



HAL
open science

Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Jérémy Barbé

► **To cite this version:**

Jérémy Barbé. Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. Français. NNT: . tel-00904856

HAL Id: tel-00904856

<https://theses.hal.science/tel-00904856>

Submitted on 15 Nov 2013

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Micro et Nanosystèmes

Présentée et soutenue par :

Jérémy BARBÉ

Le 26 septembre 2013

Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques

JURY

Thierry Belmonte (rapporteur)
Fabrice Gourbilleau (rapporteur)
Olivier Pascal (examineur)
Kremena Makasheva (directrice de thèse)
Bernard Despax (directeur de thèse)
Simon Perraud (invité, encadrant CEA)

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique et Télécommunications*
Unités de recherche : *UMR 5213, CEA LITEN*

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt porté à ce travail de thèse en acceptant de l'évaluer. Merci à M. Olivier Pascal, professeur à l'université Paul Sabatier de Toulouse d'avoir présidé ce jury de thèse. Merci également à M. Thierry Belmonte, directeur de recherche à l'institut Jean Lamour de Nancy, et M. Fabrice Gourbilleau, directeur de recherche au CIMAP de Caen, d'avoir accepté de rapporter sur mon travail et de participer à cette commission d'examen.

Je tiens ensuite à remercier très chaleureusement mes encadrants sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Mes deux directeurs de thèse tout d'abord : Bernard Despax, dont je suis très fier d'être le dernier doctorant et qui m'a suivi tout au long de la thèse, malgré son départ à la retraite au début de ma troisième année. J'ai beaucoup apprécié les longues discussions scientifiques que nous avons pu avoir, en particulier lors de la rédaction du manuscrit. Et puis Kremena Makasheva, que je remercie pour sa disponibilité, les connaissances qu'elle m'a apportées, notamment sur la partie plasma de ce travail, ainsi que pour ses judicieux conseils de valorisation du travail scientifique, que ce soit pour les présentations en congrès ou les articles publiés. Je souhaite ensuite remercier Simon Perraud qui m'a encadré lors de ma première année de thèse au CEA/LITEN et qui m'a fait confiance en m'offrant une large autonomie dans mes recherches, tout en étant toujours très présent, réactif et de bon conseil.

Au CEA et au Laplace, je voudrais remercier les techniciens avec qui j'ai travaillé au quotidien : merci à Pascal Faucherand pour avoir effectué le travail ingrat à ma place – je pense aux nombreuses désoxydations des plaques de silicium au HF –, pour la formation de qualité qu'il m'a donnée sur le réacteur LPCVD et pour avoir eu à cœur de me transmettre ses connaissances et ses compétences. Merci à Fabrice Emieux pour ses explications toujours claires, sa gentillesse et l'aide apportée sur les dépôts de carbure de silicium. Au Laplace, merci à Benoit Schlegel pour son implication et sa motivation qui nous ont permis d'aller au bout du projet de conception d'un banc de test pour les mesures électriques avec les moyens du bord, et pour les heures passées à me former en salle blanche ou sur le réacteur d'ITO qui m'ont apportés de très nombreuses connaissances. Merci enfin à Cédric Trupin qui m'a apporté une aide importante pour tous les problèmes mécaniques rencontrés sur les réacteurs ainsi que pour les mesures d'ellipsométrie et de FTIR.

Lors de ces trois années, j'ai eu l'opportunité de collaborer avec de nombreux laboratoires extérieurs que ce soit en France ou à l'étranger. Toutes ces rencontres ont été pour moi très fructueuses et je tiens à remercier toutes les personnes qui ont permis d'enrichir ce travail de thèse au travers de discussions ou de mesures expérimentales. Dans le cadre du projet SNAPSUN, je voudrais remercier René Van Swaaij et Karol Jarolimek de l'université technologique de Delft en Hollande pour les mesures Raman, ainsi que Klaus Leifer et Ling

Xie de l'université d'Uppsala en Suède pour les mesures et les interprétations de microscopie électronique en transmission. Merci également à Eric De Vito de la plateforme Minatec à Grenoble pour les mesures XPS. A Toulouse, mes pérégrinations m'ont mené dans différents laboratoires équipés de techniques nécessaires aux différentes caractérisations. Je remercie vivement l'équipe du CEMES et en particulier Marzia Carrada pour les observations de microscopie électronique. Un grand merci également à Xavier Marie, Andréa Balocchi et Delphine Lagarde du LPCNO à l'INSA de Toulouse pour l'étude poussée de photoluminescence et les discussions constructives que nous avons eues. Je souhaite ensuite remercier Jérôme Esvan du CIRIMAT à Labège pour les mesures XPS et les déconvolutions fines qui nous ont permis d'établir un modèle concernant la structure des interfaces. Enfin, merci à Corinne Routaboul pour les nombreuses heures passées dans le froid au sous-sol du LCC à mesurer et remesurer les spectres Raman de mes échantillons.

L'aventure de la thèse, c'est aussi l'occasion de se faire de nouveaux amis. Que ce soit au CEA ou au Laplace, j'ai eu la chance de travailler dans un environnement cosmopolite qui m'a permis de découvrir de nouvelles cultures, d'élargir mes horizons et de créer des amitiés solides avec mes collègues doctorants et post-doctorants. Dans le désordre géographique et chronologique, j'aimerais citer Charles et David, fidèles compagnons de dégustation de liquides, de cinéma et de montagne, mais aussi Louis, Lise, Jérôme, Nicolas, Olivier sans oublier mon frère caché Mathieu. Du côté du sud-ouest, merci à Jacopo pour son énergie non dissipative, Sihem pour ses merveilles culinaires, Abdé pour nos discussions enflammées, Bertrand pour son sourire et son expertise MatLab, Lucie pour son intuition féminine, Laurent et Laurent, Alessandro, Moustafa, Chérif, Line, Xian, Nga... et tous ceux que j'oublie, qui sont restés plus ou moins longtemps dans les parages du labo.

Sur une note plus personnelle, je ne pourrai jamais exprimer pleinement tout ce que je dois à mes parents qui m'ont apporté leur amour de la vie, cette curiosité des choses et des gens. Dans les moments difficiles, mon père m'a donné la force de continuer ce travail de thèse. Il a été une source constante de motivation et c'est pourquoi je souhaite lui dédier ce mémoire. Merci à mes frères Aurélien et Martin, la fratrie soudée corps et âmes malgré des débats parfois intenses. Enfin, merci infiniment à Faustine pour les heures passées à la relecture du manuscrit dans un brouillard de mots, pour son soutien sans faille et son écoute, pour son amour inconditionnel, sa fraîcheur, et pour dessiner notre avenir avec des couleurs lumineuses.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 PROPRIETES, ELABORATION ET APPLICATIONS DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM	5
1.1 DU SILICIUM MASSIF AU SILICIUM NANOCRISTALLIN	6
1.1.1 Propriétés électroniques du Si massif.....	6
1.1.2 Nanostructures de silicium et effet de confinement quantique	6
1.2 APPLICATIONS DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM	8
1.2.1 Applications en microélectroniques	8
1.2.2 Applications optoélectroniques	12
1.2.3 Applications photovoltaïques.....	14
1.3 METHODES D'ELABORATION DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM	18
1.3.1 Croissance par CVD.....	18
1.3.2 Cristallisation et précipitation du silicium en excès.....	19
1.3.3 Synthèse chimique.....	21
1.4 LES DEFAUTS DANS LES MATRICES A-SiN _x ET AUX INTERFACES C-Si/A-SiN _x	22
1.4.1 Types de défauts dans le nitrure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiN _x :H).....	22
1.4.2 Structure des interfaces c-Si/Si ₃ N ₄	24
1.4.3 Influence des défauts dans les couches a-SiN _x et aux interfaces sur les propriétés électriques et optiques.....	25
1.5 CONCLUSION	29
CHAPITRE 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	31
2.1 LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD)	31
2.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression.....	31
2.1.2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	35
2.2 LES EQUIPEMENTS DE DEPOT ET DE RECUIT.....	39
2.2.1 Préparation des substrats	40
2.2.2 Le réacteur PECVD de dépôt des couches minces a-SiC _x	40
2.2.3 Le réacteur LPCVD Centura 5200 utilisé pour la croissance CVD des nc-Si.....	41
2.2.4 Le réacteur PECVD à décharge pulsée (PPECVD) de dépôt des couches a-SiN _x	43
2.2.5 Les équipements de recuit.....	45
2.3 CARACTERISATION DES COUCHES MINCES ET DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM.....	45
2.3.1 La microscopie électronique.....	45
2.3.2 La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).....	47
2.3.3 La spectroscopie Raman.....	48
2.3.4 La diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD).....	49
2.3.5 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	50
2.3.6 L'ellipsométrie spectroscopique	51
2.3.7 La photoluminescence résolue en temps.....	55
CHAPITRE 3 DEPOT DE NANOCRISTAUX DE SILICIUM PAR LPCVD SUR DES COUCHES MINCES A-SiC_x.....	57
3.1 DEPOTS DE COUCHES MINCES A-SiC _x :H PAR PECVD : INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT	58
3.1.1 Influence du mélange gazeux.....	58
3.1.2 Influence du gaz diluant	64
3.1.3 Conclusion	66

3.2	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES DEPOTS A-SiC _x :H : INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE RAPIDE A 700°C.	67
3.2.1	<i>Influence d'un traitement thermique sur l'épaisseur et le gap optique</i>	67
3.2.2	<i>Influence d'un traitement thermique sur la composition et la structure des couches</i>	68
3.2.3	<i>Influence d'un traitement thermique sur la cristallisation du silicium en excès</i>	72
3.2.4	<i>Conclusion</i>	73
3.3	CROISSANCE DE NANOCRISTAUX DE SILICIUM SUR DES COUCHES MINCES A-Si _{0,8} C _{0,2} PAR LPCVD	74
3.3.1	<i>Influence des paramètres du dépôt</i>	74
3.3.2	<i>Influence de la surface sur la nucléation des nc-Si</i>	78
3.3.3	<i>Caractérisation des nc-Si</i>	80
3.4	CONCLUSION	82
CHAPITRE 4 ELABORATION DE NANOCRISTAUX DE SILICIUM DANS UNE MATRICE A-SiN_x PAR DEPOT PPECVD : PROPRIETES STRUCTURALES		85
4.1	EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES COUCHES TELLES QUE DEPOSEES	87
4.1.1	<i>Uniformité des dépôts</i>	88
4.1.2	<i>Détermination de la composition chimique des couches par ellipsométrie</i>	89
4.1.3	<i>Détermination de la composition des liaisons par spectroscopie infrarouge en transmission (FTIR)</i>	92
4.2	MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION DE NC-SI LORS DU RECUIT	96
4.2.1	<i>Déshydrogénation des couches lors du recuit</i>	96
4.2.2	<i>Mise en évidence de la présence de nc-Si</i>	98
4.2.3	<i>Estimation de la taille et de la dispersion en taille des nanocristaux de silicium par spectroscopie Raman</i>	104
4.3	SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X : ETUDE DES INTERFACES NC-Si/NITRURE	108
4.3.1	<i>Optimisation des conditions d'analyse</i>	109
4.3.2	<i>Déconvolution des spectres Si 2p</i>	110
4.3.3	<i>Processus de formation des nanocristaux de silicium</i>	112
4.3.4	<i>Etude de la structure des interfaces nc-Si/a-Si₃N₄</i>	113
4.3.5	<i>Discussion sur les états Si²⁺ présents à l'interface nc-Si/a-Si₃N₄</i>	114
4.4	CONCLUSION	116
CHAPITRE 5 ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES A-SiN_x CONTENANT DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM		119
5.1	PROPRIETES OPTIQUES DES COUCHES A-SiN _x :H TELLES QUE DEPOSEES	120
5.1.1	<i>Evolution du coefficient d'absorption</i>	120
5.1.2	<i>Evolution du gap optique et du préfacteur de Tauc</i>	121
5.2	DETERMINATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES NC-SI PAR ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE	123
5.2.1	<i>Description du modèle utilisé</i>	123
5.2.2	<i>Résultats du modèle ellipsométrique</i>	124
5.2.3	<i>Propriétés optiques des nc-Si</i>	125
5.2.4	<i>Conclusion</i>	128
5.3	ABSORPTION DES COUCHES A-SiN _x CONTENANT DES NC-SI (MESURES DE REFLEXION-TRANSMISSION)	128
5.3.1	<i>Influence du rapport γ</i>	128
5.3.2	<i>Détermination du gap par spectrophotométrie UV-Vis</i>	130
5.4	ETUDE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DES COUCHES A-SiN _x CONTENANT DES NC-SI	130
5.4.1	<i>Détails expérimentaux</i>	131
5.4.2	<i>Description des résultats</i>	131
5.4.3	<i>Discussion</i>	132
5.4.4	<i>Conclusion sur les mesures de photoluminescence</i>	137
5.5	CONCLUSION	138

