échantillons de cette série consistent en un empilement de couches SiO_x de 4 nm d'épaisseur et de sous-couches SiO_2 de 4 nm. Les couches SiO_x ont été déposées par pulvérisation d'une cible de silice pure sous atmosphère d'argon et d'hydrogène. Après dépôt, les mesures de compositions en sonde atomique effectuées au sein des couches riches en silicium montrent qu'elles contiennent 26% d'excès de silicium par rapport à SiO_2 . Cette multicouche a subi quatre traitements thermiques différents : 1h à 900°C (échantillon A_1), 1h à 900°C + 1h à 1000°C (échantillon A_2), 1h à 900°C + 1h à 1100°C (échantillon A_3) et enfin 1h à 900°C + 1h à 1100°C 1h + 1h à 1100°C (échantillon A_4). Dans le cas de l'échantillon A_4 , il est important de noter que deux recuits successifs à 1100°C ont été réalisés.

Tab. 2.1 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqué aux échantillons de la série A

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO_x (% at.)	Épaisseur de SiO_x (nm)	Épaisseur de SiO_2 (nm)	Traitement thermique
A_1	26 %	4	4	1h @ 900°C
A_2	26 %	4	4	1h @ 900°C +1h @ 1000°C
A_3	26 %	4	4	1h @ 900°C +1h @ 1100°C
A_4	26 %	4	4	1h @ 900°C +1h @ 1100°C +1h @ 1100°C

Le tableau 2.2 recense les échantillons de la série d'échantillons B. Les échantillons de cette série consistent en un empilement de couches SiO_x de 4 nm d'épaisseur et de couches SiO_2 de 3 nm. Les couches SiO_x ont été déposées par co-pulvérisation réactive d'une cible de silice et d'une cible de silicium dans un plasma enrichi en hydrogène. Les mesures de compositions effectuées au sein des couches riches en silicium montrent qu'elles contiennent 31% d'excès de silicium par rapport à SiO_2 . En plus de l'état non-recuit (échantillon B_1), cette multicouche a subi neuf traitements thermiques différents : sept recuits à 900°C pour des durées allant de 15 minutes à 20h (échantillons B_2 à B_8) et deux recuits d'une heure à 1000°C et 1100°C (échantillons B_9 et B_{10}).

Tab. 2.2 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqués aux échantillons de la série B

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO _x (% at.)	Epaisseur de SiO _x (nm)	Epaisseur de SiO ₂ (nm)	Traitement thermique
B ₁	31 %	4	3	As Dep
B ₂	31 %	4	3	15 min @ 900°C
B ₃	31 %	4	3	30 min @ 900°C
B ₄	31 %	4	3	1h @ 900°C
B ₅	31 %	4	3	2h @ 900°C
B ₆	31 %	4	3	4h @ 900°C
B ₇	31 %	4	3	8h @ 900°C
B ₈	31 %	4	3	20h @ 900°C
B ₉	31 %	4	3	1h @ 1000°C
B ₁₀	31 %	4	3	1h @ 1100°C

Le tableau 2.3 recense les échantillons de la série d'échantillons C. Les échantillons de cette série consistent en un empilement de couches SiO_x de 4 nm d'épaisseur et de couches SiO₂ de 1,5 nm. Comme dans le cas précédent, les couches SiO_x ont été déposées par copulvérisation réactive. Les mesures de compositions effectuées au sein des couches riches en silicium montrent qu'elles contiennent 31% d'excès de silicium par rapport à SiO₂. En plus de l'état non-recuit (échantillon C₁), cette multicouche a subi trois traitements thermiques différents : un recuit d'1h à 900°C (échantillon C₂), un recuit d'1h à 1000°C (échantillon C₃) et un recuit d'1h à 1100°C (échantillon C₄).

Tab. 2.3 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqués aux échantillons de la série C

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO _x (% at.)	Epaisseur de SiO _x (nm)	Epaisseur de SiO ₂ (nm)	Traitement thermique
C ₁	31 %	4	1,5	As Dep
C ₂	31 %	4	1,5	1h @ 900°C
C ₃	31 %	4	1,5	1h @ 1000°C
C ₄	31 %	4	1,5	1h @ 1100°C

Le tableau 2.4 recense les échantillons de la série d'échantillons D. Les échantillons de cette série consistent en un empilement de couches SiO_x de 8 nm d'épaisseur et de couches

SiO₂ de 10 nm. Les couches SiO_x ont été déposées selon la même approche que pour les séries B et C. Les mesures de compositions effectuées au sein des couches riches en silicium montrent qu'elles contiennent 31 % d'excès de silicium par rapport à SiO₂. En plus de l'état non-recuit (échantillon D₁), cette multicouche a subi 3 traitements thermiques différents : un recuit d'1h à 900°C (échantillon D₂), un recuit d'1h à 1000°C (échantillon D₃) et un recuit d'1h à 1100°C (échantillon D₄).

Tab. 2.4 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqués aux échantillons de la série D

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO _x (% at.)	Epaisseur de SiO _x (nm)	Epaisseur de SiO ₂ (nm)	Traitement thermique
D ₁	31 %	8	10	As Dep
D ₂	31 %	8	10	1h @ 900°C
D ₃	31 %	8	10	1h @ 1000°C
D ₄	31 %	8	10	1h @ 1100°C

Ces échantillons sont ensuite systématiquement analysés en sonde atomique tomographique.

2.2 Principe de la sonde atomique tomographique

La sonde atomique est un outil qui permet d'étudier la matière à l'échelle de l'atome. Son principe, développé par E. W. Müller [Müller 1956], repose sur l'évaporation par effet de champ. Cela a donné naissance d'abord à la microscopie ionique à effet de champ (FIM pour Field Ion Microscopy), puis à la sonde atomique [Müller 1968, Cerezo 1988, Blavette 1993].

Les premières analyses en sonde atomique ne fournissaient que des profils de composition des matériaux analysés (sonde 1D, ou sonde classique). Au cours des trente dernières années, la technique de la sonde atomique a évolué. Une nouvelle génération de détecteur a permis de reconstruire en 3 dimensions les volumes analysés (sonde 3D, ou Sonde Atomique Tomographique : SAT) [Cerezo 1988]. D'abord réservée à l'analyse de matériaux exclusivement métalliques, la SAT s'est ouverte en 2006 au monde des semi-conducteurs, puis aux matériaux diélectriques grâce à l'évaporation assistée par laser [Gault 2006, Grenier

2007, Ronsheim 2008, Blavette 2008]. Aujourd'hui, la sonde atomique est devenue un outil de plus en plus prisé dans le monde de la microélectronique.

La majeure partie de ce travail de thèse repose sur l'utilisation d'une sonde atomique grand angle assistée par laser LAWATAP (commercialisée par la société CAMECA). Dans cette section, nous rappellerons brièvement les principes clés de la tomographie atomique assistée par laser ainsi que les principales limites associées à ces analyses. Nous décrirons également le processus de préparation des échantillons. Ces principes sont décrits dans de nombreux ouvrages de référence [Müller 1969, Tsong 1990, Miller 1996, Gault 2012].

2.2.1 Evaporation par effet de champ

Lors d'une analyse en SAT, l'échantillon est préparé sous la forme d'une pointe dont le rayon de courbure r à l'extrémité ne dépasse pas 50 nm. Cet échantillon est placé dans une enceinte sous ultra vide (10^{-13} Bar) et à basse température (entre 20 et 80 K). Une tension positive de quelques kilovolts est appliquée à l'échantillon. Par effet de pointe, un champ électrique intense (d'une dizaine de volts par nm) est créé à l'apex de la pointe. L'intensité de ce champ électrique (E_{DC}) est donnée par l'équation :

$$E_{DC} = \frac{V_{DC}}{\beta \times r} \quad (2.1)$$

où V_{DC} est le potentiel continu appliqué à la pointe, r son rayon de courbure et β est un facteur de forme prenant en compte la forme hémisphérique de la pointe. Typiquement, β est compris entre 2 et 8.

Le phénomène d'évaporation par effet de champ est atteint lorsque le champ électrique à l'apex de la pointe est assez intense pour ioniser ses atomes de surface. Le champ nécessaire à l'évaporation d'un matériau est appelé « champ d'évaporation » et dépend de la nature du matériau qui constitue l'échantillon (nature chimique, liaisons...). Les atomes ionisés sont alors accélérés par le champ électrique vers le détecteur.

2.2.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

L'identification chimique des ions évaporés lors de l'analyse en SAT est basée sur le principe de la spectrométrie de masse à temps de vol (figure 2.3). Pour mesurer le temps de vol d'un ion, il faut savoir à quel moment il quitte l'échantillon.

En pratique, les atomes de la pointe ne sont pas évaporés en continu. Au cours de l'analyse, l'échantillon est porté à un potentiel continu qui induit un champ électrique légèrement inférieur au champ d'évaporation de la pointe. Dans le cas d'une sonde atomique électrique, les atomes sont ionisés lors d'impulsions électriques qui permettent de dépasser le champ d'évaporation. Dans le cas d'une sonde atomique assistée par laser, c'est une impulsion laser femtoseconde qui déclenche l'évaporation des atomes de la pointe en leur fournissant l'énergie nécessaire pour les ioniser. On considère que l'impulsion (électrique ou laser) correspond au départ d'un ion.

Les ions sont détectés par un détecteur couplé à deux galettes de microcanaux qui transforment les impacts des ions en gerbes d'électrons. Ces gerbes d'électrons sont détectées par un détecteur, dit « aDLL » (pour advance Delay Line Detector), sensible à la position des impacts. Le rendement Q du détecteur est de 60% et correspond à la surface « ouverte » de la première galette de microcanaux. Ce rendement signifie que seuls 6 atomes sur 10 sont détectés, sans sélectivité chimique. L'impact sur le détecteur correspond à la fin du vol de l'ion.

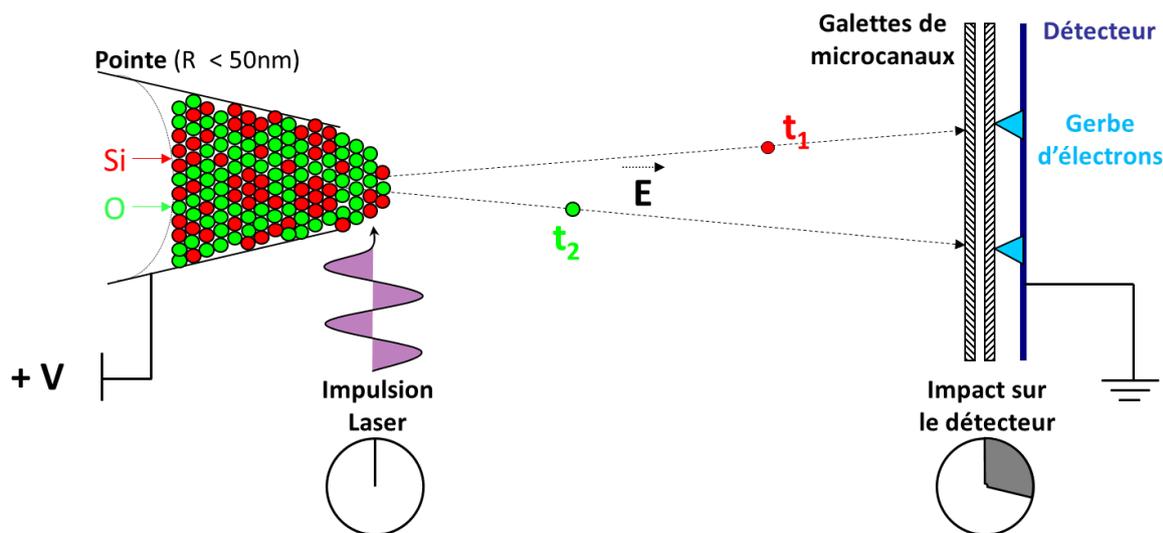


Fig. 2.3 : Principe de fonctionnement d'une sonde atomique Laser. Les atomes de l'échantillon sont ionisés à l'aide d'un potentiel positif et d'impulsions laser et accélérés vers un détecteur aDLL sensible en position. Le temps de vol d'un ion est mesuré entre l'impulsion laser et l'impact sur le détecteur.

La durée séparant l'impulsion laser (départ de l'ion) et l'impact sur le détecteur (arrivée de l'ion) correspond donc au temps de vol de l'espèce évaporée. Le principe de la spectrométrie de masse à temps de vol est de calculer la masse d'un ion à partir de ce temps de vol. Pour ce faire, on considère qu'au moment de son ionisation, un atome a une énergie potentielle (E_p) donnée par l'expression :

$$E_p = n \times e \times V_{DC} \quad (2.2)$$

où e est la charge élémentaire et n l'état de charge de l'ion. Lorsque l'atome quitte la surface de la pointe, cette énergie potentielle est intégralement convertie en énergie cinétique (E_c), dont l'expression est donnée par l'équation :

$$E_c = \frac{1}{2} M v^2 \quad (2.3)$$

avec M la masse de l'ion et v sa vitesse. En suivant l'hypothèse selon laquelle l'énergie potentielle est intégralement transformée sous forme d'énergie cinétique ($E_c = E_p$), on peut combiner les équations 2.2 et 2.3 et obtenir la valeur du rapport masse-sur-charge (M/n) spécifique à un ion en fonction de son temps de vol :

$$\frac{M}{n} = 2 \times \frac{e \times V_{DC}}{v^2} = 2 \times e \times V_{DC} \times \frac{t^2}{L^2} \quad (2.4)$$

La longueur de vol L est propre à la configuration de la chambre d'analyse de l'appareil (distance entre la pointe et le détecteur). Dans notre cas, L est environ égal à 10 cm. Si l'on connaît la longueur de vol et que l'on peut mesurer le temps de vol t (quelques centaines de nanosecondes), il est possible de calculer le rapport masse-sur-charge de chaque ion évaporé et ainsi d'identifier sa nature chimique. Au cours d'une analyse en SAT, le rapport M/n est calculé pour chaque impact sur le détecteur et reporté sur un spectre de masse.

Un spectre de masse typique obtenu lors de l'analyse d'une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ est reporté sur la figure 2.4. Pour chaque espèce chimique détectée et chacun de ses isotopes, un pic caractéristique apparaît dont l'indexation permet l'identification des espèces constitutives du matériau. Ici, tous les ions dont le rapport M/n est compris entre 13,67 uma et 15,72 uma sont identifiés comme étant des atomes de silicium ionisés deux fois (pic indexé Si^{2+}).

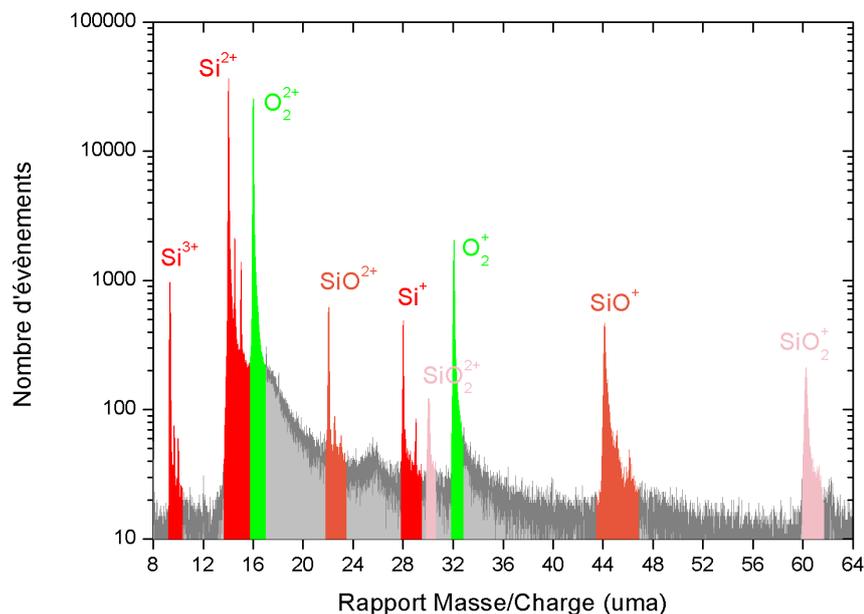


Fig. 2.4 : Spectre de masse obtenu après l'évaporation d'une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$.

Le tableau 2.5 récapitule les espèces détectées lors de l'analyse d'une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Les trois isotopes du silicium et de ses composés sont détectés en accord avec leur abondance naturelle (92,23 % de Si^{28} , 4,67 % de Si^{29} et 3,10 % de Si^{30}). Seul l'isotope majoritaire de l'oxygène, O^{16} , est détecté (il représente 99,76 % des isotopes de l'oxygène). La limite de détection de la sonde atomique ne permet pas d'identifier des pics correspondant aux deux autres isotopes O^{17} et O^{18} (qui ne représentent que 0,04 % et 0,20 % des isotopes de l'oxygène). Comme on peut le voir sur le spectre de masse (figure 2.3), certaines espèces chimiques sont évaporées sous forme d'ions monoatomiques (Si^+ , Si^{2+} , et Si^{3+}), d'autres sous forme d'ions moléculaires (O_2^+ , O_2^{2+} , SiO^+ , SiO^{2+} , SiO_2^+ et SiO_2^{2+}).

Tab. 2.5 : Rapport masse / charge des ions détectés lors de l'analyse en sonde atomique d'une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$

	M/n (Si) (uma)	M/n (O_2) (uma)	M/n (SiO) (uma)	M/n (SiO_2) (uma)
Chargé 1+	28 / 29 / 30	32	44 / 45 / 46	60 / 61 / 62
Chargé 2+	14 / 14,5 / 15	16	22 / 22,5 / 23	30 / 30,5 / 31
Chargé 3+	9,3 / 9,7 / 10			

Lors de l'identification, des espèces chimiques, la résolution en masse du spectre est un paramètre crucial. En effet, des recouvrements entre pics ou un niveau de bruit trop élevé peuvent nuire à l'analyse quantitative, particulièrement aux mesures de composition directement calculées à partir du spectre de masse.

La résolution en masse d'un pic est définie comme étant le rapport $M/\Delta M$ où M est la masse correspondante au pic et ΔM sa largeur à mi-hauteur. Dans le cas des oxydes de silicium, la longueur d'onde du laser utilisé est un facteur qui influe beaucoup sur cette résolution en masse.

La figure 2.5 représente deux spectres de masse obtenus sur l'échantillon A_1 . L'un a été enregistré en utilisant un laser vert (515 nm) et l'autre un laser UV (343 nm). Lors de l'utilisation du laser vert, la résolution en masse du pic de silicium, prise à mi-hauteur, atteint une valeur de 48 alors que pour le laser UV, cette résolution est environ 5 fois supérieure (233).

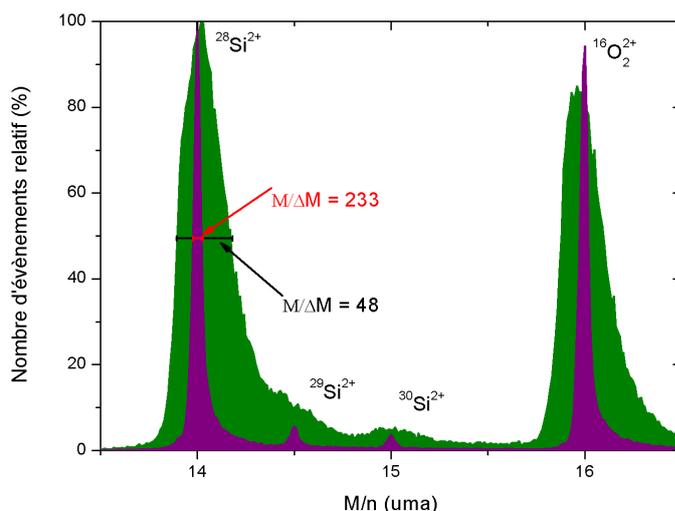


Fig. 2.5 : Spectres de masse obtenus après l'évaporation d'une multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. A l'aide d'un laser vert (en vert) et d'un laser UV (en violet).

Ce phénomène peut s'expliquer si l'on considère l'absorption de la lumière par le matériau analysé, la surface chauffée par le laser, et le temps de refroidissement de la pointe. Dans notre cas, l'échantillon est majoritairement composé de silice et contient des np-Si. La silice absorbe la lumière dans l'UV. Si le laser utilisé lors de l'analyse émet dans l'UV, le rayonnement est absorbé à la surface de l'échantillon. La zone de chauffage est petite, et le temps de refroidissement court. Au contraire, la silice est transparente à la lumière verte. Si le laser utilisé lors de l'analyse émet dans le vert, le rayonnement est absorbé par les np-Si repartis dans tout le volume de l'échantillon. La zone de chauffage est grande, et le temps de

refroidissement long. Un temps de refroidissement long conduit à l'évaporation d'atomes sur une plus grande durée, réduisant ainsi la précision de la mesure du temps de vol et, de fait, la résolution en masse. Il est à noter que dans le cas du silicium pur, la résolution en masse peut atteindre des valeurs de 1000 à 2000.

En faisant varier les paramètres d'analyse, nous avons établi les paramètres optimaux pour l'analyse de systèmes de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Les meilleures résolutions en masse sont obtenues pour des impulsions laser UV ($\lambda = 343 \text{ nm}$, $E_{\text{pulse}} = 50 \text{ nJ}$, $\Delta t_{\text{pulse}} = 350 \text{ fs}$, $f = 100 \text{ kHz}$) à une température de 80 K. De plus, pour ces conditions d'analyse, les compositions mesurées correspondent aux compositions réelles.

2.2.3 Reconstruction tridimensionnelle

La position de chaque impact sur le détecteur aDLD (advance Delay Line Detector) est repérée en coordonnées x et y . Pour simplifier, on peut résumer une analyse en sonde atomique à une série d'événements comprenant chacun : (i) un temps de vol, (ii) des coordonnées x et y , (iii) un potentiel appliqué à la pointe V_{DC} . Nous avons vu précédemment comment associer une espèce chimique à chaque impact sur le détecteur. Dans cette section, nous verrons comment reconstruire l'échantillon analysé atome par atome.

La position (X, Y) de l'ion sur la surface de la pointe au moment de l'évaporation est déduite directement des coordonnées x et y de l'impact sur le détecteur à l'aide d'une projection quasi stéréographique. Le principe de cette projection est reporté sur la figure 2.6.

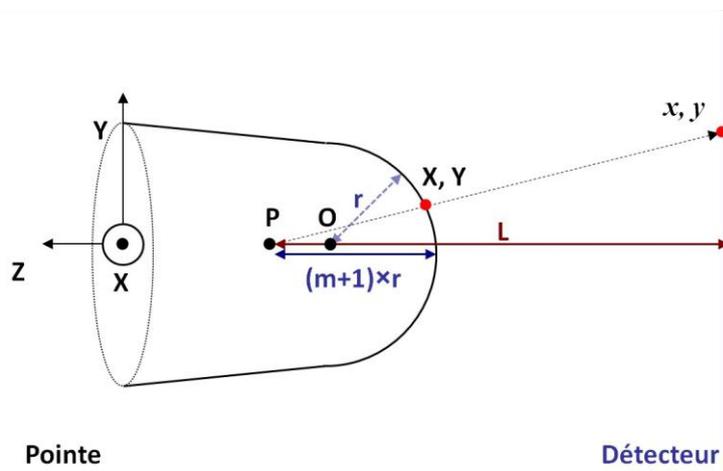


Fig. 2.6 : Géométrie pointe / détecteur au cours d'une analyse en sonde atomique. Les coordonnées X et Y d'un atome à la surface de la pointe est déduite des coordonnées de l'impact sur le détecteur (x, y) à l'aide d'une projection quasi-stéréographique.

Le grandissement G de l'image de la pointe sur le détecteur est donné par la relation :

$$G = \frac{L}{(m+1) \times r} \quad (2.5)$$

où m est un paramètre qui définit la position du point de projection (P) par rapport au centre hémisphérique (O) de la pointe (en général m est proche de 1) et r le rayon de courbure de la pointe. A partir de l'équation 2.1 qui exprime le champ électrique E_{DC} à l'apex de la pointe en fonction de son rayon de courbure r , du potentiel appliqué V_{DC} et du facteur de forme β , on peut exprimer le grandissement G comme étant :

$$G = \frac{L \times E_{DC} \times \beta}{(m+1) \times V_{DC}} \quad (2.6)$$

Pour calculer la profondeur z de l'atome dans le volume analysé, l'évaporation d'un ion est assimilée à l'évaporation d'une tranche de matériau de volume V_{at} . L'incrément en profondeur Δz est donc calculé pour chaque évènement et a pour expression :

$$\Delta z = \frac{V_{at}}{QS} \quad (2.7)$$

où S est la surface de la tranche de matériau évaporée, connue grâce au grandissement et Q le rendement de détection du détecteur aDLLD.

A chaque impact, z est incrémentée d'une valeur égale à Δz . Pour chaque atome récolté sur le détecteur, on obtient finalement quatre informations : la nature chimique et les coordonnées x , y et z . Ces informations permettent de reconstruire le volume analysé atome par atome. La figure 2.7 représente la reconstruction en trois dimensions d'un super-réseau $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ analysé en SAT. Sur cette image, chaque point rouge symbolise un atome de silicium et chaque point vert représente une molécule de dioxygène. L'alternance de couches riches en silicium et de couches de silice peut être identifiée visuellement grâce aux différences de densités d'atomes de silicium le long du volume représenté. Au sein des couches riches en silicium, il est possible d'identifier des enrichissements locaux en silicium qui correspondent à des np-Si.

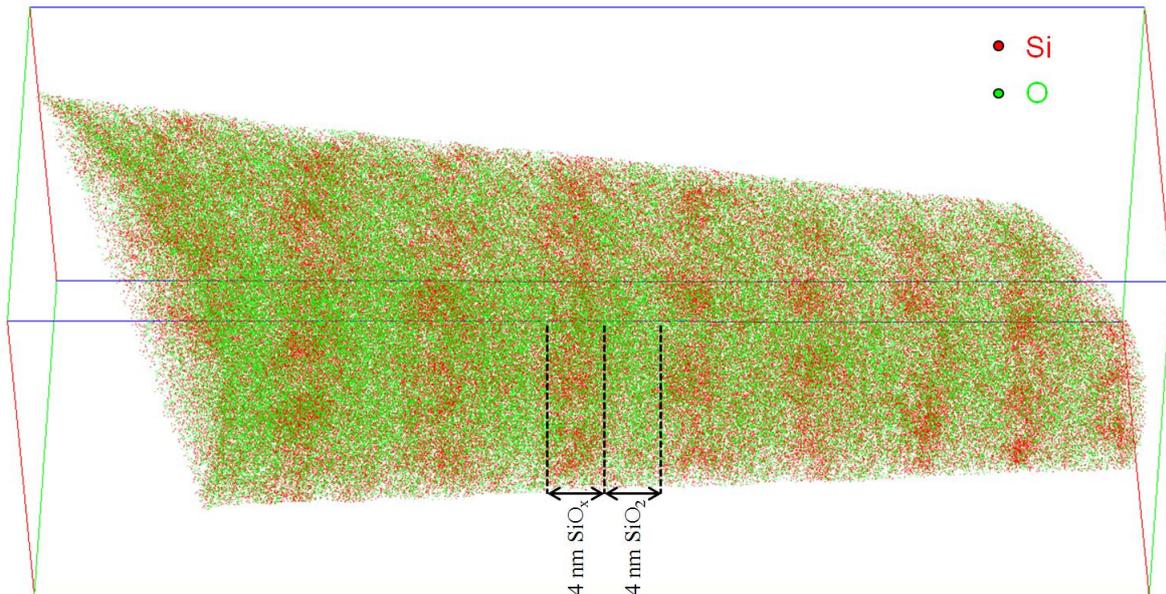


Fig. 2.7 : Reconstruction en 3 dimensions de l'échantillon A_1 analysé en sonde atomique. L'échantillon A_1 est un empilement de couches de 4 nm de SiO_x et de couches de 4 nm de SiO_2 . Il a été recuit 1h à 900°C . (volume : $25 \times 25 \times 70 \text{ nm}^3$)

Comme pour toutes les techniques d'analyses, les images obtenues en sonde atomique tomographique ne sont pas des représentations parfaites de l'échantillon analysé. Quelques artefacts peuvent affecter la reconstruction. L'effet le plus important en SAT est appelé effet de grandissement local et doit être pris en compte pour éviter une mauvaise interprétation des résultats obtenus.

2.2.4 Effets de grandissement locaux

L'effet de grandissement local est un artefact lié à la physique de l'évaporation par effet de champ bien connu de la communauté de la sonde atomique. Dans un échantillon biphasé, les deux phases A et B peuvent avoir des champs d'évaporation différents E_A et E_B . La figure 2.8 est une représentation schématique de l'évaporation d'une pointe composée d'une matrice B et d'un précipité A. Pendant l'évaporation de la matrice B, le rayon de courbure de la pointe est homogène (figure 2.8.a). Imaginons maintenant qu'au cours de l'évaporation, le précipité A se trouve à l'apex de la pointe. Si le champ d'évaporation du précipité A est plus petit que le champ d'évaporation de la matrice B ($E_A < E_B$), alors le précipité s'évapore avant la matrice. Localement, le rayon de courbure de la pointe est plus grand au niveau du précipité (figure 2.8.b). Le grandissement étant inversement proportionnel

au rayon de courbure (cf. l'équation 2.5), le précipité apparaît comprimé suivant les directions x et y . En plus de cette variation artificielle de densité, l'effet de grandissement local s'accompagne de recouvrements de trajectoires. Lors de la reconstruction, des ions provenant de la matrice qui sont évaporés à proximité du précipité peuvent y être artificiellement introduits.

L'effet inverse peut également être observé. Si le champ d'évaporation du précipité A est plus grand que le champ d'évaporation de la matrice B ($E_A > E_B$), alors la matrice s'évapore avant le précipité. Localement, le rayon de courbure de la pointe est plus petit au niveau du précipité et il apparaît élargi suivant les directions x et y .

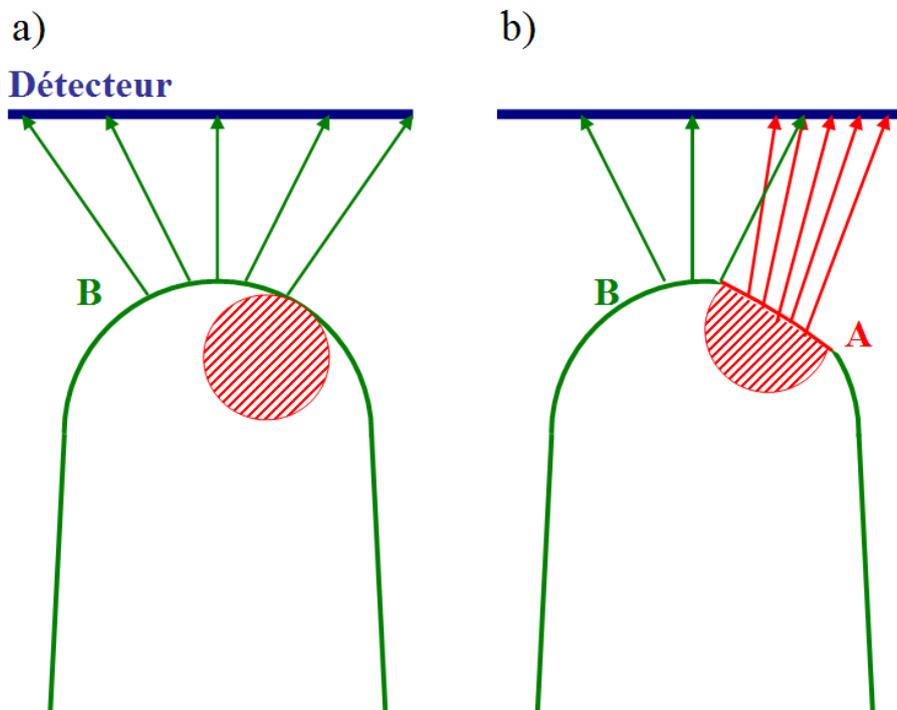


Fig. 2.8 : Illustration du phénomène de grandissement local. a) Pendant l'évaporation de la matrice B, le rayon de courbure de la pointe est homogène. b) Un précipité à bas champ d'évaporation est situé à l'apex de la pointe. Lors de son évaporation, un rayon de courbure local plus grand apparaît sur la pointe, induisant une densité plus grande sur le détecteur ainsi que des recouvrements de trajectoire.

Dans le cas de précipités de silicium dans la silice, les np-Si ont un champ d'évaporation plus faible que la matrice SiO_2 . La figure 2.9 représente de façon schématique une particule de silicium dans la silice (figure 2.9.a) et sa reconstruction en sonde atomique tomographique (figure 2.9.b). Si la particule réelle est sphérique et pure en silicium, après reconstruction elle apparaît plus dense et ellipsoïdale.

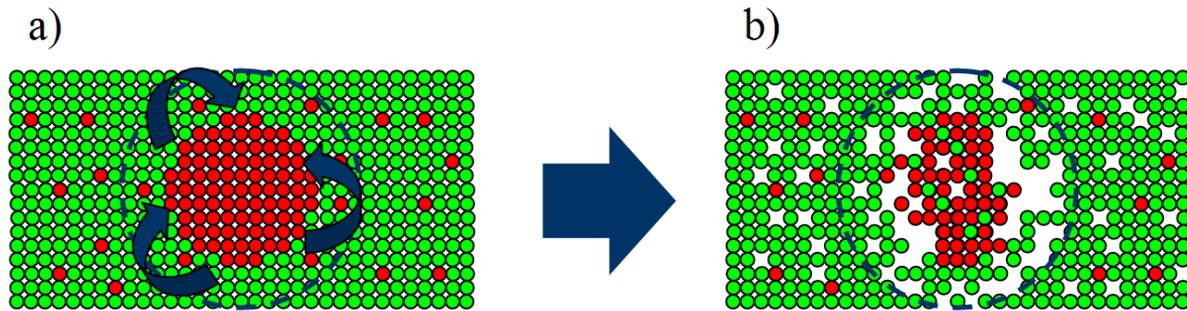


Fig. 2.9 : Effets de grandissement local sur une particule de silicium. a) Une particule sphérique et pure en silicium entourée de silice est analysée en sonde atomique. b) Après reconstruction de ce volume, la particule apparaît ellipsoïdale et plus dense. Elle contient des atomes provenant de la matrice.

Les recouvrements de trajectoires introduisent artificiellement des atomes d'oxygène et de silicium provenant de la matrice à l'intérieur des np-Si. Cet artefact doit être corrigé pour assurer la pertinence des mesures de composition et de taille des np-Si. La méthodologie employée lors du traitement de données acquises lors d'une analyse en sonde d'un volume contenant des np-Si dans une matrice de silice est détaillée dans la section 2.3 de ce chapitre.

2.2.5 Préparation des échantillons

L'évaporation par effet de champ repose essentiellement sur l'effet de pointe. Il est donc indispensable de pouvoir préparer le matériau à analyser sous la forme d'une pointe dont le rayon de courbure ne dépasse pas 50nm.

Dans le cas de matériaux métalliques, l'échantillon est préparé par polissage électrochimique. Un barreau de quelques dixièmes de millimètres de diamètre taillé dans le matériau à analyser est plongé dans un électrolyte constitué d'acide perchlorique et d'éther monobutylique puis porté à un potentiel positif de quelques dizaines de volts. Cette étape consiste à utiliser le barreau comme électrode sacrificielle lors de la réaction d'électrolyse et à l'amincir progressivement jusqu'à sa rupture. Elle permet d'obtenir des échantillons directement analysables en SAT [Miller 1996].

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur ou d'un oxyde, le polissage électrochimique est impossible. La préparation de l'échantillon est alors réalisée grâce à un outil combinant un microscope électronique à balayage (MEB) et un faisceau d'ions gallium focalisés (FIB). La préparation de l'échantillon suit trois étapes.

La première étape dite « lift-out » consiste à extraire une lame de matériau et à la monter sur une pré-pointe d'acier inoxydable. Des micrographies obtenues en MEB illustrant

cette étape sont reportées sur la figure 2.10. Avant d'extraire le matériau, une couche sacrificielle de platine est déposée sur les multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ à l'aide d'un injecteur de gaz (GIS) afin de réduire les dégâts provoqués par l'usinage. Deux tranchées parallèles sont creusées de part et d'autre de ce dépôt protecteur à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés accélérés par une tension de 30kV. La lame ainsi créée est soudée à un micromanipulateur *in situ* à l'aide du GIS (figure 2.10.a). Une fois soudée au micromanipulateur, la lame est désolidarisée du matériau massif à l'aide du FIB. La lame est ensuite placée au-dessus d'une pointe en acier inoxydable de 2 μm de diamètre et soudée à l'aide du GIS (figure 2.10.b). Une coupe verticale finale permet enfin de séparer l'échantillon du micromanipulateur (figure 2.10.c).

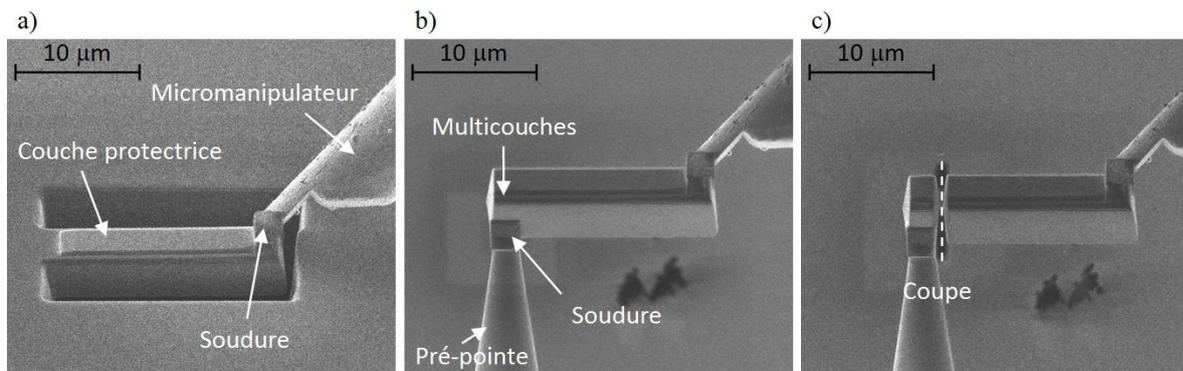


Fig. 2.10 : Extraction d'un échantillon à l'aide du FIB (méthode dite « lift-out »). Une lame de matériaux préalablement protégée par une couche sacrificielle de platine est extraite et soudée sur une pointe support.

La deuxième étape consiste à usiner le morceau de matériau précédemment extrait comme illustré sur la figure 2.11. Par usinage annulaire successif, on réduit progressivement le rayon de la pointe tout en diminuant le courant d'usinage d'abord de 2 nA à 150 pA (figures 2.11.a, b, c et d). Une fois que le rayon de la pointe n'est plus que de quelques centaines de nanomètres (figure 2.11.e et 2.11.f), des courants plus faibles sont utilisés (jusqu'à 10 pA) jusqu'à l'obtention d'une pointe d'une centaine de nanomètres de diamètre (figure 2.11.g).

La troisième et dernière étape de la préparation consiste à « nettoyer » la pointe des surfaces endommagées par le faisceau d'ion. En effet, l'utilisation du FIB induit l'implantation d'ions gallium et/ou l'amorphisation de la surface de l'échantillon. Pour se débarrasser de cette couche endommagée, nous utilisons des ions faiblement accélérés (2 kV). Ces ions faiblement accélérés permettent d'enlever lentement les couches superficielles de la pointe pour ne garder que le cœur de l'échantillon, préservé de tout défaut d'irradiation.

L'analyse en sonde atomique des échantillons atteste de l'efficacité de cette dernière étape de « nettoyage » lorsqu'aucun ion gallium n'est détecté sur le spectre de masse. Cette méthode de préparation des échantillons pour la sonde atomique tomographique est décrite par Thompson *et al.* [Thompson 2007].

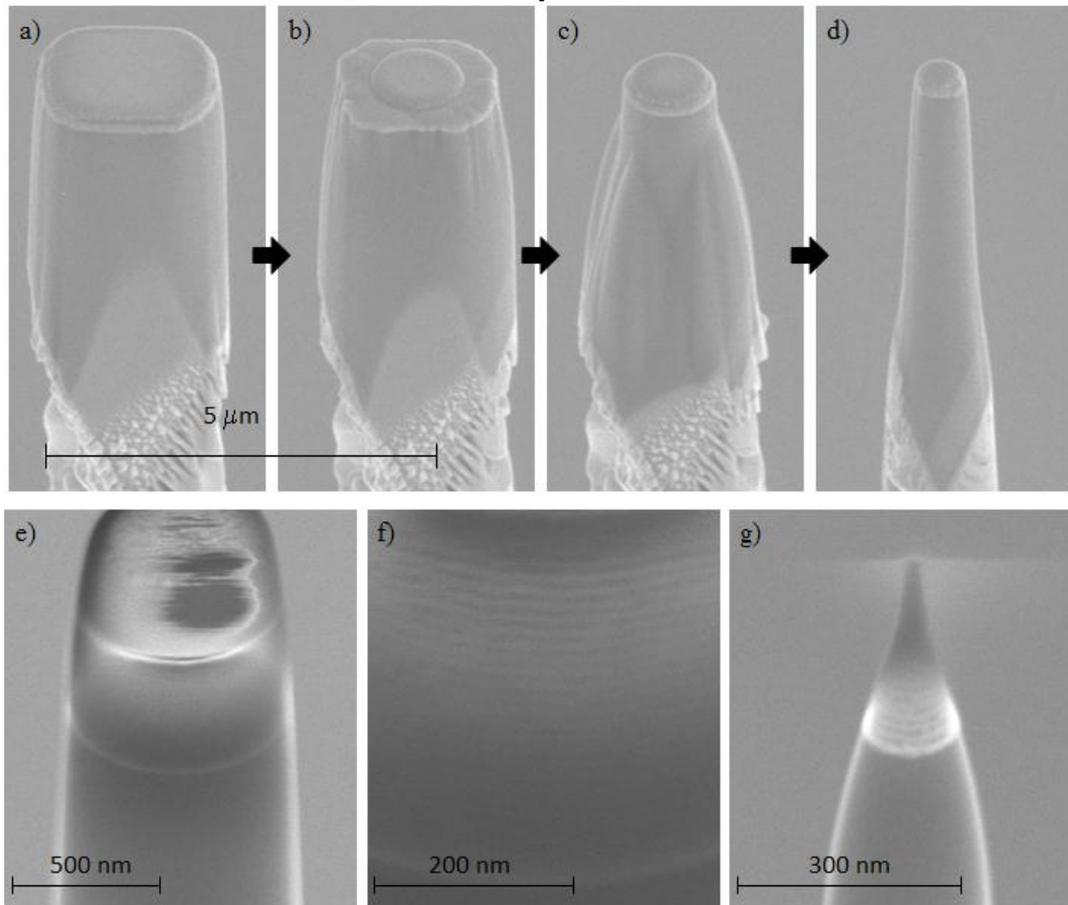


Fig. 2.11 : Usinage annulaire de l'échantillon à l'aide du FIB. Le rayon de la pointe est diminué par usinage annulaire successif en utilisant des courants de moins en moins importants. a) $I = 2 \text{ nA}$; b) $I = 700 \text{ pA}$; c) et d) $I = 150 \text{ pA}$; e), et g) $I = 10 \text{ pA}$.

2.3 Analyse typique d'un volume de sonde atomique contenant des nanoparticules de silicium

Le traitement des données acquises en SAT fournit de nouvelles informations complémentaires aux techniques conventionnelles : la composition de l'oxyde, la distribution en taille des np-Si, la nature de l'interface... Afin d'extraire ces informations, il faut d'abord identifier les particules de silicium dans le volume analysé. Il faut également corriger les effets de grandissement locaux et les recouvrements de trajectoire.