CHAPITRE 6	CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DES COUCHES A-SiN_x CONTENANT DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM.....	139
6.1	OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	139
6.2	REALISATION D'UN DISPOSITIF POUR LES MESURES ELECTRIQUES	140
6.2.1	<i>Fabrication d'une structure de test</i>	140
6.2.2	<i>Description du banc de mesure utilisé</i>	142
6.2.3	<i>Disparité des mesures</i>	142
6.3	DESCRIPTION ET DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	144
6.3.1	<i>Couche de référence $\gamma = 10$ recuit (nitrure de silicium)</i>	144
6.3.2	<i>Couche de référence $\gamma = 0$ recuit (Si polycristallin)</i>	148
6.3.3	<i>Courants transitoires</i>	151
6.3.4	<i>Couche a-SiN_x riche en Si ($\gamma = 0,7$) telle que déposée</i>	152
6.3.5	<i>Couches a-SiN_x riche en Si ($\gamma = 0,7$) après recuit</i>	153
6.3.6	<i>Multicouches</i>	156
6.4	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	157
	CONCLUSION GENERALE	159
	BIBLIOGRAPHIE	163
	ANNEXE.....	177

INTRODUCTION GENERALE

Le silicium cristallin massif est aujourd'hui le matériau le plus utilisé dans l'industrie microélectronique et photovoltaïque. Ces dernières années, la réduction des dimensions du Si à l'échelle nanométrique a apporté de nouvelles fonctionnalités qui ont permis d'envisager de nombreuses applications à base de nanocristaux de silicium (nc-Si) et suscité un très fort engouement de la recherche. Pour l'année 2012, on recense ainsi sur Google Scholar™ 1800 publications liées aux nc-Si. Ce nombre s'élève à 12800 si l'on intègre tous les articles parus depuis 1990. En particulier, les matériaux nanocomposites comportant des nc-Si noyés dans une matrice diélectrique amorphe ont fait l'objet d'un nombre important de publications. Trois domaines d'application motivent ces études : les systèmes optiques qui s'appuient sur les propriétés d'émission des nc-Si dans le visible et à température ambiante, les mémoires non-volatiles qui s'intéressent aux propriétés de chargement électrique des nc-Si, et les systèmes photovoltaïques tels que les cellules multi-jonction à nc-Si qui reposent sur les phénomènes de confinement quantique au sein des nc-Si.

La fabrication des nanostructures de silicium est parfaitement compatible avec les technologies existantes. Toutefois, afin d'être intégrées avec succès dans les dispositifs opto- et microélectroniques, les nc-Si doivent avoir des propriétés maîtrisées, tant d'un point de vue d'une particule isolée que d'un ensemble de particules en interaction dans une matrice amorphe. Une particule peut être représentée de façon simple à partir d'un volume et de sa surface dont les propriétés sont distinctes. Les phénomènes de volume ont été largement étudiés dans le but de mettre en évidence l'effet de confinement quantique à l'origine des propriétés spécifiques des nc-Si (photoluminescence, gain optique, blocage de Coulomb, discrétisation des états d'énergie). En revanche, il existe une lacune importante concernant les propriétés de la surface. Ces dernières ne doivent pourtant pas être négligées. En effet, avec la réduction de la taille des nanostructures, le rapport surface/volume augmente de façon drastique et les phénomènes de surface deviennent de plus en plus prononcés. Autrement dit, les propriétés physico-chimiques des nc-Si et des ensembles de nc-Si sont fortement influencées par la nature de la surface et des interfaces qu'il est donc nécessaire de maîtriser.

Un autre aspect concernant les ensembles de nc-Si noyés dans une matrice amorphe, et qui a été peu abordé, est le rôle de la matrice. De nombreuses études s'intéressent en effet aux propriétés des nc-Si sans prendre en compte l'influence de la matrice environnante. Néanmoins, de nombreux paramètres tels que la nature chimique de celle-ci, la concentration et le type de défauts, les contraintes mécaniques qu'impose le réseau peuvent influencer et modifier profondément les propriétés optoélectroniques du matériau à l'échelle microscopique et macroscopique. Il est donc indispensable d'avoir une meilleure compréhension de ces phénomènes.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le CEA/LITEN et le Laplace dont l'objectif est d'élaborer et de caractériser des nc-Si dans des matrices siliciées amorphes, de type carbure de silicium et nitrure de silicium. Comparée au dioxyde de silicium, l'utilisation de ces matrices pourrait optimiser certaines propriétés électriques des matériaux composites élaborés en raison du gap inférieur de ces matrices et de leur constante diélectrique plus élevée. Toutefois, contrairement à la silice, les travaux concernant l'encapsulation des nc-Si avec le carbure et le nitrure de silicium restent minoritaires dans les études réalisées, et l'on manque encore cruellement d'information concernant le couplage entre ces matrices et les nc-Si.

Afin d'élaborer ces matériaux, différentes voies ont été suivies. Premièrement, la possibilité de faire croître des nc-Si sur des alliages de carbure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), sans avoir recours à un recuit à haute température, a été étudiée. Dans un deuxième temps, nous avons suivi une méthode plus classique consistant à déposer des films de nitrure de silicium riches en Si par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma pulsé (PPECVD), suivi d'un recuit à haute température afin de précipiter et cristalliser le Si en excès. Chacune de ces techniques présente ses avantages et inconvénients dont nous discuterons.

Pour résumer, les objectifs principaux de ce travail sont les suivants :

- Elaborer et caractériser des nc-Si de morphologie contrôlée en interaction avec des matrices de carbure et nitrure de silicium amorphe, à partir de deux techniques différentes.
- Etudier l'influence et le rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés optiques et électriques des matériaux.

Ce travail de thèse est divisé en six chapitres.

Le chapitre d'introduction sera dédié à la description des nanocristaux de silicium. Nous présenterons dans un premier temps les applications optoélectroniques envisagées à partir des nouvelles propriétés qu'offrent les nanocristaux de silicium, et l'état de l'art dans ces domaines. Les différents procédés d'élaboration seront brièvement décrits, puis nous mettrons l'accent sur les résultats bibliographiques concernant le rôle des défauts et des interfaces sur les propriétés de réseaux de nc-Si encapsulés dans des matrices de nitrure de silicium.

Le chapitre 2 présentera les techniques relatives à la synthèse et à la caractérisation des couches contenant des nc-Si qui ont été utilisées dans ce travail de thèse. Quelques notions théoriques seront rappelées sur les dépôts chimiques en phase vapeur à basse pression (LPCVD) et assistée par plasma (PECVD). La description des phénomènes intervenant dans le plasma et l'influence des paramètres opératoires décrits dans la littérature nous permettront d'avoir une meilleure compréhension des résultats obtenus dans les chapitres

suivants. Nous présenterons ensuite les différents réacteurs de dépôt utilisés au CEA et au LAPLACE qui nous ont permis de réaliser les couches nanocomposites, avant de décrire les techniques employées pour l'analyse et la caractérisation des couches minces.

Le chapitre 3 est consacré au dépôt par LPCVD de nc-Si sur des couches minces de carbure de silicium amorphe ($a\text{-SiC}_x$) élaborées par PECVD. C'est l'étude qui a été menée au CEA/LITEN dans le cadre du projet SNAPSUN. Nous étudierons dans un premier temps l'influence des paramètres du dépôt PECVD sur les propriétés des alliages $a\text{-SiC}_x\text{:H}$. Après avoir déterminé les paramètres opératoires les plus appropriés à notre procédé, nous étudierons ensuite l'influence d'un traitement thermique sur ces dépôts. Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats concernant la croissance de nc-Si sur des couches minces $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$. Nous nous intéresserons particulièrement à l'influence de la surface sur la nucléation des nc-Si et comparerons ces résultats avec ceux obtenus sur SiO_2 .

Les chapitres 4 à 6 concernent les résultats expérimentaux obtenus au LAPLACE sur les couches de nc-Si encapsulés dans une matrice de nitrure de silicium amorphe. Pour ces 3 chapitres, les couches ont été élaborées par PECVD pulsée (PPECVD) suivie d'un recuit à haute température. Le chapitre 4 décrira les propriétés structurales de ces matériaux nanocomposites. Après avoir montré l'influence du rapport des gaz précurseurs sur les propriétés des couches telles que déposées et déterminé les conditions permettant le dépôt d'une couche $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ riche en Si, la spectroscopie Raman nous permettra de mettre en évidence la présence de nc-Si dans les matériaux recuits et d'estimer leur taille de façon non-destructive. Nous étudierons enfin les processus menant à la formation des nc-Si lors du recuit et discuterons de la structure des interfaces nc-Si/matrice à partir de la spectroscopie de photoélectron X (XPS).

Le chapitre 5 décrira les propriétés optiques de ces couches nanocomposites à base de nitrure de silicium. Les propriétés d'absorption du Si nanostructuré seront étudiées dans un premier temps, puis l'ellipsométrie spectroscopique nous permettra de déterminer les constantes diélectriques des nc-Si et leur évolution avec la taille des nanostructures. Dans une dernière partie, nous décrirons les expériences de photoluminescence effectuées sur ces couches. Contrairement à un nombre important d'études, la luminescence des défauts présents dans la matrice et des interfaces sera prise en compte afin d'expliquer les résultats observés.

Dans la continuité des chapitres 4 et 5, le chapitre 6 présentera des résultats de caractérisations électriques sur les couches de nitrure de silicium contenant des nc-Si. Le rôle des défauts sur les phénomènes de chargement et sur le transport des charges à travers les couches sera étudié. L'influence de la lumière sur ces mécanismes sera systématiquement discutée.

En conclusion, nous soulignerons les résultats les plus marquants de cette étude et envisagerons des perspectives de travail à partir de ces résultats.

CHAPITRE 1

Propriétés, élaboration et applications des nanocristaux de silicium

La réduction de la taille du silicium cristallin à l'échelle nanométrique offre de nouvelles propriétés et de nouvelles fonctionnalités des structures élaborées par rapport au silicium massif. Le contrôle de la taille peut notamment permettre de moduler les propriétés optiques du Si. En effet, pour les nanocristaux de silicium (nc-Si) de quelques nanomètres de diamètre, le confinement de l'exciton entraîne une discrétisation des niveaux d'énergie, une augmentation du gap et un élargissement de la fonction d'onde de l'électron à l'origine des nombreuses applications envisagées. C'est pourquoi, dans une première partie, nous montrerons les limitations du silicium massif et décrirons l'effet de confinement quantique dans les nanostructures de silicium.

La caractérisation des matériaux nanocomposites et en particulier l'analyse des nc-Si encapsulés dans des matrices diélectriques est fondamentale en raison de l'exploitation de ces systèmes et de l'obtention de nouvelles fonctionnalités pour des applications en microélectronique, optique ou photovoltaïque. Nous détaillerons certaines de ces applications telles que les mémoires à nc-Si, les cellules tandem « tout silicium » ou les systèmes optiques à base de silicium. Dans la troisième partie, nous présenterons les différentes méthodes d'élaboration des nanocristaux de silicium. Nous décrirons en particulier les deux méthodes utilisées lors de ce travail de thèse, c'est-à-dire la croissance par dépôt chimique en phase vapeur et la précipitation dans des matrices riches en Si. Nous insisterons sur les avantages et limitations de chacune de ces méthodes pour les applications visées.

Avec l'augmentation du rapport surface/volume lorsque la taille des nanostructures décroît, les effets de surface et d'interface deviennent prédominants sur les propriétés des matériaux élaborés. C'est pourquoi nous ferons une revue détaillée de la littérature concernant la structure et les propriétés des interfaces nc-Si/matrice. Nous mettrons en avant le rôle des défauts et des liaisons présents aux interfaces et dans la matrice sur les propriétés optiques et électriques des matériaux nanocomposites à base de nitrure de silicium.

de la distribution des vecteurs d'onde k des électrons et des trous, et donc une localisation (ou quantification) des niveaux d'énergie en raison de la relation d'incertitude de Heisenberg.

En première approximation, les puits et les boîtes quantiques peuvent être décrits comme des puits de potentiel avec une barrière d'énergie infinie. Pour une particule libre de masse effective m^* confinée dans un puits de potentiel à une dimension de largeur d , les vecteurs d'onde permis pour la particule sont décrits par l'approximation des masses effectives :

$$k_n = \frac{n\pi}{d}, \quad (n = 1, 2, 3\dots) \quad (1.1)$$

Et les niveaux d'énergie discrets pour les porteurs libres confinés sont :

$$E_n = E_g + \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m^*} = E_g + n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (n = 1, 2, 3\dots) \quad (1.2)$$

Où E_g est le gap du matériau massif, \hbar la constante de Planck réduite et m_e^* et m_h^* les masses effectives des électrons et des trous respectivement. Le second terme est la combinaison des différences d'énergie ΔE_c et ΔE_v des premiers états excités de l'électron dans la bande de conduction et du trou dans la bande de valence respectivement, comme représenté sur la Figure 1.2.

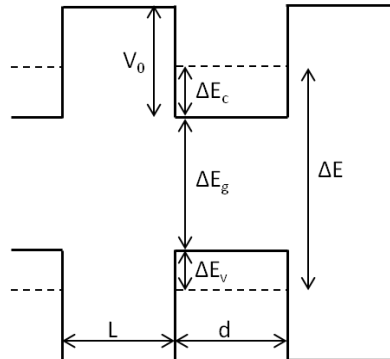


Figure 1.2 : diagramme de bande en énergie pour un puits de potentiel de largeur d et de barrière V_0 . Les équations 1.1 et 1.2 prennent en compte une barrière infinie $V_0 = \infty$.

L'équation 1.2 montre que l'énergie des états électroniques augmente lorsque la largeur du puits diminue. Pour un confinement dans les trois dimensions de l'espace, le confinement est d'autant plus fort, c'est pourquoi les nc-Si (boîtes quantiques 3D) présentent un avantage par rapport aux couches minces de Si (puits quantiques 1D). Les tailles requises pour l'obtention d'un effet de confinement quantique dans les nc-Si sont moins drastiques et permettent plus de flexibilité.

La Figure 1.3 présente la dépendance du gap optique en fonction du diamètre des nc-Si mesurée par plusieurs auteurs. Ces échantillons ont été élaborés selon des techniques différentes et ne possèdent pas les mêmes états d'interface. Pour chacun de ces

échantillons, on observe une augmentation du gap optique lorsque la taille des nc-Si diminue. Les résultats sont très similaires pour les tailles plus élevées mais commencent à diverger au dessous de 3 nm. La structure et la composition des interfaces nc-Si/matrice (liaisons hydrogène, liaisons Si-O, matrice Si_3N_4) jouent un rôle de plus en plus important sur le gap lorsque la taille des cristaux diminue. En effet, le rapport surface/volume évolue de façon inverse à la taille des cristaux. Pour des nc-Si d'un diamètre inférieur à 3 nm, les effets de surface deviennent alors importants par rapport aux effets de volume et contrôlent peu à peu les propriétés du matériau.

C'est en grande partie pour ces phénomènes de confinement quantique et les effets qui en découlent (élargissement des fonctions d'onde, variation du gap, blocage de Coulomb) que se trouve l'intérêt pour les nc-Si. Dans la partie suivante, nous décrivons les principales applications basées sur ces effets qui pourraient voir le jour à plus ou moins long terme.

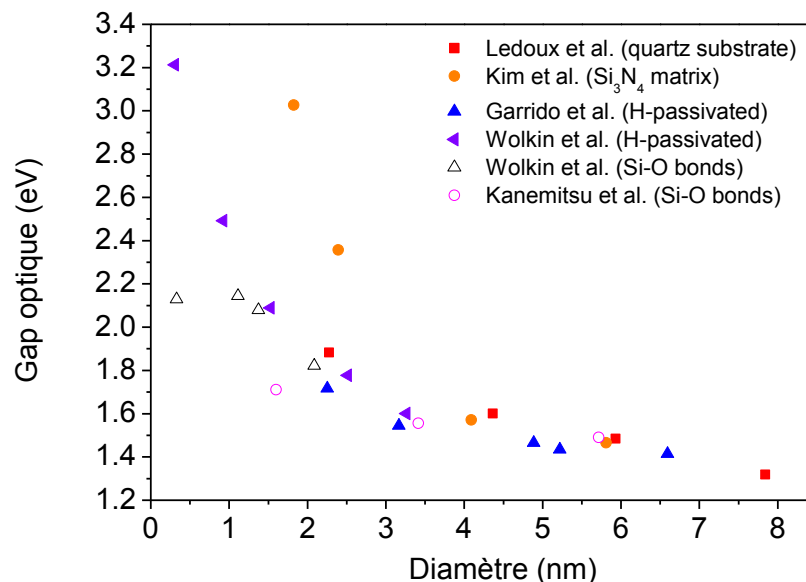


Figure 1.3 : données expérimentales de l'influence de la taille des nc-Si sur le gap optique pour différents états de surface : surfaces passivées à l'hydrogène (Wolkin *et al.* [2], Garrido *et al.* [3]), liaisons Si-O en surface (Wolkin *et al.* [2], Kanemitsu *et al.* [4]), nc-Si déposés sur quartz (Ledoux *et al.* [5]), nc-Si dans une matrice Si_3N_4 (Kim *et al.* [6]).

1.2 Applications des nanocristaux de silicium

1.2.1 Applications en microélectroniques

La diminution constante de la dimension des circuits intégrés durant ces quarante dernières années a permis de réduire de façon drastique les coûts de fabrication et d'augmenter les performances des systèmes microélectroniques. Cette évolution est basée sur la miniaturisation de la brique de base des circuits microélectroniques : le transistor MOS. Le nombre de transistors qui est passé d'un millier à plusieurs millions par puce a suivi les

avancées technologiques et la loi de Moore qui prédit un doublement du nombre de transistors sur une même surface tous les 18 mois. Ainsi, d'une dimension de 10 μm en 1970, la grille des transistors MOS est passée à une dimension inférieure à 0,1 μm aujourd'hui. Si la progression continue au même rythme, elle sera de l'ordre de la dizaine de nanomètres dans une ou deux décennies. Pour des tailles aussi réduites, certaines limites physiques fondamentales seront alors atteintes et pourront empêcher le fonctionnement des dispositifs : fuites par effet tunnel au travers des oxydes de grille, fluctuation du nombre de dopants dans le canal... Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles solutions à haut degré d'intégration afin d'améliorer les technologies existantes.

- Les mémoires Flash à nanocristaux de silicium

La technologie Flash utilise comme cellule de base un transistor MOS possédant une grille flottante enfouie au milieu de l'oxyde de grille, entre le canal et la grille (Figure 1.4). Une grille flottante est une couche semiconductrice isolée par un matériau diélectrique. Le chargement/déchargement de cette grille se fait par passage des électrons au travers de l'oxyde tunnel par effet tunnel (assisté par les défauts de l'isolant). Au repos, toutes les charges présentes dans la grille flottante sont piégées, ce qui permet de stocker l'information. La tension de seuil du transistor est alors proportionnelle au nombre de charges stockées dans la grille flottante : c'est l'effet mémoire. Afin de garantir un temps de rétention supérieur à 10 ans, des épaisseurs d'oxyde tunnel supérieures à 8 nm sont indispensables. En deçà, le courant de fuite à travers l'oxyde tunnel devient très important au repos. En raison de ces épaisseurs importantes, des tensions supérieures à 17 V sont nécessaires pour programmer la mémoire et le fonctionnement est limité à 10^5 cycles en raison de la dégradation de l'oxyde et de l'effet des électrons chauds. Si l'oxyde tunnel était inférieur à 2 nm, la tension de programmation serait réduite à 4 V [7]. Cela permettrait alors de diminuer la puissance consommée par le microcontrôleur ainsi que la dimension de ses composants limitée par la haute tension actuellement utilisée. De plus, pour une couche d'oxyde tunnel de 2 nm, le passage des charges se fait par effet tunnel direct plutôt que par le processus de Fowler-Nordheim conventionnel. On peut donc s'attendre à des vitesses d'écriture/lecture beaucoup plus rapides et une durée de vie prolongée (car l'oxyde se dégrade rapidement dans le cas du mécanisme de Fowler-Nordheim). Pour les mémoires Flash, le challenge est donc de réduire l'épaisseur de l'oxyde tunnel tout en gardant un temps de rétention de 10 ans.

Dans une cellule mémoire conventionnelle, la création d'un chemin de fuite au travers d'un seul défaut localisé de l'oxyde tunnel peut avoir pour effet de décharger complètement la mémoire car toutes les charges présentes dans la grille flottante peuvent alors s'échapper. En 1995, Tiwari *et al.* [8] ont proposé un nouveau type de grille flottante basée sur une couche de nanocristaux de silicium isolés électriquement les uns des autres pour remplacer la couche continue de polysilicium traditionnellement utilisée (Figure 1.4b). Dans une telle structure, un chemin de fuite créé dans l'oxyde tunnel conduira au déchargement du nc-Si

correspondant seulement, mais l'information du transistor sera conservée par les autres nc-Si. Les fuites seront donc limitées aux zones en court-circuit. Les mémoires à nanocristaux de silicium présentent un autre avantage considérable qui est la possibilité de réduire l'épaisseur de l'oxyde tunnel, les nc-Si étant en effet moins sensibles aux défauts présents dans l'oxyde.

Les études électriques concernant les mémoires à nanocristaux de silicium sont nombreuses [8][9]. L'intégration de nc-Si déposés par CVD dans une mémoire Flash a notamment été réalisée par ATMEL avec de bonnes performances [10] : une fenêtre mémoire supérieure à 3 V a été obtenue pour une tension de programmation inférieure à 10 V. Toutefois, de nombreuses autres solutions sont à l'étude pour améliorer les performances de ces mémoires. D'autres types de nanocristaux sont testés, tels que les nanocristaux de germanium qui ont l'avantage d'avoir un gap légèrement plus petit (0,66 eV) et surtout une barrière de trous plus élevée qui améliore ainsi le temps de rétention des trous [11]. Des nanocristaux métalliques sont aussi à l'étude qui montrent des temps de rétention élevés mais qui présentent le désavantage de ne pas être compatible avec la technologie Si [12].

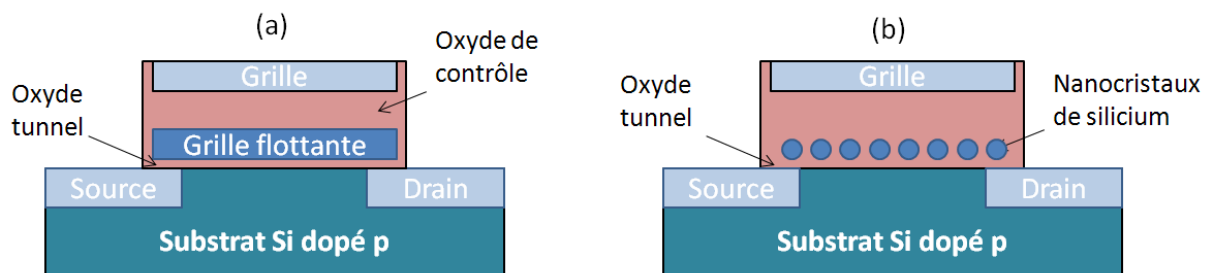


Figure 1.4 : structure schématique d'une mémoire Flash traditionnelle (a) et d'une mémoire à nanocristaux de silicium (b)

- Les mémoires à un électron

Les nanocristaux de silicium entourés d'une matrice diélectrique à grand gap se comportent comme des boîtes quantiques lorsque leur taille devient comparable au rayon de Bohr de l'exciton. On a alors un confinement quantique dans les trois dimensions de l'espace qui résulte en une discrétisation des niveaux d'énergie comme décrit précédemment. Reposant sur le principe du blocage de Coulomb appliqué à ces états discrets (représenté sur la Figure 1.5), l'étape ultime de la mémoire non-volatile consiste à n'avoir plus qu'un seul nanocristal entre la source et le drain. C'est la mémoire à un électron (SEM) qui permet de contrôler le passage d'un petit nombre d'électrons de la source vers le drain. Les données sont alors programmées avec un ou quelques électrons, ce qui est souvent suffisant pour garantir les opérations d'écriture/lecture. Ces mémoires montrent des paliers de courant discrets en fonction de la tension de grille, où chaque palier correspond à l'addition d'un seul électron au nc-Si. Le temps d'écriture peut être inférieur à 1 μ s mais le temps de rétention est limité à

5 s. Un tel dispositif permettrait de miniaturiser encore les transistors et de limiter leur consommation énergétique.