L'échantillon A_1 , qui correspond à un empilement de couches alternées de 4 nm de SiO_x et de 4 nm de SiO_2 recuit pendant une heure à 900°C , a été analysé en sonde atomique. Il sera notre échantillon de référence au cours de ce travail. La démarche employée pour traiter les données récoltées a été appliquée systématiquement à tous les échantillons qui constituent ce travail de thèse afin de garantir des résultats homogènes et comparables.

La figure 2.12 présente la reconstruction 3D de l'échantillon de référence A_1 analysé en sonde atomique et en microscopie électronique à haute résolution. Les cartographies des atomes de silicium et des atomes d'oxygène sont représentées respectivement sur les figures 2.12.a et 2.12.b. Sur ces cartographies, l'alternance de couches de silice (SiO_2) et de silice enrichie en silicium (SiO_x) est identifiable visuellement. Les couches SiO_x contiennent une plus grande quantité d'atomes de silicium par comparaison avec les couches SiO_2 . Des amas d'atomes de silicium, correspondant aux np-Si, sont également visibles au sein des couches riches en silicium. L'épaisseur des couches SiO_x et SiO_2 est de 4 nm, comme le confirme l'image HRTEM présentée sur la figure 2.12.c.

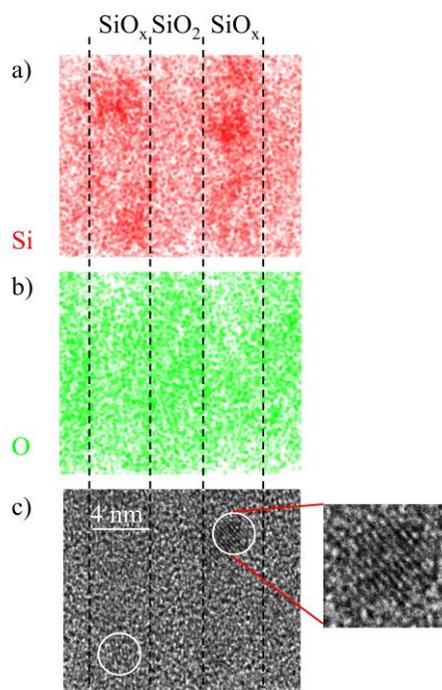


Fig. 2.12 : Multicouche 4nm- SiO_x /4nm- SiO_2 recuite 1H à 900°C analysée par tomographie atomique et microscopie électronique. a) cartographie 3D des atomes de silicium obtenue en sonde ; b) cartographie 3D des atomes d'oxygène ; c) micrographie haute résolution du même échantillon. La séquence $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ est identifiée par les surdensités de silicium.

Cette comparaison permet d'assurer la fiabilité du calcul de la profondeur z lors de la reconstruction. Il est ainsi possible d'éviter les artefacts de reconstruction inhérents à

l'analyse de multicouche. Dans le cas de la reconstruction reportée sur la figure 2.13 par exemple, les couches apparaissent de plus en plus espacées après reconstruction en 3 dimensions [Thompson 2004].

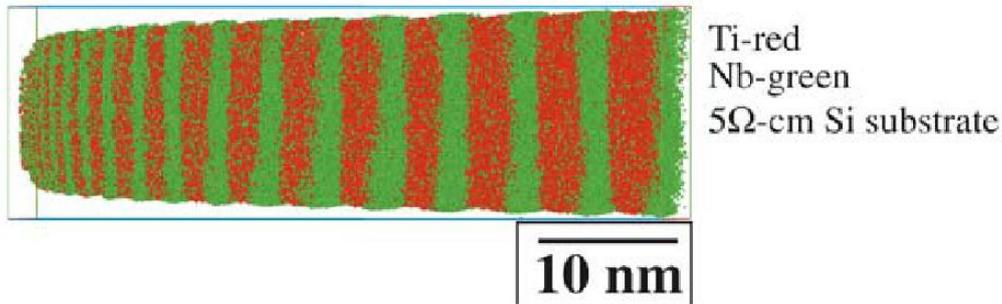


Fig. 2.13 : Multicouche Ti (2,2 nm) / Nb (3,3 nm) analysée en sonde atomique tomographique. La reconstruction en 3D est erronée est les couches Ti et Nb apparaissent artificiellement de plus en plus espacées. D'après [Thompson 2004].

2.3.1 Identification des précipités

L'identification individuelle de chaque nanoparticule de silicium est réalisée grâce à un algorithme d'identification de cluster. Cette méthode consiste à placer une sphère de rayon R sur chaque atome du volume analysé. La composition à l'intérieur de cette sphère est alors mesurée et comparée à un seuil S . Si la composition de la sphère est supérieure au seuil S , alors l'atome pointé est étiqueté comme appartenant à une nanoparticule. Au contraire, si la composition dans la sphère est inférieure au seuil S , alors l'atome pointé est étiqueté comme appartenant à la matrice.

Le rayon de la sphère et le seuil appliqués lors de l'identification peuvent être ajustés. Les paramètres que nous avons utilisés lors des identifications de cluster, 1 nm de rayon pour la sphère et 55 %at. de silicium pour le seuil de composition, ont été retenus car ils permettent à la fois d'imager tous les précipités (même les plus petits) et de séparer chaque nanoparticule.

Les nanoparticules sont ensuite identifiées puis numérotées. Le résultat de l'algorithme d'identification de cluster dans une couche SiO_x est montré sur la figure 2.14. La cartographie des atomes de silicium et d'oxygène de cette couche est présentée sur la figure 2.14.a. Après identification des nanoparticules, les atomes de silicium appartenant aux np-Si peuvent être mis en évidence (figure 2.14.b). Enfin, l'algorithme d'identification individualise

chaque particule et lui attribue un numéro (chaque cluster apparaît avec une couleur différente sur la figure 2.14.c).

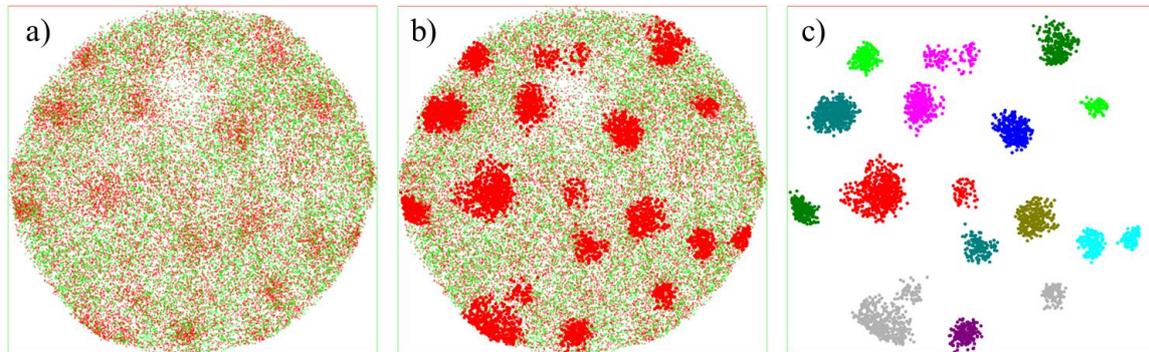


Fig. 2.14 : Cartographie atomique d'une couche SiO_x dans l'échantillon de référence : $4\text{nm-SiO}_x/4\text{nm-SiO}_2$ recuit 1H à 900°C . a) Tous les atomes de silicium (en rouge) et d'oxygène (en vert) de la couche SiO_x ; b) les atomes de silicium appartenant aux np-Si sont représentés en gras ; c) Chaque particule est identifiée puis numérotée, une couleur différente est attribuée à chaque particule. (volume : $20 \times 20 \times 4 \text{nm}^3$)

Une fois l'identification des clusters terminée, il est possible d'analyser individuellement chaque particule. On connaît, par exemple, le nombre d'atomes de silicium et d'oxygène qui la composent. Il est également possible d'analyser la matrice dépourvue de particule et d'en déterminer la composition.

2.3.2 Mesures de composition

Nous avons vu précédemment que la composition des différentes phases des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ influent sur leurs propriétés électriques et optiques (*cf.* section 1.2.2). La sonde atomique procure une cartographie chimique et permet de mesurer la composition des phases en présence dans l'échantillon. Cette composition est simplement estimée en comptant le nombre d'atomes d'oxygène ou de silicium dans chacune des phases. L'incertitude statistique ΔC , liée au nombre d'atomes pris en compte pour effectuer cette mesure de composition, est donnée par la relation :

$$\Delta C = 2\sqrt{\frac{X \times (1-X)}{n}} \quad (2.8)$$

où X est le pourcentage atomique de l'espèce mesurée et n le nombre total d'atomes dans le volume d'étude.

- **Composition des couches SiO_x et SiO₂ :**

La figure 2.15 représente un profil de composition réalisé le long de la direction d'analyse z pour l'échantillon A₁. Sur ce profil, l'alternance de couches riches en silicium (≈ 50 % at. de Si) et de couches de silice (≈ 33 % at. de Si) est clairement visible.

En plus des profils de concentration, un volume d'échantillonnage est placé à l'intérieur de chacune des couches de silice et des couches enrichies en silicium afin d'en mesurer précisément la composition. Dans celles de SiO₂, nous mesurons $X_{Si} = 34,3 \pm 0,3$ % at. de silicium, valeur très proche de la valeur théorique de la silice qui est de $X_{Si} = 33,3$ % at. Cette mesure permet de vérifier, pour chaque analyse, la pertinence des compositions mesurées en SAT. Les couches SiO_x, quant à elles, contiennent $51,0 \pm 0,3$ % at. de silicium.

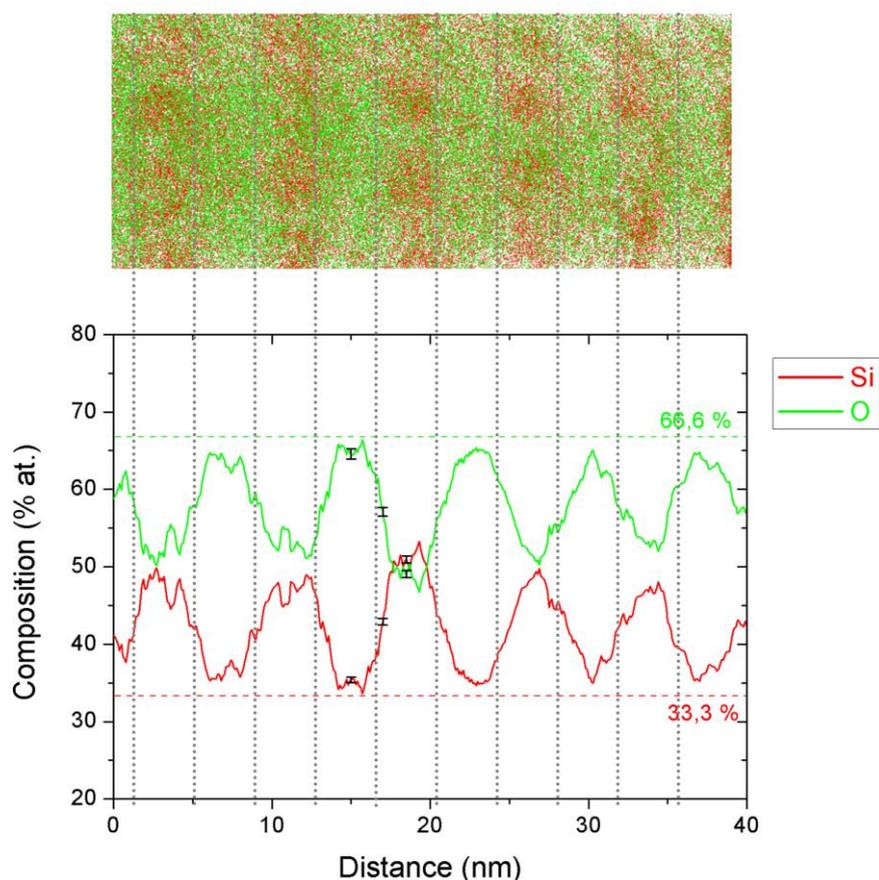


Fig. 2.15 : Profil de composition réalisé sur l'échantillon de référence (4nm-SiO_x/4nm-SiO₂ recuit 1H à 900°C) dans le sens de l'analyse z . L'alternance entre 50 % de silicium et 33 % de silicium met en évidence la séquence SiO_x/SiO₂ de la multicouche. Le volume utilisé pour établir ce profil est un cylindre de 10 nm de rayon et de 1 nm de hauteur.

- **Composition de la matrice :**

En utilisant l'identification de cluster, il est possible de séparer les np-Si de la matrice dans les couches riches en silicium. La figure 2.16.a représente uniquement les nanoparticules de silicium dans une couche SiO_x de l'échantillon A_1 .

La matrice, qui correspond à la couche SiO_x sans les np-Si, apparaît sur la figure 2.16.b. Sur cette image, les zones riches en silicium (zones pointillées) ont été soustraites du volume analysé. Il suffit alors de compter les atomes de la matrice dans les couches SiO_x pour en connaître la composition (figure 2.16.b). Dans l'échantillon de référence, cette matrice est composée de $41,9 \pm 0,3$ % at. de silicium. Ceci démontre que, dans l'échantillon A_1 qui a été recuit 1h à 900°C , tout l'excès de silicium n'a pas précipité. Il reste encore des atomes de silicium en solution dans la matrice. La sonde atomique apporte donc une information importante sur la composition locale, inaccessible par d'autres techniques.

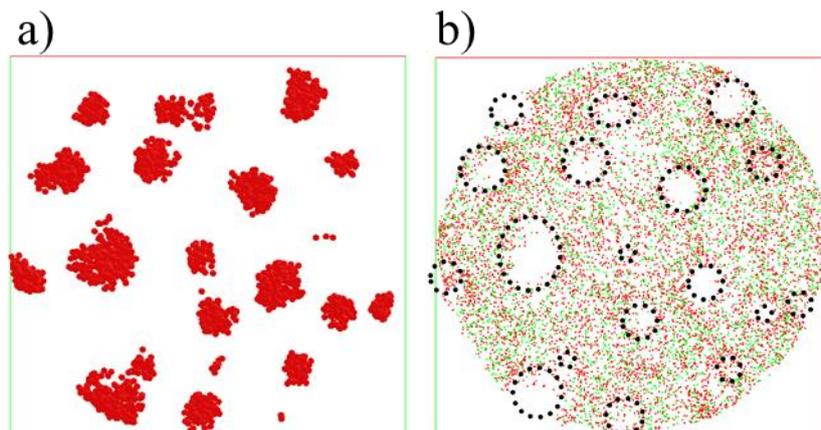


Fig. 2.16 : Cartographie atomique d'une couche SiO_x dans l'échantillon de référence. a) Seuls les atomes de silicium appartenant aux np-Si sont représentés ; b) seuls les atomes appartenant à la matrice sont représentés. (volume : $20 \times 20 \times 4 \text{ nm}^3$)

- **Composition des précipités :**

Pour mesurer la composition au sein des précipités, nous avons réalisé des profils de concentration comme illustré sur la figure 2.17. Dans cet exemple, nous avons mesuré la composition le long d'un volume cylindrique (figure 2.17.a) qui traverse un précipité. Le profil de concentration qui est reporté sur la figure 2.17.b montre qu'au cœur de la particule étudiée la concentration en silicium est de 85% at.

Des profils de composition réalisés dans les autres particules du volume analysé indiquent des concentrations en silicium allant de 80 % at. à 90 % at. De plus, ils montrent que la densité d'atomes à l'intérieur des particules est 4 à 5 fois plus élevée que dans la

matrice de silice. En théorie, la densité du silicium est légèrement inférieure à celle de la silice (55 at/nm^3 dans le silicium contre 66 at/nm^3 dans la silice). Par ailleurs, nous savons, grâce aux autres techniques expérimentales (telles que l'EFTEM et les DRX) [Comedi 2006, Schamm 2008], que les np-Si élaborées dans de telles conditions sont pures en silicium, comme le diagramme de phase le prévoit [Schnurre 2004].

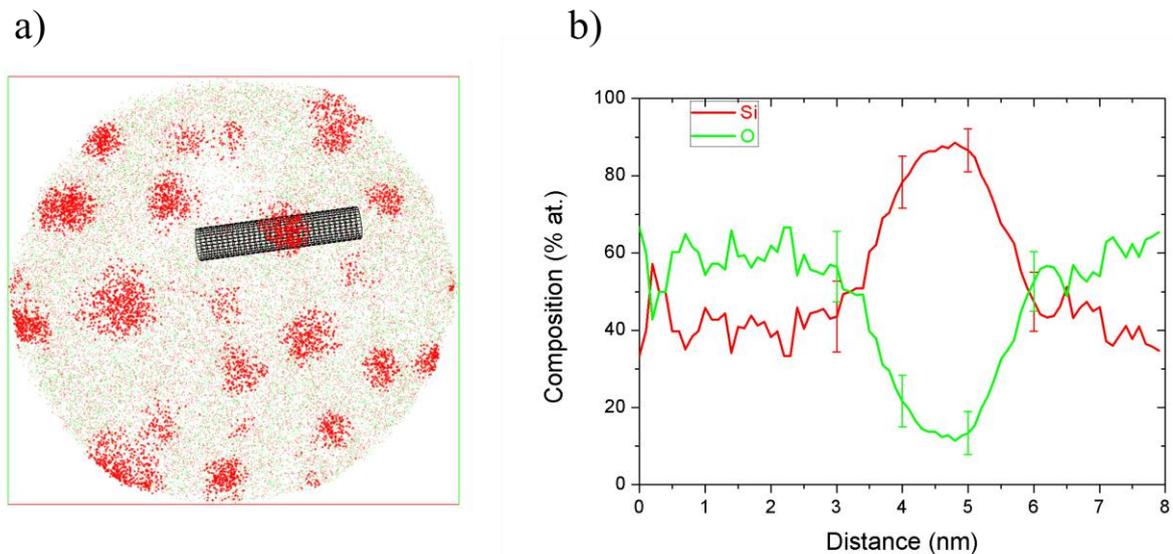


Fig. 2.17 : Profil de concentration réalisé au travers d'un précipité. Le volume utilisé pour établir ce profil est un cylindre de 8 \AA de rayon et de 10 \AA de hauteur.

La composition des particules et leur densité élevée est la signature de l'effet de grandissement local que nous avons décrit précédemment (*cf.* section 2.2.4), les np-Si ayant un champ d'évaporation inférieur à celui de la silice. Pour cette raison, elles apparaissent plus denses et ellipsoïdales. Des aberrations de trajectoires introduisent artificiellement des atomes de silicium et d'oxygène à l'intérieur des particules. Ce phénomène a été étudié par Talbot *et al.* [Talbot 2009]. En utilisant le modèle développé par Vurpillot *et al.* [Vurpillot 2000, Blavette 2001], les auteurs estiment que 30% des atomes appartenant à une couronne composée de silice (SiO_2) d'environ $0,5 \text{ nm}$ d'épaisseur pénètrent artificiellement à l'intérieur des np-Si et permettent d'expliquer la composition ainsi mesurée.

Comme nous le verrons dans la section suivante, il faudra tenir compte de cet artefact lors de l'estimation de la taille des nanoparticules qui sera basée sur le nombre d'atomes de silicium qu'elles contiennent.

2.3.3 Distribution de taille et rayon moyen

Avec la composition de l'oxyde, la dimension des np-Si est très certainement l'une des informations importantes que peut fournir l'analyse en sonde atomique tomographique. En effet, quelle que soit la nature des particules (amorphe ou cristalline), nous pouvons mesurer leur taille avec une grande précision sans les inconvénients des techniques comme l'EFTEM énoncés dans le premier chapitre (projection en deux dimensions, localisation de l'interface dépendante du traitement d'image...).

Lors de la caractérisation des systèmes $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, nous nous attacherons à mesurer la taille des np-Si le plus rigoureusement possible. Nous avons vu que l'algorithme d'identification de cluster permet d'identifier individuellement chacune des particules présentes dans le volume analysé. Pour chaque particule, on estime alors le nombre d'atomes de silicium n_{Si} qui la composent.

Nous l'avons vu, les particules de silicium sont soumises au phénomène de grandissement local. Cela signifie que des atomes d'oxygène et de silicium y sont introduits artificiellement. Pour estimer le nombre d'atomes de silicium n_{Si} appartenant réellement à la particule, il faut donc soustraire les atomes de silicium provenant de la matrice $n_{\text{Si matrice}}$ au nombre d'atomes de silicium détectés dans la particule.

Cependant, il est impossible de savoir si un atome de silicium provient de la matrice ou du précipité à partir de la reconstruction 3D. Pour connaître le nombre d'atomes de silicium introduits dans le précipité, nous utilisons simplement le nombre d'atome d'oxygène détectés à l'intérieur d'une particule. La matrice enrobant les particules étant composée de silice non stœchiométrique SiO_x , nous retirons un atome de silicium tous les x atomes d'oxygène détectés dans une particule. Le nombre d'atome de silicium n_{Si} appartenant à la particule est donc donné par l'équation 2.9 :

$$n_{\text{Si}} = n_{\text{Si détectés}} - n_{\text{Si matrice}} = n_{\text{Si détectés}} - \frac{1}{x} n_{\text{O détectés}} \quad (2.9)$$

En considérant des particules sphériques et en connaissant le volume d'un atome de silicium (V_{Si}) et le rendement Q du détecteur, le diamètre d de chaque particule est estimé simplement grâce à la relation :

$$d = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot n_{Si} \cdot \frac{V_{Si}}{Q}} \quad (2.10)$$

L'incertitude sur d est attribuée à l'erreur lors de la mesure du nombre d'atomes de silicium n_{Si} à l'intérieur d'une nanoparticule. Elle est donnée par le nombre d'atomes de silicium artificiellement introduits dans la particule par recouvrement de trajectoire. La valeur du diamètre de chaque particule est encadrée par une valeur minimale et maximale :

$$\Delta d_{\min} = \left| d - 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot (n_{Si} - n_{Si \text{ matrice}}) \cdot \frac{V_{Si}}{Q}} \right| \quad (2.11)$$

et

$$\Delta d_{\max} = \left| d - 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot (n_{Si} + n_{Si \text{ matrice}}) \cdot \frac{V_{Si}}{Q}} \right| \quad (2.12)$$

Une fois le diamètre de chaque np-Si mesuré, le diamètre moyen des np-Si et leur distribution en taille sont calculés. La distribution en taille des np-Si dans l'échantillon de référence est présentée sur la figure 2.18. Le diamètre moyen des particules est estimé à $2,9 \pm 0,2$ nm avec une distribution allant de 0,5 à 4,5 nm. Néanmoins, la majorité des np-Si a un diamètre compris entre 3 et 4 nm, ce qui correspond à l'épaisseur de la couche SiO_x (4 nm).

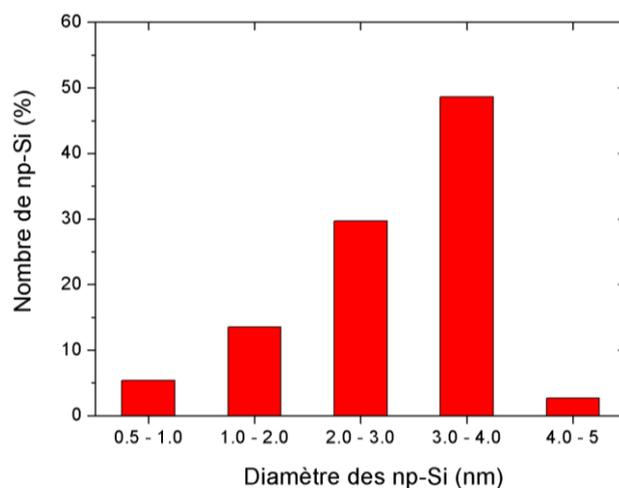


Fig. 2.18 : Distribution en taille des np-Si dans l'échantillon A₁ de référence.

2.3.4 Densité de particules

La densité de particules au sein des couches riches en silicium a un impact direct sur les propriétés électriques et optiques des np-Si. En effet, augmenter la densité de np-Si entraîne une augmentation de l'intensité de la photoluminescence ou de la quantité de charge stockées dans les particules. De plus, cette grandeur peut être très utile pour étudier les différents régimes de décomposition qui prennent place dans ces couches (germination, croissance, coalescence).

Il est possible de mesurer la densité de particules obtenue en sonde atomique directement en comptant leur nombre au sein des couches SiO_x . Cependant cette méthode conduit à une importante erreur de mesure. L'ajout ou le retrait d'une particule dans de si petits volumes (typiquement $20 \times 20 \times 4 \text{ nm}^3$) induit une variation importante de la densité estimée. De plus, comme les figures 2.14 et 2.16 peuvent le montrer, certaines particules apparaissent au bord du volume analysé. Ces particules n'étant pas complètes, il est difficile de savoir si elles appartiennent ou non au volume analysé. Pour éviter ces problèmes, la densité de particules N_{np-Si} dans les couches SiO_x est calculée à partir de l'équation :

$$N_{np-Si} = \frac{\Delta N_{Si}^{excès}}{n_{Si}^{particules}} \quad (2.13)$$

où $\Delta N_{Si}^{excès}$ représente le nombre d'atomes de silicium par unité de volume qui ont précipité (en m^{-3}) que l'on déduit des mesures de concentration réalisées précédemment. $n_{Si}^{particules}$ représente le nombre moyen d'atomes dans une np-Si.

Dans le cas de l'échantillon de référence, la composition nominale des couches SiO_x est mesurée comme étant $51,0 \pm 0,3 \%$ at. de silicium. Cette composition représente 26 % d'atomes de silicium en excès par rapport à SiO_2 , soit $1,72 \times 10^{22}$ atomes/ cm^3 disponibles pour la précipitation.

La composition de la matrice après recuit est mesurée comme étant $41,9 \pm 0,3 \%$ at. de silicium. Cette composition représente 12.85 % d'atomes de silicium en excès par rapport à SiO_2 , soit $8,51 \times 10^{21}$ atomes/ cm^3 encore disponibles pour la précipitation.

Par différence, $8,7 \times 10^{21}$ atomes/ cm^3 ont donc précipité sous la forme de np-Si qui contiennent en moyenne 823 atomes de silicium chacune. La densité de particule dans

l'échantillon est calculée à l'aide de l'équation (2.13) à $1,11 \times 10^{19}$ np-Si/cm³. A titre de comparaison, la densité de précipité dans un film mince contenant 51 %at. de silicium et dans lequel tout le silicium en excès aurait précipité sous forme de particules de 4 nm de diamètre serait de $9,9 \times 10^{18}$ np-Si/cm³.

L'incertitude statistique sur le nombre de précipité dans une couche analysée est donnée par :

$$\Delta N_{np-Si} = 2N_{np-Si} \times \sqrt{\frac{N_{np-Si} \times \bar{V}_{ppté}^2 (1 - N_{np-Si} \times \bar{V}_{ppté})}{V_{couche}}} \quad (2.14)$$

Dans le cas de l'échantillon de référence, le volume moyen d'un précipité est $\bar{V}_{ppté} \approx 1,45 \cdot 10^{-20}$ cm³, le volume d'une couche est $V_{couche} \approx 1,26 \cdot 10^{-18}$ cm³ et la densité de précipités est $N_{np-Si} = 1,11 \cdot 10^{19}$ np-Si/cm³. Dans ce cas, l'erreur sur le calcul de densité est $\Delta N_{np-Si} = 0,9 \cdot 10^{18}$ np-Si/cm³.

2.4 Conclusions : informations fournies par la SAT

Notre objectif étant d'étudier les mécanismes de diffusion et la transformation de phase dans les super-réseaux SiO_x/SiO₂, fabriqués par pulvérisation cathodique magnétron. Pour étudier l'influence de la structure en super-réseau sur la décomposition, quatre séries d'échantillons avec différentes épaisseurs de couches SiO_x et SiO₂ et différents excès de silicium dans SiO_x ont été élaborées. Pour étudier la séparation de phase dans ces super-réseaux, chaque série d'échantillon a été soumise à plusieurs traitements thermiques à différentes températures et pour différentes durées.

Dans le premier chapitre, nous avons montré qu'il est difficile de caractériser les systèmes à base de np-Si à l'aide de techniques conventionnelles comme la diffraction de rayons X, le SIMS, la microscopie électronique en transmission à haute résolution et même la microscopie électronique en transmission en énergie filtrée. Nous avons donc proposé d'utiliser la sonde atomique tomographique, dont nous avons rappelé le principe, pour caractériser finement la structure des échantillons produits.

A travers la caractérisation de notre échantillon de référence (l'échantillon A_1 qui consiste en un empilement de couches SiO_x de 4 nm et de couches SiO_2 de 4 nm recuit 1h à 900°C), nous avons détaillé la méthodologie qui a été employée tout au long de ce travail de thèse pour préparer les échantillons, les analyser en sonde atomique, et les reconstruire en 3D après analyse. Le tableau 2.6 récapitule les différentes informations que la sonde atomique peut fournir lors d'une telle analyse.

Tab. 2.6 : Données structurales et chimiques obtenues en SAT sur l'échantillon A_1 .

Echantillon	Recuit	Composition de la couche SiO_x (% at.)	Composition de la couche SiO_2 (% at.)	Composition de la matrice (% at%)	Diamètre des np-Si (nm)	Densité de particules (np-Si/cm ³)
A_1 (4 nm SiO_x /4 nm SiO_2)	1h 900°C	$51,0 \pm 0,3$	$34,3 \pm 0,3$	$41,9 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,2$	$1,11 \cdot 10^{19}$ $\pm 0,9 \cdot 10^{18}$

Nous avons donc montré qu'en plus d'être la seule technique à ce jour à donner une mesure directe de la composition de l'oxyde qui enrobe les particules de silicium, la sonde atomique procure la distribution de taille des np-Si ainsi que leur densité dans les volumes analysés de façon très précise. Ces mesures ont l'avantage de ne pas dépendre de la structure des particules (amorphes ou cristallines) et elles ne sont pas une projection en deux dimensions comme les images obtenues en microscopies électroniques. Ces informations seront utilisées dans la suite de ce manuscrit pour étudier la diffusion dans les systèmes $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ puis pour examiner la décomposition confinée dans des couches d'épaisseur nanométrique.

CHAPITRE 3 La diffusion dans l'oxyde de silicium

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, une solution solide de silice enrichie en silicium (SiO_x) n'est pas stable thermodynamiquement. Dans un tel système, le diagramme de phase Si-O prévoit la précipitation du silicium, promouvant ainsi deux phases plus stables : des précipités de silicium et une matrice de silice. Ces considérations sont purement thermodynamiques et la séparation de phase doit être thermiquement activée. Pour ségréger et s'amasser, les atomes doivent diffuser au sein du matériau, processus qui requiert un apport d'énergie sous forme de chaleur. La vitesse de déplacement des atomes dans le matériau en fonction de la température est alors caractérisée par leurs coefficients de diffusion.

Pour être capable de prédire la taille des np-Si formées lors d'un recuit, il est indispensable de connaître le mécanisme de croissance des nanoparticules et les coefficients de diffusion du silicium et de l'oxygène dans la silice. Les coefficients de diffusion sont donc des paramètres clés qui contrôlent la vitesse de croissance des np-Si dans des systèmes SiO_x . De plus, dans les structures en super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, les couches SiO_2 sont utilisées comme barrières de diffusion afin de limiter la croissance des np-Si. Le coefficient de diffusion du silicium dans ces couches de silice pures doit donc être plus faible que celui du silicium dans la silice enrichie.

De nombreuses études proposent une mesure de ce coefficient de diffusion dans la silice. Cependant, les valeurs obtenues par divers auteurs semblent très variables en fonction du type de matériau choisi et du type d'étude réalisée : évolution de profils de concentrations après implantation [Tsoukalas 2001, Mathiot 2007], empilement de couches de composition différentes [Brebec 1980, Mikkelsen 1984, Tsoukalas 1993, Jaoul 1995, Tsoukalas 2001, Takahashi 2003], étude de la croissance de particules [Nesbit 1985], études réalisées en SIMS [Brebec 1980, Mikkelsen 1984, Tsoukalas 2001, Takahashi 2003, Mathiot 2003, Mathiot 2007], en MET [Nesbit 1985, Tsoukalas 1993] ou en RBS [Jaoul 1995]. Quelques-unes de ces valeurs sont rappelées dans le tableau 3.1.

Un autre problème vient du fait que les mécanismes de diffusion au sein de la silice amorphe sont encore mal connus. Certains auteurs estiment que, lors de la formation des np-Si, c'est le silicium qui contrôle la diffusion au sein de l'amorphe [Leier 1999, Bonafos 2002, Müller 2003]. D'autres affirment au contraire que c'est la diffusion de l'oxygène [Mikkelsen 1984, Burlakov 2004, Yu 2007]. Orlandini *et al.*, eux, affirment que la diffusion est contrôlée à la fois par l'oxygène et le silicium selon le taux de silicium en excès dans SiO_x [Orlandini 2010].

Tab. 3.1 : Quelques valeurs de coefficients de diffusion du silicium dans la silice extraites de la littérature.

Référence	Echantillons	Technique utilisée	Coefficient de diffusion à 1100°C (cm ² /s)
[Jaoul 1995]	Dépôt par pulvérisation magnétron de ³⁰ SiO ₂ sur un cristal de quartz	Evolution des profils de concentration après recuit suivis en SIMS	1,69.10 ⁻²²
[Nesbit 1985]	Silice enrichie SiO _x déposée par CVD	Evolution de la taille des np-Si après recuits en MET	1.29.10 ⁻¹⁶
[Tsoukalas 2001]	Implantation ionique de Si ³⁰ dans SiO ₂ ou empilements de couches Si ³⁰ /SiO ₂	Evolution des profils de concentration après recuit suivie en SIMS	5,70.10 ⁻¹⁸

Parmi tous ces résultats, il est difficile de choisir une valeur de coefficient plutôt qu'une autre. Dans ce contexte, nous avons utilisé les résultats de nos études afin de mesurer un coefficient de diffusion apparent D_{Si} dans nos échantillons élaborés par pulvérisation magnétron, ceci pour décrire la diffusion dans la silice enrichie en silicium.

Ce chapitre débute par un bref récapitulatif concernant la théorie classique de la diffusion. Puis nous décrivons la démarche expérimentale employée pour mesurer les coefficients de diffusion apparents D_{Si} . Une multicouche a été soumise à différents traitements thermiques puis analysée en sonde atomique. La taille des np-Si ainsi formées permet d'évaluer un coefficient de diffusion apparent du silicium via les lois classiques de croissance et de coalescence. Ce coefficient est qualifié de coefficient de diffusion « apparent » car il décrit un mécanisme complexe d'interdiffusion dans un système amorphe et est directement relié à la cinétique de précipitation des np-Si.

Nous comparerons nos résultats aux données de la littérature et nous discuterons tout particulièrement de l'influence de la sursaturation sur la valeur de D_{Si} .

La détermination du coefficient de diffusion nous permettra ensuite d'expliquer le fonctionnement des barrières de diffusion et nous montrerons qu'il est possible de calculer une épaisseur critique en dessous de laquelle ces barrières sont inefficaces.

Enfin, nous proposerons un modèle de croissance qui prend en compte un coefficient de diffusion dépendant de la sursaturation.

3.1 Théorie de la diffusion

Dans un alliage binaire présentant une lacune de miscibilité, la cinétique de la séparation de phase est contrôlée par les coefficients de diffusion des espèces présentes dans le matériau. Avant de mesurer le coefficient D_{Si} qui contrôle la séparation de phase dans SiO_x , nous rappellerons brièvement la théorie de la diffusion et l'établissement des lois de Fick. Pour une description plus complète des phénomènes de diffusion, il convient de consulter les ouvrages de référence [Philibert 1985, Porter 2009].

3.1.1 Mécanismes de la diffusion

Le phénomène de diffusion implique le transport d'atomes dans un solide à une température non nulle. Ces atomes peuvent être de la même nature que le réseau dans lequel ils diffusent, on parle alors d'auto-diffusion ou ils peuvent également être de nature différente, il s'agit alors d'hétéro-diffusion. Comment ces atomes parviennent-ils à migrer dans un réseau cristallin a priori rigide ?

La figure 3.1 présente deux modèles couramment utilisés pour décrire le mouvement des atomes dans un cristal. Le premier modèle présenté (figure 3.1.a) est celui de la diffusion interstitielle. Dans ce modèle, un atome placé sur un site interstitiel du réseau cristallin peut diffuser vers un site interstitiel voisin. Le deuxième modèle présenté (figure 3.1.b) évoque la possibilité d'un atome présent sur un site du réseau cristallin à migrer vers un site voisin du réseau s'il est inoccupé (site lacunaire). La mise en jeu d'une lacune dans ce processus modifie le phénomène de diffusion qui dépend alors de la concentration en lacunes. Ces deux modèles font partie d'une variété de mécanismes plus complexes que l'on peut retrouver dans des ouvrages dédiés à la diffusion [Philibert 1985]. Cependant, ils sont employés pour rendre compte des phénomènes diffusifs courants et suffisent à décrire de nombreux problèmes en physique des matériaux, comme la diffusion de dopants dans le silicium ou la diffusion d'interstitiels de carbone dans un acier.

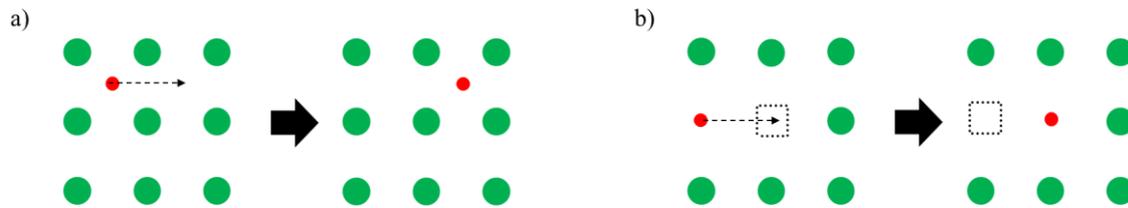


Fig. 3.1 : Représentation schématique de a) la diffusion interstitielle ; b) la diffusion lacunaire.

Ces deux mécanismes, bien qu'étant les plus utilisés dans les systèmes cristallins, ne correspondent pas tout à fait au cas de la diffusion du silicium dans la silice enrichie. En effet, la migration des atomes dans SiO_x a lieu dans une matrice amorphe où il est impossible de parler de site interstitiel ou lacunaire. A l'heure actuelle, la diffusion dans des milieux amorphes n'est pas parfaitement maîtrisée. Cependant, quelques études comme celles de Hung *et al.* [Hung 2010] s'attachent à décrire le mouvement d'atomes dans des matériaux amorphes. Ces études concluent de façon générale que deux types de mécanismes peuvent être utilisés dans le cas d'absence d'ordre à grande distance. Si l'atome qui diffuse est plus petit que les atomes de la matrice amorphe, un mécanisme interstitiel convient. Si l'atome diffusant est de taille comparable à ceux de la matrice, alors un mécanisme de mouvement coopératif des atomes voisins intervient. Il est décrit par Hung *et al.* et reporté sur la figure 3.2. Dans ce cas ce n'est plus une lacune qui est mise en jeu pour déplacer un atome mais une paire « lacune-simplexe » qui représente un espace libre dans la matrice amorphe. Un simplexe est un objet géométrique le plus simple passant par n points. Dans le cas d'un amorphe c'est le plus petit volume entre n atomes. Sur le schéma proposé par Hung *et al.*, l'atome placé au centre (figure 3.2.A) diffuse pour rejoindre le cercle en pointillé, créant ainsi un espace libre (ou lacune-simplexe) à entre les 5 atomes plus proches voisins (figure 3.2.B). Un de ces atomes vient ensuite occuper cet espace libre (figure 3.2.C).

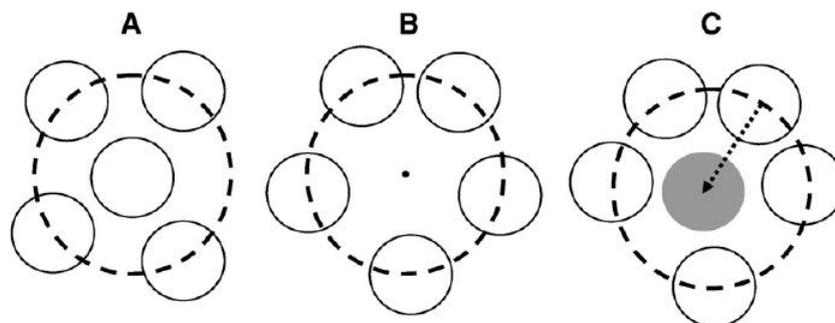


Fig. 3.2 : Mécanisme de diffusion dans un amorphe décrit par Hung *et al.* [Hung 2010]

3.1.2 Lois de Fick

Plusieurs mécanismes peuvent décrire la diffusion à l'échelle de l'atome. Cependant, si l'on ne considère que des atomes isolés, les processus de diffusion sont aléatoires, et le mouvement d'un atome de soluté est un mouvement Brownien. C'est en considérant une concentration d'atomes B dans une matrice d'atomes A que l'on peut établir la première loi de Fick, qui rend compte d'un flux d'atomes de soluté dans un matériau. La figure 3.3 schématise cette situation dans laquelle des atomes B sont en positions interstitielles dans un cristal d'atomes A.

Définissons le flux J_B d'atomes B dans le volume compris entre les plans 1 et 2 tel que :

$$J_B = J_{B(1 \rightarrow 2)} - J_{B(2 \rightarrow 1)} = \frac{1}{6} \Gamma_B (n_1 - n_2) \quad (3.1)$$

$J_{B(1 \rightarrow 2)}$ est le nombre d'atomes B qui passent du plan 1 au plan 2 par unité de surface et par unité de temps. $J_{B(2 \rightarrow 1)}$ est le nombre d'atomes B qui passent du plan 2 au plan 1 par unité de surface et par unité de temps. Γ_B représente la fréquence de saut des atomes B (en s^{-1}). n_1 et n_2 représentent la densité d'atomes B sur les plans 1 et 2 respectivement (n_1 et n_2 sont exprimés en m^{-2}).

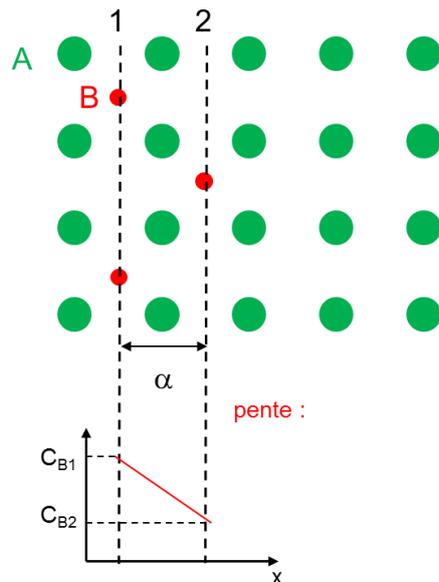


Fig. 3.3 : Représentation schématique d'un cristal d'atomes A contenant des atomes B en positions interstitielles. La concentration d'atomes B au niveau du plan 1 est C_{B1} . La concentration d'atomes B au niveau du plan 2 est C_{B2} . Il existe donc un gradient de concentration d'atomes B au sein du cristal.

Le gradient de concentration en atome B suivant la direction x peut, lui, être exprimé comme étant :

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{[C_{B1} - C_{B2}]}{-\alpha} \quad (3.2)$$

Dans cette expression C_{B1} est la concentration en atomes B au plan 1, C_{B2} est la concentration en atomes B au plan 2, et α est la distance qui sépare les plans 1 et 2. En exprimant la différence $n_1 - n_2$ en fonction du gradient, on obtient :

$$(n_1 - n_2) = \alpha [C_{B1} - C_{B2}] = -\alpha^2 \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (3.3)$$

Puis en remplaçant dans l'équation (3.1), on obtient la première loi de Fick :

$$J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (3.4)$$

où

$$D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \quad (3.5)$$

Cette expression est analogue à celle d'un flux de chaleur. Elle relie directement le flux d'atomes diffusant dans le volume étudié au gradient de concentration à l'intérieur de ce volume C_B , par l'intermédiaire du coefficient de diffusion D_B de l'espèce B dans A (D_B est exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

La seconde loi de Fick, quant à elle, permet de décrire l'évolution temporelle du flux d'atomes. Pour l'obtenir, il suffit de considérer un élément de volume tel que celui qui est représenté sur la figure 3.4. Ce volume est délimité par les surfaces 1 et 2 sur une largeur δx . Du fait d'un gradient de concentration en atomes B, un flux d'atomes J_1 passe à travers la surface 1 et un flux d'atomes J_2 passe à travers la surface 2. Les atomes B diffusent dans cet élément de volume, en modifiant la composition au cours du temps.

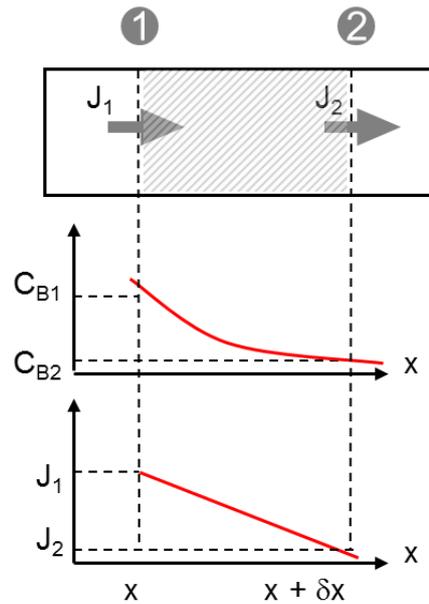


Fig. 3.4 : Flux d'atomes entrant et sortant d'un élément de volume délimité par les surfaces 1 et 2.

La variation de concentration ∂C dans ce volume pendant un temps ∂t est donnée par :

$$\partial C_B = \frac{(J_1 - J_2) \times S}{S \times \delta x} \partial t \quad (3.6)$$

On considère ici que les surfaces 1 et 2 sont égales à la même valeur S (en m^2). Dans cette expression, on peut définir J_2 tel que :

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} \delta x \quad (3.7)$$

On obtient ainsi la seconde loi de Fick qui rend compte de la variation de concentration au cours du temps :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) \quad (3.8)$$

A partir des deux lois de Fick, il est donc possible, si l'on connaît le gradient de concentration en B dans un volume, de calculer le flux d'atomes B en fonction de la position et du temps.

3.1.3 Signification physique du coefficient de diffusion

Lors de l'établissement de la première loi de Fick, nous avons défini le coefficient de diffusion D_B comme étant dépendant de la fréquence de saut Γ_B (équation 3.5). Pour mieux comprendre la signification physique de ce coefficient de diffusion, il nous faut d'abord exprimer Γ_B :

$$\Gamma_B = z\nu \times \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

Ici z est le nombre de site vacants sur lesquels l'atome qui migre va pouvoir sauter. ΔG_m est la barrière d'énergie à franchir par le système pour faire diffuser l'atome interstitiel. La figure 3.5 schématise les étapes de la diffusion d'un atome interstitiel et les états d'énergie correspondants. Pour faire passer un atome d'un site interstitiel vers un site interstitiel voisin, le réseau va passer par un état de distorsion maximum (figure 3.5.a), ce qui correspond à une barrière d'énergie ΔG_m (figure 3.5.b). ν est la fréquence d'attaque qui détermine la fréquence à laquelle l'interstitiel va tenter de franchir cette barrière.

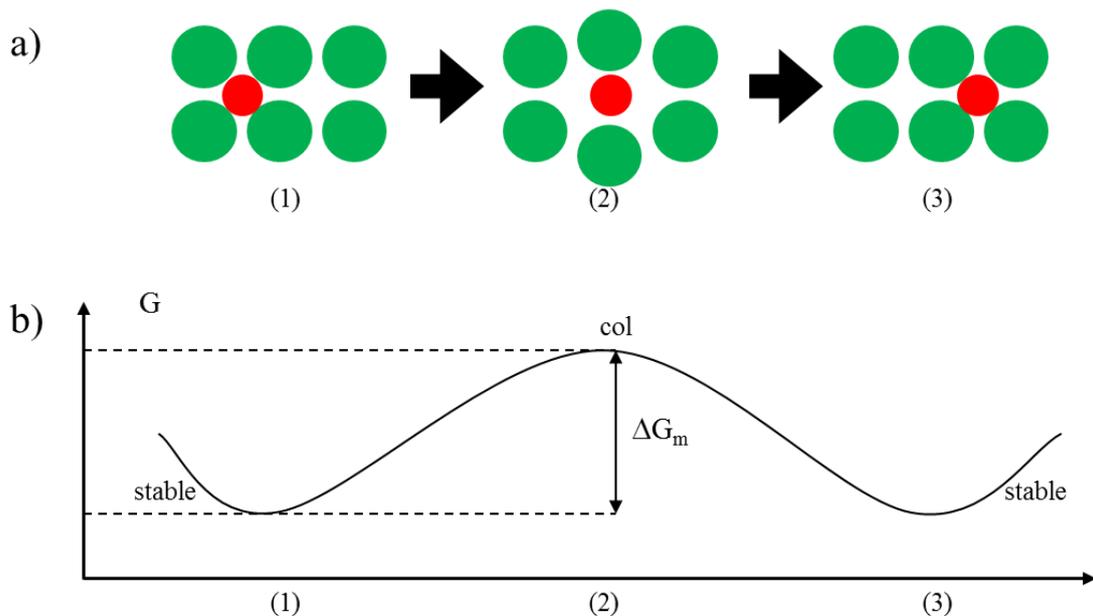


Fig. 3.5 : Représentation schématique de la diffusion d'un atome interstitiel. a) configurations de l'atome interstitiel et de ses voisins au cours du processus de diffusion. b) Etats d'énergie correspondants à ces configurations. Pour diffuser, l'atome interstitiel doit franchir une barrière d'énergie ΔG_m .

En remplaçant l'expression de Γ_B dans l'expression du coefficient de diffusion (équation 3.5), on obtient une nouvelle expression de D_B :

$$D_B = \frac{1}{6} z v \alpha^2 \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{k_B T}\right) = \left[\frac{1}{6} z v \alpha^2 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \right] \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

où l'enthalpie libre de migration ΔG_m de l'atome interstitiel peut être exprimée comme la somme d'une entropie de migration ΔS_m et d'une enthalpie de migration ΔH_m . Ces deux termes ne dépendent que de la nature de l'alliage A-B et sont supposés constants avec la température. En regroupant les termes constants dans cette expression, on arrive à la forme connue du coefficient de diffusion :

$$D_B = D_B^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

avec

$$D_B^0 = \frac{1}{6} z v \alpha^2 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \quad (3.12)$$

Il est donc possible d'exprimer le coefficient de diffusion sous la forme d'une loi d'Arrhenius. Sous cette forme, D_B dépend de l'enthalpie de migration de l'interstitiel ΔH_m et de D_B^0 qui correspond au coefficient de diffusion à une température infiniment élevée (ces deux valeurs ne dépendent pas de la température). Cette loi, déterminée pour un mécanisme de diffusion interstitielle, peut néanmoins être utilisée pour d'autres mécanismes de diffusion plus complexes. Dans le cas de la diffusion lacunaire par exemple, l'expression 3.11 est également utilisée mais D_B^0 dépend de la concentration de lacunes dans le matériau.

Puisque nous étudions un système amorphe, où les phénomènes diffusifs sont mal compris, nous étudierons un coefficient de diffusion apparent D_{Si} pour décrire la migration des atomes au sein de la silice enrichie en silicium.

3.2 Détermination d'un coefficient de diffusion dans l'oxyde de silicium

Il n'est pas possible de mesurer de façon directe le coefficient de diffusion d'une espèce dans une autre. Cependant il est possible d'obtenir une estimation de ce coefficient en étudiant des phénomènes régis par la diffusion. Ainsi, un coefficient de diffusion du silicium dans SiO_x a été proposé en étudiant l'évolution temporelle de profils de composition en spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) [Brebec 1980, Mikkelsen 1984, Tsoukalas 2001, Takahashi 2003] ou en spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) [Celler 1989, Jaoul 1995]. Lors de la précipitation d'une phase β dans une matrice α , il est également possible de lier l'évolution de la taille des précipités coefficient de diffusion de l'espèce qui limite la vitesse de la réaction comme Nesbit l'a fait en 1985 [Nesbit 1985]. L'évolution du rayon d'un précipité en fonction du temps et du coefficient de diffusion est rappelée ici dans le cas de la croissance classique et de la coalescence. Ces lois seront ensuite utilisées pour estimer la valeur du coefficient de diffusion dans un système SiO_x .

3.2.1 Loi de croissance classique

Considérons un précipité sphérique de rayon R . Pour croître, ce précipité doit consommer des atomes B qui sont en solution dans la matrice environnante. Cette situation est schématisée dans la figure 3.6. Pour passer d'un rayon R à un rayon $R + dr$, le précipité a besoin d'une quantité dn_β d'atomes B que nous allons calculer.

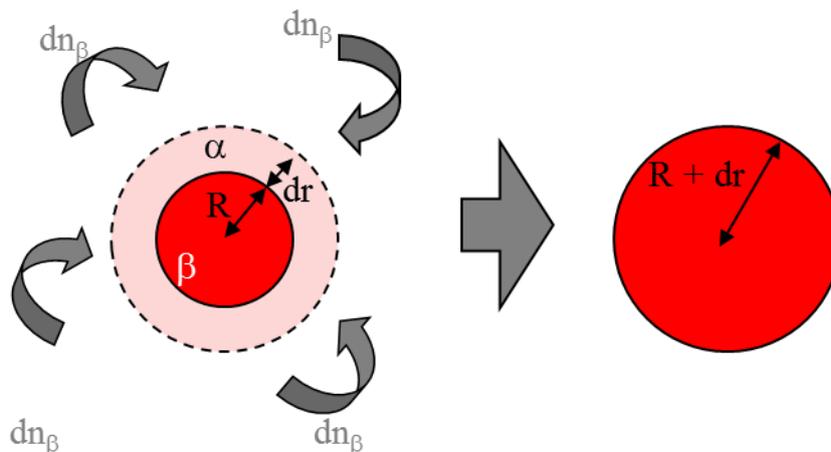


Fig. 3.6 : Croissance d'un précipité en théorie classique. Pour voir son rayon augmenter de dr le précipité consomme dn_β atomes de B dans la matrice environnante.

Afin d'éviter toute confusion, il est nécessaire de définir les différentes concentrations utilisées par la suite. C_B , que nous avons déjà utilisé, représente la concentration en atomes de solutés dans le matériau. C_α représente la concentration en atomes B dans la phase α (matrice). C_β , enfin, représente la concentration en atomes B dans la phase β (précipité).

Le nombre d'atomes dn_β consommés dans la matrice (qui contient déjà C_α atomes de B par unité de volume) pour faire croître d'une quantité dr un précipité (contenant C_β atomes de B par unité de volume) est alors donné par la relation :

$$dn_B = 4\pi R^2 dr (C_\beta - C_\alpha) \quad (3.13)$$

Ce nombre d'atomes consommés peut également être exprimé comme un flux d'atomes noté J_B à travers la surface du précipité :

$$dn_B = |J_B| 4\pi R^2 dt \quad (3.14)$$

L'évolution dr du rayon d'un précipité en fonction du temps est donc donné en fonction du flux d'atomes et des compositions des phases α et β :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{|J_B|}{(C_\beta - C_\alpha)} \quad (3.15)$$

Pour connaître l'évolution du rayon du précipité au cours du temps, il faut donc calculer le flux d'atomes J_B . Pour ce faire, utilisons la seconde loi de Fick exprimée en coordonnées sphériques. En se plaçant dans un cas stationnaire (c'est-à-dire qu'on considère que le gradient de concentration aux abords du précipité est constant dans le temps), la seconde loi de Fick donne :

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_B r^2 \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) = 0 \quad (3.16)$$

La figure 3.7 est un schéma qui représente les différentes valeurs de composition aux abords d'un précipité de phase β dans une matrice α . Dans la croissance classique, on considère

qu'en périphérie immédiate d'un précipité ($r = R$), la concentration en atomes B dans la matrice est égale à C_α alors que très loin du précipité ($r = \infty$) elle est égale à C_m (plus grande que C_α car la matrice contient des atomes B en excès). L'une des grandes hypothèses du modèle de croissance classique est de considérer que loin du précipité, la concentration en atomes B est toujours égale à C_m (la croissance des particules ne consomme pas assez d'atomes B pour la faire varier). De plus, D_B est considéré comme étant constant dans le temps et dans l'espace. En intégrant l'équation 3.16, en utilisant ces conditions limites et en la combinant à la première loi de Fick (équation 3.4), on peut exprimer le flux J_B comme étant :

$$\|\vec{J}_B\| = D_B \frac{\partial C_B}{\partial r} = D_B R \frac{(C_m - C_\alpha)}{R^2} \quad (3.17)$$

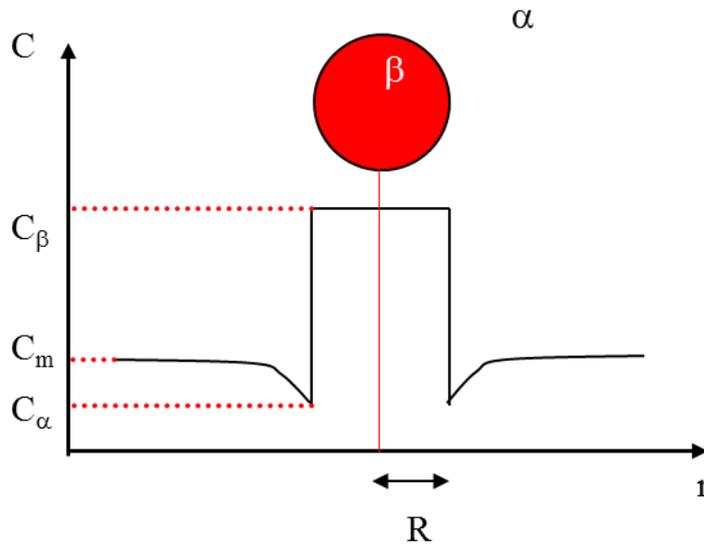


Fig. 3.7 : Profil de concentration schématique à travers un précipité dans le cas de la croissance classique. Une zone de déplétion dont la composition est C_α entoure le précipité.

En remplaçant J_B dans l'équation (3.15) on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_B}{R} \frac{(C_m - C_\alpha)}{(C_\beta - C_\alpha)} \quad (3.18)$$

De cette loi de croissance classique, nous pouvons déduire un coefficient de diffusion en fonction de l'évolution du rayon d'un précipité entre un temps t_1 (R_1) et un temps t_2 (R_2), de la concentration en atomes B de la matrice C_m , ainsi que de C_α et de C_β :

$$D_B = \frac{R_2^2 - R_1^2}{2(t_2 - t_1)} \frac{(C_\beta - C_\alpha)}{(C_m - C_\alpha)} \quad (3.19)$$

En connaissant l'évolution du rayon d'une particule et les compositions des phases en présence lors de la démixtion, il est donc possible d'estimer un coefficient de diffusion à une température donnée. Toutefois, il ne faut pas négliger les hypothèses du modèle de croissance classique :

- (i) La densité de précipités (ou la fraction volumique de précipités) doit être faible, les précipités doivent être loin les uns des autres.
- (ii) L'excès doit être suffisamment important par rapport à la composition d'équilibre de la phase α et la concentration d'atomes B dans la matrice (C_m) est constante.
- (iii) L'interface entre les précipités et la matrice doit être abrupte et clairement définie. A l'interface immédiate du précipité, la composition est celle de la phase d'équilibre C_α .
- (iv) D_B est constant dans l'espace et dans le temps.

Le modèle de croissance classique n'a de sens que lorsque la sursaturation dans la matrice est assez importante. A partir de l'instant où quasiment tous les atomes B en excès dans la matrice ont précipité, il convient d'utiliser le modèle de la maturation d'Ostwald décrit ci-après.

3.2.2 Maturation d'Ostwald : théorie LSW

Une fois la sursaturation quasiment entièrement consommée, le régime de croissance classique prend fin. En revanche, le rayon moyen des particules continue d'augmenter. Ce régime est appelé coalescence. Ce régime de la transformation de phase est également appelé maturation d'Ostwald et est décrit par la théorie LSW, acronyme des inventeurs de ce formalisme : Lifshitz, Slyozov et Wagner [Lifshitz 1961, Wagner 1961].

La figure 3.8 est une représentation schématique de deux précipités de phase β dans une matrice α et le profil de concentration qui leur est associé. La composition de la matrice autour des précipités dépend de leur rayon R . Si R est inférieur à un rayon critique R_c (que nous calculerons par la suite), alors la concentration de la matrice à l'interface immédiate du précipité est plus élevée que C_m . C'est ce que l'on appelle l'effet Gibbs-Thomson. D'après la

première loi de Fick, les atomes B vont donc quitter les petits précipités qui vont se dissoudre dans la matrice. Si R est supérieur à R_c , alors la concentration de la matrice à l'interface immédiate du précipité est moins élevée que C_m . D'après la première loi de Fick, les atomes B vont donc continuer de migrer vers le précipité pour le faire grossir. Dans le régime de coalescence, on dit que les petits précipités se dissolvent au profit des gros.

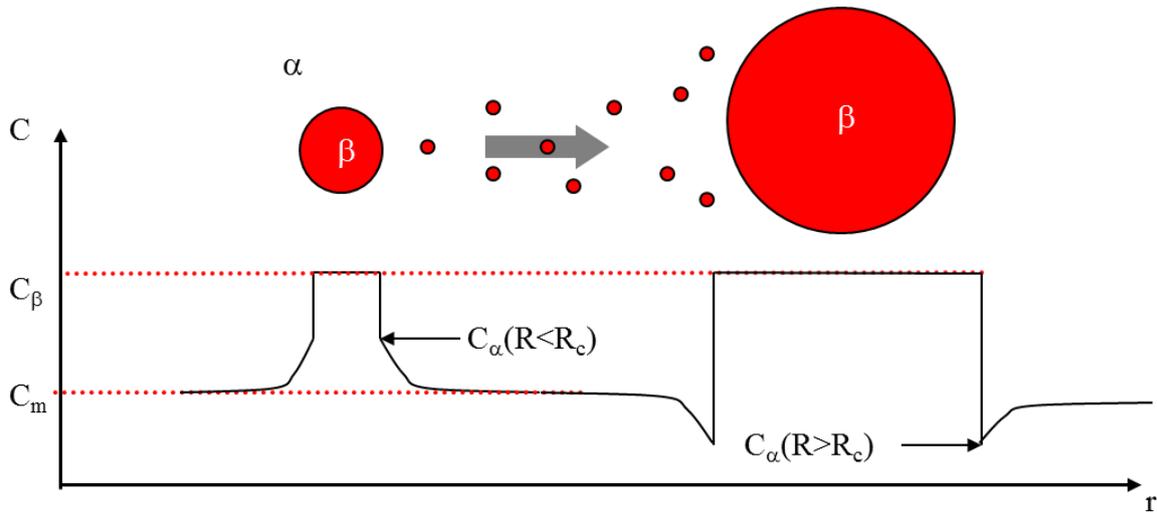


Fig. 3.8 : Profil de concentration schématisé à travers un précipité dans le cas de la croissance classique. Une zone de déplétion dont la composition est C_α entoure le précipité.

Comme dans la section précédente, nous voulons trouver une relation entre l'augmentation de la taille des précipités et le coefficient de diffusion. Pour ce faire, il nous faut d'abord connaître l'expression de la concentration aux abords d'un précipité. Celle-ci n'est plus constante, mais dépendante de R . En d'autres termes nous voulons quantifier l'effet Gibbs-Thomson.

Considérons un précipité de phase β . A toute variation de volume de ce précipité, on peut associer une variation d'énergie libre de Helmholtz (dF) selon l'équation :

$$dF = -P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta + \gamma dA \quad (3.20)$$

avec P_α la pression dans la phase α , P_β la pression dans la phase β , dV_α la variation de volume occupé par la phase α , dV_β la variation de volume occupé par la phase β , dA la variation de la surface entre la phase α et la phase β et γ leur énergie d'interface.

La valeur de l'énergie d'interface entre un cristal de silicium et une matrice de silice amorphe a été calculée par Djurabekova *et al.* [Djurabekova 2008]. Dans cette publication, les

auteurs montrent que $\gamma \approx 1 \text{ J.m}^{-2}$. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs traditionnellement observées pour des interfaces complètement incohérentes qui sont normalement comprises entre 0,5 et 1 J.m^{-2} [Porter 2009, Benedek 2004]. De façon générale, on considère que pour des interfaces parfaitement cohérentes $\gamma \approx 0,1-0,2 \text{ J.m}^{-2}$. Cette valeur est un peu supérieure pour des interfaces semi-cohérentes : $\gamma \approx 0,2-0,5 \text{ J.m}^{-2}$ [Porter 2009].

Dans le cas d'un équilibre local (c'est-à-dire $dF = 0$) et en considérant que ($dV_\alpha = -dV_\beta$) et ($dA / dV_\beta = 2/R$), on peut calculer la variation de pression ΔP selon l'équation :

$$\Delta P = \gamma \frac{dA}{dV_\beta} = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.21)$$

Cette variation de pression donne directement accès à la variation d'enthalpie libre pour une mole de phase β :

$$\Delta G = V\Delta P = \frac{V_m 2\gamma}{R} \quad (3.22)$$

où V_m est le volume molaire de la phase β . Le diagramme d'énergie libre, qui permet de déterminer les compositions des phases à l'équilibre, se trouve alors changé en fonction du rayon du précipité (figure 3.9). Sur la figure 3.9.a, nous avons schématisé les courbes d'énergie libre des phases α et β pour des rayons de précipités infinis. Les compositions d'équilibre de la matrice (X_α^∞) et des précipités (X_β) sont données par la tangente à ces deux courbes. La figure 3.9.b représente ces mêmes courbes d'énergie libre dans le cas de la formation d'un précipité de rayon R . Du fait de la différence d'enthalpie libre entre un précipité de rayon infini et un précipité de rayon fini R , la composition d'équilibre de la matrice se trouve changée en X_α^R .

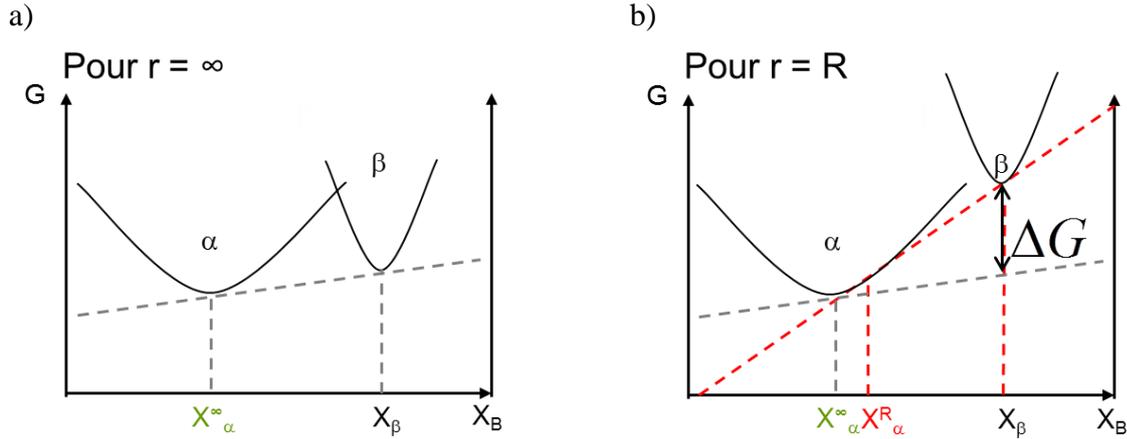


Fig. 3.9 : L'effet Gibbs-Thomson sur le diagramme d'énergie libre des phases α et β . a) En considérant un précipité de rayon infini ; b) en considérant un rayon R .

La concentration de la phase α environnant un précipité n'est donc pas la composition d'équilibre C_α^∞ comme c'était le cas dans la croissance classique. Ici elle dépend du rayon du précipité (C_α^R) suivant la relation :

$$C_\alpha^R = C_\alpha^\infty \exp\left(\frac{2\gamma\mathcal{V}_m}{R_g T} \frac{1}{R}\right) \approx C_\alpha^\infty \left(1 + \frac{2\gamma\mathcal{V}_m}{R_g T} \frac{1}{R}\right) \quad (3.23)$$

que l'on peut simplifier par développement limité. Dans ce cas, on peut définir la composition de la matrice C_m comme la composition de la phase α environnant un précipité de taille critique R_c :

$$C_m = C_\alpha^\infty \exp\left(\frac{2\gamma\mathcal{V}_m}{R_g T} \frac{1}{R_c}\right) \approx C_\alpha^\infty \left(1 + \frac{2\gamma\mathcal{V}_m}{R_g T} \frac{1}{R_c}\right) \quad (3.24)$$

En reprenant l'équation (3.18) et en remplaçant C_m et C_α par leurs nouvelles expressions, on obtient une nouvelle équation différentielle :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{R} \frac{D_B C_\alpha^\infty 2\gamma\mathcal{V}_m}{R_g T} \frac{\left[\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R}\right]}{C_\beta - C_\alpha^\infty \left(1 + \frac{2\gamma\mathcal{V}_m}{R_g T} \frac{1}{R}\right)} \quad (3.25)$$

La solution à cette équation a été apportée par Lifshitz, Slyozov et Wagner [Lifshitz 1961, Wagner 1961] en postulant que le rayon de la plus grosse particule augmente aussi vite que le rayon moyen des particules :

$$\bar{R}_2^3 - \bar{R}_1^3 = \frac{8 D_B \gamma C_\alpha^\infty V_m (t_2 - t_1)}{9 R_g T (C_\beta - C_\alpha^\infty)} \quad (3.26)$$

Cette solution permet d'exprimer le coefficient de diffusion de l'espèce B dans la phase α en fonction de l'évolution dans le temps des rayons moyens des précipités au cube :

$$D_B = \frac{9 R_g T (\bar{R}_2^3 - \bar{R}_1^3) (C_\beta - C_\alpha^\infty)}{8 \gamma C_\alpha^\infty V_m (t_2 - t_1)} \quad (3.27)$$

Il est donc possible, en connaissant l'évolution du rayon moyen des particules au cours du temps, d'évaluer un coefficient de diffusion même si le système entre dans un régime de coalescence. Cependant, comme pour le modèle de croissance classique, il ne faut pas négliger les hypothèses du modèle LSW :

- (i) La sursaturation dans la matrice est très faible.
- (ii) Le rayon moyen des particules augmente à la même vitesse que le rayon de la plus grosse des particules du système.

La figure 3.10 rappelle les deux modèles que nous allons utiliser pour déterminer un coefficient de diffusion dans nos échantillons à partir de l'évolution du rayon des nanoparticules de silicium. Nous avons montré que, lors de la croissance classique, le coefficient de diffusion est donné par l'équation (3.19). Dans ce régime de croissance, toutes les particules croissent en consommant de la sursaturation présente dans la matrice (figure 3.10.a). Il requiert donc un excès d'atomes de soluté conséquent. De plus, lors de cette étape, la densité de particules reste constante. Dans le régime de coalescence au contraire, la sursaturation dans la matrice est quasiment nulle. Les grosses particules continuent de croître au dépend des plus petites qui se dissolvent (figure 3.10.b). La densité de particules décroît donc à mesure que la coalescence consomme ces petites particules. Dans ce cas, le coefficient de diffusion est donné par l'équation (3.27). Bien évidemment, dans un système réel, les étapes de croissance et de coalescence peuvent coexister. Pour simplifier nos calculs nous ne

tiendrons pas compte de cette coexistence et nous considérerons que lors d'un régime mixte, c'est le mécanisme de croissance qui contrôle majoritairement l'évolution du rayon d'une particule.

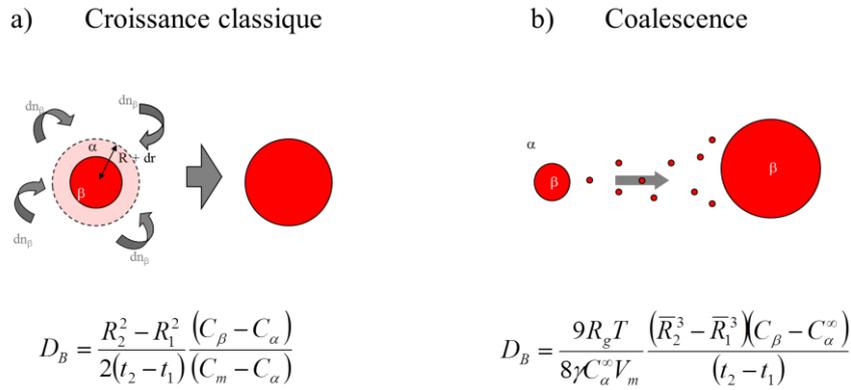


Fig. 3.10 : Comparaison entre les modèles de croissance classique et la coalescence. a) Dans le cas de la croissance classique, les précipités croissent en consommant la sursaturation de la matrice. b) Dans le cas de la coalescence, les gros précipités croissent au dépend des petits qui se dissolvent. Pour chacun des modèles, l'expression du coefficient de diffusion est rappelée.

3.2.3 Estimation du coefficient de diffusion à partir des lois de croissance

En connaissant le régime de croissance des particules de silicium dans la silice, il est donc possible d'évaluer un coefficient de diffusion apparent du silicium D_{Si} directement relié à la formation des np-Si [Nesbit 1985]. Le diamètre moyen des np-Si a été mesuré dans l'échantillon A₁. Puis cet échantillon a été soumis à plusieurs recuits successifs (A₂, A₃ et A₄) qui induisent la croissance des np-Si. La présence (ou l'absence) d'excès dans la matrice entourant les particules permet de statuer sur le régime de décomposition au cours des recuits (croissance classique ou coalescence). Une fois le mode de croissance des particules identifié et choisi, l'évolution du diamètre moyen des particules entre l'état initial et l'état final au cours d'un recuit a été utilisée afin de calculer le coefficient de diffusion D_{Si} .

La figure 3.11 représente les volumes reconstruits après analyse en sonde atomique pour les échantillons A₁, A₂, A₃ et A₄. Pour plus de clarté, des volumes identiques et ayant subi le même traitement de données sont représentés. Les np-Si sont imagées à l'aide de l'algorithme d'identification de cluster que nous avons détaillé dans le chapitre précédent (section 2.3.1). Les mêmes paramètres que ceux que nous avons utilisés précédemment ont été employés (c'est-à-dire une sphère de 1 nm de rayon et un seuil de 55 % at. de silicium). Ces volumes montrent clairement l'augmentation du diamètre moyen des particules au cours

des recuits successifs. Pour le recuit le plus important (échantillon A₄), les volumes analysés mettent même en évidence la coagulation de certaines particules (entourées en pointillé sur la figure 3.11). Il est important de noter qu'après ces recuits, les particules de silicium sont observées uniquement au sein des couches riches en silicium, justifiant l'utilisation et l'efficacité des barrières de diffusion SiO₂.

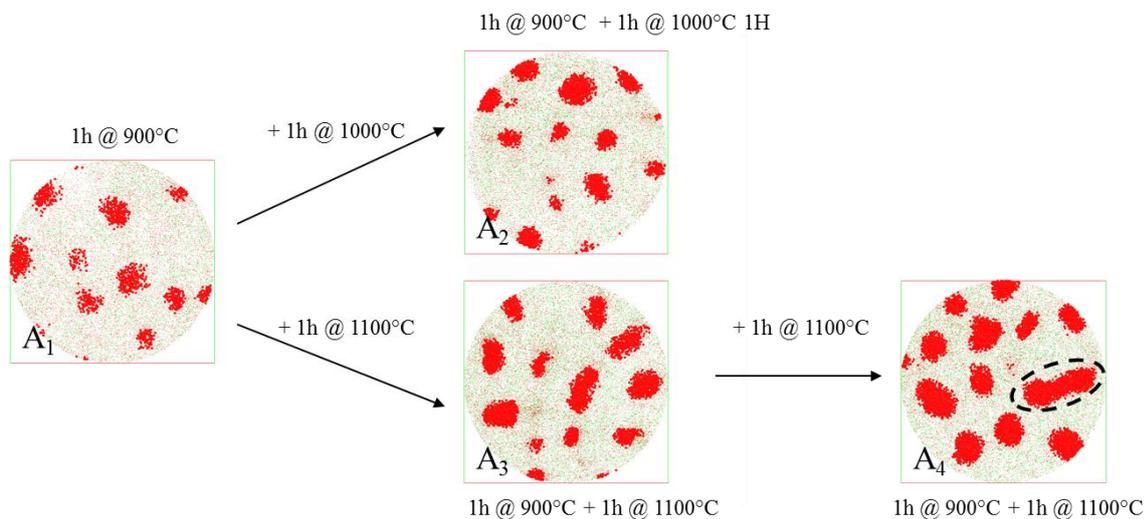


Fig. 3.11 : Evolution de la microstructure dans les couches riches en silicium dans une multicouche SiO_x/SiO₂ (traitements thermiques A₁, A₂, A₃, et A₄). Dans cet échantillon, la composition initiale des couches de silice enrichie en silicium est de 51 %at. de silicium. (Volumes représentés : 16×16×4 nm³)

- **Mesures de composition et densité de particules :**

Comme il a été décrit dans le chapitre précédent (section 2.3.2), une fois les np-Si identifiées, il est possible de mesurer la composition de la matrice dans les couches SiO_x qui sont le siège de la démixtion. La figure 3.12 représente l'évolution de la composition de la matrice avant et après recuit dans les cas des 4 échantillons étudiés. Lors du premier recuit (1h à 900°C), la composition de la matrice passe de 51,0 ± 0,3 % at. à 41,9 ± 0,3 % at. de silicium. Les deux recuits additionnels A₂ (1h à 900°C + 1h à 1000°C) et A₃ (1h à 900°C + 1h à 1100°C) suffisent à consommer la sursaturation présente dans la matrice. La composition de la matrice passe alors de 41,9 ± 0,3 % at. à 33,3 % at. Le recuit final A₄ (1h à 900°C + 1h à 1100°C + 1h à 1100°C), est donc effectué à partir d'une sursaturation nulle dans la matrice des couches SiO_x.

La densité de particules dans les couches SiO_x a été mesurée pour chacun des échantillons analysés. Ces mesures de densité, réalisées suivant la démarche décrite dans le chapitre précédent (section 2.3.4), sont reportées sur la figure 3.13 et comparées à la valeur attendue de densité de particules : 9,9.10¹⁸ np-Si/cm³ que nous avons estimées (*cf.* section

2.3.4). Le premier recuit (A_1 qui correspond à 1h à 900°C) induit la formation de $11.10^{18} \pm 1.10^{18}$ np-Si/cm³. Au cours des deux recuits additionnels A_2 et A_3 , la densité de particules augmente respectivement jusqu'à des valeurs de 21.10^{18} et $16.10^{18} \pm 1.10^{18}$ np-Si/cm³. Lors du dernier recuit (A_4), la densité de précipités diminue en passant de 16.10^{18} à $15.10^{18} \pm 1.10^{18}$ np-Si/cm³.

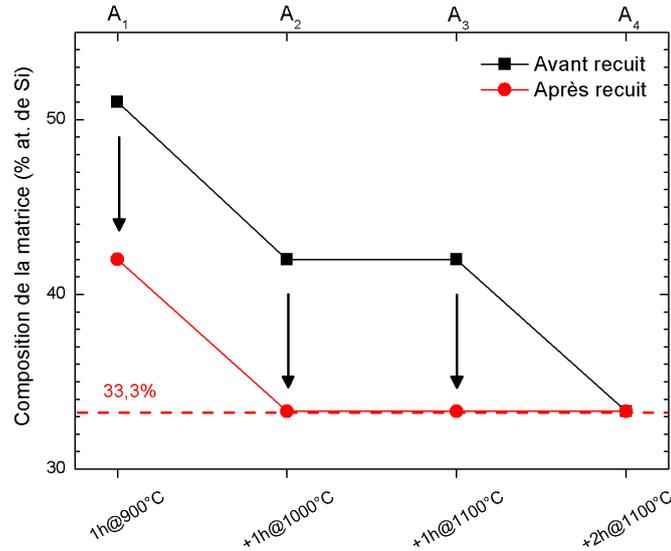


Fig. 3.12 : Compositions de la matrice dans les couches SiO_x avant (points noirs) et après recuit (points rouge) pour les échantillons A_1 , A_2 , A_3 et A_4 . (les barres d'incertitudes sont comprises dans les points)

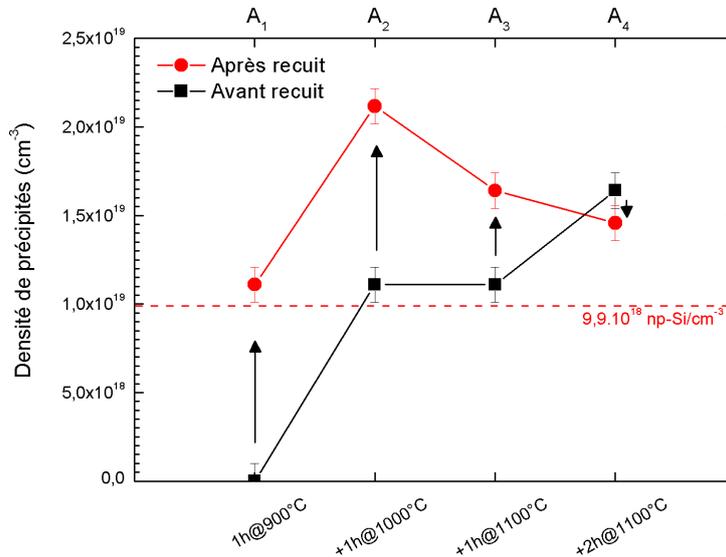


Fig. 3.13 : Densité de précipités dans les couches SiO_x avant (points noirs) et après recuit (points rouges) pour chacun des échantillons A_1 , A_2 , A_3 et A_4 .

Les valeurs de composition et de densité de particules qui ont été mesurées dans les échantillons A_1 , A_2 , A_3 , et A_4 sont rappelées dans le tableau 3.2. Ces valeurs nous permettront

par la suite de statuer sur le modèle à utiliser (croissance ou coalescence) pour estimer le coefficient de diffusion dans nos échantillons.

Tab. 3.2 : Mesures de composition et de densité de particules dans les échantillons A₁, A₂, A₃ et A₄. Pour chaque échantillon, les compositions initiale et finale de la matrice et les densités initiale et finale de particules sont rappelées.

Echantillon	Composition de la matrice (at. %)		Densité de particules (10 ¹⁸ np-Si/cm ³)	
	initiale	finale	initiale	finale
A ₁	51%	42%	0	11 ± 1
A ₂	42%	33.3%	11 ± 1	21 ± 1
A ₃	42%	33.3%	11 ± 1	16 ± 1
A ₄	33.3%	33.3%	16 ± 1	15 ± 1

- **Etape de germination :**

L'augmentation de la densité de particules au sein des couches SiO_x montre que de nouvelles particules sont créées au cours des recuits additionnels. En plus des régimes de croissance et de coalescence des particules dont nous avons déjà parlé, il faut donc tenir compte de l'étape de germination des particules. Rigoureusement, cette phase de germination doit être prise en compte dans la cinétique de précipitation avant l'estimation des coefficients de diffusion. Puisque le coefficient de diffusion estimé à l'aide des équations (3.19) et (3.27) est lié à l'augmentation de rayon des particules, il convient de connaître la valeur du rayon critique r^* à partir duquel un germe devient « critique » et à partir duquel il commence à croître en suivant les lois de croissance classique. Dans la théorie classique de la germination, le rayon critique r^* est donné par la relation :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_p} \quad (3.28)$$

où γ est l'énergie interfaciale d'une particule et ΔG_p est la force motrice de germination. Dans les systèmes SiO_x, cette force motrice est mal connue. Cependant, le diagramme de phase Si-O (reporté au chapitre 1, figure 1.20) montre que le silicium n'est pas soluble dans la silice, qui est un composé stœchiométrique. La limite de solubilité du silicium dans la silice étant quasiment nulle, la force motrice de précipitation peut être considérée comme quasi infinie. Dans ce cas, le rayon critique de germination est considéré proche de zéro et peut être négligé devant la taille des particules obtenues dès le premier recuit. De plus, toute inhomogénéité

locale de composition présente dans le film après dépôt (non recuit) peut donc être considérée comme un site de germination potentiel qui va croître avec l'apport d'énergie thermique.

• **Choix du modèle utilisé (Croissance Classique ou Coalescence) :**

En nous basant sur les mesures de composition réalisées au sein de la matrice et sur l'évolution de la densité de précipités, il nous est possible de choisir un modèle de croissance. Le tableau 3.3 récapitule les informations récoltées lors de l'analyse des échantillons A₁ à A₄ sur la sursaturation dans la matrice et la densité de particules. En fonction de ces informations, nous avons attribué un modèle de croissance à chaque échantillon.

Les trois premiers recuits (qui correspondent aux échantillons A₁, A₂ et A₃) sont réalisés à partir d'un excès de silicium important dans la matrice : 51 % at. de silicium dans l'échantillon A₁ et 42% at. de silicium dans les échantillons A₂ et A₃. Lors de ces recuits, la densité de précipités augmente, impliquant la germination de nouvelles particules. Pour ces trois échantillons, nous avons choisi de négliger la phase de germination et de choisir le modèle de croissance classique pour calculer D_{Si} . Nous avons donc également choisi de négliger une éventuelle phase de coalescence.

Dans le cas de l'échantillon A₄, la sursaturation initiale dans la matrice est nulle (cette dernière a déjà la composition de la silice pure) et la densité de précipités diminue, la loi de coalescence (équation 3.27) a donc été employée.

Tab. 3.3 : Choix du modèle de croissance utilisé pour décrire les échantillons A₁, A₂, A₃ et A₄.

Echantillon	Information sur l'excès de silicium dans la matrice	Information sur la densité de particules dans le volume analysé	Modèle utilisé
A ₁	<ul style="list-style-type: none"> Sursaturation initiale élevée. Excès toujours présent après le recuit. 	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de la densité de précipités au cours du recuit. 	Croissance Classique (équation 3.19)
A ₂	<ul style="list-style-type: none"> Sursaturation initiale élevée. Excès entièrement consommé après le recuit. 	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de la densité de précipités au cours du recuit. 	Croissance Classique (équation 3.19)
A ₃	<ul style="list-style-type: none"> Sursaturation initiale élevée. Excès entièrement consommé après le recuit. 	<ul style="list-style-type: none"> Augmentation de la densité de précipités au cours du recuit. 	Croissance Classique (équation 3.19)
A ₄	<ul style="list-style-type: none"> Sursaturations initiale et finale nulles. 	<ul style="list-style-type: none"> Diminution de la densité de précipités au cours du recuit. 	Maturation d'Ostwald (LSW) (équation 3.27)

- **Mesure du rayon des précipités et calcul du coefficient de diffusion :**

Une fois le modèle de croissance identifié, il suffit de connaître l'évolution du rayon des particules au cours de chaque recuit pour accéder à l'estimation du coefficient de coefficient.