Une des premières observations de l'effet mémoire à un électron a été réalisée en 1994 par Yano pour une grille de polysilicium d'une largeur de 100 nm composée de grains d'une taille de 10 nm environ [13]. L'effet mémoire est apparemment dû à la capture d'un électron dans seulement un des grains proches du canal de conduction. Comme la position du grain diffère d'un système à l'autre, il n'y a pas de contrôle sur la structure polycristalline de la grille, et ce type de mémoire souffre de fluctuations dans la valeur de la tension de seuil V_{th} . En 1997, Chou a fabriqué une structure plus reproductible en réalisant une grille flottante de polysilicium de 7 nm de côté sur un canal et un oxyde tunnel de dimensions maîtrisées [14]. Cette mémoire montre des caractéristiques reproductibles. Un travail similaire a été rapporté par Nakajima *et al.* qui ont observé un effet mémoire à température ambiante avec un phénomène d'hystérésis significatif pour un transistor composé d'une grille de Si de 30 nm [15]. Le décalage en tension de 0,1 V mesuré montre le chargement de la grille avec un seul électron. Toutefois, ce prototype ne peut pas être appliqué à la production de masse car il nécessite des étapes de lithographie sophistiquées. En 2002, une mémoire à nanocristaux de silicium est réalisée par Banerjee *et al.* avec une grille de dimensions 50 nm x 25 nm [16]. Bien que la grille soit composée de plusieurs nc-Si, un seul définit le comportement de la mémoire. Un décalage en tension de 92 mV est mesuré à 77 K, ce qui correspond au piégeage d'un électron. Là encore, le procédé de fabrication fait appel à des technologies coûteuses et complexes qui sont difficiles à mettre en œuvre au niveau industriel.

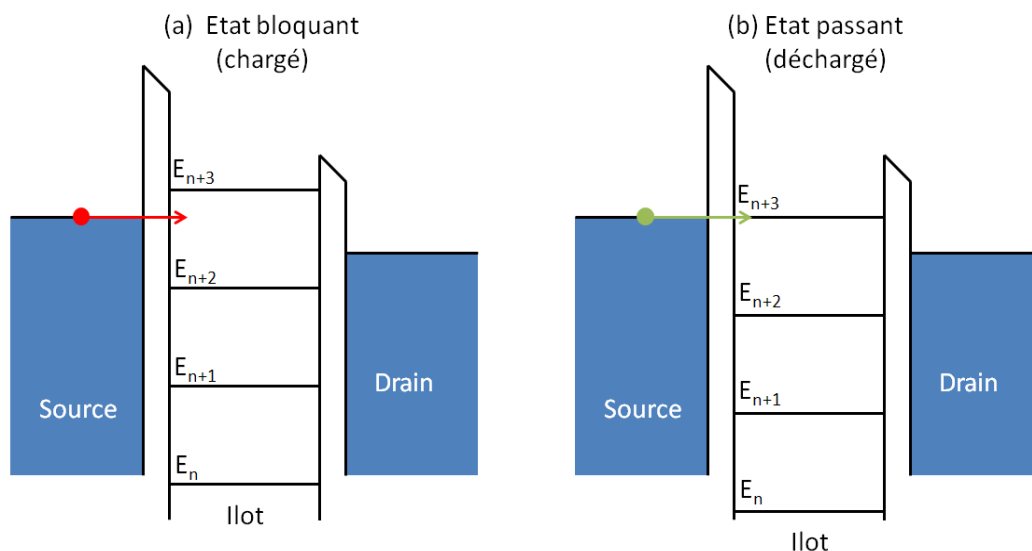


Figure 1.5 : diagrammes de bande en énergie représentant le principe de blocage de Coulomb pour un nanocristal de silicium chargé (a) et non chargé (b) placé entre la source et le drain d'une mémoire à un électron

Les avancées sur les mémoires à nanocristaux concernent donc principalement les transistors MOS à grille flottante. Les résultats bibliographiques montrent que les grilles flottantes contenant plusieurs nc-Si sont les plus réalistes pour la production de masse dans un futur proche. La mémoire ultime est la mémoire à un nc-Si qui permettrait de piéger les électrons un par un mais qui se heurte à des problèmes technologiques importants. Une alternative pour les mémoires à nc-Si est la réalisation d'une grille flottante contenant quelques nc-Si uniformes en taille et disposée sur un canal de largeur et de longueur réduites.

1.2.2 Applications optoélectroniques

- Sources optiques

Le silicium est de loin le matériau le plus adapté pour la microélectronique. C'est en effet un élément abondant et il a de très bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Toutefois, il a longtemps été considéré comme un matériau médiocre pour des applications optiques en raison de la nature indirecte de son gap électronique. En effet, lorsqu'une paire électron-trou est créée dans le silicium massif, les recombinaisons radiatives produisant un photon à 1,1 eV implique une troisième particule, le phonon, afin de satisfaire à la loi de conservation du moment telle que :

$$h\nu_{\text{photon}} = E_g + h\nu_{\text{phonon}} \quad (1.3)$$

Où $h\nu_{\text{photon}}$ est l'énergie du photon, E_g le gap et $h\nu_{\text{phonon}}$ l'énergie du phonon. L'émission d'un photon à partir de l'interaction de trois particules (trou-électron-phonon) est moins efficace que pour un semiconducteur à gap direct qui ne nécessite que deux particules (trou-électron). Les temps de vie des transitions radiatives qui sont de l'ordre de 1 ms sont trop longs comparés aux temps de vie des transitions non-radiatives (de l'ordre de la μs et même de la ns), ce qui résulte en une émission optique médiocre. Afin de pallier ce problème, diverses solutions ont été proposées parmi lesquelles les nanocristaux de silicium qui ont montré un fort potentiel.

Outre l'élargissement du gap, un autre effet lié au confinement quantique dans les nanocristaux de silicium est l'augmentation de la probabilité des transitions optiques. En effet, dans le silicium confiné, on observe l'élargissement des fonctions d'onde des porteurs de charge comme représenté sur la Figure 1.6. En raison du chevauchement des fonctions d'onde dans l'espace des vecteurs d'onde, on passe alors d'un gap indirect à un gap « pseudo-direct », ce qui permet d'augmenter les probabilités de recombinaisons radiatives et le rendement émissif de 4 à 5 ordres de grandeur. Toutefois, la photoluminescence (PL) du silicium ne peut pas être expliquée entièrement par le confinement quantique et il faut prendre en compte d'autres phénomènes radiatifs importants : état de surface, défauts radiatifs, émission moléculaire, mécanismes combinés... Ces phénomènes sont décrits de façon détaillée par Cullis *et al* [17].

Les premières observations de photoluminescence du silicium ont été réalisées dans du silicium poreux par Canham [18] qui montre ainsi qu'il est possible d'utiliser le silicium nanocristallin pour ses propriétés optiques. Plus récemment, de très nombreux travaux ont été menés afin d'étudier les propriétés de luminescence des nanostructures de Si élaborées par différentes techniques et dans différentes matrices diélectriques avec des résultats plus ou moins concordants [19][20][21][22]. Certaines de ces études portent sur le rôle des interfaces entre les nc-Si et leur environnement, telles que les liaisons pendantes présentes à cette interface [23][24], l'état de surface des nanostructure [25]. Bien que les sources à nc-Si soient encore loin de la commercialisation, l'amplification de la lumière dans des nanostructures de Si a été mesurée, ce qui ouvre la voie à la fabrication de lasers silicium.

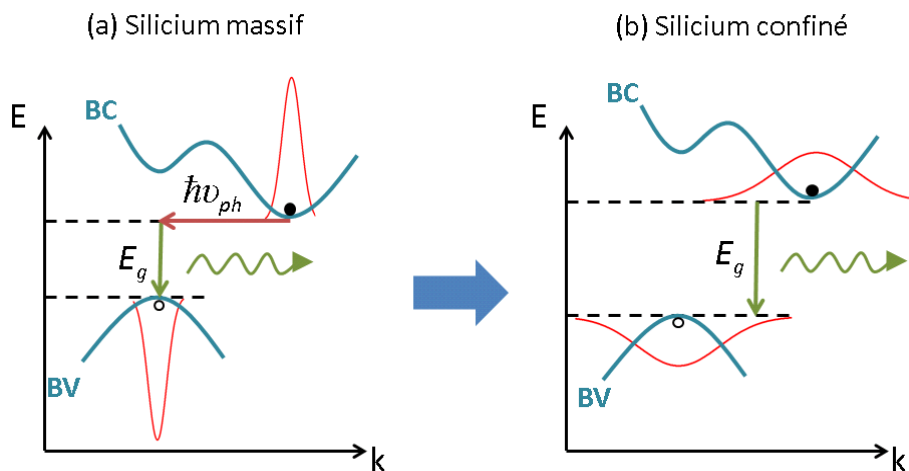


Figure 1.6 : élargissement des fonctions d'onde des porteurs de charge dans le silicium confiné.

- Microphotonique silicium

En raison de la miniaturisation des dispositifs électroniques, les interconnexions au sein des circuits intégrés qui sont actuellement réalisées à partir de lignes métalliques présentent certaines limitations : déformation des signaux, consommation électrique, temps de propagation des signaux dans les lignes qui se rapprochent de plus en plus de la durée d'un cycle d'horloge... Il est donc nécessaire de mettre au point des solutions alternatives.

Parmi les solutions envisageables, la microphotonique silicium figure en bonne place. Cette technique consiste à transmettre les signaux sous forme de photons dans des micro-guides d'onde à base de silicium. La photonique permet en effet de créer des interconnexions avec une bande passante considérable qui n'est pas limitée par la résistance, la capacitance ou les contraintes des lignes métalliques [26]. En plus de ses bonnes propriétés optiques, de ses coûts de production faibles et de son adaptabilité à l'industrie microélectronique actuelle, l'avantage d'utiliser le silicium pour la photonique est la possibilité de mélanger photonique et électronique sur la même puce.

En particulier, les couches nanocomposites contenant des nc-Si offre la possibilité de guider, moduler, et surtout générer et/ou amplifier la lumière, ce qui offre des perspectives

encourageantes pour la conception de guides d'onde [27]. Dans ce contexte, des études ont été menées sur des guides d'onde à nanocristaux de silicium formés d'un cœur d'oxyde de silicium riche en Si entouré par une enveloppe de SiO₂. Le contrôle et la réduction des pertes optiques dans ces guides est une condition nécessaire pour obtenir du gain optique. Pellegrino *et al.* ont rapporté une diffusion de Mie (Mie scattering) de 2 dB.cm⁻¹ et une absorption directe de 9 dB.cm⁻¹ [28].

1.2.3 Applications photovoltaïques

- Les limites des cellules à simple jonction

Les cellules photovoltaïques (PV) absorbent des photons dont l'énergie est supérieure à leur gap optique pour créer une paire électron-trou. Cette paire est séparée par le champ électrique créé par une jonction p-n dans la cellule, puis collectée par le circuit électrique externe en créant ainsi un courant électrique. De nombreux types de matériaux semiconducteurs peuvent être utilisés pour fabriquer une cellule PV. La principale caractéristique de ces matériaux est leur gap optique qui définit le domaine spectral absorbé. Plus le gap est petit, plus le nombre de photons absorbés est grand mais plus la tension du circuit externe est faible. Au contraire, plus le gap est grand, plus la tension du circuit est élevée mais plus faible est le nombre de photons absorbés et donc le courant généré. Il est donc nécessaire de trouver un compromis sur la valeur du gap afin que le produit courant-tension, c'est-à-dire la puissance générée, soit la plus élevée possible. Pour le spectre standard du soleil, cette valeur se trouve à 1,34 eV et l'efficacité théorique maximale d'une cellule PV idéale à un seul niveau d'énergie est alors de 33,7 %. C'est la limite de Shockley-Queisser [29]. Toutefois, il est théoriquement possible de dépasser cette limite à partir de deux approches différentes : la première est de modifier le spectre de la lumière incidente en convertissant les photons de haute ou basse énergie en photons d'énergie plus appropriée à la cellule. La deuxième approche consiste à introduire plusieurs niveaux d'énergie au sein de la cellule PV et de filtrer ainsi les photons incidents. Pour un nombre infini de niveaux d'énergie, la limite théorique d'efficacité passe alors à 68 % [30]. Dans tous les cas, il est nécessaire de diminuer les pertes, l'efficacité maximum étant atteinte lorsque tous les photons incidents sont absorbés et que leur énergie est entièrement convertie en électricité.

Dans ce contexte, le concept de troisième génération de cellules PV est une des approches les plus innovantes. La troisième génération cherche à surpasser les limites actuelles des cellules de première génération tout en gardant les coûts de fabrication faibles des cellules de deuxième génération à base de couches minces, et en utilisant des matériaux non toxiques et abondants. Les axes de travail se basent pour cela sur de nouveaux mécanismes physiques liés au développement des nanotechnologies. Les boîtes quantiques de silicium (ou nanocristaux de silicium) sont particulièrement intéressantes en raison de l'abondance du silicium, de l'expérience assimilée sur ce matériau et du coût relativement faible en

énergie des procédés de dépôt de couches minces de Si. Parmi les nombreuses approches utilisant des nanostructures de silicium, telles que les cellules à bande intermédiaire [31], les cellules à multi-génération de porteurs [32] ou les cellules à porteurs chauds [33], les cellules tandem à base de silicium sont les plus simples et les plus prometteuses pour de futures applications [34].

- Les cellules tandem à base de silicium

Le principe d'une cellule tandem (ou cellule multijonction) est basé sur l'empilement vertical de cellules de gaps différents. La cellule ayant le gap le plus élevé est placée sur le dessus de la pile afin de transmettre les photons de moindre énergie qui seront absorbés par les cellules inférieures. Les photons sont ainsi filtrés en fonction de leur énergie à mesure qu'ils traversent l'empilement. Bien que ce type de cellule ait déjà été fabriquée avec succès (avec un record à 43 % en laboratoire), l'utilisation de matériaux tels que InGaP ou InGaAs et de procédés coûteux les limite aujourd'hui à des applications aérospatiales.

Le silicium a l'avantage d'avoir un gap presque optimal pour les cellules à simple jonction, mais aussi pour la cellule du bas dans un empilement à deux ou trois cellules. De plus, le silicium nanostructuré a la possibilité d'avoir un gap ajustable en raison de l'effet de confinement quantique. C'est pourquoi Green [34] a émis l'idée d'une cellule tandem « all silicon » à base de nc-Si. Une cellule à trois jonctions telle que proposée par Green est représentée sur la Figure 1.7. Deux couches minces à base de nc-Si sont empilées sur une cellule de Si conventionnelle. Le gap effectif des deux cellules supérieures peut être ajusté par la taille des nc-Si encapsulés. La limite théorique de rendement pour une telle cellule à trois jonctions est de 47,5 %, et les valeurs optimales du gap sont de 1,5 eV et 2 eV pour les cellules intermédiaire et supérieure respectivement [35].

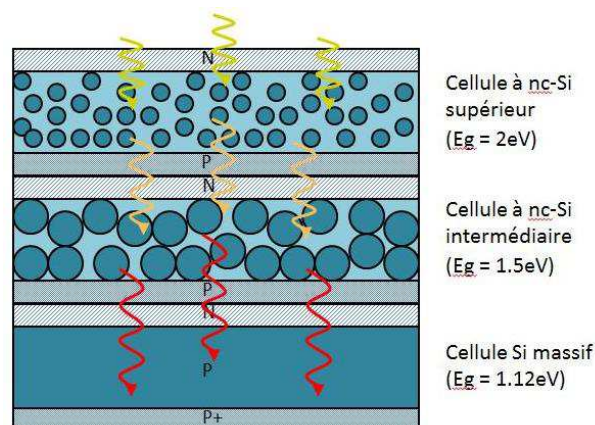


Figure 1.7 : schéma d'une cellule tandem « tout silicium » à trois jonctions telle que proposée par Green [35].

- Différents types de matrice

Afin de maîtriser le gap effectif d'une cellule, un réseau de boîtes quantiques (nc-Si) est nécessaire. Idéalement, le confinement d'une boîte quantique est préservé si les boîtes sont isolées les unes des autres, ce qui peut être réalisé en encapsulant les boîtes dans une matrice amorphe dont le gap est plus élevé. Dans le cas de nanocristaux de silicium, pour des raisons technologiques, le dioxyde de silicium (SiO₂), le nitrure de silicium (Si₃N₄) ou le carbure de silicium (SiC) s'avèrent être des candidats appropriés pour la réalisation de telles matrices. L'alignement des bandes de conduction et de valence pour le silicium massif et les trois types de matrice est représenté sur la Figure 1.8.

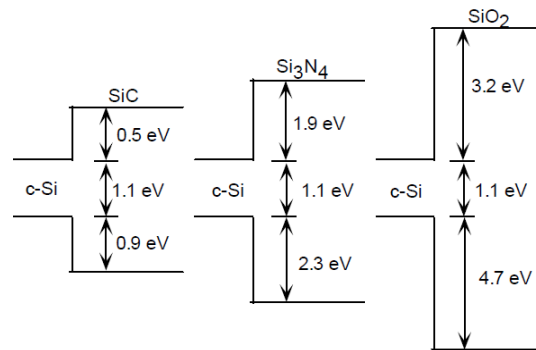


Figure 1.8 : alignement des bandes de conduction et de valence du Si massif et de ses carbure, nitrure et oxyde (d'après Conibeer *et al.* [34]).

Toutefois, pour permettre le transport des porteurs de charges dans ce réseau, il est indispensable que les nc-Si soient suffisamment proches les uns des autres afin que les fonctions d'onde des électrons se chevauchent dans la barrière énergétique. La fonction d'onde d'un électron confiné dans un nc-Si sphérique pénètre dans la matrice et décroît de façon exponentielle. Le coefficient d'atténuation de la fonction d'onde d'un électron d'énergie E dans une barrière rectangulaire de largeur L et de potentiel V_0 (cf. Figure 1.2) est décrit par :

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m_e^*(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (1.4)$$

où m_e^* est la masse effective de l'électron et \hbar la constante de Planck réduite. Dans ce cas, le coefficient de transmission T ou pénétrabilité de la fonction d'onde dans la barrière est :

$$T = e^{-2\alpha L} = \exp\left(-L\sqrt{\frac{8m_e^*}{\hbar^2}(V_0 - E)}\right) \quad (1.5)$$

Le paramètre important qui détermine l'interaction entre les nc-Si est donc la hauteur de la barrière $\Delta E = V_0 - E$ et sa largeur L . Pour une pénétrabilité et donc une conductivité données, lorsque la hauteur de barrière diminue, l'épaisseur de la barrière augmente, ce qui

nécessite une densité de nc-Si moins grande et inversement. Dans un réseau de nc-Si, des barrières de potentiel plus élevées auront ainsi pour effet de réduire le chevauchement des fonctions d'onde pour des nc-Si voisins et donc de diminuer la conductivité du matériau. Les résultats ont montré que pour une matrice de SiO_2 , les nc-Si ne doivent pas être séparés par une épaisseur de matrice de plus de 1-2 nm alors que cette épaisseur peut être supérieure à 4 nm pour une matrice SiC [34]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à l'encapsulation de nc-Si dans des matrices SiC et Si_3N_4 amorphes qui ont l'avantage d'avoir un gap plus faible que SiO_2 . Ces matériaux ont été peu étudiés par rapport aux oxydes. Les interfaces nc-Si/matrice et les propriétés de la matrice sont encore mal connues, mais doivent être maîtrisées pour les applications futures.

- Etat de l'art des cellules tandem à base de silicium

Bien que de nombreuses études portent sur la synthèse de nanocristaux dans des matrices siliciées avec des propriétés optiques et structurales de mieux en mieux maîtrisées, les caractérisations électriques sont plus rares car elles demandent d'élaborer une structure à base de nc-Si plus complexe. Jusqu'à présent, peu de groupes de recherches ont montré la fabrication de prototypes de cellules solaires à base de nc-Si. Nous décrivons ici les principaux résultats pour différentes matrices SiO_2 , SiC et Si_3N_4 .

Kurokawa [36] a montré la réalisation d'hétérojonctions de type p-i-n sur un substrat de quartz. La couche active (couche intrinsèque) est composée de nc-Si encapsulés dans une matrice de carbure de silicium (SiC) déposée en PECVD à très haute fréquence (VHF-PECVD), suivi d'un recuit de 30 minutes à 900°C . Le contact arrière est composé d'une couche épaisse de silicium fortement dopée n. Lors du dépôt de la matrice, du dioxyde de carbone (CO_2) est ajouté en faible quantité, ce qui permet de créer des liaisons Si-O qui passivent la surface des nc-Si et réduisent les recombinaisons. Une tension en circuit ouvert et un facteur de remplissage de 518 mV et 0,51 ont été respectivement obtenus sur cette cellule. Toutefois, il est difficile de dire si le courant photogénéré provient de la couche de nc-Si ou de la couche de Si fortement dopée.

Récemment, une structure qui permet la mesure d'une couche de nc-Si indépendamment du substrat a été présentée par Perez-Wurfl [37]. Les auteurs ont fabriqué des multicouches nc-Si/ SiO_2 sur un substrat de quartz par pulvérisation. Ces couches sont dopées *in situ* avec du bore pour la multicouche supérieure et du phosphore pour la multicouche inférieure. Après recuit, une tension en circuit ouvert de 492 mV a été mesurée. Toutefois, en raison d'une résistance série importante, le courant de court-circuit reste très limité. De plus, les auteurs observent une inter-diffusion des dopants lors du recuit thermique qui limite les performances du système et freine la formation des nc-Si.

Afin d'éviter les inconvénients précédemment mentionnés, P. Löper *et al.* ont développé une nouvelle structure p-i-n sans substrat basée sur une membrane de nc-Si encapsulés dans une matrice SiC [38]. Le procédé utilisé évite notamment le dopage *in situ* de la couche

nanocomposite ainsi que le recuit de couches minces très dopées qui pourraient entraîner des processus de diffusions des impuretés. L'illumination sélective de la membrane nanocomposite a permis de mesurer ses caractéristiques électriques. Un effet photovoltaïque a été démontré sans ambiguïtés avec une tension en circuit ouvert de 370 mV.

De nombreux autres groupes présentent des structures PV à base de couches nanocomposites (matrices SiO_2 , Si_3N_4 et SiC) déposées sur des substrats de Si dopés n ou p [39][40][41]. Ces structures ont des rendements relativement élevés, mais la majeure partie de la lumière est absorbée dans le substrat et la contribution des couches nanocomposites est difficile à établir. Toutefois, les mesures de rendement quantique semblent montrer une absorption plus importante dans le bleu lorsque la taille des cristaux diminue.

Ces premiers résultats sont prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à nc-Si. Les prototypes réalisés sur quartz ou sans substrat prouvent qu'il y a bien un effet photovoltaïque au sein des nc-Si et les tensions en circuit ouvert mesurées sont acceptables. Les courants mesurés sont en revanche encore très faibles en raison de la forte résistance série de ces matériaux nanocomposites. Les diodes réalisées sur silicium qui ont des rendements de conversion plus élevés ne permettent pas de déterminer clairement la contribution des nc-Si.

1.3 Méthodes d'élaboration des nanocristaux de silicium

Etant donné les faibles dimensions requises pour les nc-Si, les techniques conventionnelles de lithographie/gravure ne sont pas adaptées à leur fabrication [42]. Depuis la première observation de photoluminescence due à un effet de confinement quantique dans des matériaux à base de silicium poreux au début des années 90 [18], les techniques de fabrication se sont multipliées dans le but de maîtriser les caractéristiques morphologiques des nc-Si. Pour des applications industrielles, les nc-Si doivent être élaborés à partir de procédés compatibles avec l'industrie micro-électronique. Selon les techniques, il est possible de fabriquer des nc-Si sur des couches minces, sur des substrats Si, en suspension ou bien directement encapsulés dans des matrices amorphes. Parmi les procédés de fabrication utilisés, on peut citer la précipitation du silicium en excès dans des matrices siliciées riches en silicium, la croissance lors d'un dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition : CVD) ou bien l'élaboration sous forme d'aérosol. Dans cette section, nous allons détailler ces trois méthodes de fabrication.