Pour ce faire, le rayon de chaque particule a été calculé dans les 4 échantillons étudiés. Les distributions en tailles des particules dans les 4 échantillons sont présentées sur les figures 3.14. Après le premier recuit (A_1) pour lequel la précipitation du silicium en excès n'est pas complète, la plupart des particules (49 %) ont un diamètre compris entre 3 et 4 nm. Cependant, de nombreuses particules sont plus petites que 3 nm. Certaines particules détectées ont même des diamètres inférieurs à 1 nm. Les recuits additionnels induisent la croissance de ces particules, comme le montre le décalage de la distribution de taille vers les plus hautes valeurs de diamètre. Aucune particule plus petite que 1 nm n'est observée à partir du traitement thermique A_2 (une heure de recuit supplémentaire à 1000°C). Concernant les np-Si ayant des tailles comprises entre 1 et 2 nm, leur population décroît de 14 % pour le recuit A_1 à 3 % pour le recuit A_4 . Les distributions de taille mettent également en évidence la présence de certaines particules ayant un diamètre supérieur à l'épaisseur de la couche SiO_x (4 nm), surtout après le recuit final A_4 . Comme nous l'avons montré précédemment, ces particules correspondent à des particules coagulées (figure 3.11). Elles peuvent aussi correspondre à des particules qui croissent en dehors de la couche de silice enrichie en silicium (nous discuterons ce point plus en détail par la suite *cf.* section 3.3.2).

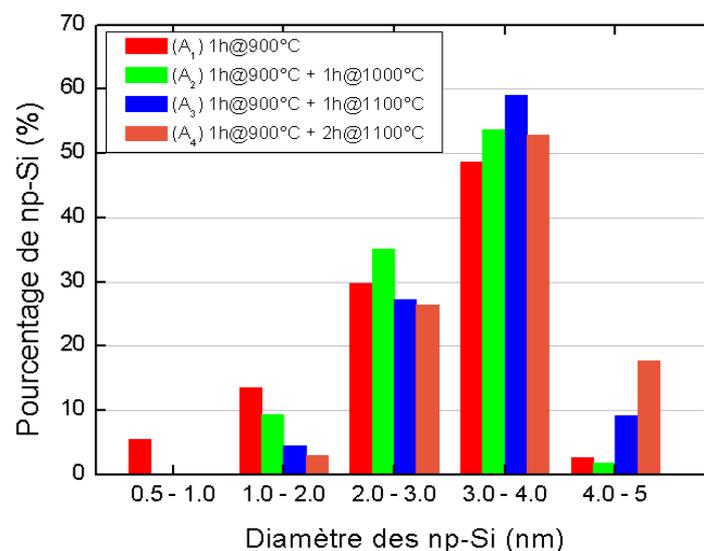


Fig. 3.14 : Distribution de taille des np-Si dans les échantillons A_1 , A_2 , A_3 et A_4 .

Connaissant la taille de chaque particule individuellement, il nous est possible de calculer un diamètre moyen pour chacun des échantillons analysés. La figure 3.15 représente l'évolution du diamètre moyen des np-Si en fonction du traitement thermique appliqué aux échantillons. C'est ce paramètre qui sera ensuite utilisé pour calculer le coefficient de diffusion D_{Si} . Après le premier recuit (A_1), les np-Si ont un diamètre moyen de 2,8 nm. Ces particules voient leur diamètre croître pour atteindre 3,0 nm après le premier recuit additionnel (A_2). L'application d'un traitement thermique supplémentaire (A_3) entraîne une augmentation de leur diamètre moyen pour atteindre 3,2 nm. Enfin, après le recuit final (A_4), les particules ont un diamètre moyen de 3,4 nm.

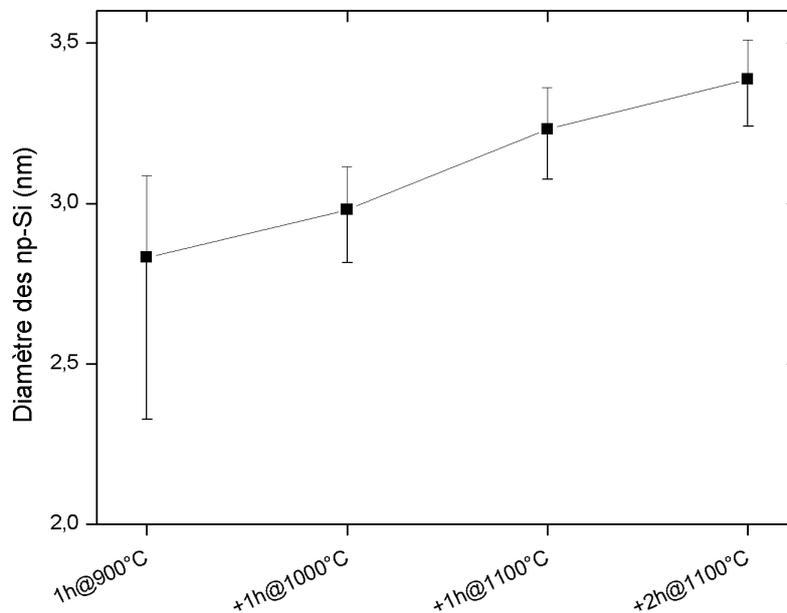


Fig. 3.15 : Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du traitement thermique.

En utilisant les équations (3.19) et (3.27), nous avons calculé le coefficient de diffusion apparent du silicium pour les quatre traitements thermiques. Ces résultats, ainsi que toutes les données nécessaires au calcul, sont synthétisés dans le tableau 3.4 qui détaille les traitements thermiques appliqués aux échantillons (durée et température), les rayons initiaux et finaux des particules, ainsi que la composition initiale de la matrice. Le coefficient de diffusion calculé après le premier recuit, effectué à 900°C, est de $1,1 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les coefficients de diffusion calculés pour les recuits additionnels sont tous inférieurs d'au moins un ordre de grandeur, alors qu'ils ont été calculés pour des températures de 1000°C et 1100°C.

Tab. 3.4 : Calcul du coefficient de diffusion apparent pour les échantillons A₁, A₂, A₃ et A₄. Pour chaque échantillon, la température et la durée du recuit, les rayons initiaux et finaux, ainsi que la composition initiale de la matrice sont rappelés.

Echantillon	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (h)	Rayon initial des np-Si R ₁ (nm)	Rayon final des np-Si R ₂ (nm)	Composition initiale de la matrice (% at.)	Coefficient de diffusion apparent D_{Si} (m ⁻² .s ⁻¹)
A ₁	900	1	0	1,42	51%	$1,1 \times 10^{-17}$
A ₂	1000	1	1,42	1,49	42%	$2,2 \times 10^{-18}$
A ₃	1100	1	1,42	1,62	42%	$6,2 \times 10^{-18}$
A ₄	1100	1	1,62	1,69	33,3%	$3,8 \times 10^{-18}$

Comme il a été rappelé dans la section 3.1.3, un coefficient de diffusion est généralement décrit par une loi d'Arrhenius (équation 3.11). Il est donc supposé croître avec la température de façon exponentielle. Non seulement D_{Si} ne semble pas adopter ce comportement, mais sa valeur décroît pour les mesures effectuées à plus haute température. Pour comprendre ce comportement inhabituel, il faut prendre en compte l'effet de la sursaturation présente dans SiO_x sur le coefficient de diffusion. La plus forte valeur du coefficient de diffusion ($1,1 \times 10^{-17}$ m⁻².s⁻¹) a été estimée dans le cas de couches SiO_x très concentrées en silicium (51 % at.) recuites à 900°C pendant 1h (échantillon A₁). Les coefficients de diffusion estimés dans des couches contenant une sursaturation moindre (42 % at. et 33.3 % at.) sont beaucoup plus faibles ($2,2 \times 10^{-18}$ m⁻².s⁻¹, $6,2 \times 10^{-18}$ m⁻².s⁻¹ et $3,8 \times 10^{-18}$ m⁻².s⁻¹). La diminution de la sursaturation dans la matrice entraîne, par conséquent, une forte diminution du coefficient de diffusion D_{Si} .

3.3 Coefficient de diffusion dépendant de la sursaturation

Dans la silice enrichie, D_{Si} apparaît donc comme fortement dépendant de la concentration en silicium. Cet effet est généralement négligé dans les modèles rendant compte de la croissance des np-Si, pourtant il peut influencer drastiquement la cinétique de précipitation des particules. Dans cette section, l'influence de la sursaturation sur l'évolution de D_{Si} est détaillée. Il permet de comprendre la grande variabilité des valeurs de D_{Si} répertoriées dans la littérature. Il permet également d'expliquer le rôle des barrières de

diffusion dans les systèmes $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Enfin, un modèle de croissance prenant en compte la variation de D_{Si} au cours de la démixtion est proposé.

3.3.1 Comparaison avec la littérature

Beaucoup d'études ont été menées afin de mesurer le coefficient de diffusion du silicium dans la silice [Brebec 1980, Nesbit 1985, Celler 1989, Tsoukalas 1993, Jaoul 1995, Tsoukalas 2001]. Tsoukalas *et al.* ont répertorié l'ensemble de ces résultats sur un même graphique [Tsoukalas 2001]. Cette compilation des résultats de la littérature, présentée sur la figure 3.16, permet d'observer trois tendances majeures pour les coefficients de diffusion mesurés dans la silice :

- (i) Tout d'abord, les coefficients de diffusion les plus faibles sont obtenus par Brebec *et al.* et Jaoul [Brebec 1980, Jaoul 1995]. Ces deux auteurs ont estimé D_{Si} dans de la silice pure. Brebec *et al.* ont étudié la silice amorphe alors que Jaoul a étudié le quartz en suivant le profil de diffusion des isotopes du silicium en SIMS ou en spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).
- (ii) Ensuite, viennent les valeurs intermédiaires des coefficients de diffusion, mesurés par Tsoukalas *et al.* [Tsoukalas 1993, Tsoukalas 2001]. Ceux-ci ont également été estimés à partir de profils de diffusion. Deux systèmes sont présentés dans cette étude. Dans un cas, les auteurs implantent de la silice qui ne contient qu'un seul isotope du silicium (Si^{28} uniquement) avec un autre isotope du silicium (Si^{30}). Dans l'autre cas, les auteurs réalisent une jonction entre de la silice pure (Si^{28}) et du silicium pur (Si^{30}). Dans les deux cas, les auteurs suivent le profil de concentration du Si^{30} en SIMS après recuits.
- (iii) Enfin, les valeurs les plus élevées de D_{Si} sont obtenues par Nesbit [Nesbit 1985]. Comme il a été mentionné dans la section précédente, c'est ce travail qui a inspiré nos mesures de coefficients de diffusion. Nesbit estime D_{Si} à partir de l'observation en microscopie électronique à transmission de la formation de np-Si dans la silice très riche en silicium (jusqu'à 58 % at. de silicium).

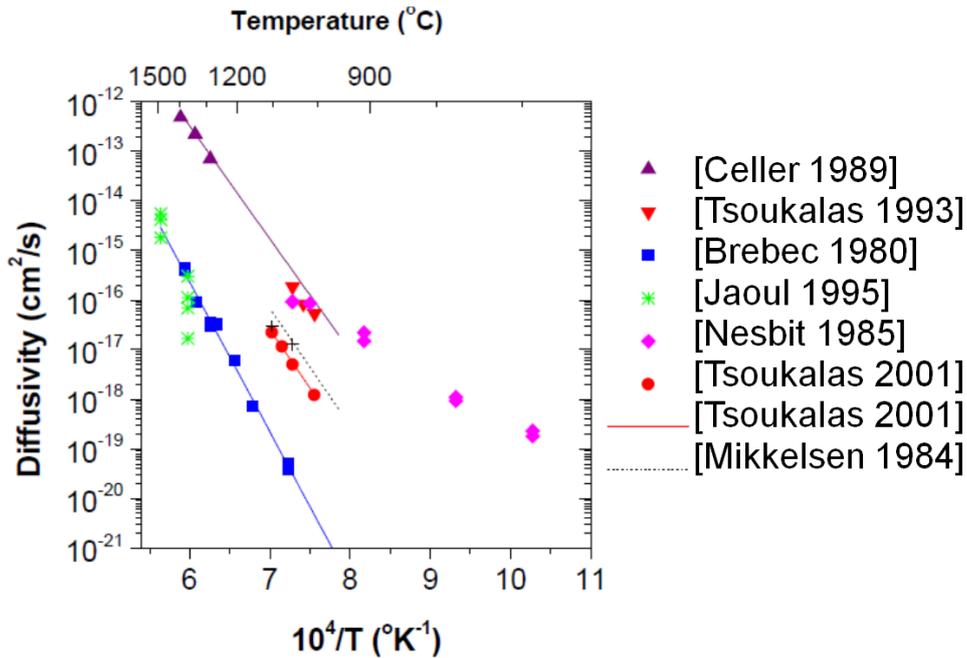


Fig. 3.16 : Coefficients de diffusion du silicium dans la silice en fonction de la température. Ces valeurs ont été déterminées dans plusieurs études et reportées par Tsoukalas et al. D'après [Tsoukalas 2001].

La figure 3.17 regroupe l'évolution de trois coefficients de diffusion issus de la littérature [Nesbit 1985, Jaoul 1995, Tsoukalas 2001]. A ces droites, nous comparons les valeurs du coefficient de diffusion que nous avons calculées dans la section précédente. Lors du premier recuit (A_1), les couches SiO_x contiennent initialement 51 % at. de silicium. C'est pour ce recuit que le coefficient de diffusion est le plus important. Il correspond alors aux valeurs estimées par Nesbit [Nesbit 1985]. Lors des recuits additionnels, l'excès de silicium présent dans les couches SiO_x est moins important (42 % at. dans les cas A_2 et A_3 et 33.3% at. pour A_4). D_{Si} s'éloignent du coefficient de diffusion prévu par Nesbit (indiqué en pointillés sur la figure 3.17) et se rapprochent alors des valeurs expérimentales de Tsoukalas *et al.* obtenues dans la silice peu sursaturée [Tsoukalas 2001].

En combinant nos mesures de D_{Si} à celles reportées dans la littérature, il devient donc évident que c'est la sursaturation présente dans la silice qui fait varier le coefficient de diffusion. Cependant, cette hypothèse n'est pas reprise dans les différentes études citées précédemment et les différences entre chaque étude sont généralement attribuées aux différentes techniques employées. Dans notre étude, nous avons étudié un seul échantillon que nous avons caractérisé à l'aide d'une seule technique d'analyse. Nous pouvons donc affirmer que les variations de D_{Si} ne peuvent être que le fait de la température de recuit ou de la sursaturation présente dans les couches SiO_x .

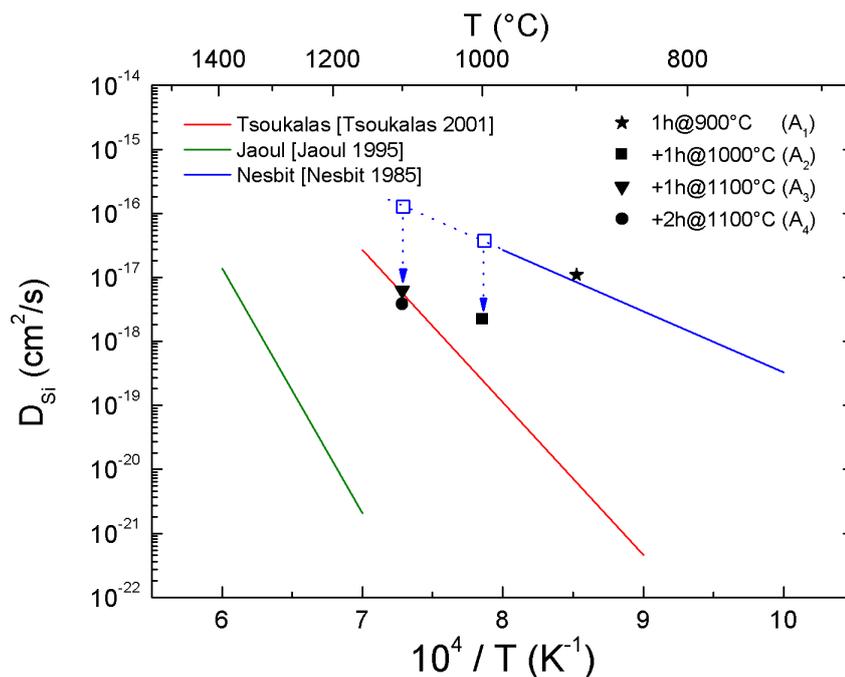


Fig. 3.17 : Coefficients de diffusion du silicium dans la silice en fonction de la température. Nos valeurs sont symbolisées par des points et sont comparées aux valeurs de la littérature (traits pleins). Les pointillés bleus et les carrés vides correspondent aux valeurs du coefficient de diffusion prévu par Nesbit.

Nous venons de montrer que D_{Si} change drastiquement avec la sursaturation dans SiO_x . Ce type de dépendance a été reporté pour la première fois par Mathiot *et al.* [Mathiot 2007]. Dans ces travaux, les auteurs relèvent des coefficients qui varient en fonction de l'excès de silicium dans leurs échantillons de silice. Pour expliquer ce phénomène, ils font l'hypothèse d'une diffusion du silicium interstitiel influencée par la quantité de défauts liés à l'implantation ou par d'autres espèces diffusant dans leurs films minces comme l'azote. Nos résultats sont en bon accord avec cette tendance. Cependant, notre étude porte sur une plus large gamme de concentrations de silicium, et nous avons montré que le coefficient de diffusion peut varier de plusieurs ordres de grandeurs, selon la composition de la silice enrichie. De plus, n'utilisant pas la technique de l'implantation ionique, nous avons montré que le coefficient de diffusion est effectivement influencé par la sursaturation au sein de SiO_x et n'est pas forcément lié à la présence de défauts dans les multicouches.

En 2010, Orlandini *et al.* ont également analysé l'influence de la sursaturation sur la diffusion dans la silice à l'aide de simulations en dynamique moléculaire [Orlandini 2010]. Dans ce travail, les auteurs prédisent un coefficient de diffusion faible dans le cas de la silice peu sursaturée. Ils expliquent ce phénomène par un changement de mécanisme diffusif. Les auteurs expliquent que la diffusion dans la silice amorphe est la somme de deux contributions : (i) une contribution liée au mouvement des atomes d'oxygène et (ii) une

contribution liée au mouvement des atomes de silicium. Ces auteurs montrent que c'est la contribution de l'oxygène qui est la plus importante ayant pour conséquence une valeur de coefficient de diffusion « apparent » faible. Si la silice est plus fortement sursaturée, c'est alors la contribution du silicium qui devient prédominante. Il en résulte un coefficient de diffusion plus élevé. Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ces simulations et permettent d'expliquer les résultats précédemment obtenus dans la littérature. Toutefois, nous ne pouvons pas réellement conclure sur le mécanisme diffusif lui-même mis en jeu dans la silice enrichie en silicium.

Le changement du coefficient de diffusion avec l'excès de silicium a deux impacts directs sur la précipitation des np-Si. D'une part, il permet de créer des barrières de diffusion à base de silice pure dans les empilements $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. D'autre part, il influence la cinétique même de formation des np-Si puisqu'au cours de la précipitation, l'excès présent dans la matrice SiO_x diminue, entraînant la diminution de D_{Si} . Ce sont ces deux phénomènes qui font l'objet des sections suivantes.

3.3.2 Application aux barrières de diffusion SiO_2

D_{Si} varie en fonction de la composition des couches de silice. Dans les empilements $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, il existe donc deux régions dans lesquelles le coefficient de diffusion est très différent. Dans les couches riches en silicium, qui contiennent initialement plus de 50 % at. de silicium, on peut assimiler le coefficient de diffusion à celui de Nesbit et reprendre son expression [Nesbit 1985] :

$$D_{\text{Nesbit}} = 1,2 \cdot 10^{-13} \times \exp\left(\frac{-1,9 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.29)$$

Dans les couches de silice pures, D_{Si} est comparable à celui estimé par Tsoukalas *et al.* [Tsoukalas 2001] dont l'expression est :

$$D_{\text{Tsoukalas}} = 1,378 \cdot 10^{-4} \times \exp\left(\frac{-4,74 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{k_B T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.30)$$

Pour une température et un temps donnés, il est donc possible d'estimer la distance moyenne parcourue par un atome de silicium au sein d'une couche SiO_x ou au sein d'une couche SiO_2 . Dans un volume, la distance moyenne parcourue par un atome $\langle d \rangle$ est donnée par la relation :

$$\langle d \rangle = \alpha \sqrt{\Gamma t} \quad (3.31)$$

En substituant Γ par son expression (donnée à l'équation 3.5), on obtient :

$$\langle d \rangle = \sqrt{6 \times (Dt)} \quad (3.32)$$

Cette expression est valable dans le cas d'une diffusion en trois dimensions. Dans le cas de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ dont les épaisseurs ne dépassent pas 4 nm, il est peut-être plus pertinent de parler de diffusion dans la direction de croissance des couches (*i. e.* normale au substrat), soit une diffusion unidimensionnelle. La distance moyenne devient alors :

$$\langle d \rangle = \sqrt{2 \times (Dt)} \quad (3.33)$$

Les valeurs de la distance moyenne parcourue par un atome de silicium dans une couche de silice pure ou dans une couche de silice enrichie en silicium au sein des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ sont reportées dans le tableau 3.5 pour des recuits de 1h à 900, 1000 et 1100°C.

Tab. 3.5 : Coefficients de diffusion et distance moyenne parcourue par un atome de silicium dans la silice en fonction de la température de recuit et de la composition du film SiO_x .

Composition des couches SiO_x	$\approx 33,3 \text{ \% at.}$ (Cas de Tsoukalas <i>et al.</i>)			$\approx 50 \text{ \% at.}$ (Cas de Nesbit)		
	900	1000	1100	900	1000	1100
Température de recuit T (en °C)	900	1000	1100	900	1000	1100
Coefficient de diffusion D (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$6,19 \cdot 10^{-21}$	$2,46 \cdot 10^{-19}$	$5,70 \cdot 10^{-18}$	$8,38 \cdot 10^{-18}$	$3,66 \cdot 10^{-17}$	$1,29 \cdot 10^{-16}$
Libre parcours moyen pendant une heure (en nm)	0,1	0,4	2,0	2,5	5,1	9,6

Etant capables d'estimer le libre parcours moyen du silicium dans les couches de silice pure, nous sommes donc en mesure de prévoir la taille des barrières de diffusion à employer selon le recuit appliqué pour qu'un atome de silicium ne puisse pas traverser entièrement une couche SiO_2 (et donc pour que la structure en couche soit conservée). Pour un recuit d'une heure à 1000°C , par exemple, il faut utiliser des barrières de diffusion d'au moins 0,4 nm pour contraindre la diffusion au film mince SiO_x . Pour un recuit d'une heure à 1100°C , des barrières d'au moins 2,0 nm seront nécessaires.

Deux séries d'échantillon ont été analysées afin de vérifier l'efficacité des barrières de diffusion : les échantillons B_1 , B_2 , B_3 et B_4 ainsi que les échantillons C_1 , C_2 , C_3 et C_4 . La série B consiste en un empilement de couches SiO_x de 4 nm d'épaisseur et de couches SiO_2 de 3 nm d'épaisseur. La série D consiste en un empilement de couches SiO_x de 4 nm d'épaisseur et de couches SiO_2 de 1,5 nm d'épaisseur. Les états non recuits (B_1 et C_1), recuits 1h à 900°C (B_2 et C_2), 1h à 1000°C (B_3 et C_3) et 1h à 1100°C (B_4 et C_4) sont présentés sur la figure 3.18. La microstructure des échantillons est mise en évidence à l'aide de surfaces d'isoconcentration à 55% at. de silicium. Tous les échantillons de la série B présentent une structure en multicouche. Ce résultat confirme qu'une barrière de diffusion de 3 nm d'épaisseur est efficace pour des recuits d'une heure jusqu'à 1100°C . Les échantillons de la série C, eux, disposent de barrières de diffusion de 1,5 nm d'épaisseur. L'échantillon non recuit ainsi que les échantillons recuits 1h à 900°C et 1000°C exhibent une structure multicouche, toujours conforme à nos prédictions qui donnent, dans ces conditions, une distance moyenne parcourue par les atomes de silicium, respectivement de 0,1 et 0,4 nm, bien inférieure à l'épaisseur de la couche SiO_2 (1,5 nm). A l'inverse, dans l'échantillon recuit 1h à 1100°C , la structure en couche est complètement perdue. L'empilement $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ n'est plus visible et des particules sont réparties de façon homogène dans le volume analysé. Cette observation, encore une fois, est conforme à la valeur de la distance moyenne parcourue par un atome de silicium que nous avons évaluée ($\approx 2,0$ nm) et qui est supérieure à l'épaisseur de la couche barrière. Les atomes de silicium ont une mobilité suffisante dans la silice pour traverser l'oxyde barrière. Les np-Si sont alors libres de croître en dehors des couches SiO_x et coagulent parfois même avec les particules des couches voisines. Cette configuration, pourtant favorable à une excitation électrique puisqu'elle favoriserait un transport par effet tunnel, ne permettra pas d'obtenir les propriétés optoélectroniques attendues puisque le contrôle de la taille des particules est perdu. De plus, les particules coagulées ont des dimensions plus grandes que 5 nm et ne respectent plus, par conséquent, les conditions du

confinement quantique. L'influence de la microstructure de ces échantillons sur leurs propriétés optiques sera discutée dans le chapitre 4.

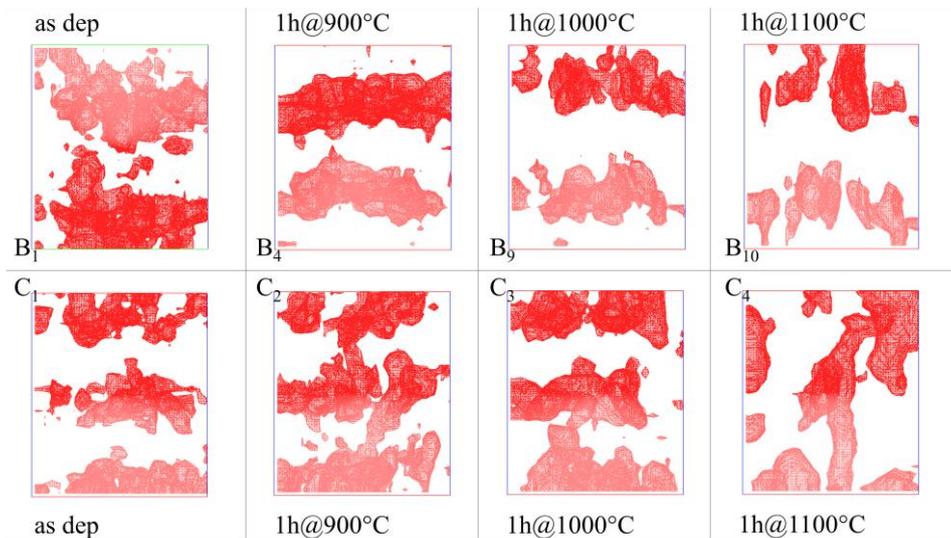


Fig. 3.18 : Rôle des barrières de diffusion. Les échantillons B₁, B₂, B₃ et B₄ ainsi que les échantillons C₁, C₂, C₃ et C₄ ont été analysés en sonde atomique tomographique. Les surfaces d'isoconcentration (à 55% at. de Si) sont représentées par des polygones rouges. Ils permettent de mettre en évidence la structure multicouche de tous les échantillons, sauf pour l'échantillon C₄ dans lequel la structure multicouche est perdue. Volumes représentés : 12×12×14 nm³.

3.3.3 Modèle de croissance tenant compte du coefficient de diffusion variable

Dans les multicouches SiO_x/SiO₂, la teneur en silicium varie spatialement. On passe d'un coefficient de diffusion apparent D_{Si} élevé dans les couches enrichies en silicium, à un coefficient très faible dans les couches de silice pure. Nous avons montré précédemment que cette variation de D_{Si} au sein de la multicouche permet de contrôler la taille des np-Si en limitant la diffusion dans les couches de SiO₂. Cependant, en plus de la variation spatiale de D_{Si} , il faut également prendre en compte sa variation au cours du temps. En effet, nous avons montré que D_{Si} dépend fortement de la composition dans SiO_x. Or, au cours du recuit, le silicium en excès précipite sous forme de np-Si. La matrice enrobant les particules contient donc de moins en moins de silicium en excès et le coefficient de diffusion diminue à mesure que la matrice s'appauvrit. La valeur du coefficient D_{Si} déterminée à l'aide de la loi de croissance classique n'est, en fait, qu'une valeur moyenne d'un coefficient de diffusion qui décroît lui-même durant le recuit.

La consommation d'excès dans la matrice et le coefficient de diffusion variable sont deux phénomènes qui ne sont pas pris en compte dans la loi de croissance classique. En effet, le passage de l'équation (3.18) à (3.19) dans la section 3.2.1, qui donne l'expression du rayon

des particules en fonction du temps, suppose une concentration fixe dans la matrice et un coefficient de diffusion constant au cours de la précipitation, c'est-à-dire indépendant de C_m et t . Il est donc nécessaire d'adapter les équations de la croissance classique afin de prendre en compte l'évolution temporelle du coefficient de diffusion dans les couches SiO_x .

- **Variation de l'excès de silicium dans la matrice :**

Dans un premier temps, il faut considérer la consommation du silicium en excès au cours de la précipitation. Pour ce faire, il faut repartir de l'équation (3.18), qui donne l'accroissement de rayon dR d'une particule pendant un temps dt . Traditionnellement, cette expression est intégrée afin d'obtenir R sous une forme analytique. Ici, nous proposons de calculer numériquement dR pour chaque pas de temps dt . L'avantage de ce calcul numérique est de pouvoir actualiser la composition de la matrice pour chaque pas de temps et pour chaque valeur dR calculée. Pour ce faire, nous considérons que chaque particule peut puiser des atomes de silicium en excès dans un volume de matrice V_m . V_m est déterminé en fonction de la densité moyenne de particules dans SiO_x ($\overline{N_{np-Si}}$) déterminée expérimentalement :

$$V_m = \frac{1}{\overline{N_{np-Si}}} \quad (3.34)$$

La variation de composition dans la matrice dC_m est liée au nombre d'atomes de silicium consommés lors de l'accroissement de taille des particules selon l'équation :

$$dC_m = d\left(\frac{n_{Si}}{V_m}\right) = \frac{V_m dn_{Si} - n_{Si} dV_m}{V_m^2} \quad (3.35)$$

où dn_{Si} et dV_m représentent respectivement le nombre d'atomes consommés pendant un temps dt et la réduction du volume de matrice associé. Ces deux quantités s'expriment respectivement selon :

$$dn_{Si} = -\frac{4}{3} \pi \times 3R^2 dR \times (C_{np-Si} - C_{SiO_2}), \quad (3.36)$$

$$dV_m = -\frac{4}{3} \pi \times 3R^2 dR \quad (3.37)$$

où C_{np-Si} et C_{SiO_2} sont les concentrations en atome de Silicium dans les np-Si et dans la silice stœchiométrique (en m^{-3}). Après simplification, l'expression de dC_m peut se réécrire :

$$dC_m = \frac{[C_m - (C_{np-Si} - C_{SiO_2})]4\pi R^2 dR}{V_m} \quad (3.38)$$

La figure 3.19 représente l'évolution de la concentration dans la matrice au cours du temps. Dans le modèle de la croissance classique, la composition de la matrice est considérée comme constante (droite en pointillés sur le graphique). Dans notre modèle, l'excès de silicium est consommé au fur et à mesure que les précipités grossissent (courbe en trait plein sur le graphique). Une fois l'excès de silicium entièrement consommé, la composition de la matrice se stabilise à sa valeur d'équilibre (33,3% at. de silicium).

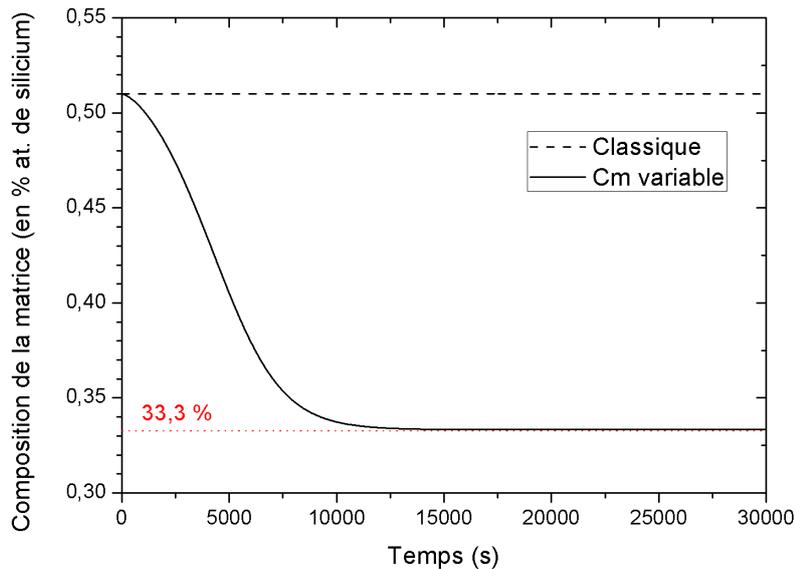


Fig. 3.19 : Composition de la matrice calculée numériquement à partir de la loi de croissance classique dans le cas d'une sursaturation constante (pointillés) et d'une sursaturation variable (trait plein).

La diminution de l'excès de silicium au cours du régime de croissance entraîne un changement de cinétique important par rapport au cas de la croissance classique. La figure 3.20 représente l'évolution du rayon d'une particule au cours du temps avec le modèle de croissance classique (courbe en pointillés) et avec le modèle qui tient compte de la consommation de l'excès au cours de la croissance (trait plein). Dans le cas de la croissance classique, le rayon de la particule est piloté par l'équation (3.19). En représentant $R = f(t^{1/2})$

on obtient une droite. Le rayon d'une particule est donc proportionnel à $t^{1/2}$, résultat typique de la croissance classique.

Ce n'est plus le cas lorsque C_m décroît au cours du temps. Aux premiers stades de la croissance, l'évolution du rayon des particules est comparable à celui obtenu en croissance classique. Cependant, à partir de 1h de recuit, une grande partie de la sursaturation est déjà consommée (la matrice ne contient plus que 44% at. de silicium). Or, l'équation 3.18 montre que la diminution de C_m entraîne la diminution du rapport $\frac{dR}{dt}$. La taille des particules augmente donc moins vite que dans le cas de la croissance classique. De plus, une fois la sursaturation entièrement consommée, le rayon des particules se stabilise autour de 1,8 nm. Nous ne modélisons que l'étape de croissance de la particule (nous négligeons l'étape de germination et l'étape de coalescence). Une fois la sursaturation entièrement consommée, le rayon de la particule est donc bloqué.

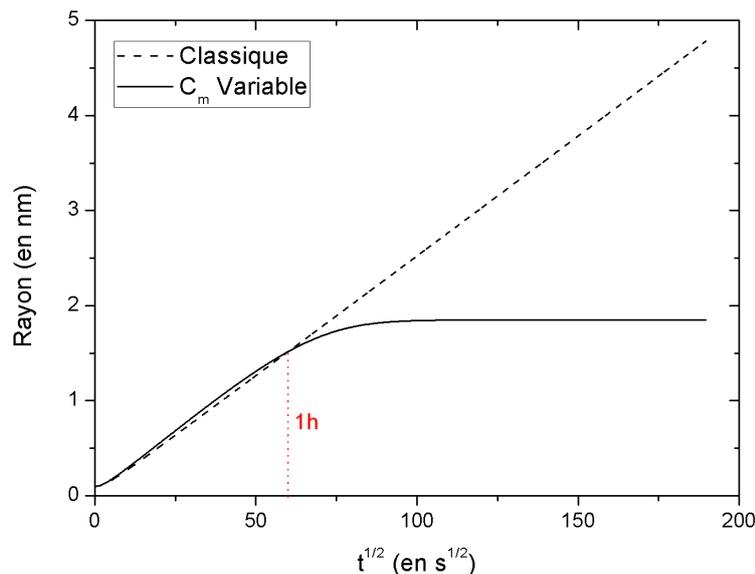


Fig. 3.20 : Calcul numérique de l'évolution du rayon d'une particule à l'aide de la loi de croissance classique dans le cas d'une sursaturation constante (pointillés) et d'une sursaturation variable (trait plein).

- **Coefficient de diffusion dépendant de la sursaturation :**

La deuxième étape du calcul consiste à trouver l'expression qui lie D_{Si} à C_{Si} et à prendre en compte cette dépendance dans le calcul de dR . Dans leurs travaux, Darken *et al.* et Howe *et al.* ont étudié l'influence de la concentration de la matrice sur le coefficient de diffusion [Darken 1948, Howe 2002]. Darken, par exemple, exprime le coefficient de

diffusion à l'aide du potentiel chimique qui dépend de la sursaturation. Cependant, ces modèles physiques ne peuvent pas rendre compte de la grande variabilité du coefficient de diffusion que nous avons observé expérimentalement dans SiO_x . Nous testerons donc deux expressions de façon empirique pour décrire D_{Si} à une température fixe de 900°C :

- (i) un coefficient de diffusion dépendant linéairement de la concentration C_{Si} d'atomes de silicium en solution :

$$D_{Si}^{lin} = D_0 + k(C_{Si} - C_{SiO_2}) \quad (3.39)$$

- (ii) et un coefficient de diffusion dépendant de C_{Si} de façon exponentielle :

$$D_{Si}^{exp} = D_0 \times \exp[V_0(C_{Si} - C_{SiO_2})] \quad (3.40)$$

Dans ces deux expressions, C_{Si} représente la composition locale en atome de silicium et k et V_0 sont des constantes (respectivement en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^3$ et en m^3).

- **Modification de la loi de croissance :**

Aux abords d'un précipité, C_{Si} varie spatialement (gradient de concentration) et temporellement (sursaturation consommée au cours du temps). Par conséquent, il est nécessaire de modifier l'équation de croissance que nous utilisons jusque-là et qui était décrite par l'équation (3.18). Une démarche similaire à celle employée dans la section 3.2.1 est utilisée pour calculer les lois de croissance qui correspondent aux deux coefficients D_{Si} .

On reprend donc l'équation (3.15) qui donne $\frac{dr}{dt}$ en fonction du flux d'atomes de silicium J_{Si} .

Pour trouver l'expression de J_{Si} , on utilise la seconde loi de Fick dans le cas stationnaire décrite par l'équation (3.16).

Pour le coefficient de diffusion linéaire on obtient :

$$D_{Si}^{lin} \times r^2 \frac{\partial C_{Si}}{\partial r} = [D_0 + k(C_{Si} - C_{SiO_2})] \times r^2 \frac{\partial C_{Si}}{\partial r} = (cste) \quad (3.41)$$

En considérant que, loin du précipité ($r \rightarrow +\infty$), la composition est celle de la matrice ($C_{Si} = C_m$) et qu'à proximité immédiate du précipité ($r \rightarrow R$) la composition est celle de la silice stœchiométrique ($C_{Si} = C_{SiO_2}$), on trouve l'expression du flux J_{Si} :

$$J_{Si}^{lin} = D_{Si} \frac{\partial C_{Si}}{\partial r} = \frac{1}{R} (C_m - C_{SiO_2}) \left[D_0 + \frac{1}{2} (C_m - C_{SiO_2}) \right] \quad (3.42)$$

et la loi de croissance devient :

$$\frac{dR^{lin}}{dt} = \frac{\left[D_0 + \frac{1}{2} (C_m - C_{SiO_2}) \right] (C_m - C_{SiO_2})}{R (C_{np-Si} - C_{SiO_2})} \quad (3.43)$$

Pour le coefficient de diffusion exponentiel, la deuxième loi de Fick donne :

$$D_{Si}^{exp} \times r^2 \frac{\partial C_{Si}}{\partial r} = D_0 \times \exp[V_0 (C_{Si} - C_{SiO_2})] \times r^2 \frac{\partial C_{Si}}{\partial r} = (cste) \quad (3.44)$$

Pour les mêmes conditions aux limites, on arrive alors à un flux J_{Si} de la forme :

$$J_{Si}^{exp} = D_{Si} \frac{\partial C_{Si}}{\partial r} = \frac{1}{R} \frac{D_0}{V_0} \times \left(\exp[V_0 (C_m - C_{SiO_2})] - 1 \right) \quad (3.45)$$

et la loi de croissance devient :

$$\frac{dR^{exp}}{dt} = \frac{1}{R} \times \frac{D_0}{V_0} \times \frac{\left[\exp(C_m - C_{SiO_2}) - 1 \right]}{(C_{np-Si} - C_{SiO_2})} \quad (3.46)$$

- **Paramétrage des coefficients de diffusion :**

Afin de choisir l'expression de D_{Si} la plus proche des valeurs expérimentales, deux paramètres sont fixés :

- Après 1h de recuit à 900°C (comme dans le cas de l'échantillon A₁), le rayon moyen des particules doit être d'environ 1,5 nm, comme observé expérimentalement.

- (ii) A partir de 42 % at. de silicium, la sursaturation est considérée comme étant faible. Le coefficient de diffusion du silicium est celui déterminé par Tsoukalas *et al.* [Tsoukalas 2001], d'une valeur de $6,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 900°C (comme indiqué dans le tableau 3.5).

Les paramètres D_0 , k et V_0 des coefficients de diffusion sont ajustés afin d'obtenir un rayon moyen de 1,5 nm au bout d'une heure de recuit. Ainsi, les paramètres contrôlant les coefficients de diffusion dépendants de C_{Si} sont donnés par les expressions :

$$D_{Si}^{lin} = 6,2 \times 10^{-21} + 3,11 \times 10^{-39} (C_{Si} - C_{SiO_2}) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.47)$$

et

$$D_{Si}^{exp} = 6,2 \times 10^{-21} \times \exp[1,20 \times 10^{-22} (C_{Si} - C_{SiO_2})] \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.48)$$

La figure 3.21 représente l'évolution du rayon moyen des particules pour les quatre cas étudiés : la croissance classique, la sursaturation variable avec D_{Si} constant, le coefficient de diffusion exponentiel et le coefficient de diffusion linéaire.

Comme nous l'avons dit précédemment, dans le modèle de croissance classique, le rayon d'une particule croît infiniment et proportionnellement à $t^{1/2}$. La cinétique de croissance d'une particule est changée lorsqu'on tient compte de la sursaturation décroissante dans la matrice.

Dans le cas d'une sursaturation variable mais d'un coefficient de diffusion constant, l'évolution du rayon d'une particule est quasiment similaire au cas classique pendant la première heure de recuit. Le rayon augmente toutefois très légèrement plus rapidement au début de la précipitation. Après une heure de recuit, l'évolution du rayon n'est plus du tout similaire au cas classique. La croissance de la particule ralentit et son rayon se stabilise autour d'une valeur de 1,8 nm.

En considérant des coefficients de diffusion D_{Si}^{lin} et D_{Si}^{exp} dépendants de la sursaturation, ces effets sont encore plus marqués. Dans le cas du coefficient de diffusion linéaire D_{Si}^{lin} , le rayon du précipité augmente encore un peu plus rapidement en début de précipitation que dans les deux cas précédents. Après une heure de recuit, la croissance de la particule ralentit et son rayon se stabilise autour d'une valeur de 1,8 nm. Cet effet est encore un peu plus prononcé que dans le cas du coefficient de diffusion constant.

C'est pour le coefficient de diffusion exponentiel D_{Si}^{exp} que ces effets sont les plus marqués. Le rayon de la particule R augmente de façon très abrupte au début de la croissance. Une fois la valeur de 1,5 nm atteinte, le rayon n'augmente quasiment plus. Après dix heures de recuit, il n'atteint toujours pas la valeur limite de 1,8 nm observée pour les autres modèles.