1.3.1 Croissance par CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD pour Low Pressure Chemical Vapor Deposition) est une des techniques les plus répandues dans l'industrie microélectronique pour le dépôt de couches minces de silicium. Dans le cas où l'on arrête le dépôt aux premiers moments de la croissance, avant l'obtention d'une couche mince

continue, on observe la formation d'îlots auto-organisés de taille nanométrique à la surface du substrat.

Nakajima *et al.* ont été les premiers à montrer le dépôt d'une couche de nanocristaux de silicium sur SiO₂ thermique par un procédé LPCVD en chimie silane [43]. Par la suite, l'influence du substrat a été étudiée en faisant croître des nc-Si sur des couches minces de SiO₂, Si₃N₄ et SiO_xN_y [44]. De même, il a été montré que la préparation de surface du substrat telle qu'un traitement HF a une influence importante sur la densité surfacique de nc-Si obtenue [45][46].

Les avantages de cette technique sont une température de dépôt relativement faible (autour de 600°C), une bonne compatibilité avec une production industrielle puisqu'elle emploie les réacteurs de dépôt actuellement utilisés dans les unités de fabrication des dispositifs en microélectronique. Par ailleurs, ce procédé assure un bon contrôle de la densité et de la taille des nc-Si déposés. Enfin, les densités surfaciques atteintes sont importantes, de l'ordre de 10¹² nc-Si.cm⁻², ce qui en fait une technique privilégiée pour les applications visées.

A ce jour, aucune étude sur la croissance LPCVD de nc-Si sur des couches de carbure de silicium (SiC_x) n'a été réalisée. Les alliages de carbure de silicium que nous avons synthétisés possèdent une nature chimique différente des matériaux SiO₂, Si₃N₄ et SiO_xN_y. On peut donc s'attendre à observer un autre processus de nucléation et de croissance des nc-Si sur ce type de couche. C'est l'étude qui a été menée au chapitre 3.

1.3.2 Cristallisation et précipitation du silicium en excès

La démixtion de silicium dans une couche d'oxyde de silicium, de nitrure de silicium ou de carbure de silicium enrichie en silicium (SiO_x, SiN_x et SiC_x) lors d'un recuit à haute température est une technique largement répandue pour élaborer des nanocristaux de silicium. Contrairement à la croissance par CVD, l'avantage de ce procédé est d'obtenir des nc-Si directement encapsulés dans la matrice amorphe et de déposer des couches de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. D'un point de vue industriel, cette technique est pénalisée par le budget thermique qu'elle requiert. Les recuits de démixtion et de cristallisation sont généralement réalisés à haute température (> 900°C) pendant des temps assez longs (30 min à 3 h). Le dépôt de la couche riche en Si peut être obtenu par différentes méthodes :

- La PECVD [47][48][49][50] : dans ce cas, la composition de la couche est contrôlée par le rapport des débits des gaz précurseurs. Par exemple [SiH₄]/[N₂O] pour SiO_x, [SiH₄]/[NH₃] pour SiN_x ou [SiH₄]/[CH₄] pour SiC_x. Du fait de sa compatibilité avec la technologie microélectronique, de sa simplicité et de son coût relativement faible, la PECVD fut une des premières techniques employées pour la fabrication de nc-Si. Cette technique est décrite de façon plus détaillée dans le chapitre suivant.

- La pulvérisation cathodique [51][39][52] : lors de la copulvérisation de cibles de composition différente, la composition du matériau déposé peut être modifiée et contrôlée en ajustant le rapport des surfaces pulvérisées de chaque cible. Lors d'une pulvérisation réactive, la composition peut être contrôlée par la concentration de gaz réactif (ex. O_2) introduit dans le réacteur. Il semble toutefois que le contrôle de la distribution en taille des nc-Si soit assez difficile à partir de cette technique [53].
- Des couches SiO_x et SiN_x peuvent également être obtenues par implantation ionique d'ions Si^+ dans SiO_2 ou Si_3N_4 [54][21]. Les doses implantées vont de 10^{16} à 10^{17} atomes. cm^{-3} . Toutefois, cette technique ne permet d'obtenir qu'une couche très fine de nc-Si enterrée à quelques nanomètres de la surface. La distribution en profondeur dépend de l'énergie d'implantation. Cette technique est donc appropriée pour les applications optiques ou pour les mémoires à nanocristaux mais pas pour des applications photovoltaïques qui nécessitent une épaisseur de nc-Si assez élevée pour absorber la lumière.

Par la technique de précipitation, il est également possible de réaliser des multicouches composées d'une alternance de couches stœchiométriques (SiO_2 , Si_3N_4 , SiC) et de couches riches en Si (SiO_x , SiN_x , SiC_x), tel que représenté sur la Figure 1.9 [55]. Pour des couches riches en Si, cela permet de mieux contrôler la taille des cristaux qui est limitée par l'épaisseur de la couche. De plus, l'épaisseur de la couche barrière (la couche stœchiométrique) détermine l'espacement entre les nc-Si dans le sens vertical, c'est-à-dire dans le sens de déplacement des charges pour les cellules photovoltaïques si l'on considère un comportement collectif. Cette couche barrière doit être suffisamment fine afin de permettre le passage du courant par effet tunnel. Pour des épaisseurs plus importantes de la couche riche en Si (> 4 nm), la distribution en taille devient plus large [56] et les avantages des multicouches sont alors annulés.

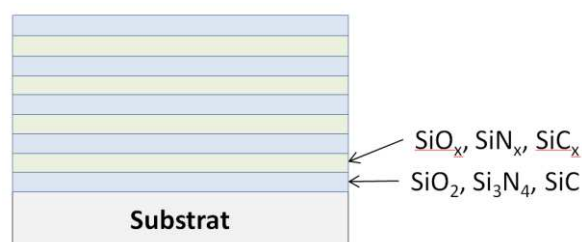


Figure 1.9 : structure multicouche composée d'une alternance de couches riches en Si et de couches stœchiométriques.

Dans le chapitre 4, nous avons utilisé la technique de précipitation pour élaborer des nc-Si dans des matrices SiN_x riches en Si déposées par PECVD. Nous avons entrepris une étude systématique du rapport des débits gazeux $[NH_3]/[SiH_4]$ et caractérisé les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches.

1.3.3 Synthèse chimique

La synthèse par voie chimique offre de nombreux avantages et permet notamment de réduire de façon drastique les coûts de fabrication des nc-Si et des matériaux nanocomposites [57]. Les dépôts par voie chimique (CSD pour Chemical Synthesis Deposition) offrent également la possibilité de réaliser des dépôts sur de larges surfaces à partir de technologies à bas coûts compatibles avec les techniques de production industrielles. Parmi ces procédés chimiques, on peut distinguer deux techniques :

- La synthèse de nc-Si dans une solution liquide : une solution de tétrachlorure de silicium est réduite à l'aide d'un agent réducteur d'hydrure puissant à température et pression ambiante. Cette réaction mène à la formation de nc-Si dont la surface est hydrogénée [58]. La solution contenant les nc-Si peut ensuite être déposée par spin-coating ou dip-coating sur un substrat. Après évaporation du solvant, les colloïdes s'auto-organisent en surface ce qui mène à la formation d'une densité surfacique élevée de nc-Si. Cette méthode permet d'élaborer des nc-Si avec une bonne uniformité en taille, comme représenté sur la Figure 1.10.

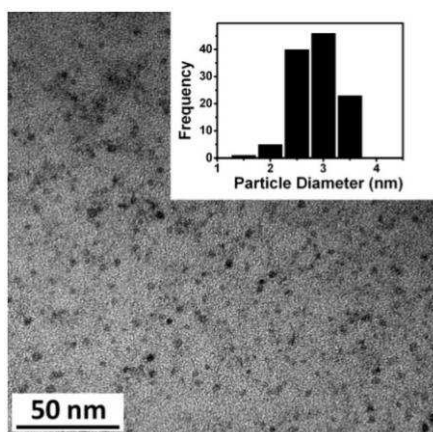


Figure 1.10 : image TEM de nc-Si synthétisés par voie chimique avec une très bonne uniformité en taille (d'après S. Perraud [57]).

- La synthèse de nc-Si sous forme d'aérosol : les procédés sous forme d'aérosol sont plus coûteux et plus complexes mais ils offrent l'avantage de permettre le dopage ou la fonctionnalisation des nanoparticules. De plus, cette méthode offre la possibilité de co-déposer les nanoparticules et les matrices d'encapsulation de façon simultanée. Cette synthèse a généralement lieu en trois étapes : les nc-Si sont d'abord élaborés par pyrolyse du silane à haute température, la taille des particules étant contrôlée par la température du procédé, la concentration de silane et le temps de résidence dans le réacteur [42]. L'aérosol est ensuite transféré dans une zone de réaction où il peut être oxydé ou mélangé à une matrice (aussi sous forme d'aérosol telle que ITO [57]) avant d'être déposé sur un substrat chauffé à relativement basse température (450°C).

1.4 Les défauts dans les matrices a-SiN_x et aux interfaces c-Si/a-SiN_x

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés de façon particulière au rôle des interfaces entre les nanocristaux de silicium et la matrice hôte. En effet, avec la diminution de la taille des nanostructures, le rapport surface/volume augmente et la nature des liaisons chimiques aux interfaces peut alors avoir un rôle déterminant sur les propriétés physiques des matériaux. La connaissance et la maîtrise de ces interfaces est donc primordiale pour élaborer des dispositifs performants. Les interfaces des systèmes nc-Si/SiO₂ ont été assez largement décrites. Toutefois, dans le cas de matrices de nitrure ou de carbure de silicium, il existe peu d'études portant sur les propriétés et l'influence des interfaces. Nous en faisons ici une synthèse bibliographique pour le cas d'une matrice de nitrure qui est l'objet de la majeure partie de ce travail.

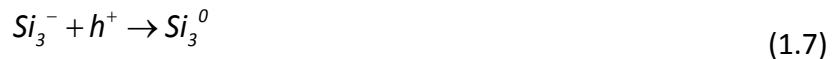
De plus, outre les discontinuités avec les nc-Si, les matrices siliciées et en particulier a-SiN_x sont connues pour contenir une grande densité de défauts. Afin de mieux comprendre les caractéristiques optiques et électriques des matrices de nitrure élaborées, nous allons également décrire dans ce qui suit les résultats de la littérature concernant les types de défauts présents dans les matrices a-SiN_x et leur influence sur les propriétés des matériaux.

1.4.1 Types de défauts dans le nitrure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiN_x:H)

Robertson et Powell ont été les premiers à calculer les niveaux d'énergie des défauts dans le nitrure de silicium amorphe [59][60]. Il est admis que l'origine des charges fixes provient principalement des centres Si₃ dans les matériaux a-SiN_x:H. Les centres Si₃ sont des atomes de silicium coordonnés à trois atomes d'azote et possédant une liaison pendante (N₃ ≡ Si·). L'état neutre Si₃⁰ se situerait juste au dessus du milieu du gap du nitrure de silicium à 3,1 eV (où l'origine 0 eV correspond au sommet de la bande de valence). Les centres Si₃⁺ situés au dessus du milieu du gap, près de la bande de conduction du silicium, seraient des niveaux piègeurs d'électrons selon la réaction [61] :



De même, les centres Si₃⁻ seraient des centres piègeurs de trous situés près de la bande de valence du silicium :



Ainsi, les centres Si₃⁰ sont des pièges amphotères profonds qui ont été identifiés à la fois dans le nitrure de silicium cristallin et dans le nitrure de silicium amorphe, hydrogéné ou non [62].

D'autres défauts liés aux atomes de silicium ont été identifiés, tels que les états liants σ des centres Si-Si situés près de la bande de valence, et les états non-liants σ* situés près de la

bande de conduction. D'après Robertson, ces défauts se situeraient légèrement à l'extérieur du gap [60]. De même, les deux états σ et σ^* des liaisons hydrogénées Si-H se situeraient juste en dehors du gap et l'hydrogène aurait donc un rôle passivant pour les liaisons pendantes du silicium. Cette hypothèse est toutefois contredite par certaines études qui proposent les liaisons Si-H comme des pièges amphotères pour les électrons [63]. D'après Smith, les liaisons pendantes du silicium, les liaisons Si-H et/ou les liaisons Si-Si auraient une section de capture très importante si bien que tous les électrons seraient piégés immédiatement pour les couches très riches en Si [64].

Il a été montré que les centres N-H ne produisent pas d'états dans le gap du nitrure de silicium [59]. En revanche, des liaisons pendantes de l'azote ont été identifiées comme centre piègeur. Les centres neutres N_2^0 sont situés près de la bande de valence avec environ 70-75 % de caractère p et peu de caractère s. Toutefois, la position exacte de ces défauts, à l'intérieur ou à l'extérieur du gap, n'est pas bien connue et diffère selon les études. Il existe également des centres négativement chargés N_2^- provenant d'un transfert de charge entre les défauts Si_3^0 et N_2^0 selon la réaction :



Ces centres seraient situés légèrement au dessus du maximum de la bande de valence ce qui en fait un centre piègeur de trous. Etant donné que les défauts Si_3^0 surpassent en nombre les défauts N_2^0 , ces derniers sont inexistant à l'équilibre thermodynamique. Les centres Si-Si et N_2^- situés proches du maximum de la bande de valence génèrent une queue de bande d'une largeur d'environ 1,5 eV. Robertson montre également l'existence de centres N_4^+ situés au dessous de la bande de conduction. Enfin, des liaisons pendantes de l'azote liées à des paires N-N ont été mises en évidence par Yan pour des couches déposées avec des vitesses de dépôt élevées [65]. Les différents défauts liés au silicium et à l'azote et leur localisation dans le gap du nitrure de silicium sont représentés sur la Figure 1.11.

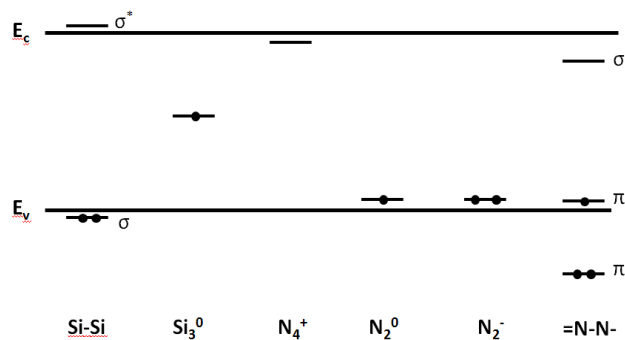


Figure 1.11 : localisation des différents défauts présents dans le gap du nitrure de silicium amorphe.

Toutes ces études s'accordent à dire que les défauts majoritaires sont les liaisons pendantes du silicium, que ce soit sous leur forme paramagnétique Si_3^0 ou diamagnétique Si_3^+ et Si_3^- . Le rôle de ces défauts serait d'autant plus important que les films sont riches en Si, et l'origine

des liaisons pendantes du silicium serait la cassure des liaisons Si-Si provoquée par l'incorporation d'atomes d'azote dans les films. A partir d'un certain taux d'azote incorporé, l'origine des liaisons pendantes du Si deviendrait les liaisons Si-H. On trouverait alors des liaisons pendantes du silicium et de l'azote. D'après la Figure 1.11, il est clair que les pièges Si_3^0 sont responsables de la conduction par saut des électrons (hopping) observée dans le nitrure de silicium pour des champs électriques faibles [66]. Ces pièges profonds pour les électrons sont donc la principale cause d'instabilité de ces matériaux.

1.4.2 Structure des interfaces c-Si/Si₃N₄

La structure de l'interface entre des couches ultra-minces de Si₃N₄ amorphes et un substrat de silicium cristallin a été étudiée par Higuchi *et al.* à partir de la technique de photoémission résolue en angle [67]. Afin d'étudier et de différencier les différents états nitrurés du silicium (que l'on peut appeler sous-nitrures ; cette notion est expliquée dans le chapitre 2 ou dans la référence [68]) à l'interface a-Si₃N₄/c-Si, un rayonnement synchrotron a été utilisé avec une résolution en énergie élevée de 100 meV. Les couches a-Si₃N₄ de 1 nm d'épaisseur ont été déposées à partir d'un mélange Xe/NH₃ dans un plasma micro-onde sur trois substrats de silicium Si(100), Si(111) et Si(110). Higuchi mesure une densité surfacique totale de sous-nitrures à l'interface de $6,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $5,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $5,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ pour les substrats Si(100), Si(111) et Si(110) respectivement. Comparés à la densité surfacique d'atomes de silicium de $6,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, $7,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ et $9,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ pour ces trois substrats, les densités surfaciques de sous-nitrures sont très similaires, ce qui indique une transition abrupte du substrat cristallin vers la couche amorphe. Cela montre également que l'orientation cristalline du substrat affecte la densité surfacique de sous-nitrures. En revanche, le décalage de la bande de valence à l'interface, c'est-à-dire la différence entre le maximum de la bande de valence (VBM) du silicium et celle de la couche a-Si₃N₄, n'est pas modifiée par l'orientation du substrat. En raison de la présence d'hydrogène dans ces couches, les résultats prennent également en compte une contribution Si-Si₂NH dont la position spectrale est mal définie et qui peut altérer les résultats.

L'année suivante (2008), le même groupe a utilisé la spectroscopie de photoélectron afin d'étudier plus en détail la structure et la composition de l'interface a-Si₃N₄/c-Si. Les spectres XPS sont modélisés à partir des différentes contributions présentes à l'interface, c'est à dire Si-Si₃H, Si-Si₃N (Si¹⁺), Si-Si₂NH et Si-Si₂N₂ (Si²⁺). La contribution Si³⁺ qui représente un atome de silicium lié à trois atomes d'azote et un autre atome de silicium n'est pas observée. Là encore, la densité surfacique de ces contributions varie selon l'orientation cristallographique du substrat. Une densité plus faible de sous-nitrures est mesurée pour les substrats Si(110). La principale raison est que la densité surfacique de liaisons Si-H localisées à l'interface a-Si₃N₄/Si(110) est 38 % à 53 % plus élevée qu'aux interfaces a-Si₃N₄/Si(100) et a-Si₃N₄/Si(111). Les résultats indiquent une transition abrupte à l'interface qui préserve ainsi la morphologie du substrat. Les configurations possibles des liaisons citées précédemment à l'interface a-Si₃N₄/Si(100) sont représentées sur la Figure 1.12.

Ces mesures sont toutefois gênées par la présence d'oxygène en surface et d'hydrogène et ne rendent pas compte de la structure et de la composition d'interfaces a-Si₃N₄/c-Si non oxydées et non hydrogénées. De plus, cette étude est réalisée pour une interface plane mais ne traite pas le cas de nanocristaux de silicium encapsulés dans une matrice a-Si₃N₄.

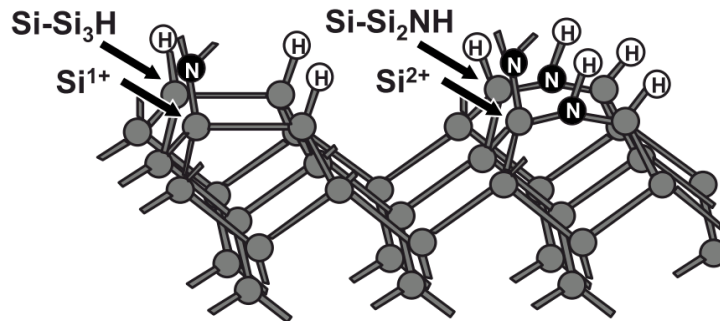


Figure 1.12 : configurations possibles des liaisons Si-Si₃H, Si-Si₃N (Si¹⁺), Si-Si₂NH et Si-Si₂N₂ (Si²⁺) à l'interface a-Si₃N₄/Si(100) (d'après Aratani *et al.* [69]).

Peden *et al.* trouvent des résultats similaires pour des couches a-Si₃N₄ déposées *in situ* par réaction à haute température de substrats Si(100) avec de l'ammoniac NH₃ [70]. Cette fois, les trois états intermédiaires du nitrure de silicium Si¹⁺, Si²⁺ et Si³⁺ sont présents à l'interface entre la couche de nitrure en croissance et le substrat. Si l'on considère l'intensité de la contribution due à ces états intermédiaires, on peut estimer que les atomes de Si en surface du substrat et liés à des atomes d'azote représentent une demi-monocouche seulement. L'autre demi-monocouche représente des atomes de silicium liés à des atomes d'hydrogène provenant de la décomposition de NH₃. Contrairement aux résultats précédents, Peden *et al.* considèrent que ces atomes de silicium hydrogénés ont une énergie de cœur proche du silicium massif (Si⁰) et ne peuvent donc pas être différenciés de celui-ci. De plus, ils ne distinguent pas les différents états intermédiaires et ne donnent aucune information sur leur concentration respective.

Bien que dans les études précédentes, les couches de nitrure de silicium aient été élaborées par différentes méthodes, les techniques permettant l'identification des espèces siliciées présentes aux interfaces, et en particulier la spectroscopie de photoélectrons X peuvent être appliquées pour l'étude des interfaces dans nos matériaux nanocomposites. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude XPS portant sur la structure et la composition des interfaces nc-Si/a-Si₃N₄ ou nc-Si/a-SiC.

1.4.3 Influence des défauts dans les couches a-SiN_x et aux interfaces sur les propriétés électriques et optiques

1.4.3.1 Propriétés électriques des interfaces (passivation du silicium cristallin)

Le nitrure de silicium amorphe déposé par plasma est un des matériaux les plus utilisés pour la passivation des cellules solaires à base de Si cristallin. Il a l'avantage de passiver à la fois le

volume du silicium par diffusion de l'hydrogène qu'il contient, mais aussi sa surface qui est le lieu de nombreuses recombinaisons. Pour un substrat de silicium non passivé, la concentration de pièges à la surface par unité d'énergie est de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ environ. Elle descend à $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ à $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ pour un substrat passivé avec une couche a-SiN_x:H déposée par plasma. La passivation de surface s'explique par la présence de charges fixes positives dans le nitrure qui induit une inversion de la structure électronique du silicium en surface pour un substrat dopé p [71]. Les centres Si₃⁰ qui sont les défauts principaux des couches a-SiN_x:H sont à l'origine des charges positives fixes : ils peuvent transférer l'électron non apparié au substrat de silicium et laisser ainsi une charge positive Si₃⁺ selon le mécanisme :



Elmiger et Kunst [72] ont pu mesurer que les charges positives dans le nitrure s'étalent sur une épaisseur de 20 nm. Il a également été observé que la concentration de ces charges Si₃⁺ en surface dépend étroitement de la composition de la couche a-SiN_x:H [73]. La quantité de ces défauts augmente en effet avec le rapport $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$, ce qui s'explique par l'augmentation du nombre de liaisons N-H qui agit comme un précurseur pour la formation de Si₃⁺. Toutefois, dans cette étude, malgré l'augmentation de la concentration de centres Si₃⁺ à l'interface, le temps de vie des porteurs en surface diminue et l'effet passivant est moins efficace. Les auteurs en concluent que l'augmentation du nombre de charges Si₃⁺ en surface ne peut pas compenser l'augmentation du nombre de défauts à l'interface a-SiN_x/Si.

De façon générale, De Wolf *et al.* [74] observent une augmentation des centres K (Si₃⁰, Si₃⁺, Si₃⁻) lorsque la quantité d'azote dans la couche a-SiN_x:H augmente. Il est montré que la polarité globale de ces charges peut être positive ou négative et est étroitement liée à la polarité de la tension appliquée auparavant sur le matériau. Contrairement à l'étude précédente, De Wolf observe une augmentation du temps de vie des porteurs avec l'augmentation de la densité de centres K à l'interface.

Les liaisons =Si-H₂ et Si-H présentes dans le nitrure jouent également un rôle dans la passivation du Si cristallin [73]. Mäckel montre qu'un mélange SiH₄/N₂/H₂ permet d'obtenir une quantité d'hydrogène plus importante dans le nitrure qu'un mélange SiH₄/NH₃. Cela mène à une augmentation du nombre de liaisons =Si-H₂ et Si-H et donc à une augmentation du temps de vie des porteurs à l'interface par la passivation des liaisons pendantes du Si.