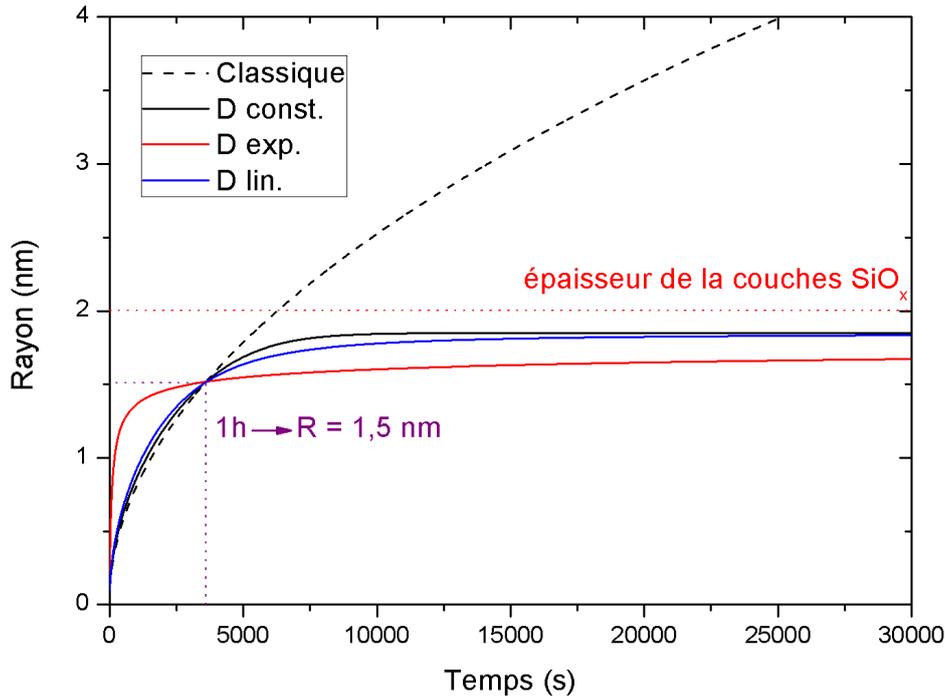


Fig. 3.21 : Rayon moyen des particules en fonction du temps calculé numériquement dans les cas de la croissance classique (pointillés), d'une sursaturation variable (trait plein noir), d'un coefficient de diffusion linéaire (trait plein bleu) et d'un coefficient de diffusion exponentiel (trait plein rouge). Les expressions des coefficients de diffusion sont paramétrées afin d'obtenir un rayon de 1,5 nm après une heure de recuit.

L'évolution du rayon en fonction du temps permet de fixer les paramètres des expressions linéaires et exponentielles de D_{Si} . Pour déterminer laquelle de ces deux expressions se rapproche le plus des résultats expérimentaux, il faut utiliser le deuxième critère défini précédemment : en dessous de 42% at. de silicium, la sursaturation dans SiO_x est considérée comme très faible et $D_{Si}(900^\circ C) = 6,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En se basant sur les expressions (3.47) et (3.48) il est possible de tracer D_{Si} en fonction de la composition de SiO_x (figure 3.22). Le coefficient de diffusion déterminé par Tsoukalas *et al.*, qui correspond à D_{Si} dans la silice peu sursaturée est utilisé pour déterminer l'évolution de D_{Si} . Au vu des résultats expérimentaux, c'est l'expression exponentielle du coefficient de diffusion qui semble décrire

de façon précise le comportement du silicium dans SiO_x et, par conséquent, la loi de croissance que nous avons décrite à l'équation 3.46.

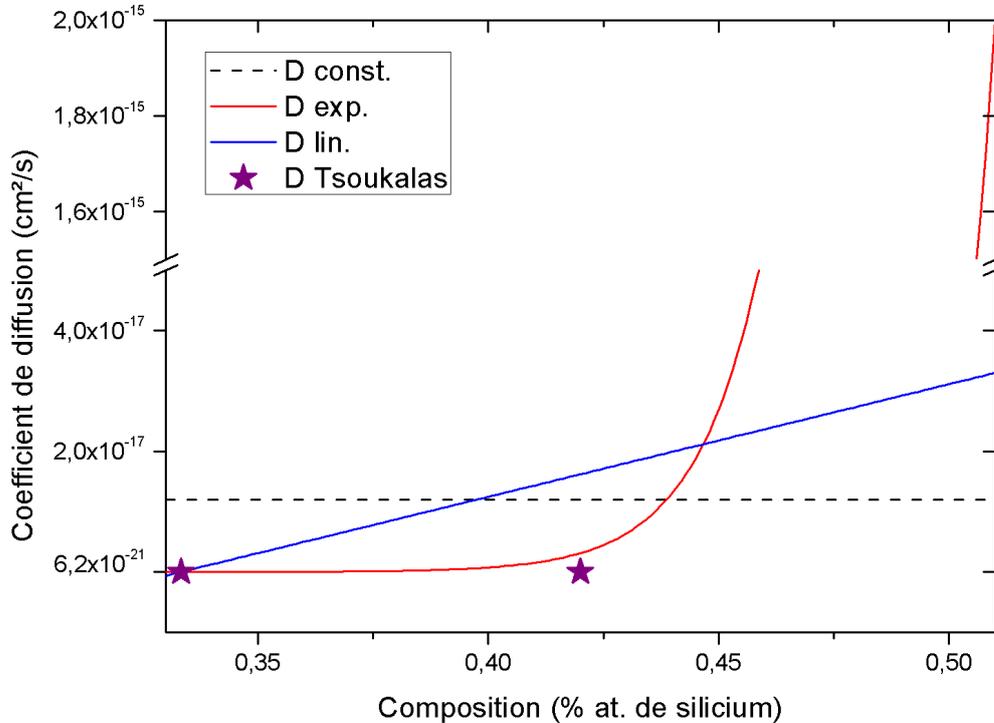


Fig. 3.22 : Dépendance du coefficient de diffusion avec la composition dans les systèmes SiO_x . Les expressions linéaire (trait plein bleu) et exponentielle (trait plein rouge) sont comparées à un coefficient de diffusion constant (pointillés) et au coefficient de diffusion déterminé par Tsoukalas et al. (étoiles).

- **Composition de la matrice et coefficient de diffusion au cours du temps :**

Une fois l'expression du coefficient de diffusion déterminée, il est possible de prévoir l'évolution de la concentration et du coefficient de diffusion au cours de la croissance des np-Si. Il est également possible d'estimer le coefficient D_{Si} initial (avant la précipitation).

La figure 3.23 permet de suivre l'évolution de la composition de la matrice au cours du recuit. Par opposition à la théorie de la croissance classique, où l'excès dans la matrice est considéré constant, nous avons montré que dans un système SiO_x très sursaturé en silicium, la concentration en silicium change drastiquement au cours du temps. Dans le cas du coefficient de diffusion exponentiel (nous venons de montrer que c'est l'expression qui se rapproche le plus de nos résultats expérimentaux), la composition de la matrice chute d'abord brutalement : elle passe de 51 % at. de silicium à 44 % at. de silicium pendant la première heure de recuit. Ensuite, elle se stabilise entre 42 et 44 % at. de silicium même après dix heures de recuit.

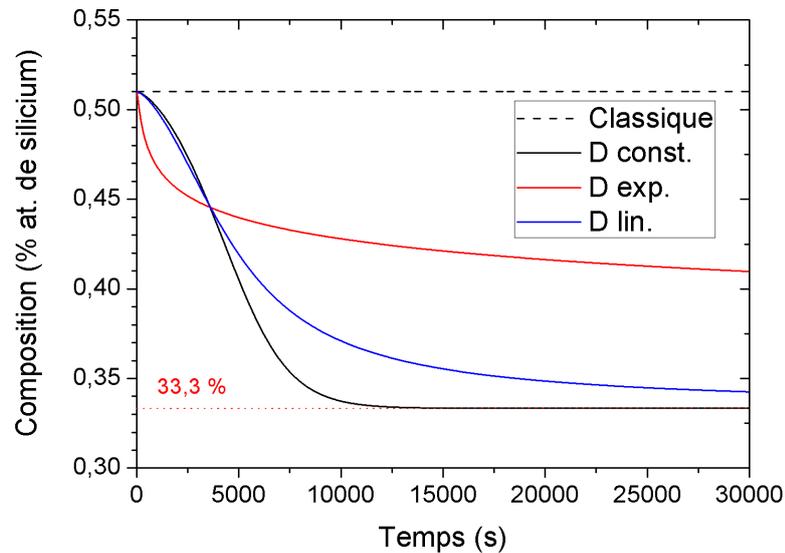


Fig. 3.23 : Composition de la matrice au cours du temps calculée numériquement à partir de la loi de croissance classique (pointillés), d'une sursaturation variable (trait plein noir), d'un coefficient de diffusion linéaire (trait plein bleu) et d'un coefficient de diffusion exponentiel (trait plein rouge).

La figure 3.24 représente l'évolution du coefficient de diffusion au cours du temps de recuit. Dans le cas du coefficient de diffusion exponentiel, ce dernier chute très brutalement au début de la cinétique de croissance. Pendant la première heure de recuit, nous avons vu que la sursaturation dans la matrice décroît rapidement. Or, dans notre cas, le coefficient de diffusion dépend de la sursaturation de façon exponentielle. La chute brutale de la composition entraîne donc une diminution importante du coefficient de diffusion qui passe de $2,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $1,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Celle-ci, à son tour, entraîne un ralentissement de la cinétique de précipitation. Le rayon des particules est bloqué et l'excès de silicium présent dans la matrice est consommé de moins en moins vite. Ce mécanisme implique donc une croissance très rapide des particules lors des premiers stades du recuit (après dix minutes de recuit, les particules ont déjà un rayon de 1,2 nm) qui laisse place à une cinétique bien plus lente avant même le régime de coalescence.

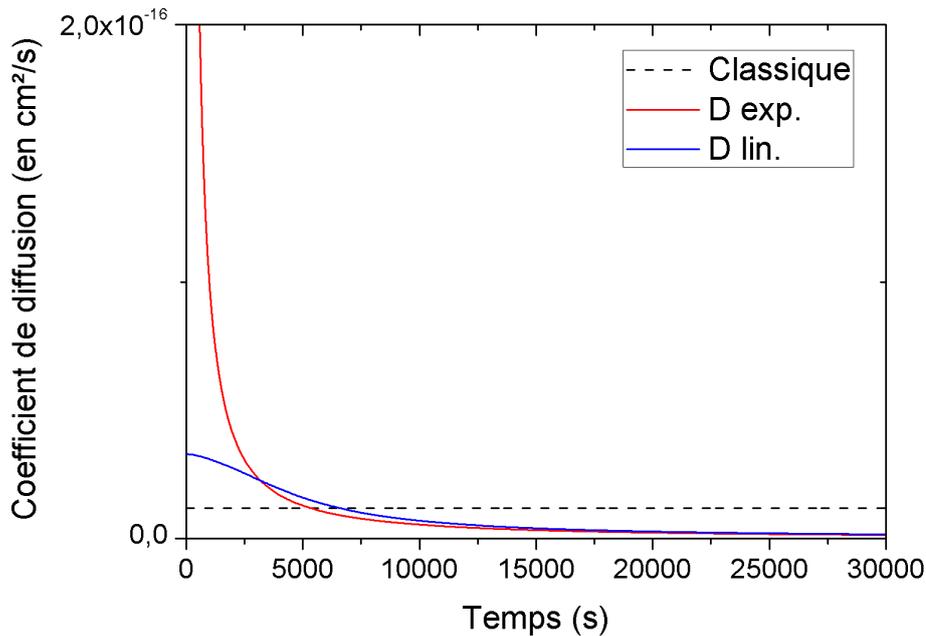


Fig. 3.24 : Coefficient de diffusion D_{Si} au cours du temps calculé numériquement à partir de la loi de croissance classique (pointillés), d'un coefficient de diffusion linéaire (trait plein bleu) et d'un coefficient de diffusion exponentiel (trait plein rouge).

3.4 Conclusions : Influences du coefficient de diffusion sur la précipitation dans SiO_x/SiO_2

Ce chapitre rapporte l'étude du coefficient de diffusion dans les systèmes SiO_x . Nous avons mis en évidence expérimentalement que le coefficient de diffusion apparent D_{Si} dépend fortement de la sursaturation. Cette dépendance, généralement négligée lors de l'étude de la formation des np-Si, se révèle être un phénomène prédominant lors de la croissance des particules et doit être prise en compte. Elle permet d'expliquer l'efficacité des barrières de diffusion lors de la précipitation et joue un rôle important sur la cinétique de croissance des np-Si.

La figure 3.25 récapitule les phénomènes diffusifs qui sont à l'origine de la formation des np-Si au sein de multicouches SiO_x/SiO_2 et du contrôle de leur taille. Les multicouches élaborées par pulvérisation cathodique magnétron consistent en un empilement de couches pures en silice SiO_2 et de couches enrichies en silicium SiO_x (figure 3.25.a). Le recuit thermique permet d'activer la séparation de phase au sein de dernières. Pendant les premiers stades du recuit (figure 3.25.b), D_{Si} est élevé dans les couches SiO_x (jusqu'à $2,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) alors qu'il est très faible dans les couches barrières SiO_2 ($6,2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La germination

puis la croissance des np-Si est donc contrainte à l'intérieur des couches riches en silicium, à condition d'utiliser des barrières de diffusion suffisamment épaisses. Cette épaisseur est déterminée par le libre parcours moyen d'un atome de silicium dans SiO_2 .

Au cours de la précipitation, l'excès de silicium des couches SiO_x est consommé petit à petit. Nous avons montré que le coefficient de diffusion D_{Si} à l'intérieur de ces couches diminue très rapidement au départ, ralentissant, par la suite, considérablement la cinétique de croissance des particules. Une fois la sursaturation entièrement consommée (figure 3.25.c), le coefficient de diffusion est le même dans la matrice enrobant les particules et dans les couches barrières SiO_2 . La coalescence prend alors place au sein des multicouches.

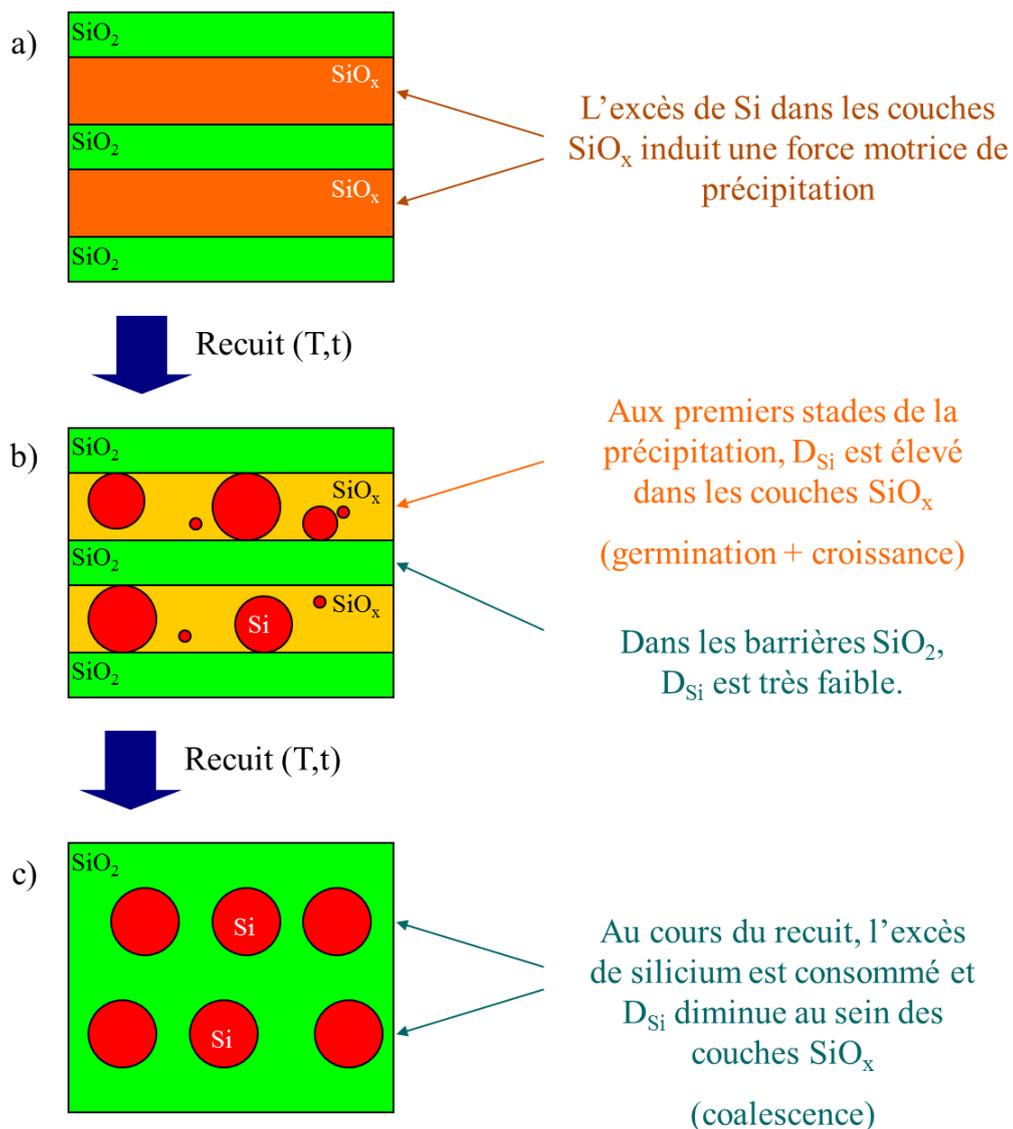


Fig. 3.25 : Phénomènes diffusifs et cinétique de précipitation dans un système multicouche $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$.

L'étude du coefficient de diffusion permet de mieux comprendre la cinétique de précipitation dans les systèmes SiO_x . Afin de comprendre dans son intégralité la formation des np-Si, il faut également étudier l'influence d'un système contraint en deux dimensions sur la transformation de phase dans les multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. En conséquence, le chapitre final de ce travail s'attache à décrire le phénomène de précipitation dans un système confiné dans un film mince.

**CHAPITRE 4 Décomposition contrainte
dans une structure
 $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ et corrélation
avec les propriétés
optiques**

Alors que le chapitre précédent était dédié à la description de la diffusion dans la silice enrichie en silicium, du rôle des barrières de diffusion et de la cinétique de croissance des np-Si, ce chapitre s'intéresse à l'influence de la structure en couche mince sur la précipitation dans SiO_x . Nous verrons que le confinement des couches riches en silicium au sein d'une structure en multicouche introduit des différences de comportement notables par rapport à la précipitation en volume.

Dans ce chapitre, nous étudierons la séparation de phase dans les couches minces SiO_x en fonction des caractéristiques des couches telles que leur composition, leur épaisseur ou le traitement thermique qu'elles ont subi. Nous verrons qu'en faisant varier ces paramètres, différents régimes de décomposition peuvent être observés et des structures très différentes les unes des autres peuvent être créées.

En plus de l'approche expérimentale, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo basées sur un modèle de liaisons coupées afin d'aider à la compréhension de la séparation de phase dans une couche mince d'épaisseur nanométrique. Dans la deuxième section de ce chapitre, nous présenterons le modèle que nous avons utilisé et nous comparerons les résultats des simulations à ceux obtenus en sonde atomique tomographique.

L'objectif, en aval de ce travail, est de contrôler les microstructures des multicouches et nanoparticules obtenues après recuit afin de contrôler leurs propriétés physiques. Nous concluons donc ce chapitre en présentant les mesures de photoluminescence réalisées sur les multicouche que nous avons étudiées. Le principe des mesures de photoluminescence est brièvement rappelé, puis nous établirons le lien entre la microstructure des matériaux produits et leurs propriétés optiques.

4.1 Mode de décomposition dans les couches SiO_x

Un des paramètres clés des systèmes à base de np-Si est la densité de particules dans les matériaux élaborés. Une manière simple de contrôler la densité de particules au sein d'un film SiO_x est de modifier l'excès de silicium introduit à l'intérieur de la silice. Ce faisant, pour une plus grande quantité d'excès de silicium, une plus grande fraction volumique de silicium pur sera créée au cours du recuit. Si le diamètre des particules est contraint par les barrières de diffusion SiO_2 , alors un plus grand nombre de particules doit être créé.

Dans cette section, nous décrirons l'influence, sur le mode de décomposition, des paramètres qui sont contrôlés lors de l'élaboration tels que la sursaturation, le traitement thermique ou l'épaisseur des films enrichis en silicium.

4.1.1 Influence de la sursaturation : décomposition spinodale

Afin d'étudier l'influence de la sursaturation sur le mode de décomposition, nous avons comparé les échantillons A_1 et B_4 . Ces deux échantillons recuits à 900°C pendant 1h contiennent des couches SiO_x de même épaisseur (4 nm). Alors que dans les échantillons de la série A, les couches de SiO_x contiennent $51,0 \pm 0,3$ % at. de silicium (soit 26% d'excès dans SiO_2), elles en contiennent $53,7 \pm 0,1$ % at. (soit 31% d'excès dans SiO_2) dans les échantillons de la série B.

- **Analyse en sonde atomique des échantillons A_1 et B_4 :**

Nous avons analysé ces échantillons en sonde atomique tomographique. Pour chaque analyse, la cartographie chimique tridimensionnelle d'une couche SiO_x est représentée sur la figure 4.1. Afin d'imager à la fois les zones enrichies en silicium et la matrice, cette image combine des surfaces d'isoconcentration à 55% at. de silicium ainsi que les cartes bidimensionnelles de composition au sein de ces couches. Les zones contenant 33% at. de silicium sont représentées en noir alors que les zones qui en contiennent plus de 80% at. y figurent en rouge. Dans l'échantillon A_1 (figure 4.1.a), des précipités de silicium sont créés comme nous l'avons déjà mis en évidence précédemment (*cf.* section 2.3.1 et 3.2.3). Ces précipités apparaissent comme étant sphériques et purs en silicium après correction des effets de champ. Ces précipités sont séparés les uns des autres par une matrice pauvre en excès de silicium, dont la composition se rapproche de celle de la silice. Dans l'échantillon B_4 (figure

4.1.b), nous n'observons pas ces structures très enrichies en silicium. Au sein de cet échantillon, le silicium en excès semble former des structures complexes, diffuses et interconnectées.

Les deux structures observées expérimentalement sont la signature de deux modes de décomposition distincts. Dans l'échantillon A_1 qui contient 26% d'excès de silicium, la formation de précipités isolés avec des interfaces abruptes indique que la séparation de phase suit un processus de germination suivi de la croissance des particules. Dans l'échantillon B_4 qui contient 31% d'excès, le développement de fluctuations de concentration aux interfaces plus diffuses est la signature d'un processus de type spinodale.

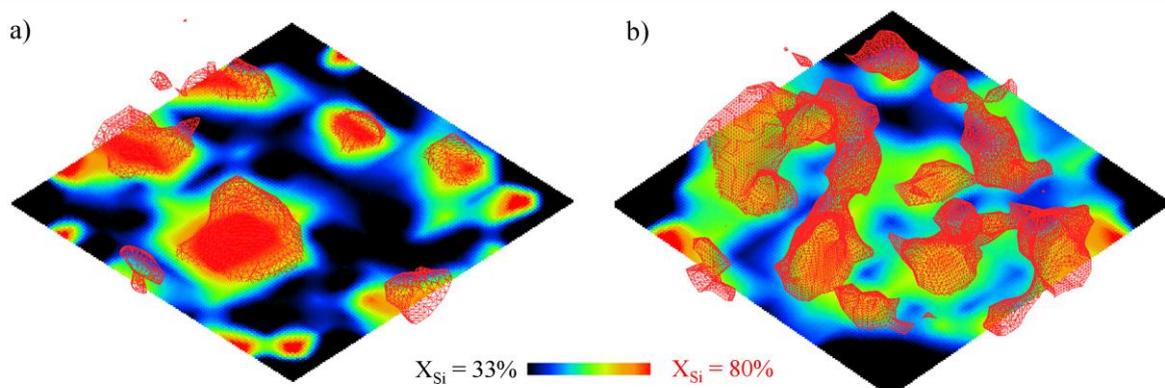


Fig. 4.1 : Cartographie chimique obtenue par sonde atomique tomographique d'une couche SiO_x dans les échantillons A_1 (figure 4.1.a) et B_4 (figure 4.1.b). Afin d'imager les structures riches en silicium, les surfaces d'isoconcentration à 60% at. de silicium sont représentées par des polygones rouges. En superposition, les cartes bidimensionnelles de concentration permettent d'étudier la concentration en silicium dans la matrice et à l'interface des zones enrichies en silicium. Sur ces cartes, la couleur noire correspond à une composition de 33% at. alors que la couleur rouge correspond aux zones contenant au moins 80% at. de silicium. Pour éviter tout effet d'échantillonnage, et ne pas « couper » les zones enrichies en silicium, les volumes représentés sont plus grands que la couche SiO_x ($12 \times 12 \times 6 \text{ nm}^3$).

- **Décomposition spinodale :**

Observé pour la première fois par Bradley *et al.* [Bradley 1941], le processus de décomposition spinodale a d'abord été décrit par Van der Waals puis par Hillert [van der Waals 1908, Hillert 1961]. De nos jours, la description la plus connue et la plus utilisée de la décomposition spinodale est celle de John Cahn et John Hilliard [Cahn 1958, Cahn 1959a, Cahn 1959b, Cahn 1961]. Cette description est disponible dans de nombreux ouvrages et nous n'en rappellerons ici que les principes élémentaires [Porter 2009]. Dans un alliage binaire qui présente une lacune de miscibilité, le système présente une tendance à la démixtion, soit par un mécanisme de germination/croissance, si l'alliage est peu concentré, soit par un mécanisme dit de décomposition spinodale, si l'alliage est fortement sursaturé.

La figure 4.2.a est une représentation schématique d'un diagramme de phase pour un alliage binaire. La figure 4.2.b représente la courbe d'enthalpie libre qui y est associée à une température donnée T_a . Les limites de solubilité, frontières de la lacune de miscibilité, sont données par les minima de la courbe d'enthalpie libre. A l'intérieur de la lacune de miscibilité, la solution solide est un état métastable, qui va avoir tendance à créer des germes de solutés afin de réduire son énergie totale.

La limite spinodale, elle, correspond à la zone située entre les points d'inflexion de la courbe d'enthalpie libre. Pour de tels excès de solutés, la solution solide n'est plus métastable mais instable. Cela signifie que le système crée des fluctuations de concentration lui permettant de minimiser de façon continue son énergie. C'est cette particularité qui conduit à la formation de la microstructure observée dans l'échantillon B_4 et qui mène à la création de structures interconnectées et diffuses riches en silicium.

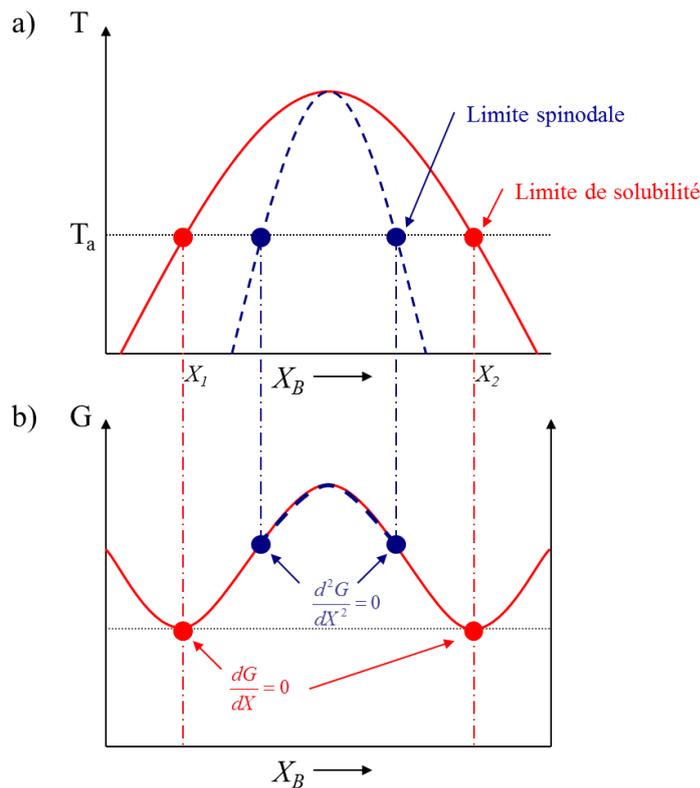


Fig. 4.2 : Représentation schématique : a) d'un diagramme de phase et b) d'une courbe d'enthalpie libre pour un alliage A-B qui présente une lacune de miscibilité. Les limites de solubilité X_1 et X_2 correspondent aux minima d'enthalpie libre alors que les limites spinodales correspondent aux points d'inflexion de la courbe d'enthalpie libre.

A titre d'exemple et pour illustrer ce mécanisme, des observations en sonde atomique dans des alliages métalliques binaires Fe-Cr ont déjà mis en évidence une structure typique

liée à la décomposition spinodale [Pareige 2011]. La figure 4.3 représente l'une de ces analyses dans laquelle on observe distinctement la démixtion entre des zones riches en chrome et une matrice riche en fer. On peut ainsi constater la présence de fluctuations de concentration riches en chrome diffuses et interconnectées (figure 4.3.a). Un recuit plus important permet d'augmenter l'amplitude de ces fluctuations et la distance caractéristique les séparant (figure 4.3.b). D'abord de nature diffuse, les fluctuations de concentration ont des interfaces de plus en plus abruptes jusqu'à une étape de coalescence au cours de laquelle les plus grosses structures grandissent au détriment des plus petites.

Les microstructures issues de la décomposition spinodale peuvent être assimilées à des ondes de concentration d'amplitude a et de longueur d'onde λ . L'amplitude peut être directement mesurée sur les profils de composition réalisés au sein des volumes analysés en sonde atomique. La longueur d'onde, elle, est mesurée à l'aide de profils d'auto-correlation, dont le principe est reporté dans l'annexe 2.

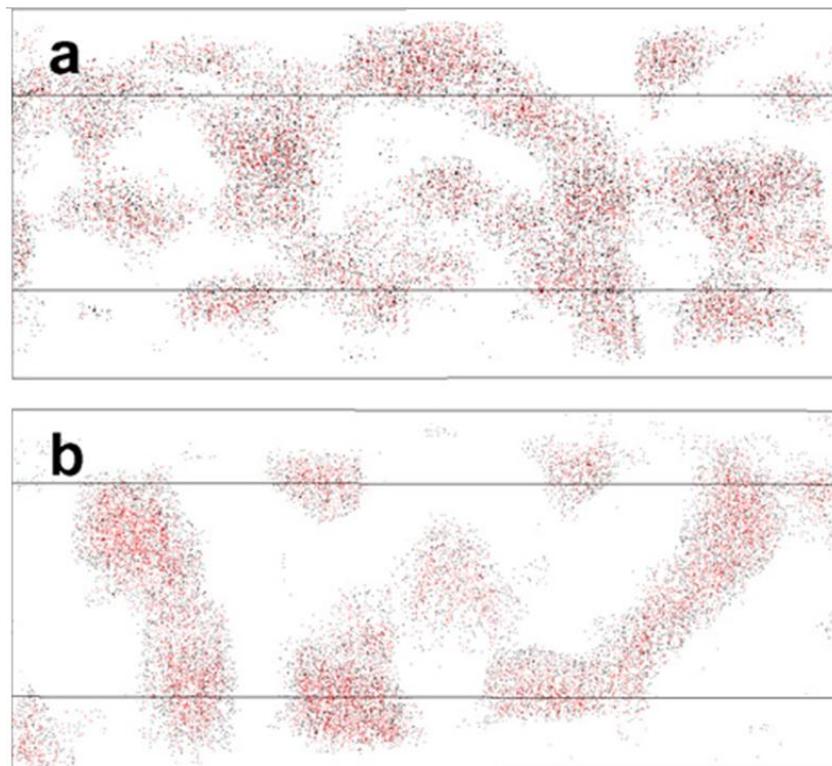


Fig. 4.3 : Analyse en sonde atomique d'un alliage Fe - 25% at. Cr recuit a) 50h et b) 240h à 500°C. Les points rouges représentent les atomes de chrome alors que les points noirs représentent les atomes de fer. Pour plus de clarté, seules les zones contenant plus de 30 % at. de chrome sont représentées [Pareige 2011].

Cette structure interconnectée, bien qu'elle ait également des dimensions caractéristiques nanométriques, n'est pas aussi intéressante d'un point de vue des propriétés

optiques ou électriques que la présence de np-Si purs dans notre système SiO_x . Les np-Si n'ont qu'une dimension caractéristique (leur diamètre) et une interface abrupte avec la matrice de silice. Les structures allongées liées à la décomposition spinodale ont certes une largeur de quelques nanomètres mais des longueurs qui excèdent les dimensions requises pour le confinement quantique de type 3D. De plus, elles ne présentent pas d'interfaces franches avec la matrice.

4.1.2 Influence du traitement thermique

Dans cette section, nous nous intéressons à l'influence du temps et de la température de recuit sur la microstructure obtenue après décomposition spinodale. Les échantillons B_1 à B_8 nous permettent d'étudier l'influence du temps de recuit sur la décomposition pour une température donnée : 900°C . Les échantillons B_4 , B_9 et B_{10} , eux, nous permettent d'étudier l'influence de la température de recuit pour une durée déterminée : une heure.

- **Influence du temps de recuit :**

La figure 4.4 présente les résultats obtenus en sonde atomique sur les huit échantillons B_1 à B_8 (états non recuit et recuits 15 min, 30 min, 1h, 2h, 4h et 8h à 900°C). Le but de cette étude est de suivre l'évolution de la décomposition spinodale au cours du temps.

Une attention particulière a été portée aux outils utilisés pour imager les fluctuations de concentration au sein de ces échantillons. En effet, utiliser des surfaces d'isoconcentration ou l'algorithme d'identification de clusters introduit un effet de seuil lors de la représentation de la structure diffuse de la décomposition spinodale. Appliquer un seuil trop élevé (80% at. de silicium par exemple) ne permet pas d'imager la structure interconnectée et ne met en évidence que les zones très enrichies en silicium au sein des fluctuations de concentration. Un seuil trop bas, au contraire, fait apparaître les plus petites fluctuations qui sont parfois uniquement des fluctuations aléatoires de faible amplitude. Pour imager au mieux la décomposition dans les couches SiO_x , deux outils sont utilisés. Les zones riches en silicium sont d'abord mises en évidence à l'aide de surfaces d'isoconcentration à 55% at. de silicium. Puis, une carte tridimensionnelle de concentration fait apparaître les zones contenant plus de 50% at. de silicium. Dans cette dernière représentation, plus une zone est riche en silicium, plus elle apparaît opaque.

Le premier résultat marquant obtenu lors de ces analyses concerne l'échantillon non recuit (échantillon B_1). Il apparaît clairement qu'après le processus de dépôt des couches minces, les couches de silice enrichies en silicium ne sont pas homogènes. Des variations de composition de faible amplitude sont observées à l'intérieur des couches riches en silicium.

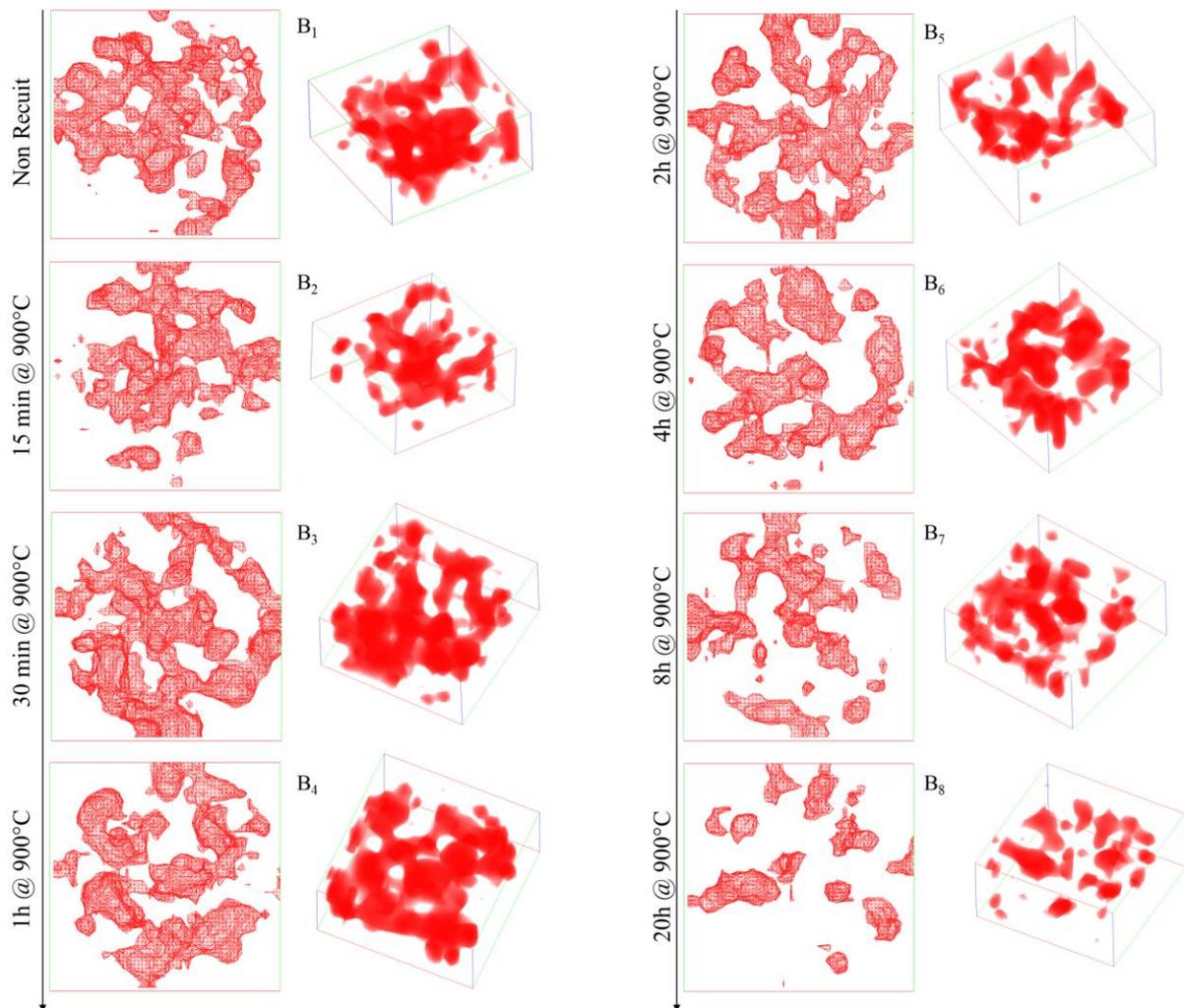


Fig. 4.4 : Surfaces d'isoconcentration à 55% at. en silicium et cartographie 3D de concentration seuilée à 50% at. réalisées dans une couche mince SiO_x des échantillons B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 , B_6 , B_7 et B_8 . Ces échantillons ont tous été recuits à 900°C pendant des temps différents. (volumes représentés : $12 \times 12 \times 6 \text{ nm}^3$)

Après 15 minutes de recuit (échantillon B_2), un volume moins important de fluctuations est observé. Ces fluctuations sont cependant de plus grande amplitude. Le système SiO_x très sursaturé a tendance à promouvoir les fluctuations de composition pour minimiser son énergie. Ainsi se développent deux types de phases au sein des couches SiO_x : des régions plus pauvres en silicium (qui contiennent moins de 50% at. de silicium) et des

régions plus concentrées (qui contiennent plus de 55% at. de silicium). Des recuits progressifs (échantillons B₃ à B₈) induisent l'augmentation en amplitude de ces fluctuations, jusqu'à atteindre des valeurs de 80% at. de silicium détectées en sonde atomique. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, ces valeurs correspondent aux objets purs en silicium qui sont soumis à l'effet de grandissement local.

Les recuits plus longs induisent donc deux changements majeurs en termes de microstructure. Tout d'abord les fluctuations de concentration initialement de faible amplitude et de nature diffuse deviennent pures en silicium avec des interfaces de plus en plus abruptes. C'est une évolution classique d'une structure spinodale. De plus, les structures interconnectées observées aux premiers stades de la décomposition laissent place à des structures isolées qui s'apparentent à des np-Si.

- **Température de recuit :**

Nous avons également comparé les effets de la température sur trois recuits effectués à 900°C, 1000°C et 1100°C durant une heure (échantillons B₄, B₉ et B₁₀). La figure 4.5 présente les résultats de Sonde Atomique Tomographique obtenus. Comme dans l'étude cinétique précédente, des surfaces d'isoconcentration ainsi que des cartes tridimensionnelles de concentration sont réalisées dans les volumes analysés afin d'imager la séparation de phase entre SiO_2 et Si dans des couches SiO_x d'épaisseur constante (4 nm).

L'échantillon B₄ a été décrit précédemment. Après une heure de recuit à 900°C, des fluctuations de concentration diffuses et interconnectées sont observées. Les échantillons B₉ et B₁₀ qui ont été recuits à des températures plus hautes, ne présentent pas la même structure. Plus la température de recuit est élevée, plus les zones riches en silicium sont isolées les unes des autres et comparables à des nanoparticules de silicium. La structure interconnectée observée à 900°C a complètement disparu. L'interface des np-Si avec la matrice est abrupte. Après une heure de recuit à 1100°C, cette dernière ne contient plus d'excès de silicium.

Pour ces stades avancés de la décomposition, il est important de noter que les np-Si créées sont en tous points semblables à celles formées selon un processus de germination/croissance classique (*cf.* chapitre 2). De plus, après une heure de recuit à 1100°C, les np-Si ont des tailles nanométriques qui satisfont les critères du confinement quantique. Le rayon moyen des particules observées dans l'échantillon B₁₀ est de $1,6 \pm 0,1$ nm.

L'avantage des recuits à plus haute température est que le coefficient de diffusion du silicium dans SiO_x est bien plus élevé et la décomposition observée dans les couches riches en

silicium dès une heure à 1000°C est encore plus avancée qu'après le recuit de vingt heures à 900°C . De plus, un recuit d'une heure à 1100°C correspond au traitement thermique communément employé lors de la création de np-Si dans SiO_x . Puisqu'aucune différence n'est observée entre les particules formées par germination/croissance ou décomposition spinodale n'est observée après un tel recuit, il est envisageable d'utiliser ce second régime de précipitation pour créer les np-Si et ainsi augmenter la sursaturation pour accroître la densité de np-Si.

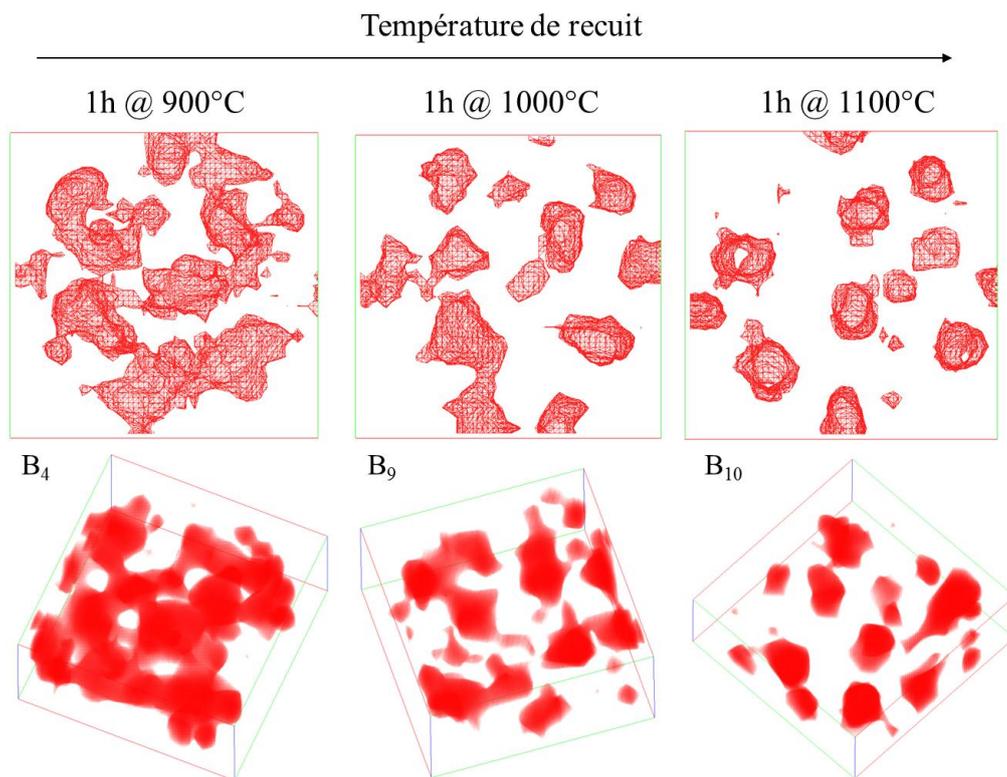


Fig. 4.5 : Surfaces d'isoconcentration à 55% at. en silicium et cartographies 3D de concentration seuillées à 50% at. réalisées dans une couche mince SiO_x des échantillons B₄, B₉, et B₁₀. Ces échantillons ont été recuits pendant une heure à 900°C , 1000°C et 1100°C . (volumes représentés : $12 \times 12 \times 6 \text{ nm}^3$)

- **Interface des zones riches en silicium :**

Des profils de concentration réalisés dans ces trois échantillons permettent de définir la nature de l'interface entre les zones enrichies en silicium et la matrice environnante (figure 4.6). Dans l'échantillon B₄ recuit une heure à 900°C , ces profils de concentration mettent en évidence des fluctuations de composition qui atteignent parfois 80% at. de silicium (ce qui correspond au silicium pur après correction de l'effet de champ). Ces fluctuations de concentration sont diffuses et étendues sur plusieurs nanomètres. Elles ne présentent pas d'interface réelle avec la matrice mais correspondent à des gradients de concentration au sein

de la couche riche en silicium. Après une heure de recuit à 1000°C puis 1100°C (échantillons B_9 et B_{10}), les profils de concentration mettent toujours en évidence des zones pures en silicium. Les fluctuations diffuses sont remplacées par des paliers de concentration clairement séparés de la matrice par une interface de plus en plus abrupte. L'échantillon B_{10} exhibe deux phases bien définies : des np-Si purs en silicium et une matrice de silice ne contenant plus d'excès.

La différence de structure observée en fonction des paramètres de recuit peut être trompeuse. Sur les images présentées dans les figures 4.3 et 4.4, on peut avoir l'impression que les bilans thermiques les plus élevés conduisent à la formation d'un volume de phase riche en silicium plus faible que pour les bilans thermiques moins importants. Cette observation tient simplement au fait que l'interface des structures riches en silicium est de plus en plus abrupte.

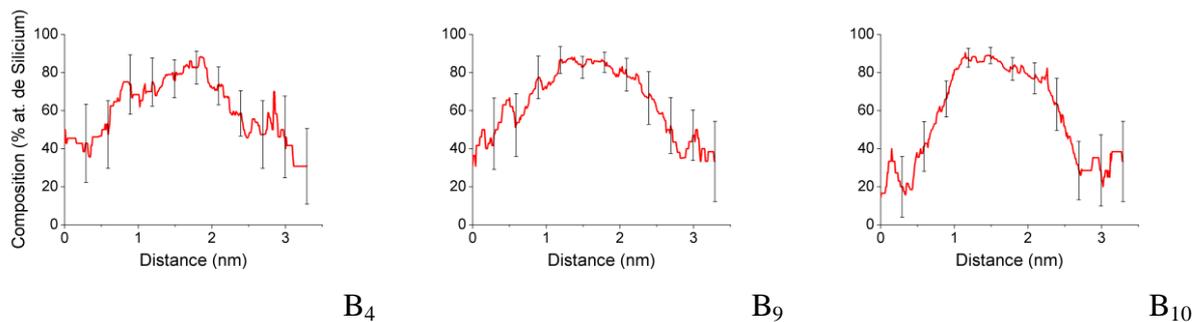


Fig. 4.6 : Profils de concentration en silicium réalisés au travers des structures riches en silicium des échantillons B_4 , B_9 et B_{10} . (volumes d'échantillonnage : $1 \times 1 \times 0,6 \text{ nm}^3$)

• Conclusions sur l'influence des recuits :

L'évolution microstructurale que nous observons n'est pas habituelle. En volume, la décomposition spinodale conduit à la formation de structures caractéristiques, complexes et entrelacées. Même aux stades avancés de la décomposition, les zones enrichies, qui ont la composition d'équilibre et une interface abrupte, sont interconnectées. Des recuits supplémentaires entraînent leur coalescence et l'augmentation de leur taille, mais la structure interconnectée est préservée.

Pour les premiers recuits (échantillons B_1 à B_7), la structure interconnectée est bien observée dans les couches minces SiO_x . Cependant, pour les recuits plus conséquents (échantillons B_8 à B_{10}), cette structure est perdue au profit de la formation de nanoparticules isolées les unes des autres. Ce phénomène est observé pour une température fixe comme dans le cas de températures variables. Il paraît donc peu probable qu'il soit lié à un changement de

régime à plus haute température (passage de la décomposition spinodale à la germination/croissance), d'autant plus que la température critique pour laquelle la lacune de miscibilité se referme dans le système SiO_x, calculée à partir des limites de solubilité données par Schnurre *et al.*, s'élève à 7823 K. Cette valeur élevée implique une limite de solubilité très abrupte qui ne varie que très peu entre 900°C et 1100°C.

Il semble donc que la structure en couche mince de quelques nanomètres influe énormément sur la microstructure obtenue après décomposition spinodale. Pour vérifier l'hypothèse d'une décomposition spinodale contrainte en deux dimensions qui conduit à la formation de np-Si, nous avons fait varier l'épaisseur des couches SiO_x afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur la décomposition.

4.1.3 Influence de l'épaisseur des couches SiO_x : Décomposition spinodale contrainte en deux dimensions

Pour étudier l'influence de l'épaisseur des couches SiO_x, deux séries d'échantillons contenant le même excès de silicium et ayant subi les mêmes traitements thermiques sont comparées. Seules les épaisseurs des couches SiO_x et SiO₂ diffèrent d'une série à l'autre. Les échantillons B₄, B₉ et B₁₀ sont composés d'un empilement de couches SiO_x de 4 nm et de couches SiO₂ de 3 nm. Les échantillons D₂, D₃ et D₄, eux, sont composés d'un empilement de couches SiO_x de 8 nm et de couches SiO₂ de 10 nm. La figure 4.7 permet de comparer l'évolution de la microstructure au sein des couches SiO_x pour des recuits d'une heure à 900°C, 1000°C et 1100°C. Sur cette représentation, les zones riches en silicium sont imagées à l'aide de surfaces d'isoconcentration à 55% at. de silicium et à l'aide de l'algorithme d'identification de clusters au même seuil de concentration.

Comme il a été décrit précédemment, au sein des couches de 4 nm d'épaisseur, les stades avancés de la décomposition spinodale entraînent la formation de np-Si isolées les unes des autres.

La décomposition dans les couches de 8 nm d'épaisseur conduit à la formation d'une microstructure différente. Si après une heure de recuit à 900°C les fluctuations de concentration observées dans les couches de 8 nm et 4 nm sont comparables, c'est après une heure de recuit à 1000°C où à 1100°C que l'influence de l'épaisseur des couches est visible. Le recuit à 1000°C conduit à la formation de zones riches en silicium qui adoptent des formes complexes et interconnectées, semblables aux structures spinodales traditionnelles. Après le

recuit d'une heure à 1100°C , les fluctuations de concentration ont atteint leur amplitude maximale et l'interface entre zones pures en silicium et la matrice quasi-stœchiométrique ($33,6 \pm 0,2$ % at. de silicium) est abrupte. A ce stade de la décomposition, les structures de silicium entrent dans un régime de coalescence. Elles apparaissent moins interconnectées que pour le recuit précédent, cependant leurs formes complexes sont toujours caractéristiques du vieillissement d'une structure spinodale traditionnelle.

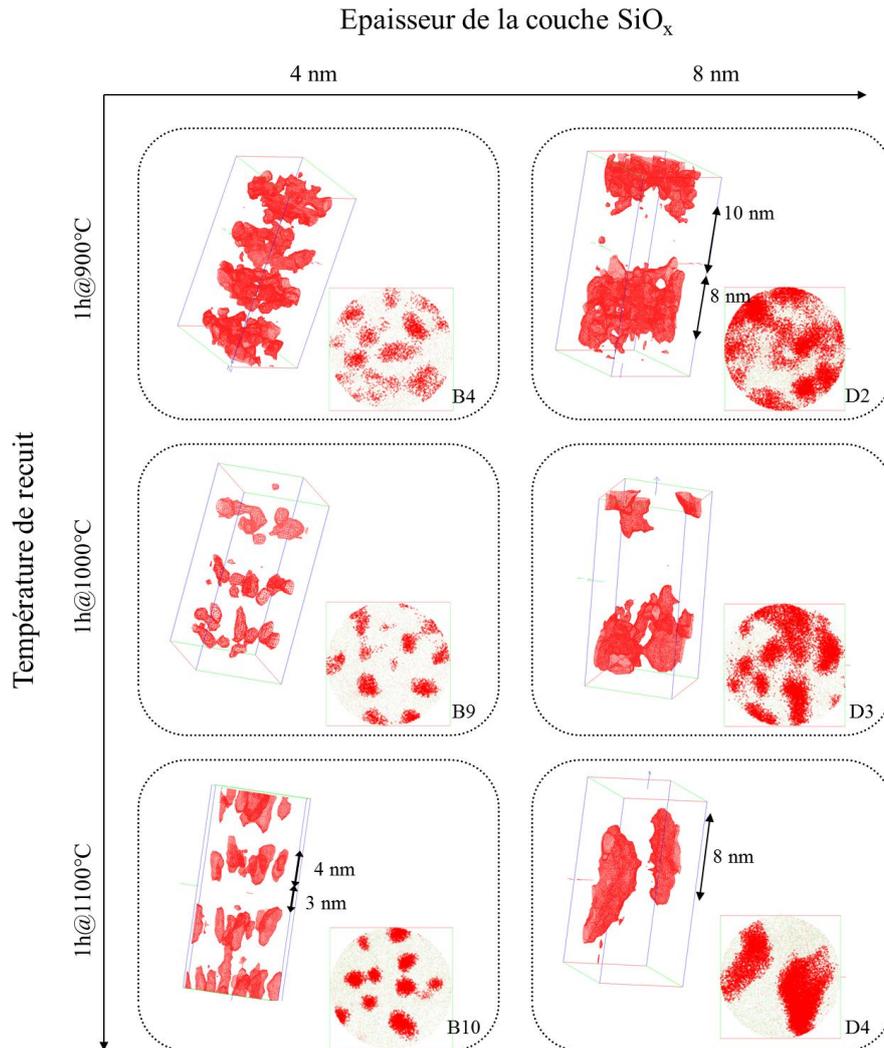


Fig. 4.7 : Surfaces d'isoconcentration à 55% at. en silicium représentées dans les échantillons B₄, B₉, B₁₀, D₂, D₃, et D₄. Pour chacun des échantillons, une identification de cluster à 55% at. de silicium est représentée dans une couche SiO_x . (volumes représentés : $12 \times 12 \times 25 \text{ nm}^3$)

La figure 4.8.a représente la micrographie en coupe transverse de l'échantillon D₄ obtenue en microscopie électronique à haute résolution. Sur cette image, trois alternances $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ sont visibles. Au sein des couches SiO_x , les zones riches en silicium qui sont cristallines peuvent être mises en évidence par leur réseau cristallin si elles sont orientées dans

les conditions de Bragg par rapport au faisceau d'électrons. Une de ces particules est visible dans le cadre rouge placé sur cette image. Pour mettre en évidence une particule de façon plus nette, nous avons utilisé une succession de transformées de Fourier et de transformées de Fourier inverses à l'aide du logiciel DigitalMicrograph (Gatan, Inc.).

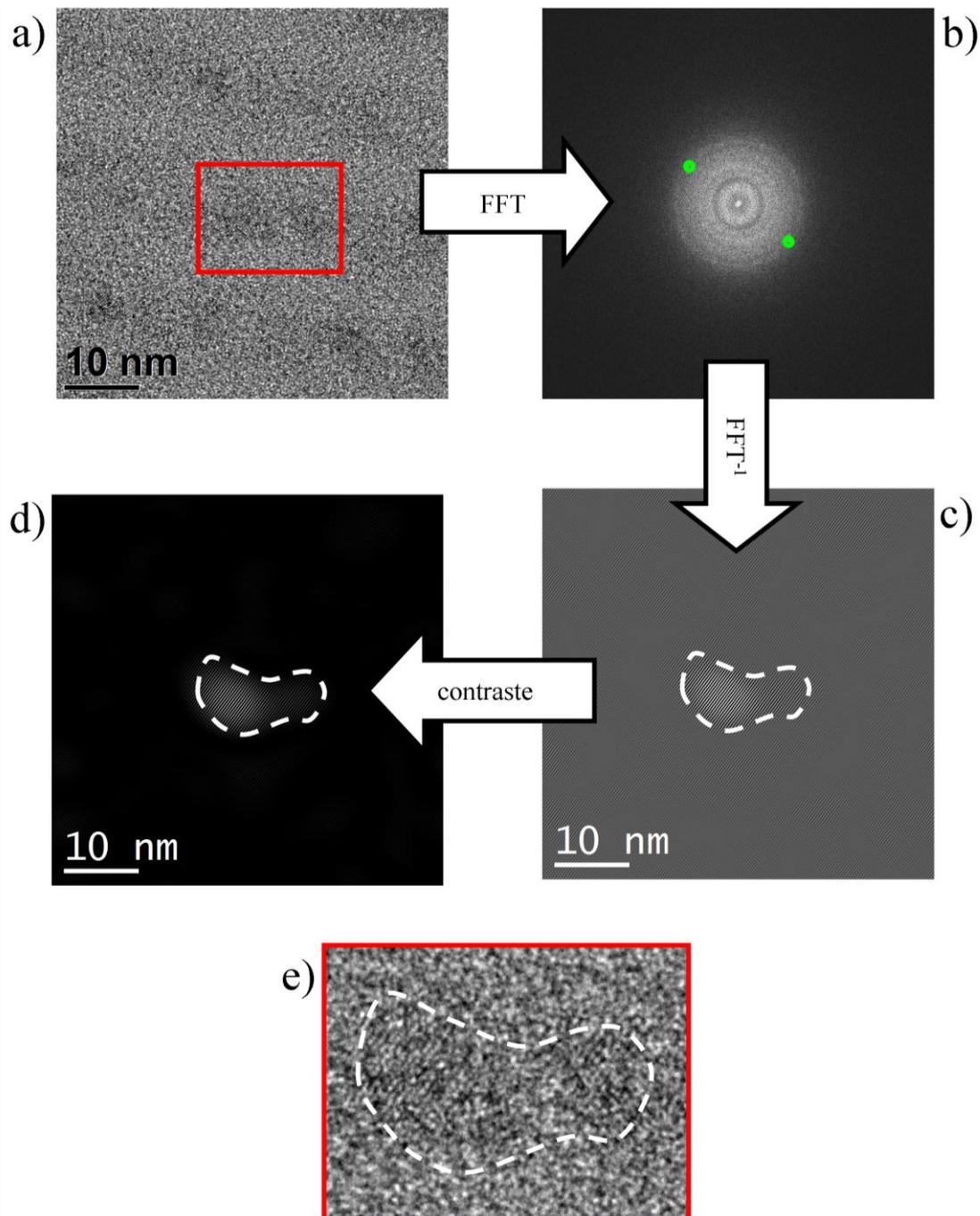


Fig. 4.8 : a) Image en coupe transverse de l'échantillon D_4 obtenue en microscopie électronique à haute résolution. Le cadre rouge met en évidence une particule au sein du volume analysé. b) Transformée de Fourier de l'image de microscopie. Les cercles verts indiquent les taches sélectionnées pour filtrer l'image. c) Transformée de Fourier inverse faisant apparaître uniquement les structures cristallines liées aux taches sélectionnées. d) Image filtrée après ajustement du contraste. e) Identification de la particule cristalline sur l'image non traitée (à l'intérieur du cadre rouge).

La figure 4.8.b représente la transformée de Fourier de la micrographie décrite précédemment. Cette transformée de Fourier doit être considérée comme un traitement d'image, réalisé a posteriori de l'analyse de l'échantillon. Elle est obtenue à partir de l'image formée dans le plan image du microscope, contrairement à un cliché de diffraction qui est obtenu pendant l'analyse et qui est formé dans le plan focal du microscope. Les cercles concentriques observés sur cette image sont la signature de la structure amorphe prédominante dans le volume analysé. Sur la même image, en superposition, il est possible de distinguer quelques couples de points. Ils sont dus aux structures cristallines disséminées dans le volume analysé. Le traitement d'image que nous avons utilisé consiste à filtrer la transformée de Fourier obtenue en sélectionnant un couple de points (représentés par les cercles verts). Ce filtrage nous permet d'imager uniquement le signal provenant de structures cristallines d'une orientation donnée. Après une transformée de Fourier inverse (figure 4.8.c) et une amélioration du contraste (figure 4.8.d), seules les régions qui ont la même structure cristalline et la même orientation apparaissent. Autrement dit, il est possible d'isoler une particule monocristalline au sein de la micrographie. La particule sélectionnée est visible sur l'image non traitée à l'intérieur de l'encadré rouge (figure 4.8.e). Dans cet exemple, la particule n'est pas sphérique, confirmant les observations de sonde atomique tomographique.

Nous avons utilisé le même traitement d'image pour mettre en évidence plusieurs particules sur une micrographie réalisée dans le même échantillon (figure 4.9.a). Sur la transformée de Fourier correspondante (figure 4.9.b), trois couples de points différents ont été isolés puis filtrés (représentés par les cercles verts, rouges et bleus). Les transformées de Fourier inverses nous permettent d'observer trois particules différentes au sein de la micrographie. Comme précédemment, certaines particules observées ont des formes complexes (figures 4.9.c et 4.9.d) alors qu'une particule semble être sphérique (figure 4.9.d).

L'observation en microscopie électronique de l'échantillon D_4 confirme donc la présence de particules cristallines non sphériques au sein des couches SiO_x après une heure de recuit à 1100°C . De plus, elle nous permet de mettre en évidence des particules de plusieurs dizaines de nanomètres que nous ne voyons que partiellement en sonde atomique. Le couplage entre les analyses en sonde atomique et la microscopie électronique nous permet donc d'identifier une différence de comportement entre les couches minces de 4 nm et celles de 8 nm. Il apparaît clairement qu'en contraignant la diffusion à une épaisseur très faible, la décomposition spinodale, surtout dans ses stades avancés, mène à la formation de np-Si de quelques nanomètres de diamètre. Leurs interfaces avec la matrice sont bien définies alors

que, dans les couches les plus épaisses, le processus de décomposition spinodale conduit à la formation de structures complexes et trop grandes pour satisfaire les critères du confinement quantique.

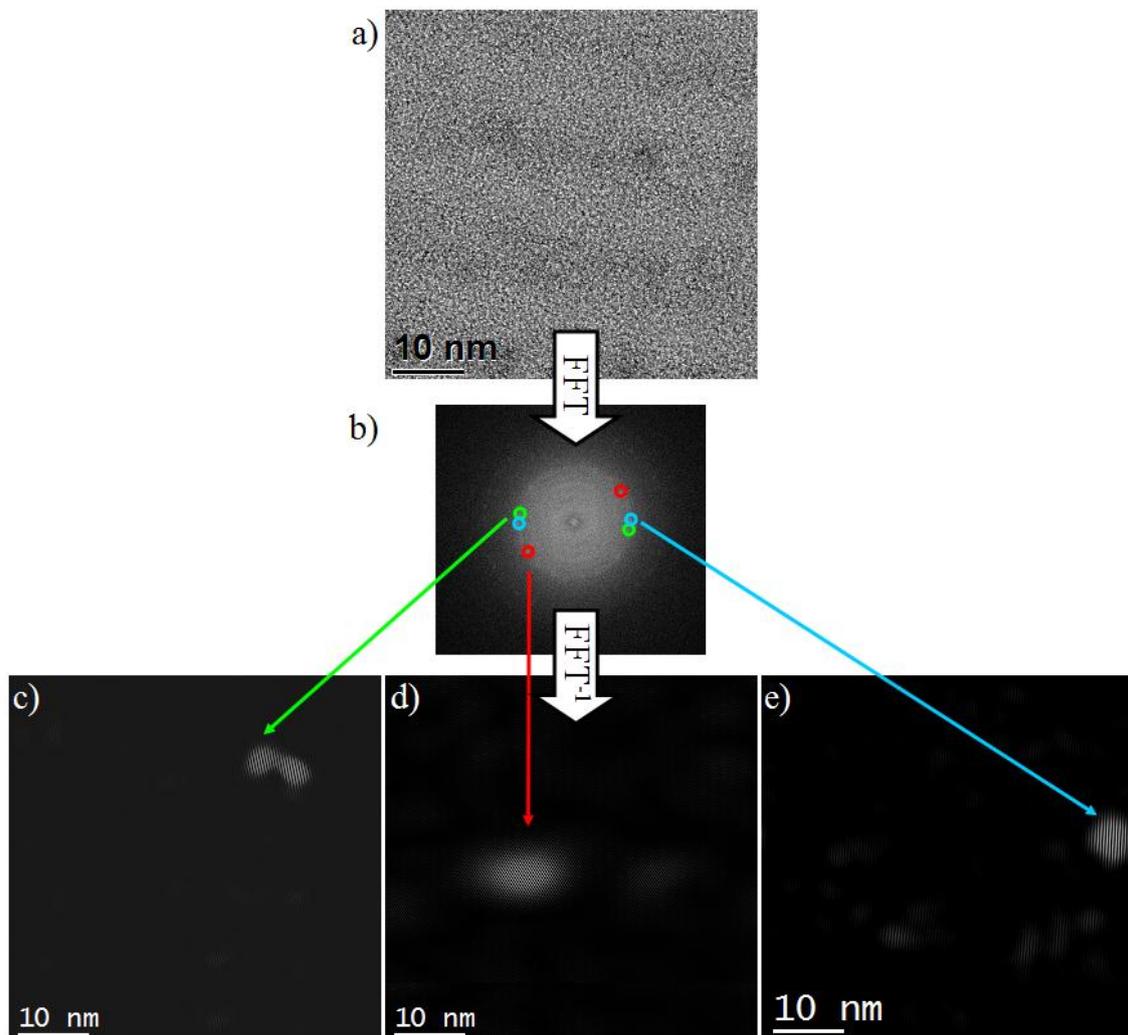


Fig. 4.9 : a) Image en coupe transverse de l'échantillon D_4 obtenue en microscopie électronique à haute résolution. b) Transformée de Fourier de l'image de microscopie. Les cercles verts, rouges et bleus indiquent les taches sélectionnées pour filtrer l'image. c) d) et e) Images de trois particules différentes obtenues par transformée de Fourier inverse.

Pour appuyer ces observations expérimentales, nous avons tenté une première approche de modélisation numérique du phénomène de décomposition spinodale contrainte dans un film mince. Pour ce faire, et étant donné les échelles mises en jeu, nous avons utilisé des simulations numériques basées sur la méthode Monte Carlo pour essayer de reproduire et étudier l'influence de l'épaisseur des couches sur la structure finale lors d'une transformation de phase au sein de couches minces de SiO_x très sursaturées. Cette modélisation nous permettra, par exemple, d'étudier l'évolution de la longueur d'onde de la décomposition

spinodale qu'il est impossible de mesurer dans les couches minces SiO_x analysées en sonde atomique en raison de leur configuration 2D.

4.2 Influence de l'épaisseur des couches SiO_x sur la décomposition : simulations Monte Carlo

De prime abord, la décomposition spinodale peut paraître néfaste puisqu'elle engendre des structures complexes qui ne sont pas des nanoparticules de silicium. Cependant, nous avons montré qu'un tel régime de décomposition peut s'avérer aussi efficace qu'un processus de germination/croissance s'il prend place dans un film de quelques nanomètres d'épaisseur.

Ce sujet est de plus en plus étudié. En effet, avec les techniques de déposition comme les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (PVD et CVD) ou de dépôts de couches minces atomiques, les couches minces sont devenues une thématique de recherche à part entière au sein des sciences de la matière. Logiquement, l'étude des transformations de phase s'intéresse de plus en plus aux couches minces. Dès 1988, Johnson *et al.* réalisaient une étude portant sur la décomposition spinodale dans des solides contraints en deux dimensions [Johnson 1988]. De nombreuses études théoriques, plus récentes, s'intéressent à la séparation de phase et à la décomposition spinodale dans les systèmes contraints spatialement [Leo 2001, Seol 2003, Freund 2004, Hu 2004, Wise 2005, Abyzov 2007, Dubrovskii 2011] afin d'expliquer les phénomènes de décomposition gouvernés par des structures en films minces observées expérimentalement [Liu 2009].

Nous avons utilisé des simulations Monte Carlo pour étudier l'influence de l'épaisseur des couches sur la morphologie obtenue et pour confirmer les hypothèses que nous avons formulées concernant nos résultats expérimentaux. Dans un premier temps, nous détaillerons le modèle que nous avons utilisé lors de ces simulations. Nous présenterons, par la suite, les principaux résultats de simulation et les comparerons aux résultats de sonde atomique.

4.2.1 Modèle de simulation Monte Carlo

Nous avons choisi d'utiliser un modèle dit de « liaisons coupées ». Ce modèle repose sur la diffusion d'une lacune au sein d'un alliage A-B dont les atomes A et B sont disposés aux nœuds d'un réseau rigide. Dans un tel système, la probabilité d'échange de la lacune avec un atome voisin (A ou B) est liée à la fréquence de saut :

$$W_{A-V} = \nu_A \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (4.1)$$

ou

$$W_{B-V} = \nu_B \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (4.2)$$

Dans cette expression, les termes pré-exponentiels ν_A ou ν_B sont définis comme les « fréquences d'attaque » qui ne dépendent que de la nature de l'espèce échangée avec la lacune. Pour que l'échange ait lieu, le système doit franchir une barrière d'énergie ΔE . Pour calculer la fréquence de saut W_{A-V} ou W_{B-V} de la lacune, il nous faut donc déterminer ΔE .

Dans le modèle considéré, l'énergie interne associée à une configuration (i) donnée du système s'écrit :

$$E_{(i)} = E_{conf} + E_{vib} + E_{int} \quad (4.3)$$

où E_{conf} est l'énergie de configuration du système qui résulte des interactions de paires entre les atomes disposés sur le réseau rigide. E_{vib} est l'énergie de vibration des atomes autour de leur position et E_{int} l'énergie interne provenant des interactions entre constituants des atomes (comme les interactions entre les ions et les électrons). La variation de ces deux contributions énergétiques est négligeable par rapport à la variation de E_{conf} . Dans cette situation, si l'on ne prend en compte que les interactions entre premiers voisins, l'énergie interne du système peut être exprimée comme la somme des potentiels d'interactions de paires :

$$E_{(i)} = E_{conf} = N_{AA}V_{AA} + N_{BB}V_{BB} + N_{AB}V_{AB} + N_{AV}V_{AV} + N_{BV}V_{BV} \quad (4.4)$$

où N_{xy} est le nombre de paires entre atomes x-y dans le volume simulé et V_{xy} est l'énergie potentielle d'un paire x-y. N_{xV} est le nombre de paires entre la lacune et les atomes x. V_{xV} est l'énergie d'interaction entre la lacune et les atomes x.

La figure 4.10.a représente la barrière énergétique ΔE à franchir par le système pour passer d'une configuration (i) à une configuration (j) illustrées respectivement par les figures 4.10.b et 4.10.d. Lors de cet échange, un atome A est placé en position de col avant d'être échangé avec la lacune (figure 4.10.c). Dans cet exemple, il faut couper sept liaisons (trois

liaisons A-A, deux liaisons A-Lacune et deux liaisons B-Lacune) pour réaliser l'échange. L'énergie requise pour couper ces liaisons est l'énergie de liaisons coupées E_{lc} . La valeur de la barrière ΔE , est donnée par l'équation 4.5 :

$$\Delta E = E_{col} - E_{(i)} = E_s(A) - E_{lc} \tag{4.5}$$

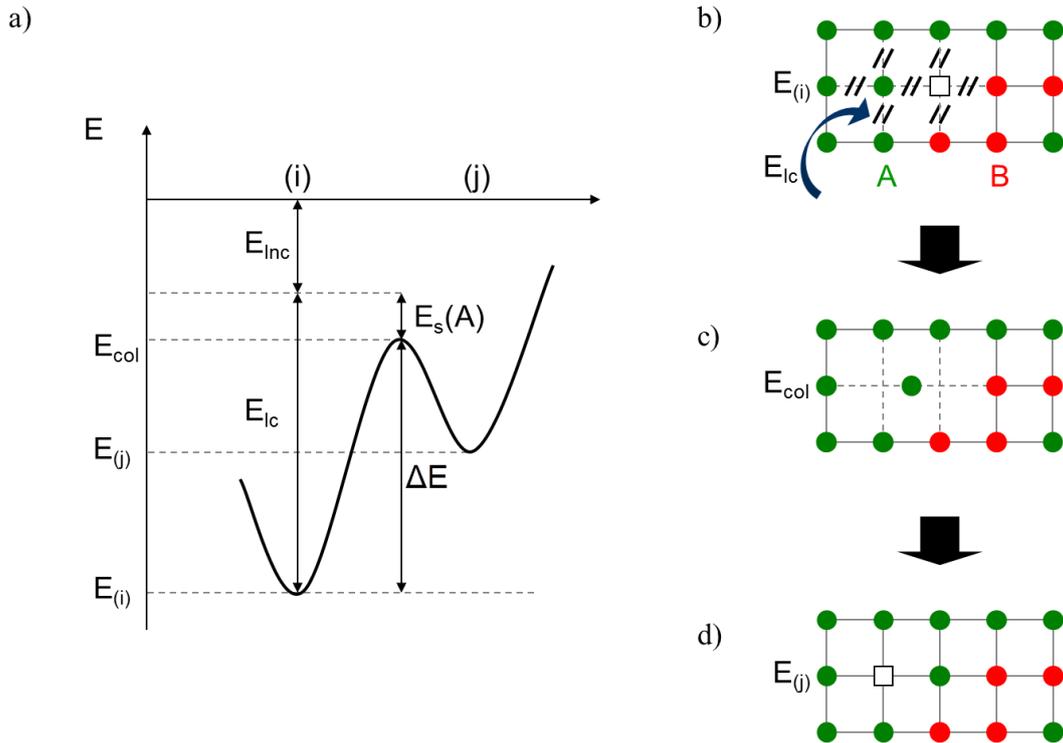


Fig. 4.10 : a) Barrière d'énergie ΔE à franchir pour passer d'une configuration (i) à une configuration (j) en fonction de l'énergie de liaisons coupées E_{lc} , de l'énergie de col $E_s(A)$ et de l'énergie des liaisons non coupées E_{lnc} . b), c) et d) Représentation schématique de l'échange correspondant. Lors de l'échange entre un atome A et la lacune, E_{lc} est calculé en sommant les interactions A-A, A-V et B-V barrées sur le schéma.

Dans cette expression, E_{col} est l'énergie du système lorsque l'atome A est placé en position de col, $E_{(i)}$ est l'énergie du système lorsqu'il se trouve dans la configuration (i). $E_s(A)$ est l'énergie d'interaction de l'atome A avec le système lorsqu'il est placé en position de col. En première approximation, l'énergie $E_s(A)$ est supposée constante et indépendante de l'environnement. Elle ne dépend que de la nature de l'atome échangé avec la lacune. Il est important de noter que, dans cette description, le système ne voit que la barrière d'énergie à franchir pour quitter la configuration (i). Il « ignore » l'énergie qu'il aura dans la configuration (j).

Pour une configuration donnée, il est donc possible de calculer la fréquence de saut de la lacune avec chacun de ses voisins. Le but de nos simulations est de faire diffuser la lacune

en tenant compte de ces fréquences de saut afin d'observer l'évolution microstructurale de l'alliage A-B. Pour ce faire, nous utilisons une méthode Monte Carlo. Cette méthode repose sur la génération d'une chaîne de Markov (suite de configurations (i), (j)...) qui converge vers l'état d'équilibre du système [Metropolis 1953]. Une configuration (j) ne dépend que de la configuration (i) qui la précède immédiatement et le système n'a pas de mémoire.

Plusieurs algorithmes peuvent être utilisés en Monte Carlo pour sélectionner l'atome voisin à échanger avec la lacune et quantifier la probabilité de l'échange. L'algorithme le plus connu est celui développé par Metropolis *et al.* [Metropolis 1953] :

1. Tirage aléatoire d'une transition d'une configuration (i) vers une configuration (j),
2. Calcul de ΔE et de la probabilité de transition,
3. Tirage d'un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Si ce nombre est plus grand que la probabilité de transition, la transition est acceptée,
4. Retour à l'étape 1.

Cet algorithme, s'il est bien adapté pour étudier les propriétés d'équilibre des systèmes simulés, ne peut pas fonctionner pour des températures basses pour lesquelles les probabilités de transition sont extrêmement faibles, entraînant un refus quasi systématique de toutes les transitions. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser un autre type d'algorithme : l'algorithme à temps de résidence [Cox 1965, Young 1966, Bortz 1975]. Dans cette logique, on calcule d'abord les probabilités de toutes les transitions possibles, puis on sélectionne aléatoirement un de ces évènements :

1. Calcul des probabilités de chaque transition possible par unité de temps (qui correspondent aux fréquences de saut $W_1, W_2...$) parmi les N transitions possibles,
2. Tirage d'un nombre aléatoire r compris entre 0 et 1,
3. Choix d'une transition suivant la procédure ci-dessous :

Sur un segment de longueur L égale à :

$$L = \sum_{i=1}^N W_i \quad (4.6)$$

et comprenant N segments de longueur W_i , on choisit la $i^{\text{ème}}$ transition quand $r \times L$ tombe sur le $i^{\text{ème}}$ segment,

4. Retour à l'étape 1.

De cette façon, à chaque pas Monte Carlo, une transition est effectuée vers une nouvelle configuration. A cette transition est attribué un poids statistique L qui peut être relié au temps de la réaction.

4.2.2 Paramétrage et adaptation du modèle aux problèmes bidimensionnels

L'avantage des simulations Monte Carlo est de fournir des résultats à l'échelle atomique, directement comparables avec les résultats obtenus expérimentalement en sonde atomique tomographique. Cependant, pour utiliser cette technique de simulation, nous avons dû simplifier le système étudié et nous focaliser sur l'évolution structurale d'une décomposition spinodale en couche mince.

- **Simplification du système étudié :**

La première simplification apportée au modèle concerne le diagramme de phase Si-O. Dans la réalité, il prévoit la présence d'un composé stœchiométrique SiO_2 et d'oxygène gazeux aux températures qui nous intéressent. Dans nos simulations, nous avons étudié un alliage binaire A-B qui ne tiens pas compte des composés stœchiométriques ou des phases gazeuses.

De plus, dans nos expériences, la décomposition prend place dans une couche mince de silice riche en silicium amorphe au sein de multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Pour nous affranchir des problèmes liés à la diffusion du silicium au travers des barrières de diffusion, nous n'avons simulé qu'une unique couche riche en soluté. Nous avons ainsi considéré que l'excès de silicium ne pouvait pas diffuser au sein des couches de silice.

Nos simulations Monte Carlo s'effectuant au sein d'un réseau rigide, il ne nous a pas été possible de reproduire la structure amorphe de la silice. Nous l'avons donc remplacée par un réseau cubique centré, dans lequel les précipités sont parfaitement cohérents avec la matrice. Les phénomènes diffusifs mis en jeu dans les structures amorphes, comme la diffusion à l'aide de paires « lacune-simplexe » ont également été remplacés par un phénomène de diffusion lacunaire

- **Potentiels d'interactions entre atomes :**

Dans cette section, nous détaillerons les potentiels d'interaction que nous avons utilisés dans nos simulations, ainsi que les paramètres importants liés à la modélisation d'une couche contrainte en deux dimensions.

Les potentiels d'interaction entre les atomes A et B et la lacune sont paramétrés de façon arbitraire afin de s'assurer de se situer au-delà de la limite spinodale pour des excès de 30% at. de B dans A. Ils sont résumés dans le tableau 4.1. Le code et les potentiels utilisés lors de nos simulations ont été développés pour la simulation d'alliages Fe-Cr par Pareige *et al.* et sont connus pour induire une décomposition spinodale dans cette gamme de concentration. Lors des simulations, la température est fixée à un septième de la température critique T_c pour laquelle la lacune de miscibilité se referme, conformément à nos expériences qui se déroulent à 1100°C alors que $T_c \approx 7500^\circ\text{C}$.

Tab. 4.1 : Potentiels d'interaction de paires et énergies de col en fonction de la nature chimique des éléments de l'alliage A-B utilisés dans les simulations Monte Carlo.

	A	B
V_{XX}	-1,070 eV	-1,025 eV
V_{XY}	-1,030 eV	
V_{XV}	-0,305 eV	-0,151 eV
$E_s(X)$	-9,280 eV	-8,925 eV

- **Conditions aux bords du volume simulé :**

Les boîtes de simulation utilisées ont des tailles variables. La surface de la couche mince est toujours égale à 64×64 mailles mais l'épaisseur h de la couche, elle, varie entre 4 et 64 mailles. Comme le montre la figure 4.11, les conditions aux bords de la boîte varient en fonction de la direction considérée. Dans le plan de la couche mince (plan xy), des conditions aux limites périodiques sont utilisées (figure 4.11.a). Si la lacune atteint une extrémité du film mince suivant les directions x ou y , elle peut donc continuer à diffuser et se retrouve sur le côté opposé du film. Dans la direction z , ces limites périodiques sont supprimées (figure 4.11.b). Si la lacune atteint les bords de la boîte selon cette direction, elle est contrainte à retourner à l'intérieur du film mince. Cette condition permet de reproduire les barrières de diffusion SiO_2 utilisées dans les super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$.

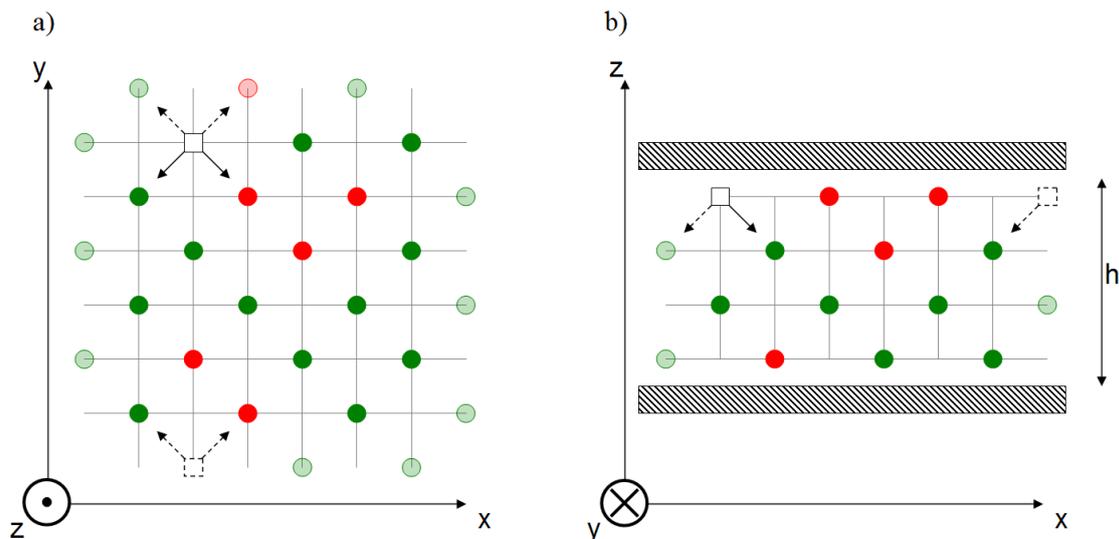


Fig. 4.11 : Représentation schématique d'un volume simulé. Dans le plan xy , des conditions aux limites périodiques sont appliquées. Lorsque la lacune arrive en bord de boîte, elle peut continuer à diffuser et rejoint le bord opposé de la boîte de simulation. Dans la direction z , les conditions aux limites périodiques sont supprimées. Lorsque la lacune arrive en bord de boîte, elle est contrainte à retourner dans le volume du film mince.

Lorsque la lacune se trouve à l'intérieur du film, elle est toujours entourée de 8 premiers voisins avec lesquels elle peut être échangée (le nombre de premiers voisins est lié à la structure cristallographique choisie, ici nous avons utilisé un réseau cubique centré). Ces échanges requièrent la rupture de 15 liaisons. Lorsque la lacune est placée en $z = 1$ ou $z = (h-1)$, elle peut être échangée avec les atomes situés en $z = 0$ ou $z = h$. Ces échanges ne nécessitent la rupture que de 11 liaisons et sont hautement favorisés. Dans la pratique, si cet effet n'est pas pris en compte, la lacune reste piégée sur l'un des bords de la boîte pendant toute la durée de la simulation. Pour circonscrire ce problème, nous avons introduit une énergie V_{int} importante ($V_{int} = -10$ eV) qui s'ajoute aux potentiels des liaisons à couper lorsque la lacune se trouve dans cette configuration. De cette façon, la lacune est systématiquement repoussée vers le volume de la couche lorsqu'elle approche du bord du film.

- **Nombre de Pas Monte Carlo en fonction du volume simulé :**

Le nombre de pas Monte Carlo (PMC) utilisé lors de nos simulations est fonction de la hauteur h de chaque film mince modélisé. En effet, nous voulons comparer des volumes dans lesquels la transformation de phase est au même stade d'avancement. Chaque volume contient une unique lacune. Artificiellement, la concentration de lacune dans une couche de volume $V_1 = 64 \times 64 \times 4$ mailles est donc deux fois plus grande que dans une couche de volume $V_2 = 64 \times 64 \times 8$ mailles. Il faudra donc deux fois plus de pas Monte Carlo dans le volume V_2

que dans le volume V_l pour observer des stades de décomposition comparables. Les temps de simulations seront donc donnés sous forme de multiples de h afin de prendre en compte ce phénomène.

Une fois ces considérations (et simplifications) prises en compte, il est possible de simuler des couches minces de différentes tailles et d'étudier l'influence de l'épaisseur sur l'évolution microstructurale du film à l'échelle atomique.

4.2.3 Décomposition spinodale en volume et dans un film mince

La première étape de notre travail de simulation consiste à valider le modèle utilisé en volume. Pour ce faire une boîte cubique de $64 \times 64 \times 64$ mailles est utilisé. Pour différents temps de simulations, nous observons le développement de fluctuations de concentration puis leur coalescence conformément à la théorie de la décomposition spinodale. Pour mesurer la longueur d'onde caractéristique de ces fluctuations, nous avons utilisé des profils d'auto-corrélation. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la couche simulée sur la microstructure obtenue après simulation. Pour ce faire, nous avons simulé des volumes de $64 \times 64 \times 16$ mailles, $64 \times 64 \times 8$ mailles et $64 \times 64 \times 4$ mailles.

- **Modélisation de la décomposition spinodale en volume :**

La figure 4.12 représente une boîte de $64 \times 64 \times 64$ mailles contenant 30% d'atomes B et 70% d'atomes A. La configuration initiale du volume ($\text{PMC} = 0$) est homogène. Les atomes B sont répartis aléatoirement sur le réseau cubique centré (figure 4.12.a). Au cours de la simulation, la lacune diffuse dans le volume. Ce faisant, elle s'échange soit avec des atomes B, soit avec des atomes A. La concentration en atome B excédant la limite spinodale, la configuration aléatoire initiale est instable, et des fluctuations de concentration apparaissent. Pour diminuer son énergie totale, le système a tendance à favoriser les paires A-A et les paires B-B.

D'abord de faible amplitude, ces fluctuations atteignent rapidement leur amplitude maximale (100% d'atomes B). Pour un nombre de pas Monte Carlo $\text{PMC} = h \times 10^8$ (figure 4.12.b), des zones pures en B sont déjà observées au sein de fluctuations de concentration diffuses. En augmentant le temps de simulation à $\text{PMC} = 5 \times h \times 10^8$ (figure 4.12.c), puis $\text{PMC} = 10 \times h \times 10^8$ (figure 4.12.d), l'interface des zones enrichies en B devient abrupte. Une

structure pure en atome B interconnectée est alors observée dans l'ensemble du volume simulé. Ces temps de simulations correspondent aux temps avancés de la décomposition spinodale, pour lesquels l'amplitude des fluctuations n'évolue plus. Les structures complexes riches en atomes B entrent dans un régime de coalescence au cours duquel leur interface devient abrupte et leur taille augmente. C'est l'évolution typique d'une décomposition spinodale en volume suivie d'une coalescence.

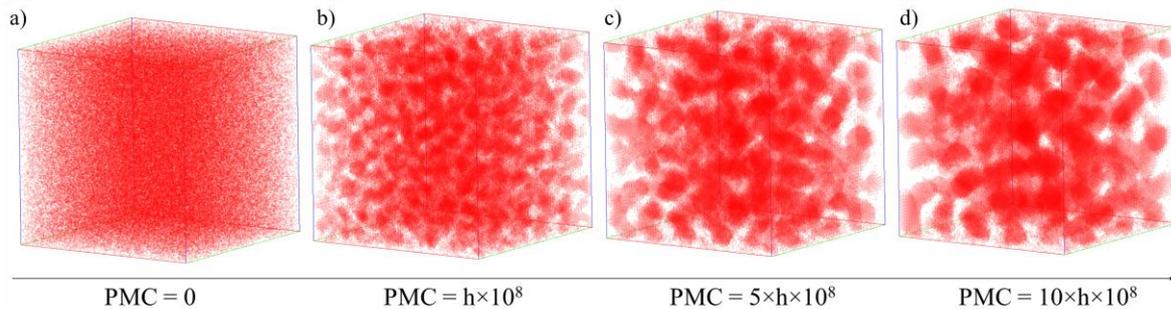


Fig. 4.12 : Simulation Monte Carlo de la décomposition spinodale en volume dans l'alliage A-B contenant 30% d'atomes B. Les atomes B sont représentés en rouge pour plusieurs temps de simulation : a) configuration initiale ; b) après $h \times 10^8$ PMC ; c) après $5 \times h \times 10^8$ PMC ; d) après $10 \times h \times 10^8$ PMC. Volume de la boîte : $64 \times 64 \times 64$ mailles.

Estimer la taille des fluctuations de composition dans le cas d'une décomposition spinodale n'est pas aussi évident que dans le cas d'objets sphériques. Les fluctuations observées dans une structure spinodale peuvent être assimilées à des ondes de concentration dont la dimension caractéristique est donnée par leur longueur d'onde λ .

Pour mesurer λ dans les volumes simulés, nous avons utilisé des profils d'auto-corrélation. Cette méthode consiste à tracer un profil de concentration dans une boîte de $10 \times 10 \times 64$ mailles au sein du volume simulé. Un profil de concentration identique au premier est généré. Les deux profils sont ensuite comparés l'un à l'autre pour estimer leur degré de similitude (ou corrélation). Puis, ils sont décalés de 0,5 maille et comparés à nouveau. Le niveau de corrélation des deux profils (donné en %) est reporté sur un graphique en fonction du décalage. Une corrélation de 100 % indique une corrélation maximale (obtenue si les deux profils sont identiques). Cette méthode est reportée dans l'annexe 2.

La figure 4.13 représente un profil d'auto-corrélation obtenu dans le volume précédent, pour un temps de simulation $\text{PMC} = h \times 10^8$. Des pics caractéristiques apparaissent lorsque le profil de concentration se répète sur lui-même. La moyenne des distances qui

séparent ces pics donne une mesure directe de la longueur d'onde λ de la structure interconnectée. Dans l'exemple donné, la valeur moyenne de l'écart entre les pics du profil d'auto-corrélation donne une longueur d'onde $\lambda = 8,25$ mailles.

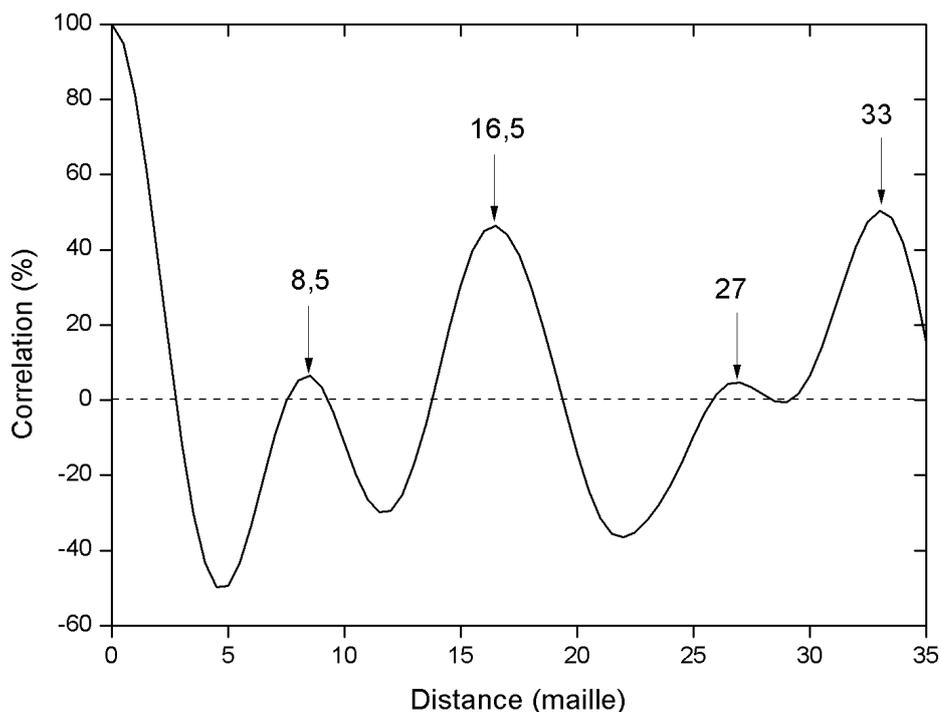


Fig. 4.13 : Profil d'auto-corrélation réalisé dans le volume cubique après $h \times 10^8$ PMC. Un volume de $10 \times 10 \times 64$ mailles au sein de la boîte de simulation a été utilisé pour réaliser ce profil. Les pics caractéristiques correspondants aux maxima de corrélation sont indiqués par des flèches.

Le tableau 4.2 donne les valeurs de λ calculées à partir de cinq profils d'auto-corrélation réalisés dans chacun des volumes représentés sur la figure 4.12. Après $h \times 10^8$ pas Monte Carlo, la longueur d'onde des fluctuations de concentration est de 8,3 mailles. En augmentant le temps de simulation, λ augmente continuellement. Pour $\text{PMC} = 5 \times h \times 10^8$ et pour $\text{PMC} = 10 \times h \times 10^8$, λ est respectivement égal à 11,9 mailles et à 15,3 mailles.

Tab. 4.2 : Longueur d'onde des fluctuations de concentration mesurées à l'aide de profils d'auto-corrélation en fonction du temps de simulation.

Temps de simulation (en PMC)	$h \times 10^8$	$5 \times h \times 10^8$	$10 \times h \times 10^8$
λ (en maille)	8,3	11,9	15,3

Ces premières simulations, réalisées dans une boîte cubique, permettent de valider le modèle de simulation utilisé. Elles montrent la possibilité de modéliser la décomposition spinodale d'un alliage binaire en volume grâce au modèle de liaisons coupées et aux potentiels utilisés. Ces simulations permettent également de mesurer la longueur d'onde des fluctuations de concentration en fonction du temps de simulation. Nous verrons que ce paramètre est très important pour comprendre la décomposition contrainte dans des couches d'épaisseur réduite.

- **Modélisation de la décomposition spinodale en couche mince :**

La figure 4.14 représente 3 boîtes de simulation de différentes épaisseurs : $h = 4$, $h = 8$ et $h = 16$. Les atomes B sont représentés en rouge dans chacune de ces boîtes, pour quatre temps de simulation : la configuration initiale ($\text{PMC} = 0$), $\text{PMC} = h \times 10^8$, $\text{PMC} = 5 \times h \times 10^8$ et $\text{PMC} = 10 \times h \times 10^8$. Dans toutes les configurations initiales ($\text{PMC} = 0$), les atomes B sont répartis aléatoirement.

La couche la plus épaisse ($h = 16$) adopte un comportement comparable à la décomposition spinodale en volume. Même après un temps de simulation $\text{PMC} = 10 \times h \times 10^8$, des structures interconnectées sont observées.

Dans la couche de 8 mailles d'épaisseur ($h = 8$), un temps de simulation de $\text{PMC} = h \times 10^8$ conduit à la formation de fluctuations de concentration interconnectées. Après un temps de simulation $\text{PMC} = 5 \times h \times 10^8$, cette structure interconnectée est perdue. Si quelques fluctuations interconnectées perdurent, elles sont majoritairement remplacées par des zones pures en atomes B et isolées. Cette effet est encore plus marqué après un temps de simulation $\text{PMC} = 10 \times h \times 10^8$.

Le comportement de la couche la plus fine ($h = 4$) est, quant à lui, très différent de celui observé précédemment en volume. Dès un temps de simulation $\text{PMC} = h \times 10^8$, des structures enrichies en atomes B isolées les unes des autres sont observées. Ces structures isolées sont également observées pour des temps de simulation plus long ($\text{PMC} = 5 \times h \times 10^8$ et $\text{PMC} = 10 \times h \times 10^8$). Pour ces temps de simulation plus longs, ces particules coalescent. Certaines petites particules disparaissent au profit des plus grosses et certaines particules coagulent.

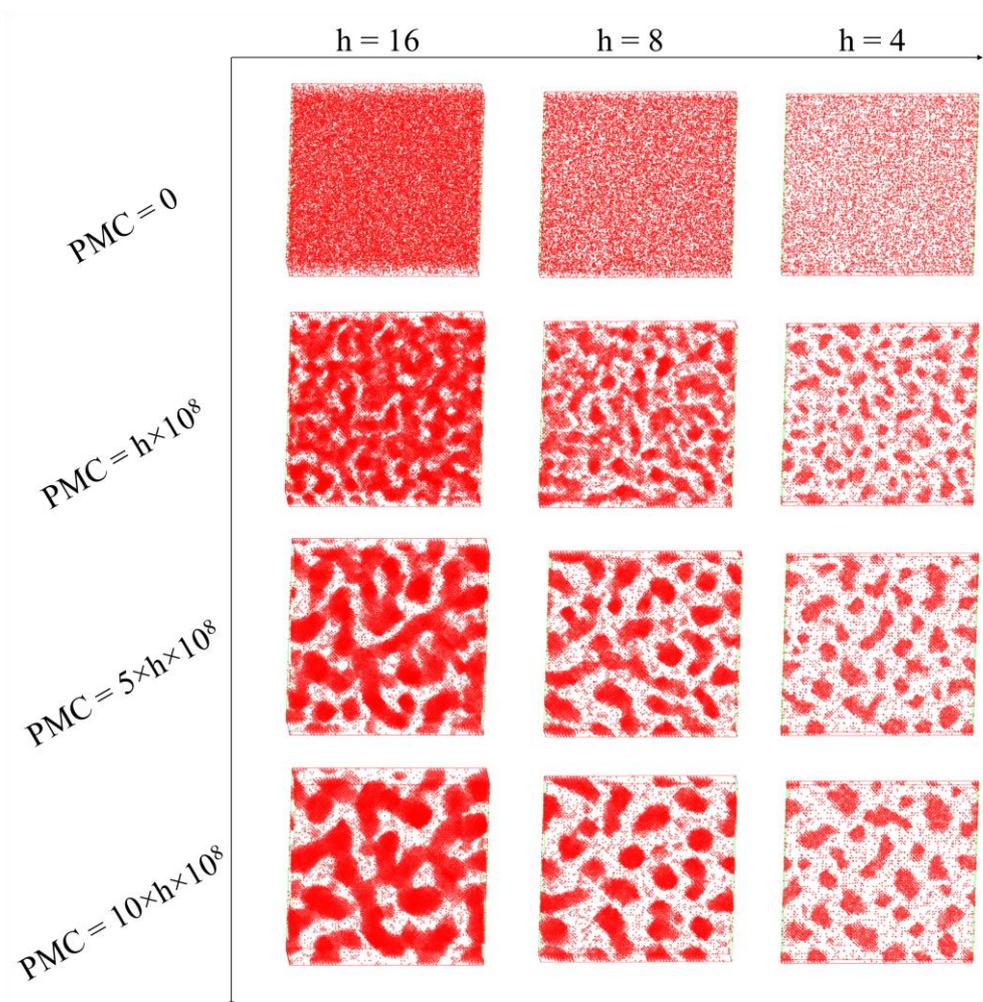


Fig. 4.14 : Simulation Monte Carlo de la décomposition spinodale dans des couches minces. Trois volumes d'épaisseur différente ont été simulés : $h = 4$ mailles ; $h = 8$ mailles ; $h = 16$ mailles. Ces volumes sont représentés dans leur configuration initiale et après $h \times 10^8$ PMC, $5 \times h \times 10^8$ PMC, $10 \times h \times 10^8$ PMC. Pour plus de clarté, seuls les atomes B sont représentés.

Pour mieux comprendre le comportement des couches minces lors de la décomposition spinodale, il faut comparer l'épaisseur de la couche à la longueur d'onde des fluctuations de concentration que nous avons déterminées en volume.

Dans le cas de la couche la plus épaisse ($h = 16$), h est toujours plus élevé que la longueur d'onde des fluctuations λ dont la valeur maximale atteint 15,3 mailles. Les structures interconnectées sont alors observées pour tous les temps de simulation.

Dans le cas de la couche intermédiaire ($h = 8$), des fluctuations de concentration sont observées après $h \times 10^8$ pas Monte Carlo. Pour ce temps de simulation, nous avons montré que $\lambda = 8,3$ mailles et est donc comparable à l'épaisseur de la couche. Pour des temps de simulations $\text{PMC} = 5 \times h \times 10^8$ et $\text{PMC} = 10 \times h \times 10^8$, λ prend des valeurs supérieures à

l'épaisseur de la couche (11,9 et 15,3 mailles respectivement) et les fluctuations de concentration laissent place à des particules isolées.

Dans le cas de la couche la plus mince ($h = 4$), l'épaisseur de la couche est toujours inférieure à cette longueur d'onde qui varie entre 8,3 mailles et 15,3 mailles. Des structures isolées sont systématiquement créées dans cette couche.

- **Comparaison simulation / expérience :**

La figure 4.15 permet de comparer les résultats obtenus en sonde atomique tomographique et en simulation Monte Carlo. Lors de l'analyse des séries d'échantillons B et D nous avons émis l'hypothèse que, selon l'épaisseur de la couche SiO_x , la décomposition spinodale en couche mince pouvait produire des np-Si semblables à celles créées lors d'un processus de germination / croissance classique. La reconstruction de l'échantillon B₁₀, représenté sur la figure 4.15.a, en est un bon exemple.

Les simulations Monte Carlo confirment cette hypothèse. Dans la couche mince d'épaisseur $h = 8$ représenté sur la figure 4.15.b, des structures très similaires à celles observées expérimentalement ont été créées. Les simulations nous ont permis de mieux comprendre l'influence de l'épaisseur de la couche sur la microstructure finale observée. Lorsque la longueur d'onde λ des fluctuations de concentration dépasse l'épaisseur h de la couche, les structures interconnectées typiquement observées en décomposition spinodale laissent place à des structures isolées qui s'apparentent à des nanoparticules.

Cette évolution microstructurale, déjà observée par Seol *et al.* à l'aide de simulations en champ de phase [Seol 2003], est caractéristique d'une décomposition spinodale contrainte dans un film mince. Au cours de la décomposition, la longueur d'onde des fluctuations de concentration augmente. Lorsque celle-ci est inférieure à l'épaisseur de la couche, tout se déroule comme si la décomposition prenait place dans un volume infini. Lorsque la longueur d'onde dépasse l'épaisseur de la couche, cependant, les fluctuations de concentration sont confinées dans la couche mince. La longueur d'onde est « bloquée ». Les fluctuations de concentration s'alignent alors perpendiculairement au film mince sous forme de cylindres. Leurs dimensions caractéristiques (rayon et distance entre les cylindres) continuent alors d'augmenter pendant la coalescence.

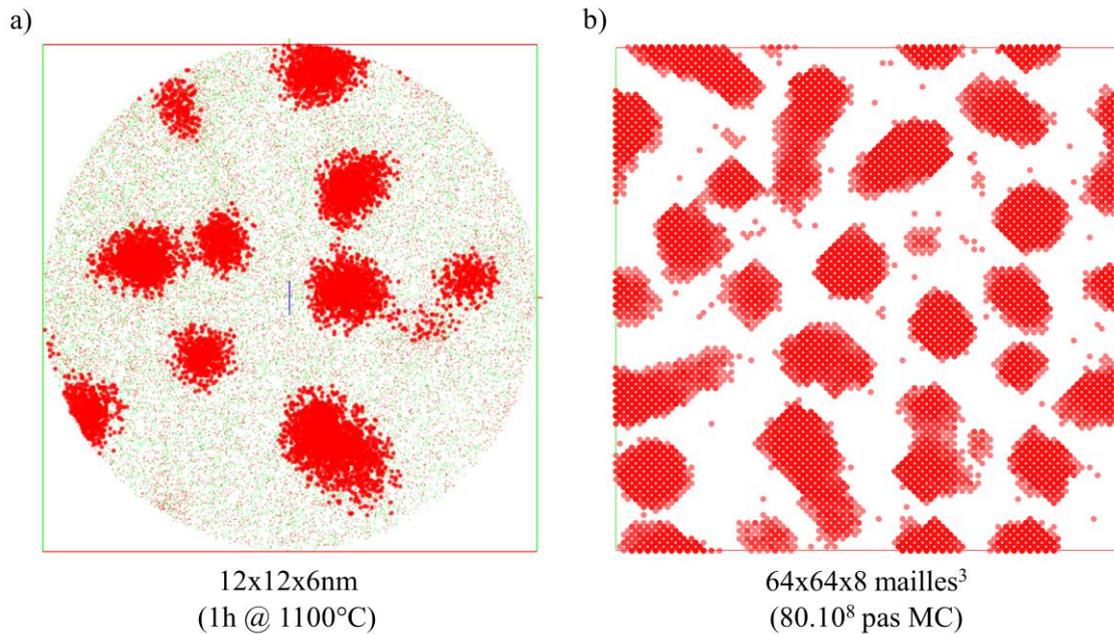


Fig. 4.15 : Comparaison entre les résultats obtenus en sonde atomique tomographique et en simulations Monte Carlo. a) Reconstruction 3D d'une couche SiO_x de l'échantillon B_{10} obtenue en sonde atomique. Les zones contenant plus de 55 % at. de silicium sont représentées en rouge. b) Décomposition spinodale simulée dans une couche mince en Monte Carlo. Seuls les atomes de soluté B sont représentés.

Il est donc possible de créer des np-Si par deux modes de décomposition différents : la germination/croissance ou la décomposition spinodale. Mais qu'en est-il des applications potentielles de ces matériaux ? Quel est le mécanisme qui est le plus intéressant du point de vue des propriétés physiques des np-Si ?

Pour les bilans thermiques les moins élevés, de l'ordre d'une heure à 900°C typiquement, un processus de germination classique est à privilégier puisqu'il permet de former directement des particules sphériques de taille nanométrique alors que la décomposition spinodale conduit à la formation de structures interconnectées et diffuses. L'excès de silicium dans les couches SiO_x ne doit donc pas dépasser 26%.

Pour les bilans thermiques plus élevés, une heure à 1000°C ou 1100°C par exemple, les deux processus sont équivalents. Même si les particules n'ont pas la même « histoire », la microstructure finalement observée est la même. L'utilisation d'une structure en super-réseau permet de contraindre la transformation de phase dans les couches SiO_x et de produire des nanoparticules dans les deux cas. Dans ce cas, des excès de silicium peuvent être utilisés dans les couches SiO_x , permettant d'obtenir une plus grande densité de nanoparticules.

Cette observation est très importante car la microstructure des couches SiO_x après recuit contrôle directement les propriétés physiques du matériau élaboré, comme nous le verrons dans la section suivante.

4.3 Propriétés optiques des multicouches SiO_x

Prévoir la microstructure qui sera obtenue lors du recuit des super-réseaux n'est pas une fin en soi. Nous l'avons répété à plusieurs reprises dans ce manuscrit, le contrôle de la taille des np-Si, de leur densité, de leur interface et de la qualité de l'oxyde a pour objectif un meilleur contrôle des propriétés optiques et électriques des systèmes à base de np-Si.

Pour conclure notre étude, nous rappellerons donc les différents types de microstructures obtenues dans nos échantillons en fonction de leurs paramètres d'élaboration et nous comparerons ces résultats aux mesures de photoluminescence effectuées par Mlle P. N. Ramesh Sundar lors de son travail de thèse au CIMAP de Caen (soutenu le 26 septembre 2012) afin de corrélérer microstructure et propriétés optiques de nos matériaux.

4.3.1 Mesures de photoluminescence : principe

La spectroscopie de photoluminescence consiste à étudier la réponse optique d'un matériau lorsqu'il est éclairé par une source lumineuse. Comme nous l'avons expliqué dans la section 1.2.2, lorsqu'un photon est absorbé dans un matériau à base de np-Si, son énergie est transférée aux électrons de ce dernier. Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de bande interdite du silicium, alors une paire électron-trou peut être créée au sein des np-Si. Dans ce cas, la paire électron-trou, ou exciton, peut se recombiner en émettant un photon à son tour (recombinaison radiative).

En excitant les super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ à l'aide d'un laser et en récoltant la lumière réémise par le matériau à l'aide d'un détecteur, il est possible d'établir un spectre de photoluminescence, signature de la réponse optique du matériau étudié. Ce spectre est établi en mesurant l'intensité des rayons lumineux réémis par l'échantillon après excitation en fonction de leur longueur d'onde.

Lors de l'analyse de nos échantillons, un laser Argon INNOVA CW 90C a été utilisé pour exciter le matériau (Argon INNOVA CW 90C) avec une longueur d'onde de 488 nm. Le système de détection est composé d'un monochromateur (TRIAX 180 HORIBA Jobin Yvon), d'un photomultiplicateur (PM Vis PL R5108 HAMARATSU) et d'un amplificateur (AMPLI FEMTO DHPKA-100 DC-200MHz).

4.3.2 Corrélation photoluminescence / microstructure dans les multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$

Nous avons vu qu'en fonction des paramètres de dépôt, il est possible d'obtenir une grande variété de microstructures. Dans cette section, nous classerons ces microstructures en trois catégories :

- (i) les séries d'échantillons A et B qui contiennent des np-Si sphériques arrangées dans une structure en super-réseau,
- (ii) la série d'échantillons C qui contiennent des nanostructures de silicium mais où l'épaisseur des barrières de diffusion est trop faible et la structure en super-réseau est perdue,
- (iii) et la série d'échantillons D dans lesquels les couches SiO_x sont les plus épaisses et où la décomposition n'est plus contrainte à deux dimensions.

- **Microstructure contenant des np-Si :**

Dans les échantillons des séries A et B, nous avons vu qu'il était possible de créer des nanoparticules de silicium sphériques par deux processus de décomposition : germination/croissance ou décomposition spinodale. Dans ces échantillons, la structure en super-réseau est assurée par des barrières de diffusion SiO_2 suffisamment épaisses (3 ou 4 nm d'épaisseur).

La figure 4.15.a représente les spectres de photoluminescence obtenus en analysant la série d'échantillons B.

Les échantillons non recuits et recuits 1h à 900°C ne présentent pas de pic de photoluminescence. Cette observation est cohérente avec le fait que, pour ces traitements thermiques, seules des fluctuations de concentration sont observées et aucune structure de silicium pur n'est clairement formée. De plus, même après 1h de recuit à 900°C, une quantité de défauts non radiatifs, des liaisons pendantes par exemple, est présente dans la matrice d'oxyde et empêchent toute photoluminescence.

Après une heure de recuit à 1000°C (échantillon B₉), un pic de photoluminescence apparaît. Le maximum du pic est obtenu à une longueur d'onde de 886 nm. Ce pic correspond à l'apparition de nanostructures de silicium au sein des couches SiO_x . Ces structures étant encore souvent interconnectées et diffuses à ce stade de la décomposition, le pic est de faible intensité.

C'est pour un recuit d'une heure à 1100°C (échantillon B_{10}) que le pic de photoluminescence est le plus intense et légèrement décalé vers les plus faibles longueurs d'onde (876 nm), *i. e.* vers les plus grandes valeurs de gap. Comme nous l'avons montré précédemment, l'échantillon B_{10} (représenté sur la figure 4.15.b) contient des np-Si sphériques dont le diamètre moyen est de $3,2\text{ nm}$. Ces np-Si sont arrangées sous la forme de super-réseau et leur interface avec la matrice pure en silice est abrupte. C'est pour cet échantillon que le signal de photoluminescence le plus intense a été obtenu parmi tous nos échantillons.

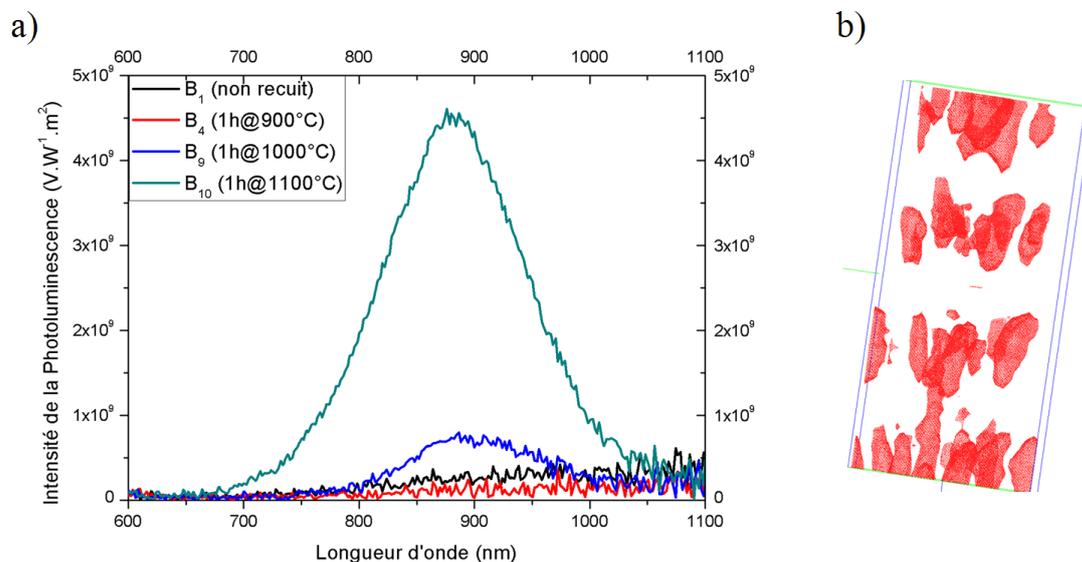


Fig. 4.16 : a) Spectre de photoluminescence obtenus sur les échantillons B_1 , B_4 , B_9 et B_{10} . b) Reconstruction 3D de l'échantillon B_{10} après analyse en sonde atomique tomographique. Les zones riches en silicium sont imagées grâce à des surfaces d'isoconcentration à 55 % at. en silicium. (volume représenté : $12 \times 12 \times 25\text{ nm}^3$)

- **Perte de la structure en super-réseau :**

Dans le chapitre 3, nous avons vu qu'en utilisant des barrières de diffusion SiO_2 trop fines, la structure en super-réseau pouvait être perdue. Dans la série d'échantillons C, l'épaisseur de ces barrières est de $1,5\text{ nm}$. Nous avons vu qu'après 1h de recuit à 1100°C , cette épaisseur n'était plus suffisante pour conserver une structure en multicouche.

La figure 4.16.a représente les spectres de photoluminescence obtenus en analysant cette série d'échantillons.

Comme dans le cas précédent, les échantillons non recuits et recuits 1h à 900°C ne présentent pas de pic de photoluminescence.

Après une heure de recuit à 1000°C (échantillon C_3), un pic de photoluminescence apparaît. Ce pic atteint une valeur maximale de $7,65 \times 10^8\text{ V.W}^{-1}.\text{m}^2$ à 882 nm . Encore une

fois, ce pic correspond à l'apparition de nanostructures de silicium au sein des couches SiO_x . Ces structures sont très similaires à celles observées dans l'échantillon B₉ décrit précédemment et les pics de photoluminescence obtenus dans les deux cas sont comparables.

Après une heure de recuit à 1100°C (échantillon C₄, représenté sur la figure 1.16.b), la structure en multicouche est perdue. L'alternance de couches riches en silicium et des barrières de diffusion n'est plus visible. La plupart des nanostructures de silicium de différentes couches coagulent et s'agglomèrent. Quelques particules nanométriques restent cependant visibles. Cette structure complexe est luminescente sous une excitation lumineuse ($\lambda = 488 \text{ nm}$) puisqu'un pic (890 nm) est observé sur le spectre de photoluminescence. Néanmoins, ce pic de photoluminescence est trois fois moins intense que celui observé pour l'échantillon B₁₀ dans lequel la structure en multicouche est conservée. En effet, la fraction volumique de précipités, dont le diamètre est inférieur à 5 nm est plus faible que dans le cas précédent en raison de la coagulation à travers les barrières de diffusion.

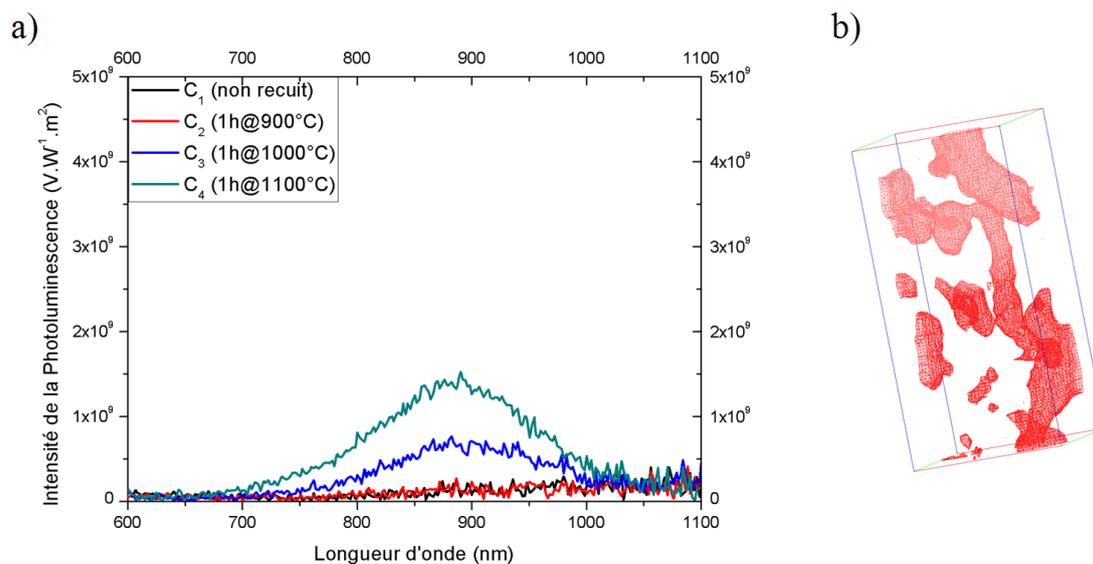


Fig. 4.17 : a) Spectre de photoluminescence obtenus sur les échantillons C₁, C₂, C₃ et C₄. b) Reconstruction 3D de l'échantillon C₄ après analyse en sonde atomique tomographique. Les zones riches en silicium sont imagées grâce à des surfaces d'isoconcentration à 55 % at. en silicium. (volume représenté : $12 \times 12 \times 25 \text{ nm}^3$)

- **Décomposition spinodale non contrainte en deux dimensions :**

Enfin, au cours de ce chapitre, nous avons montré l'importance de l'épaisseur de l'épaisseur de la couche riche en silicium, particulièrement dans le cas de la décomposition spinodale. Nous avons vu que, dans la série d'échantillons D, une épaisseur de couche SiO_x de 8 nm ne permet pas de créer des structures sphériques et isolées par décomposition

spinodale. En lieu et place de np-Si, des structures complexes sont formées lors de la décomposition.

La figure 4.17.a représente les spectres de photoluminescence obtenus en analysant cette série d'échantillons. Aucun échantillon de cette série ne présente d'émission après excitation avec le laser Ar. Comme dans les deux cas précédents, les échantillons non recuits et recuits 1h à 900°C ne contiennent pas de np-Si et les défauts non radiatifs n'ont pas été tous restaurés. Quant aux échantillons recuits 1h à 1000°C et 1h à 1100°C (figure 3.17.b), ils contiennent bien des nanostructures de silicium. En revanche, nous avons montré que pour de telles épaisseurs de couches SiO_x , ces structures créées par décomposition spinodale ne sont pas contraintes en deux dimensions. Elles adoptent des formes complexes et avec des dimensions trop grandes pour être intéressantes du point de vue de la photoluminescence.

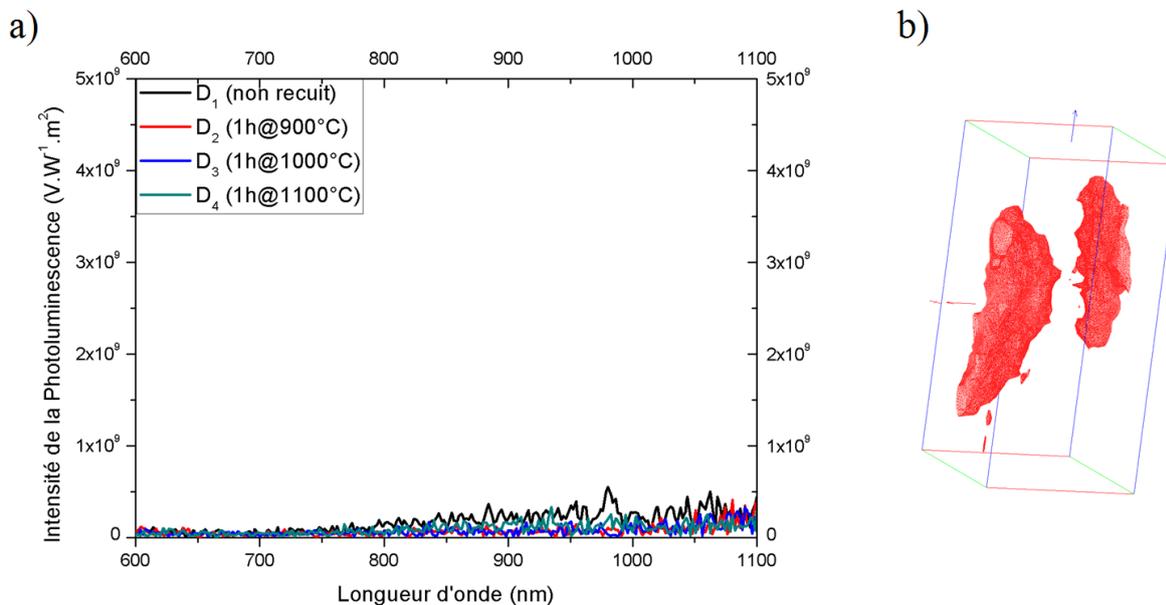


Fig. 4.18 : a) Spectre de photoluminescence obtenus sur les échantillons D₁, D₂, D₃ et D₄. b) Reconstruction 3D de l'échantillon D₄ après analyse en sonde atomique tomographique. Les zones riches en silicium sont imagées grâce à des surfaces d'isoconcentration à 55 % at. en silicium. (volume représenté : $12 \times 12 \times 25 \text{ nm}^3$)

4.4 Conclusions : décomposition en 2D et influence sur les propriétés optiques

Au cours de ce chapitre, nous avons montré qu'en contrôlant l'excès de silicium présent dans les couches SiO_x , il est possible d'observer deux modes de décomposition lors des recuits des super-réseaux $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. En augmentant la quantité de silicium en excès de 26% à 31% dans SiO_x , un changement de comportement important est observé lors de la

précipitation. Au lieu de passer par un régime de germination/croissance classique, la silice enrichie en silicium se décompose suivant un régime spinodale. A priori, un tel comportement est néfaste en vue d'applications optiques et électriques car la décomposition spinodale induit la formation de variations de concentrations diffuses et interconnectées dans un matériau biphasé. Ces fluctuations de composition, même si elles ont des dimensions nanométriques, ne présentent pas les mêmes caractéristiques, notamment en termes de confinement quantique.

Nous avons toutefois montré qu'en faisant varier le traitement thermique et l'épaisseur de la couche de SiO_x , la décomposition spinodale peut conduire à la formation de np-Si en tout point comparables à ceux créés suivant un processus de germination classique et intéressantes pour leurs propriétés optiques.

D'autre part, cette observation a été validée par un modèle de liaisons coupé et de simulations Monte Carlo. En modélisant la décomposition spinodale en couches minces, nous avons également montré que ces structures isolées apparaissent lorsque la longueur d'onde de décomposition est plus grande que l'épaisseur de la couche considérée.

CONCLUSIONS

Les propriétés optiques et électriques des systèmes à base de nanoparticules de silicium dépendent fortement de leurs caractéristiques structurales. En vue d'optimiser leurs applications dans les domaines de l'optoélectronique et de la microélectronique, une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de leurs élaborations est de la plus haute importance. Un contrôle de la photoluminescence ou de la rétention de charges dans ces systèmes passent par une compréhension fine des lois qui régissent leur formation.

Dans ce contexte, notre travail a consisté à étudier les mécanismes de formation de nanoparticules de silicium dans des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Pour ce faire, nous avons utilisé des échantillons élaborés par pulvérisation magnétron par Mlle P. N. Ramesh Sundar au laboratoire CIMAP de Caen. Cette technique de dépôt nous a permis de réaliser plusieurs séries d'échantillons dans lesquels l'épaisseur des couches et l'excès de silicium dans les couches enrichies en silicium peuvent être contrôlés. Après différents traitements thermiques, nous avons analysé ces échantillons à l'aide de la sonde atomique tomographique, obtenant ainsi des cartographies chimiques tridimensionnelles des multicouches à l'échelle de l'atome afin de suivre les étapes de formation des nanoparticules de silicium.

Lors de la première étape de nos travaux, nous avons focalisé notre étude sur la diffusion au sein des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. En utilisant les lois de croissances et de coalescence appropriées, nous avons montré qu'il était possible de calculer un coefficient de diffusion apparent à l'intérieur de la silice enrichie en silicium ainsi que dans la silice stœchiométrique. Ce faisant, nous avons montré que ce coefficient de diffusion dépend fortement de la quantité de silicium en excès dans la silice. Pour une même température, le coefficient de diffusion peut ainsi chuter de plusieurs ordres de grandeurs lorsque la composition de la silice passe de 50% at. de silicium à la composition d'équilibre (33,3 %at. de silicium).

Cette dépendance du coefficient de diffusion avec la sursaturation permet, par ailleurs, d'ajuster les dimensions des barrières de diffusion en silice stœchiométrique qui permettent de limiter la croissance des nanoparticules de silicium dans les systèmes en multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Connaissant le coefficient de diffusion à l'intérieur de ces barrières, nous avons également été capables de prédire, pour un traitement thermique donné, l'épaisseur critique des couches SiO_2 , en dessous de laquelle le silicium en excès peut traverser entièrement la barrière. La validité de ces prédictions a été vérifiée expérimentalement et nous avons montré

que, lorsque les couches SiO_2 sont plus petites que cette épaisseur critique, la structure multicouche est perdue.

Pour conclure cette étude des phénomènes diffusifs, nous avons également montré qu'en plus de varier d'une couche à l'autre, le coefficient de diffusion varie également au cours du temps à l'intérieur même des couches SiO_x . En effet, à mesure que le silicium en excès précipite sous la forme de nanoparticules de silicium, la composition de la matrice se rapproche de la composition d'équilibre de la silice, provoquant une chute brutale du coefficient de diffusion. En adaptant les lois de croissance classique pour qu'elles intègrent un coefficient de diffusion variable, nous avons montré qu'en première approximation, il augmente de façon exponentielle avec la sursaturation.

La deuxième étape de notre travail a consisté à étudier l'influence de paramètres tels que l'excès initial de silicium dans les couches SiO_x et leur épaisseur sur la séparation de phase. Nous avons montré qu'en augmentant l'excès de silicium dans les couches SiO_x , le mécanisme de séparation de phase entre le silicium en excès et la silice change pour passer d'un régime de germination/croissance classique à un régime de décomposition spinodale. Ce changement de mécanisme, a priori indésirable puisqu'il produit des structures de silicium interconnectées et diffuses, peut cependant s'avérer aussi intéressant qu'un processus de germination.

En effet, en jouant sur l'épaisseur des couches SiO_x et sur les traitements thermiques appliqués aux multicouches, il nous a été possible de produire des np-Si en tous points comparables à celles produites dans les échantillons contenant moins d'excès de silicium. Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis l'hypothèse d'une décomposition spinodale contrainte en deux dimensions dans les couches SiO_x d'épaisseur nanométriques.

Afin de confirmer cette hypothèse et pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons réalisé des simulations Monte Carlo dans lesquelles nous avons étudié la décomposition spinodale au sein de couches d'épaisseur finie. Cette modélisation nous a permis de montrer que la microstructure observée au cours de la décomposition spinodale dépend fortement du rapport entre la longueur d'onde des fluctuations de concentration et l'épaisseur de la couche SiO_x . En effet, lorsque la longueur d'onde devient comparable ou dépasse l'épaisseur de la couche, les structures interconnectées et diffuses traditionnelles laissent place à des np-Si semblables à celles formées par germination classique.

Enfin, grâce aux mesures de photoluminescence réalisées au CIMAP par Mlle P. N. Ramesh Sundar, nous avons pu corréler les différentes structures observées en sonde atomique tomographique avec leurs propriétés optiques. A cette occasion, nous avons montré que le signal de photoluminescence le plus intense était obtenu pour des multicouches contenant des nanoparticules arrangées sous forme de super-réseau. La photoluminescence décroît fortement lorsque les barrières de diffusion ne sont plus assez épaisses pour préserver la structure en multicouche. Elle disparaît complètement lorsque les couches SiO_x sont trop épaisses et qu'elles contiennent des structures interconnectées produites par décomposition spinodale non contrainte en deux dimensions. Cette corrélation structure – propriétés optiques est très importante car elle permet de faire le lien direct entre notre étude et les applications potentielles des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$.

Plusieurs perspectives s'offrent à nous pour continuer ce travail. Du point de vue des matériaux à étudier, par exemple, nous avons montré qu'au cours d'un recuit à 1100°C , la croissance des particules est très rapide lors des premières minutes du recuit. Il serait donc intéressant d'étudier la transformation de phase au cours de recuits rapides (dits recuits « flash ») qui sont plus appropriés aux processus traditionnellement employés lors de l'élaboration de composants en microélectronique. Toujours dans l'optique d'orienter nos recherches vers des matériaux fonctionnels, nous pourrions également étudier la précipitation du silicium dans d'autres matrices diélectriques, comme les matrices de silice dopées (dopants électriques comme le bore, l'arsenic ou le phosphore ou dopants optiques comme les terres rares), les matrices de nitrure de silicium ou les matrices high- κ .

Par ailleurs, il serait intéressant d'inclure les étapes de germination et de coalescence au modèle de croissance que nous proposons. Pour reproduire fidèlement le phénomène de précipitation il serait également très intéressant de reproduire un régime mixte dans lequel la germination, la croissance et la coalescence des particules peuvent intervenir simultanément. Les simulations Monte Carlo pourraient également être modifiées pour tenir compte des processus de diffusion complexes au sein de Si-O, par exemple pour inclure un coefficient de diffusion variable et ainsi pouvoir simuler des multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, étudier l'influence de l'épaisseur des barrières de diffusion sur la précipitation...

L'analyse d'un matériau biphasé complexe, constitué d'une matrice d'oxyde de silicium et de particules semi-conductrices, pousse la sonde atomique tomographique à ses limites. Les phénomènes accompagnant l'évaporation de tels matériaux sont encore mal

CONCLUSIONS

connus (artefacts, évaporation moléculaire, comportement du champ électrique dans une pointe diélectrique, interaction entre le laser et les matériaux étudiés...). Des simulations et des expériences tentant d'expliquer l'évaporation par effet de champ de tels matériaux sont actuellement conduites dans les laboratoires qui développent la technique de la sonde atomique, notamment au GPM. Enfin, un nouvel axe de développement instrumental s'articulant autour de la sonde atomique s'oriente vers un couplage des techniques comme l'association SAT/MET ou encore SAT/photoluminescence qui semble très intéressant pour l'étude de ce type de système optique nanométrique.

ANNEXES

A. Recensement des échantillons analysés

Tab. A.1 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqué aux échantillons de la série A

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO _x (% at.)	Epaisseur de SiO _x (nm)	Epaisseur de SiO ₂ (nm)	Traitement thermique
A ₁	26 %	4	4	1h @ 900°C
A ₂	26 %	4	4	1h @ 900°C +1h @ 1000°C
A ₃	26 %	4	4	1h @ 900°C +1h @ 1100°C
A ₄	26 %	4	4	1h @ 900°C +1h @ 1100°C +1h @ 1100°C

Tab. A.2 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqués aux échantillons de la série B

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO _x (% at.)	Epaisseur de SiO _x (nm)	Epaisseur de SiO ₂ (nm)	Traitement thermique
B ₁	31 %	4	3	As Dep
B ₂	31 %	4	3	15 min @ 900°C
B ₃	31 %	4	3	30 min @ 900°C
B ₄	31 %	4	3	1h @ 900°C
B ₅	31 %	4	3	2h @ 900°C
B ₆	31 %	4	3	4h @ 900°C
B ₇	31 %	4	3	8h @ 900°C
B ₈	31 %	4	3	20h @ 900°C
B ₉	31 %	4	3	1h @ 1000°C
B ₁₀	31 %	4	3	1h @ 1100°C

Tab. A.3 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqués aux échantillons de la série C

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO _x (% at.)	Epaisseur de SiO _x (nm)	Epaisseur de SiO ₂ (nm)	Traitement thermique
C ₁	31 %	4	1,5	As Dep
C ₂	31 %	4	1,5	1h @ 900°C
C ₃	31 %	4	1,5	1h @ 1000°C
C ₄	31 %	4	1,5	1h @ 1100°C

Tab. A.4 : Caractéristiques structurales et traitements thermiques appliqués aux échantillons de la série D

Nom de l'échantillon	Excès de silicium dans SiO _x (% at.)	Epaisseur de SiO _x (nm)	Epaisseur de SiO ₂ (nm)	Traitement thermique
D ₁	31 %	8	10	As Dep
D ₂	31 %	8	10	1h @ 900°C
D ₃	31 %	8	10	1h @ 1000°C
D ₄	31 %	8	10	1h @ 1100°C

B. Caractérisation structurale d'une décomposition spinodale

Lors de la décomposition spinodale, des fluctuations de concentration apparaissent dans un matériau. Ces fluctuations peuvent être schématisées par des ondes de concentration comme nous l'avons représenté sur la figure B.1. Ces ondes de concentrations sont alors caractérisées par leur amplitude a , qui représente la variation locale de composition par rapport à la composition nominale de l'alliage, et par leur longueur d'onde λ , qui représente leur longueur caractéristique. λ est alors mesurée entre deux oscillations de l'onde de concentration. La figure B.1 représente une telle onde de concentration en une dimension, mais dans un matériau, les fluctuations s'étendent dans les trois directions de l'espace, créant des structures interconnectées très différentes des précipités obtenus par germination/croissance.

Au cours du vieillissement thermique, les ondes de concentration voient leur amplitude croître jusqu'à la composition d'équilibre des deux phases stables du diagramme de phase, et leur longueur d'onde λ s'élargir. Une fois la concentration d'équilibre atteinte, la structure interconnectée entre en coalescence et la longueur d'onde continue à augmenter.

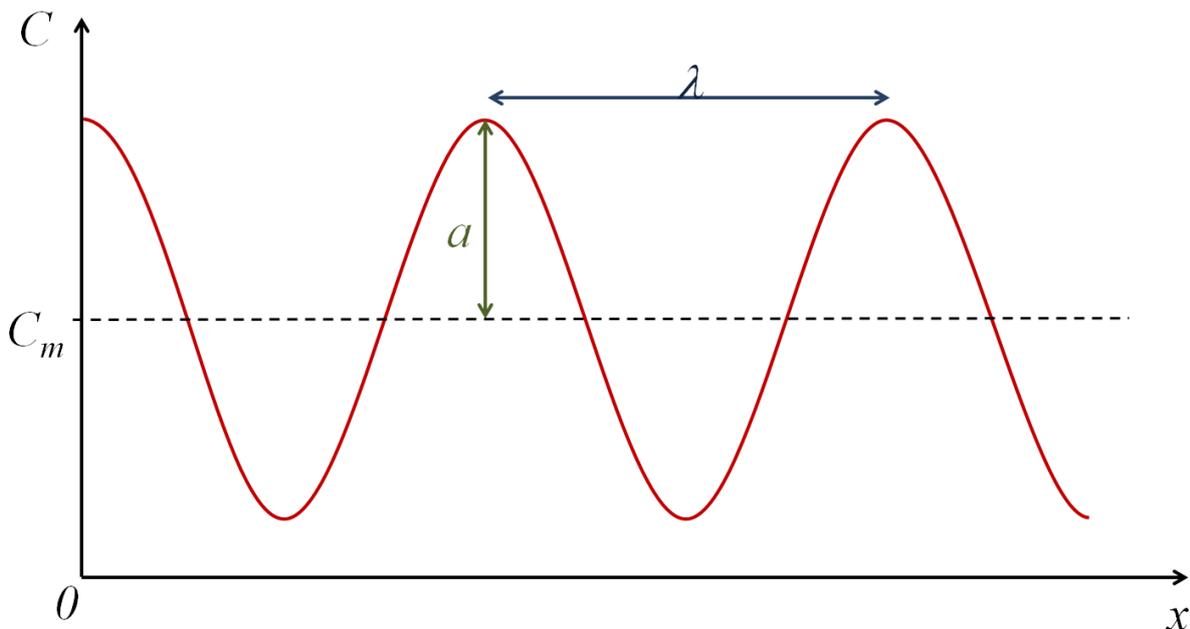


Fig. B.1 : Représentation schématique d'une fluctuation de concentration obtenue lors d'une décomposition spinodale

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 4, pour caractériser une structure interconnectée, nous utilisons des profils d'auto-corrélation. Cette méthode statistique de mesure a été mise au point par Piller et Wendt [Piller 1982]. Comme nous l'avons représenté sur la figure B.2, elle consiste à tracer un profil de concentration unidimensionnel au sein d'une structure interconnectée. Ce profil de concentration est ensuite décalé suivant l'axe x puis comparé à lui-même (figure B.2.a) et la corrélation entre les deux profils est calculée, puis reportée sur le profil d'auto-corrélation (figure B.2.b). Une valeur de 1 correspond alors à une corrélation parfaite entre les deux profils de composition. Le deuxième profil de composition est alors décalé de nouveau (figure B.2.c) puis la corrélation mesurée à nouveau.

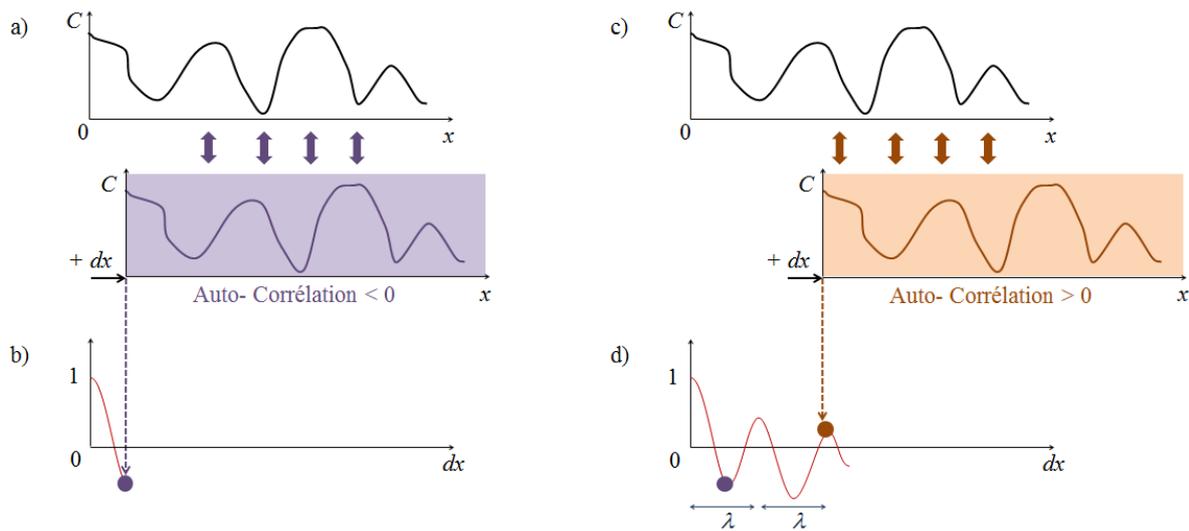


Fig. B.2 : Représentation schématique d'un profil d'auto-corrélation. a) Un profil de concentration unidimensionnel est réalisé au sein d'une structure interconnectée. Ce profil de concentration est décalé de dx puis comparé à lui-même. b) La valeur de la corrélation est ensuite reportée sur un profil d'auto-corrélation. Une valeur de 1 correspondant à une corrélation maximale. c) A nouveau, le profil de concentration est décalé, et la valeur de la corrélation mesurée et reportée sur le profil d'auto-corrélation. d) Les maxima du profil d'auto-corrélation correspondent à la répétition d'un motif au sein du volume analysé. Dans le cas d'une décomposition spinodale, la distance moyenne qui les sépare correspond donc à la longueur d'onde des fluctuations de concentration.

Les profils d'auto-corrélation permettent donc de mettre en évidence la répétition d'un motif au sein des structures obtenues par décomposition spinodale. La longueur d'onde de l'onde de concentration peut alors être directement mesurée entre les maxima du profil d'auto-corrélation.

En pratique, dans nos échantillons, nous avons réalisé au moins cinq profils d'auto-corrélation orientés aléatoirement dans les volumes analysés et moyenné la longueur d'onde ainsi obtenue. Cependant, cette mesure n'est pas possible au sein des couches minces. En

effet, les couches minces analysées par sonde atomique tomographique ne sont pas assez larges pour pouvoir observer la répétition d'un motif sur le profil de concentration.

BIBLIOGRAPHIE

- [Abyzov 2007] A. S. Abyzov et J. W. P. Schmelzer, 'Nucleation versus spinodal decomposition in confined binary solutions.', *The Journal of Chemical Physics*, **127**, (2007), 114504.
- [Antonova 2009] I. V. Antonova, V. A. Volodin, E. P. Neustroev, S. A. Smagulova, J. Jedrzejewski et I. Balberg, 'Charge spectroscopy of Si nanocrystallites embedded in a SiO₂ matrix.', *Journal of Applied Physics*, **106**, (2009), 064306.
- [Assayag 2003] G. B. Assayag, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, P. Normand et D. Tsoukalas, 'Transmission electron microscopy measurements of the injection distances in nanocrystal-based memories.', *Applied Physics Letters*, **82**, (2003), 200.
- [Baron 2002] T. Baron, F. Mazen, C. Busseret, A. Souifi, P. Mur, F. Fournel, M. N. Séméria, H. Moriceau, B. Aspard, P. Gentile et N. Magnea, 'Nucleation control of CVD growth silicon nanocrystals for quantum devices.', *Microelectronic Engineering*, **61-62**, (2002), 511.
- [Bedjaoui 2005] M. Bedjaoui, B. Despax, M. Caumont et C. Bonafos, 'Si nanocrystal-containing SiO_x (x < 2) produced by thermal annealing of PECVD realized thin films.', *Materials Science and Engineering: B*, **124-125**, (2005), 508.
- [Benedek 2004] R. Benedek, D. Seidman et C. Woodward, 'Interface Energies for Carbide Precipitates in TiAl.', *Interface Science*, **12**, (2004), 57.
- [Blavette 1993] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. Bouet et A. Menand, 'The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale.', *Review of Scientific Instruments*, **64**, (1993), 2911.
- [Blavette 2008] D. Blavette, T. A. Kassab, E. Cadel, A. Mackel, F. Vurpillot, M. Gilbert, O. Cojocar et B. Deconihout, 'Laser-assisted atom probe tomography and nanosciences.', *International journal of materials research*, **99**, (2008), 454.

- [Blavette 2001] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige et A. Menand, ‘A model accounting for spatial overlaps in 3D atom-probe microscopy.’, *Ultramicroscopy*, **89**, (2001), 145.
- [Bonafos 2002] C. Bonafos, B. Colombeau, M. Carrada, A. Altibelli et A. Claverie, ‘Simulations of the ripening of 3D, 2D and 1D objects.’, *Materials Science and Engineering B*, **88**, (2002), 112.
- [Bortz 1975] A. Bortz, M. Kalos et J. Lebowitz, ‘A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems.’, *Journal of Computational Physics*, **17**, (1975), 10.
- [Bradley 1941] A. J. Bradley, W. F. Cox et H. J. Goldschmidt, ‘An X-Ray Study of the Iron-Copper-Nickel Equilibrium Diagram at Various Temperatures.’, *Journal of the Institute of Metals*, **67**, (1941), 189.
- [Brandt 1992] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber et M. Cardona, ‘The origin of visible luminescence from porous silicon – a new interpretation.’, *Solid State Communications*, **81**, (1992), 307.
- [Brebec 1980] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot et J. Martin, ‘Diffusion du silicium dans la silice amorphe.’, *Acta Metallurgica*, **28**, (1980), 327.
- [Brus 1983] L. E. Brus, ‘A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites.’, *The Journal of Chemical Physics*, **79**, (1983), 5566.
- [Brus 1984] L. E. Brus, ‘Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state.’, *The Journal of Chemical Physics*, **80**, (1984), 4403.
- [Burlakov 2004] V. M. Burlakov, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, A. Bongiorno et A. Pasquarello, ‘Modeling Phase Separation in Nonstoichiometric Silica.’, *Physical Review Letters*, **93**, (2004), 135501.
- [Busseret 2006] C. Busseret, S. Ferraton, L. Montès et J. Zimmermann, ‘Granular description of charging kinetics in silicon nanocrystals memories.’, *Solid-State Electronics*, **50**, (2006), 134.
- [Cahn 1961] J. W. Cahn, ‘On spinodal decomposition.’, *Acta Metallurgica*, **9**, (1961), 795.

- [Cahn 1958] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, 'Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy.', *The Journal of Chemical Physics*, **28**, (1958), 258.
- [Cahn 1959a] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, 'Free energy of a nonuniform system. II. Thermodynamic basis.', *The Journal of Chemical Physics*, **30**, (1959), 1121.
- [Cahn 1959b] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, 'Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid.', *The Journal of Chemical Physics*, **31**, (1959), 688.
- [Canham 2000] Canham, 'Optoelectronics: Gaining light from silicon.', *Nature*, **408**, (2000), 411.
- [Canham 1990] L. T. Canham, 'Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers.', *Applied Physics Letters*, **57**, (1990), 1046.
- [Carlisle 2000] J. Carlisle, M. Dongol, I. Germanenko, Y. Pithawalla et M. El-Shall, 'Evidence for changes in the electronic and photoluminescence properties of surface-oxidized silicon nanocrystals induced by shrinking the size of the silicon core.', *Chemical Physics Letters*, **326**, (2000), 335.
- [Celler 1989] G. K. Celler et L. E. Trimble, 'Catalytic effect of SiO on thermomigration of impurities in SiO₂.', *Applied Physics Letters*, **54**, (1989), 1427.
- [Cerezo 1988] A. Cerezo, T. J. Godfrey et G. D. W. Smith, 'Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis.', *Review of Scientific Instruments*, **59**, (1988), 862.
- [Chapin 1954] D. M. Chapin, C. S. Fuller et G. L. Pearson, 'A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power.', *Journal of Applied Physics*, **25**, (1954), 676.
- [Charvet 1999] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau et R. Rizk, 'Spectroscopic ellipsometry analyses of sputtered Si/SiO₂ nanostructures.', *Journal of Applied Physics*, **85**, (1999), 4032.
- [Chelikowsky 1974] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen, 'Electronic structure of silicon.', *Physical Review B*, **10**, (1974), 5095.
- [Chen 2006] X. Chen, Y. Lu, Y. Wu, B. Cho, L. Tang, D. Lu et J. Dong, 'Correlation between optical properties and Si nanocrystal formation of Si-rich Si oxide

- films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition.’, *Applied Surface Science*, **253**, (2006), 2718.
- [Comedi 2006] D. Comedi, O. H. Y. Zalloum, E. A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M. J. Flynn et P. Mascher, ‘X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides.’, *Journal of Applied Physics*, **99**, (2006), 023518.
- [Conibeer 2008] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao et D. Mansfield, ‘Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells.’, *Thin Solid Films*, **516**, (2008), 6748.
- [Conibeer 2006] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav et K. lung Lin, ‘Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells.’, *Thin Solid Films*, **511-512**, (2006), 654.
- [Cox 1965] D. R. Cox et H. Miller, *The Theory of Stochastic Processes*, Wiley, 1965.
- [Creazzo 2010] T. Creazzo, B. Redding, E. Marchena, J. Murakowski et D. W. Prather, ‘Tunable photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystals in nanocrystalline-Si/SiO₂ superlattices.’, *Journal of Luminescence*, **130**, (2010), 631.
- [Cullis 1997] A. G. Cullis, L. T. Canham et P. D. J. Calcott, ‘The structural and luminescence properties of porous silicon.’, *Journal of Applied Physics*, **82**, (1997), 909.
- [Daldosso 2003] N. Daldosso, M. Luppi, S. Ossicini, E. Degoli, R. Magri, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, L. Pavesi, S. Boninelli, F. Priolo, C. Spinella et F. Iacona, ‘Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO₂.’, *Physical Review B*, **68**, (2003), 085327.
- [Darken 1948] L. S. Darken, ‘Iron and Steel - Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity in Composition.’, *Trans AIME*, **175**, (1948), 184.
- [Delerue 1993] C. Delerue, G. Allan et M. Lannoo, ‘Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon.’, *Physical Review B*, **48**, (1993), 11024.

- [Delley 1993] B. Delley et E. F. Steigmeier, ‘Quantum confinement in Si nanocrystals.’, *Physical Review B*, **47**, (1993), 1397.
- [DiMaria 1984] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, J. A. Cutro et S. D. Brorson, ‘Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands.’, *Journal of Applied Physics*, **56**, (1984), 401.
- [Djurabekova 2008] F. Djurabekova et K. Nordlund, ‘Atomistic simulation of the interface structure of Si nanocrystals embedded in amorphous silica.’, *Physical Review B*, **77**, (2008), 115325.
- [Dubrovskii 2011] V. G. Dubrovskii, M. A. Kazansky, M. V. Nazarenko et L. T. Adzhemyan, ‘Numerical analysis of Ostwald ripening in two-dimensional systems.’, *The Journal of Chemical Physics*, **134**, (2011), 094507.
- [Franzo 2008] G. Franzo, M. Miritello, S. Boninelli, R. L. Savio, M. G. Grimaldi, F. Priolo, F. Iacona, G. Nicotra, C. Spinella et S. Coffa, ‘Microstructural evolution of SiO_x films and its effect on the luminescence of Si nanoclusters.’, *Journal of Applied Physics*, **104**, (2008), 094306.
- [Freund 2004] L. Freund, ‘Coupled deformation and compositional evolution in a thin layer alloy material.’, *Scripta Materialia*, **50**, (2004), 787.
- [Fujii 1997] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi et K. Yamamoto, ‘1.54 μm photoluminescence of Er³⁺ doped into SiO₂ films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er³⁺.’, *Applied Physics Letters*, **71**, (1997), 1198.
- [Garrido 2002] B. Garrido, Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada et A. Claverie, ‘Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO₂.’, *Journal of Applied Physics*, **91**, (2002), 798.
- [Garrido 2004] B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, C. García, P. Pellegrino, R. Ferré, J. A. Moreno, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, J. de la Torre et A. Souifi, ‘Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂.’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **216**, (2004), 213.

- [Gault 2012] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney et S. P. Ringer, *Atom probe microscopy*, Edition Springer, 2012.
- [Gault 2006] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette et B. Deconihout, 'Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe.', *Review of Scientific Instruments*, **77**, (2006), 043705.
- [Gourbilleau 2001] F. Gourbilleau, X. Portier, C. Ternon, P. Voivenel, R. Madelon et R. Rizk, 'Si-rich/SiO₂ nanostructured multilayers by reactive magnetron sputtering.', *Applied Physics Letters*, **78**, (2001), 3058.
- [Gourbilleau 2009] F. Gourbilleau, C. Ternon, D. Maestre, O. Palais et C. Dufour, 'Silicon-rich SiO₂/SiO₂ multilayers: A promising material for the third generation of solar cell.', *Journal of Applied Physics*, **106**, (2009), 013501.
- [Grenier 2007] A. Grenier, R. Larde, E. Cadet, F. Vurpillot, J. Juraszek, J. Teillet et N. Tiercelin, 'Atomic-scale study of TbCo_{2.5}/Fe multilayers by laser-assisted tomographic atom probe.', *Journal of Applied Physics*, **102**, (2007), 033912.
- [Guha 1997] S. Guha, M. D. Pace, D. N. Dunn et I. L. Singer, 'Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing.', *Applied Physics Letters*, **70**, (1997), 1207.
- [Hillert 1961] M. Hillert, 'A solid-solution model for inhomogeneous systems.', *Acta Metallurgica*, **9**, (1961), 525.
- [Howe 2002] A. Howe, 'Rationalisation of interstitial diffusion.', *Scripta Materialia*, **47**, (2002), 663.
- [Hu 2004] S. Hu et L. Chen, 'Spinodal decomposition in a film with periodically distributed interfacial dislocations.', *Acta Materialia*, **52**, (2004), 3069.
- [Hung 2010] P. Hung, L. Vinh et P. Kien, 'About the diffusion mechanism in amorphous alloys.', *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, (2010), 1213.
- [Iacona 2004] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli et F. Priolo, 'Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO_x films.', *Journal of Applied Physics*, **95**, (2004), 3723.
- [Jacob 2008] S. Jacob, B. D. Salvo, L. Perniola, G. Festes, S. Bodnar, R. Coppard, J. Thiery, T. Pate-Cazal, C. Bongiorno, S. Lombardo, J. Dufourcq, E. Jalaguier, T. Pedron, F. Boulanger et S. Deleonibus, 'Integration of

- CVD silicon nanocrystals in a 32Mb NOR flash memory.', *Solid-State Electronics*, **52**, (2008), 1452.
- [Jambois 2005] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux et M. Vergnat, 'Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO₂ thin films.', *Journal of Applied Physics*, **98**, (2005), 046105.
- [Jaoul 1995] O. Jaoul, F. Béjina, F. Élie et F. Abel, 'Silicon Self-Diffusion in Quartz.', *Physical Review Letters*, **74**, (1995), 2038.
- [Johnson 1988] W. C. Johnson et C. S. Chiang, 'Phase equilibrium and stability of elastically stressed heteroepitaxial thin films.', *Journal of Applied Physics*, **64**, (1988), 1155.
- [Kanemitsu 1996] Y. Kanemitsu, 'Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: A nanoscopic disorder system.', *Physical Review B*, **53**, (1996), 13515.
- [Kanemitsu 1999] Y. Kanemitsu, 'Excitons in silicon quantum structures.', *Journal of Luminescence*, **83-84**, (1999), 283.
- [Karpov 2008] A. N. Karpov, D. V. Marin, V. A. Volodin, J. Jedrzejewski, G. A. Kachurin, E. Savir, N. L. Schwartz, Z. S. Yanovitskaya, I. Balberg et Y. Goldstein, 'SiO_x Layer Formation during Plasma Sputtering of Si and SiO₂ Targets.', *Physics of Semiconductor Devices*, **42**, (2008), 731.
- [Khomenkova 2007] L. Khomenkova, N. Korsunskaya, T. Stara, Y. Venger, C. Sada, E. Trave, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski et E. Savir, 'Depth redistribution of components of SiO_x layers prepared by magnetron sputtering in the process of their decomposition.', *Thin Solid Films*, **515**, (2007), 6749.
- [Komoda 1996] T. Komoda, J. Kelly, R. Gwilliam, P. Hemment et B. Sealy, 'Effect of the gas ambient on the intensity of the visible photoluminescence from Si microcrystallites in a SiO₂ matrix formed by ion implantation.', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **112**, (1996), 219.
- [Koshida 1992] N. Koshida et H. Koyama, 'Visible electroluminescence from porous silicon.', *Applied Physics Letters*, **60**, (1992), 347.

- [Krishna 1992] M. V. R. Krishna et R. A. Friesner, 'Prediction of anomalous redshift in semiconductor clusters.', *The Journal of Chemical Physics*, **96**, (1992), 873.
- [Lang 1993] W. Lang, P. Steiner et F. Kozlowski, 'Porous silicon electroluminescent devices.', *Journal of Luminescence*, **57**, (1993), 341.
- [Leier 1999] A. F. Leier, L. N. Safronov et G. A. Kachurin, 'Modeling Si nanoprecipitate formation in SiO₂ layers with excess Si atoms.', *Semiconductors*, **33**, (1999), 380.
- [Leo 2001] P. Leo et W. Johnson, 'Spinodal decomposition and coarsening of stressed thin films on compliant substrates.', *Acta Materialia*, **49**, (2001), 1771.
- [Lifshitz 1961] I. Lifshitz et V. Slyozov, 'The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions.', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19**, (1961), 35.
- [Liu 2009] J. Liu, X. Wu, W. N. Lennard et D. Landheer, 'Surface-directed spinodal decomposition in hafnium silicate thin films.', *Physical Review B*, **80**, (2009), 041403.
- [Lombardo 2000] S. Lombardo, S. Coffa, C. Bongiorno, C. Spinella, E. Castagna, A. Sciuto, C. Gerardi, F. Ferrari, B. Fazio et S. Privitera, 'Correlation of dot size distribution with luminescence and electrical transport of Si quantum dots embedded in SiO₂.', *Materials Science and Engineering B*, **69-70**, (2000), 295.
- [Mathiot 2007] D. Mathiot, M. Perego, M. Fanciulli et G. B. Assayag, 'Evidence for a dose dependence for thermal redistribution of implanted silicon in SiO₂.', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **254**, (2007), 139.
- [Mathiot 2003] D. Mathiot, J. P. Schunck, M. Perego, M. Fanciulli, P. Normand, C. Tsamis et D. Tsoukalas, 'Silicon self-diffusivity measurement in thermal SiO₂ by ³⁰Si/²⁸Si isotopic exchange.', *Journal of Applied Physics*, **94**, (2003), 2136.
- [Metropolis 1953] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, 'Equation of State Calculations by Fast Computing Machines.', *The Journal of Chemical Physics*, **21**, (1953), 1087.

- [Mikkelsen 1984] J. C. Mikkelsen, 'Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO₂.', *Applied Physics Letters*, **45**, (1984), 1187.
- [Miller 1996] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington et G. D. W. Smith, *Atom probe Field Ion Microscopy*, Oxford Science Publications, 1996.
- [Min 1996] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma et A. Polman, 'Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂.', *Applied Physics Letters*, **69**, (1996), 2033.
- [Müller 1956] E. W. Müller, 'Field Desorption.', *Physical Review*, **102**, (1956), 618.
- [Müller 1968] E. W. Müller, J. A. Panitz et S. B. McLane, 'The Atom-Probe Field Ion Microscope.', *Review of Scientific Instruments*, **39**, (1968), 83.
- [Müller 1969] E. W. Müller et T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, 1969.
- [Müller 2003] T. Müller, K. H. Heinig et W. Möller, 'Nanocrystal formation in Si implanted thin SiO₂ layers under the influence of an absorbing interface.', *Materials Science and Engineering B*, **101**, (2003), 49.
- [Movtchan 1995] I. Movtchan, R. Dreyfus, W. Marine, M. Sentis, M. Autric, G. L. Lay et N. Merk, 'Luminescence from a Si-SiO₂ nanocluster-like structure prepared by laser ablation.', *Thin Solid Films*, **255**, (1995), 286.
- [Nesbit 1985] L. A. Nesbit, 'Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films.', *Applied Physics Letters*, **46**, (1985), 38.
- [Nikolova 2009] L. Nikolova, R. Saint-Jacques, C. Dahmoune et G. Ross, 'Si nanoparticle formation in SiO₂ by Si ion implantation: Effect of energy and fluence on size distribution and on SiO₂ composition.', *Surface and Coatings Technology*, **203**, (2009), 2501.
- [Normand 2003] P. Normand, E. Kapetanakis, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas, K. Beltsios, N. Cherkashin, C. Bonafos, G. Benassayag, H. Coffin, A. Claverie, V. Soncini, A. Agarwal et M. Ameen, 'Effect of annealing environment on the memory properties of thin oxides with embedded Si nanocrystals obtained by low-energy ion-beam synthesis.', *Applied Physics Letters*, **83**, (2003), 168.
- [Orlandini 2010] S. Orlandini, S. Meloni, M. Ippolito et L. Colombo, 'Mechanisms of self-diffusion in stoichiometric and substoichiometric amorphous silicon dioxide.', *Physical Review B*, **81**, (2010), 014203.

- [Pacifici 2003] D. Pacifici, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona et L. Dal Negro, 'Modeling and perspectives of the Si nanocrystals-Er interaction for optical amplification.', *Physical Review B*, **67**, (2003), 245301.
- [Pareige 2011] C. Pareige, M. Roussel, S. Novy, V. Kuksenko, P. Olsson, C. Domain et P. Pareige, 'Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated FeCr alloy: Monte Carlo simulation versus experiments.', *Acta Materialia*, **59**, (2011), 2404.
- [Pavesi 2000] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo et F. Priolo, 'Optical gain in silicon nanocrystals.', *Nature*, **408**, (2000), 440.
- [Perego 2004] M. Perego, S. Ferrari, M. Fanciulli, G. B. Assayag, C. Bonafos, M. Carrada et A. Claverie, 'Characterization of silicon nanocrystals embedded in thin oxide layers by TOF-SIMS.', *Applied Surface Science*, **231-232**, (2004), 813.
- [Philibert 1985] J. Philibert, *Diffusion et transport de la matiere dans les solides*, Editions de Physique, 1985.
- [Piller 1982] J. Piller et H. Wendt, 'Autocorrelation analysis of atom probe concentration profiles.', *Proceedings of the 29th IFES, Gothenburg*, 265.
- [Porter 2009] D. A. Porter, K. E. Easterling et M. Y. Sherif, *Phase Transformation in Metals and Alloys (third edition)*, CRC Press, 2009.
- [Prokes 1993] S. M. Prokes, 'Study of the luminescence mechanism in porous silicon structures.', *Journal of Applied Physics*, **73**, (1993), 407.
- [Puzder 2002] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman et G. Galli, 'Passivation effects of silicon nanoclusters.', *Materials Science and Engineering B*, **96**, (2002), 80.
- [Rao 2004] R. Rao, R. Steimle, M. Sadd, C. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M. Stoker, S. Anderson, M. Rossow, J. Yater, B. Acred, K. Harber, E. Prinz, B. W. Jr. et R. Muralidhar, 'Silicon nanocrystal based memory devices for NVM and DRAM applications.', *Solid-State Electronics*, **48**, (2004), 1463.
- [Röntzsch 2004] L. Röntzsch, K.-H. Heinig et B. Schmidt, 'Experimental evidence of Si nanocluster δ -layer formation in buried and thin SiO₂ films induced by ion irradiation.', *Materials Science in Semiconductor Processing*, **7**, (2004), 357.

- [Romanyuk 2010] A. Romanyuk, V. Melnik, Y. Olikh, J. Biskupek, U. Kaiser, M. Feneberg, K. Thonke et P. Oelhafen, 'Light emission from nanocrystalline silicon clusters embedded in silicon dioxide: Role of the suboxide states.', *Journal of Luminescence*, **130**, (2010), 87.
- [Ronsheim 2008] P. Ronsheim, P. Flaitz, M. Hatzistergos, C. Molella, K. Thompson et R. Alvis, 'Impurity measurements in silicon with D-SIMS and atom probe tomography.', *Applied Surface Science*, **255**, (2008), 1547.
- [Saitta 1996] A. M. Saitta, F. Buda, G. Fiumara et P. V. Giaquinta, 'Ab initio molecular-dynamics study of electronic and optical properties of silicon quantum wires: Orientational effects.', *Physical Review B*, **53**, (1996), 1446.
- [Schamm 2008] S. Schamm, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Tence et C. Colliex, 'Imaging Si nanoparticles embedded in SiO₂ layers by (S)TEM-EELS.', *Ultramicroscopy*, **108**, (2008), 346.
- [Schmidt 2003] J. U. Schmidt et B. Schmidt, 'Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures.', *Materials Science and Engineering B*, **101**, (2003), 28.
- [Schnurre 2004] S. M. Schnurre, J. Gröbner et R. Schmid-Fetzer, 'Thermodynamics and phase stability in the Si-O system.', *Journal of Non-Crystalline Solids*, **336**, (2004), 1.
- [Seol 2003] D. Seol, S. Hu, Y. Li, J. Shen, K. Oh et L. Chen, 'Computer simulation of spinodal decomposition in constrained films.', *Acta Materialia*, **51**, (2003), 5173.
- [Serincan 2007] U. Serincan, M. Kulakci, R. Turan, S. Foss et T. Finstad, 'Variation of photoluminescence from Si nanostructures in SiO₂ matrix with Si⁺ post implantation.', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **254**, (2007), 87.
- [Shimizu-Iwayama 1999] T. Shimizu-Iwayama, D. E. Hole et P. D. Townsend, 'Light emission from ion beam induced silicon nanoclusters in silicon dioxide: role of cluster-cluster interactions via a thin oxide.', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **148**, (1999), 980.

- [Spinella 2005] C. Spinella, C. Bongiorno, G. Nicotra, E. Rimini, A. Muscara et S. Coffa, 'Quantitative determination of the clustered silicon concentration in substoichiometric silicon oxide layer.', *Applied Physics Letters*, **87**, (2005), 044102.
- [Strümpel 2007] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, C. del Cañizo et I. Tobias, 'Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency – An overview of available materials.', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, (2007), 238.
- [Svrcek 2005] V. Svrcek, J.-L. Rehspringer, E. Gaffet, A. Slaoui et J.-C. Muller, 'Unaggregated silicon nanocrystals obtained by ball milling.', *Journal of Crystal Growth*, **275**, (2005), 589.
- [Svrcek 2004] V. Svrcek, A. Slaoui et J.-C. Muller, 'Ex situ prepared Si nanocrystals embedded in silica glass: Formation and characterization.', *Journal of Applied Physics*, **95**, (2004), 3158.
- [Takahashi 2003] T. Takahashi, S. Fukatsu, K. M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi et K. Shiraishi, 'Self-diffusion of Si in thermally grown SiO₂ under equilibrium conditions.', *Journal of Applied Physics*, **93**, (2003), 3674.
- [Talbot 2009] E. Talbot, R. Larde, F. Gourbilleau, C. Dufour et P. Pareige, 'Si nanoparticles in SiO₂ An atomic scale observation for optimization of optical devices.', *Europhysics Letters*, **87**, (2009), 26004.
- [Ternon 2002] C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel et C. Dufour, 'An original approach for the fabrication of Si/SiO₂ multilayers using reactive magnetron sputtering.', *Thin Solid Films*, **419**, (2002), 5.
- [Ternon 2003] C. Ternon, F. Gourbilleau, R. Rizk et C. Dufour, 'Si/SiO₂ multilayers: synthesis by reactive magnetron sputtering and photoluminescence emission.', *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **16**, (2003), 517.
- [Thompson 2004] G. B. Thompson, M. K. Miller et H. L. Fraser, 'Some aspects of atom probe specimen preparation and analysis of thin film materials.', *Ultramicroscopy*, **100**, (2004), 25.

- [Thompson 2007] K. Thompson, D. Lawrence, D. Larson, J. Olson, T. Kelly et B. Gorman, 'In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography.', *Ultramicroscopy*, **107**, (2007), 131.
- [Tiwari 1996] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe et K. Chan, 'A silicon nanocrystals based memory.', *Applied Physics Letters*, **68**, (1996), 1377.
- [Trupke 2002] T. Trupke, M. A. Green et P. Würfel, 'Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons.', *Journal of Applied Physics*, **92**, (2002), 1668.
- [Tsai 1992] C. Tsai, K.-H. Li, D. S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance et J. M. White, 'Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon.', *Applied Physics Letters*, **60**, (1992), 1700.
- [Tsong 1990] T. Tsong, *Atom-probe field ion microscopy : field ion emission and surfaces and interfaces at atomic resolution*, Cambridge University Press, 1990.
- [Tsoukalas 2001] D. Tsoukalas, C. Tsamis et P. Normand, 'Use of isotopically pure silicon material to estimate silicon diffusivity in silicon dioxide.', *Material Research Society Symposium Proceedings*, **669**, (2001), J3.7.1.
- [Tsoukalas 1993] D. Tsoukalas, C. Tsamis et J. Stoemenos, 'Investigation of silicon interstitial reactions with insulating films using the silicon wafer bonding technique.', *Applied Physics Letters*, **63**, (1993), 3167.
- [Vial 1992] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain et R. M. Macfarlane, 'Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon.', *Physical Review B*, **45**, (1992), 14171.
- [Vurpillot 2000] F. Vurpillot, A. Bostel et D. Blavette, 'Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe.', *Applied Physics Letters*, **76**, (2000), 3127.
- [van der Waals 1908] J. D. van der Waals et P. Kohnstamm, *Lehrbuch der Thermodynamik*, Leipzig, 1908.

- [Wagner 1961] C. Wagner, 'Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung).', *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **65**, (1961), 581.
- [Wang 2005] Y. Q. Wang, R. Smirani, G. G. Ross et F. Schiettekatte, 'Ordered coalescence of Si nanocrystals in SiO_2 .', *Physical Review B*, **71**, (2005), 161310.
- [Wilcoxon 1999] J. P. Wilcoxon et G. A. Samara, 'Tailorable, visible light emission from silicon nanocrystals.', *Applied Physics Letters*, **74**, (1999), 3164.
- [Wise 2005] S. Wise, J. Kim et W. Johnson, 'Surface-directed spinodal decomposition in a stressed, two-dimensional, thin film.', *Thin Solid Films*, **473**, (2005), 151.
- [Xia 1997] J.-B. Xia et K. W. Cheah, 'Quantum confinement effect in thin quantum wires.', *Physical Review B*, **55**, (1997), 15688.
- [Young 1966] W. M. Young et E. W. Elcock, 'Monte Carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I.', *Proceedings of the Physical Society*, **89**, (1966), 735.
- [Yu 2007] D. Yu, S. Lee et G. S. Hwang, 'On the origin of Si nanocrystal formation in a Si suboxide matrix.', *Journal of Applied Physics*, **102**, (2007), 084309.
- [Yu 2003] Z. Yu, M. Aceves, J. Carillo et M. A. I. Cabrera, 'Single electron charging in Si nanocrystals embedded in silicon-rich oxide.', *Nanotechnology*, **14**, (2003), 959.
- [Yuan 2011] Z. Yuan, G. Pucker, A. Marconi, F. Sgrignuoli, A. Anopchenko, Y. Jestin, L. Ferrario, P. Bellutti et L. Pavesi, 'Silicon nanocrystals as a photoluminescence down shifter for solar cells.', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, (2011), 1224.
- [Yurtsever 2006] A. Yurtsever, M. Weyland et D. A. Muller, 'Three-dimensional imaging of nonspherical silicon nanoparticles embedded in silicon oxide by plasmon tomography.', *Applied Physics Letters*, **89**, (2006), 151920.
- [Zacharias 2002] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt et J. Blasing, 'Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO_2 superlattice approach.', *Applied Physics Letters*, **80**, (2002), 661.

- [Zhang 2009] W. Zhang, S. Zhang, Y. Liu et T. Chen, 'Evolution of Si suboxides into Si nanocrystals during rapid thermal annealing as revealed by XPS and Raman studies.', *Journal of Crystal Growth*, **311**, (2009), 1296.

Résumé

Les propriétés optiques et électriques de nanoparticules de silicium enrobées de silice ont été au centre de nombreuses études ces vingt dernières années en raison de leurs potentielles applications pour les futures générations de cellules photovoltaïques, de mémoires flash et d'amplificateurs optiques. Ces matériaux présentent des propriétés d'émission lumineuse et de piégeage de charges qui dépendent fortement de leurs caractéristiques structurales. La distribution en taille des nanoparticules, leur densité volumique, leur interface ainsi que la qualité de l'oxyde sont des paramètres clés qui gouvernent la longueur d'onde des photons émis, la quantité de charges piégées... L'objectif de cette thèse vise à mieux comprendre la formation des nanoparticules de silicium à l'échelle atomique en fonction des paramètres d'élaboration (excès de Si, épaisseur des couches actives, température et temps de recuit, ...).

Une évolution du coefficient de diffusion du Si dans la silice en fonction de l'excès de silicium est mise en évidence. Parallèlement, un changement drastique du mécanisme de décomposition en fonction de l'épaisseur des couches a été observé, pour passer parfois d'un mécanisme de germination / croissance à un processus de décomposition spinodale. De plus, des simulations Monte Carlo ont été mises en place afin d'étudier la décomposition spinodale confinée dans une couche d'épaisseur nanométrique.

Mots clés : nanoparticules de silicium, couches minces, sonde atomique tomographique, simulation Monte Carlo, diffusion, décomposition spinodale

Abstract

Optical and electrical properties of silicon nanoclusters embedded in silica have attracted major attention during the past few years since they are promising candidates for new generations of photovoltaic cells, memory devices, and waveguide amplifiers. These materials exhibit light emission and carrier storage properties which strongly depends on their microstructure. The nanocluster size distribution, number density and interface, as well as the host oxide composition are key parameters which govern the wavelength of the light emission, the density of trapped charges... The goal of this work is to understand the silicon nanoparticle formation mechanism at the atomic scale, depending on the elaboration parameters.

In this work, it has been demonstrated that Si diffusion coefficient in silica strongly depends on the composition of the layer (*i.e.* the amount of excess silicon). Alongside, it has been evidenced that the layer thickness drastically changes the decomposition process, sometimes from spinodal-like decomposition to classical growth of particles. In addition, Monte Carlo Simulations have been performed to study the influence of the multilayered structure on the spinodal decomposition.

Keywords: Silicon nanoparticles, thin films, atom probe tomography, Monte Carlo simulation, diffusion, spinodal decomposition