1.4.3.2 Propriétés optiques des alliages a-SiN_x

Le nitrure de silicium amorphe est connu pour émettre un signal de photoluminescence (PL) en raison de la densité importante de défauts qu'il contient. La variation de la composition des alliages a-SiN_x entraîne une variation de la position, de la largeur et de l'intensité du pic de luminescence [75]. La recombinaison des porteurs entre les états localisés de bord de bande et du gap sont à l'origine de ces phénomènes de luminescence dont l'énergie est

inférieure au gap de l'alliage a-SiN_x. Ces résultats peuvent être expliqués par le modèle de luminescence de bord de bande de Dunstan [76]. Ce modèle suppose que le spectre d'émission est contrôlé par la distribution des états de bord de bande et que les porteurs excités thermalisent vers les proches voisins de plus basse énergie ou vers les défauts profonds avant de recombiner et d'émettre un photon. Le phénomène de luminescence de bord de bande qui est représenté sur la Figure 1.13 a été répertorié dans de nombreuses études pour le nitrure de silicium amorphe [77][78].

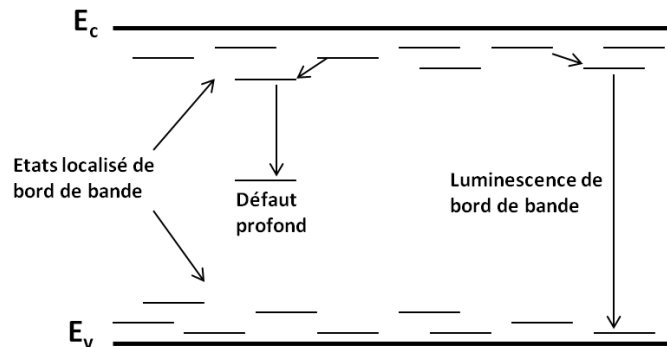


Figure 1.13 : diagramme énergétique représentant les transitions dues aux états localisés de bord de bande dans les semiconducteurs amorphes.

A partir de mesures de photoluminescence, d'électroluminescence et de résonance de spin électronique, Deshpande *et al.* ont étudié de façon plus détaillée les transitions radiatives du nitrure de silicium. Les trois pics de luminescence observés à 1,8 eV, 2,5 eV et 3 eV ont été expliqués à partir des états localisés de bord de bande et du gap [79]. Le pic à 1,8 eV correspondrait à des recombinaisons entre les niveaux N₄⁺ et N₂⁰. Le pic à 2,5 eV serait attribué aux processus de recombinaison liés aux liaisons pendantes du silicium Si₃⁰. Enfin, le pic à 3 eV serait expliqué soit par des transitions de la bande de conduction vers le niveau N₂⁰, soit par des transitions du niveau N₄⁺ vers la bande de valence. Le modèle proposé est à prendre avec précaution car les niveaux énergétiques des défauts sont mal définis en raison de la variation du gap des alliages étudiés. De plus, il existe une distribution énergétique pour un défaut donné qui apparaît comme un pic large sur les spectres de PL. Il est également montré que lors d'une irradiation UV, la densité de spins due aux liaisons pendantes Si₃⁰ augmente en raison d'une redistribution des charges telle que :



Bien que Deshpande observe un pic de PL à 2,5 eV qu'il attribue aux liaisons pendantes Si₃⁰, de nombreux auteurs montrent que ces défauts se comporteraient de manière générale comme des centres de recombinaison non radiatifs [79][80][81]. En effet, Scardera observe une diminution de l'intensité du pic de PL pour des couches a-SiN_x riches en Si lorsque la température de recuit augmente (jusqu'à 900°C) [81]. Cette évolution est expliquée par l'augmentation de la densité de défauts profonds (notamment Si₃⁰) dans le gap lorsque les liaisons hydrogénées sont rompues et que l'hydrogène diffuse à l'extérieur du matériau. Ces

défauts profonds se comportent alors comme des centres recombinants non radiatifs, ce qui a pour effet d'atténuer le signal de photoluminescence. Seol observe des effets similaires pour des recuits allant jusqu'à 1000°C [80].

Des mesures de PL résolues en temps permettent de mettre en évidence les temps de recombinaison caractéristiques des différents défauts dans le nitrure de silicium. Seol montre que les charges présentes dans les défauts profonds sont plus localisées, ce qui induit des temps de recombinaisons plus longs [82].

1.4.3.3 Propriétés optiques des interfaces nc-Si/nitrure

Ces dernières années, la photoluminescence de couches de nitrure de silicium contenant des nanocristaux ou des nanoparticules de silicium a fait l'objet de plusieurs études. De nombreux auteurs montrent un signal de photoluminescence pour des couches a-SiN_x contenant des nc-Si déposées par PECVD. Les spectres vont du proche infrarouge à l'ultraviolet en fonction de la composition des précurseurs gazeux et les auteurs attribuent le signal de PL à un phénomène de confinement quantique dans les nc-Si sans avoir toujours identifié la formation des nc-Si [83][6]. La photoluminescence est ainsi traitée à partir du modèle de la boîte quantique sans prendre en compte la photoluminescence de la matrice a-SiN_x.

Les études s'accordent à dire que les interfaces entre les nanoparticules et la matrice sont constituées de nombreuses liaisons pendantes du silicium ou de l'azote qui génèrent des recombinaisons non radiatives et diminuent ainsi fortement l'intensité de PL [84][85]. La passivation de ces liaisons pendantes avec de l'hydrogène, de l'azote ou de l'oxygène améliore ainsi l'intensité du signal de photoluminescence provenant des nanoparticules. Lors d'un recuit à haute température, le départ de l'hydrogène devrait entraîner une augmentation des liaisons pendantes du silicium et une diminution du signal de photoluminescence. Toutefois, Benami *et al.* [85] montrent que de nouvelles liaisons Si-N peuvent se former à partir de l'azote présent dans la matrice qui a un rôle passivant.

D'autres travaux montrent que les interfaces ne sont pas uniquement des centres recombinants non radiatifs mais peuvent également prendre part au processus de luminescence. Ainsi, Dal Negro *et al.* [86] observent un pic de photoluminescence qu'ils attribuent à des ponts Si-N-Si à la surface des nanocristaux de silicium. Cette hypothèse est construite à partir de calculs de DFT (Density Functional Theory) qui suggèrent un temps de vie court (10 ns) et un niveau énergétique de 2,2 eV pour ces liaisons, qui se rapprochent le plus des résultats expérimentaux. Enfin, Yu *et al.* [87] font l'hypothèse que la génération des porteurs de charge a lieu à la fois dans les nanoparticules de Si amorphes et dans la matrice a-SiN_x, mais que l'origine de la photoluminescence est due aux excitons piégés dans les états d'interface.

Cette variété de résultats montre que de nombreuses questions restent à éclaircir concernant les phénomènes de luminescence de couches $a\text{-SiN}_x$ contenant des $nc\text{-Si}$: d'où provient la luminescence (interfaces, matrice, particules) ? Quels sont les processus radiatifs et non-radiatifs ? Nous tenterons de répondre à ces questions dans la suite de ce mémoire.

1.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre d'introduction, nous avons tout d'abord présenté les propriétés physiques des $nc\text{-Si}$ et en particulier l'effet de confinement quantique à partir du modèle de la boîte quantique. Ces propriétés particulières offrent de nouvelles fonctionnalités qui peuvent être utilisées pour différents types d'application en micro-optoélectronique ou photovoltaïque. Les enjeux et les avancées de ces applications à base de $nc\text{-Si}$ ont été décrits d'un point de vue critique.

Parmi les nouveaux concepts de cellules photovoltaïques envisagés récemment, les cellules multijonctions à base de $nc\text{-Si}$ sont parmi les plus prometteuses. L'utilisation de silicium est motivée par des procédés de dépôt relativement simples, son moindre coût et sa compatibilité avec l'industrie microélectronique. Toutefois, afin de réaliser des dispositifs performants, il est nécessaire de contrôler les caractéristiques morphologiques et physiques des $nc\text{-Si}$ et de la matrice d'encapsulation telles que la taille des $nc\text{-Si}$, la densité, la qualité structurale (défauts) des matériaux et des interfaces. En particulier, avec la réduction de la taille des nanostructures, les effets de surface et d'interface jouent un rôle majeur sur les propriétés physiques des matériaux. Dans la dernière partie de cette introduction, nous avons fait une synthèse des défauts présents dans le nitrure de silicium amorphe et aux interfaces $nc\text{-Si}/\text{nitrure}$, ainsi que des propriétés physiques qui en découlent, afin de mieux comprendre les propriétés mesurées dans les chapitres suivants.

Le contrôle des caractéristiques physiques des $nc\text{-Si}$ et de la matrice d'encapsulation est réalisé par la maîtrise des conditions de synthèse. Dans ce travail de thèse, nous allons étudier l'élaboration des $nc\text{-Si}$ dans des matrices $a\text{-SiC}_x$ et $a\text{-SiN}_x$ au moyen de deux procédés de dépôt : le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) qui présentent l'avantage d'être compatibles avec l'industrie microélectronique.

CHAPITRE 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les techniques employées pour la fabrication et la caractérisation des nanocristaux de silicium déposés ou encapsulés sur/dans des matrices siliciées amorphes à grand gap. Dans un premier temps, nous rappellerons la théorie sous-jacente aux techniques de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression et assisté par plasma qui ont été utilisées pour la fabrication de nos couches nanocomposites. Les dépôts PECVD de $a\text{-SiC}_x$ et $a\text{-SiN}_x$ ainsi que la croissance de silicium par CVD seront ainsi détaillés. Nous mettrons en avant les résultats bibliographiques concernant les propriétés de ce type de couche et l'influence des paramètres de dépôt. Dans une deuxième partie, les réacteurs de dépôt utilisés au CEA et au Laplace seront représentés et décrits de manière technique. Enfin, nous présenterons les diverses techniques d'analyse et de caractérisation des couches minces et des nanostructures de Si que nous avons utilisées.

2.1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Dans ce paragraphe, nous présentons les méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces contenant des nc-Si. Pour les deux procédés d'élaboration de nc-Si dans des matrices amorphes ($a\text{-SiC}_x$ ou $a\text{-SiN}_x$), la technique de base reste la même : le dépôt chimique en phase vapeur. Dans les procédés CVD, le matériau est formé à partir des réactions chimiques contrairement aux procédés de dépôt dits « physiques » (PVD pour Physical Vapor Deposition). Parmi les procédés CVD, on peut distinguer le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) qui fonctionnent à partir de mécanismes réactionnels en phase gaz activés différemment. Nous avons choisi ces deux méthodes de dépôt car elles sont compatibles avec la technologie microélectronique et largement répandues au niveau industriel.

2.1.1 Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

2.1.1.1 Généralités

Le dépôt chimique en phase vapeur est un procédé qui consiste à synthétiser un film solide par une réaction chimique à partir de la phase gazeuse [88]. En pratique, on introduit un mélange gazeux composé de gaz précurseurs dans une enceinte où se trouve un substrat chauffé à plusieurs centaines de degrés Celsius. La chaleur transmise au contact du substrat va apporter l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition des gaz en précurseurs du

dépôt et provoquer une ou plusieurs réactions chimiques. Le résultat de ces réactions est le dépôt d'une phase solide sur le substrat et la création d'espèces gazeuses qui seront évacuées du système. Les différentes étapes qui interviennent lors d'un dépôt CVD (schématisées sur la Figure 2.1) sont :

- Le transport des espèces réactives gazeuses jusqu'à proximité du substrat.
- La dissociation des gaz et réactions chimiques par apport d'énergie conduisant à la formation des précurseurs du dépôt.
- L'adsorption des précurseurs à la surface du substrat.
- Le transport des précurseurs en surface et la croissance du film.
- La désorption des résidus en surface et le transport vers l'extraction du réacteur.

Dans les procédés CVD, la température du substrat et la pression sont deux paramètres cruciaux pour l'élaboration et le contrôle des couches minces. Ces paramètres ont une influence importante sur la vitesse de croissance et la structure des couches déposées. Pour une pression donnée, Hitchman a séparé la croissance en trois domaines selon la température [88]. A basse température, la vitesse de croissance est limitée par la cinétique des réactions chimiques à la surface du substrat et suit une loi d'Arrhenius. Dans le régime intermédiaire, la vitesse de croissance dépend peu de la température du substrat car toutes les espèces réactives sont consommées en arrivant à la surface du substrat. La cinétique du dépôt est alors limitée par la diffusion des espèces dans le mélange gazeux. Enfin à haute température, on peut observer une diminution de la vitesse de croissance due à la formation de particules solides qui appauvrissent le mélange gazeux.

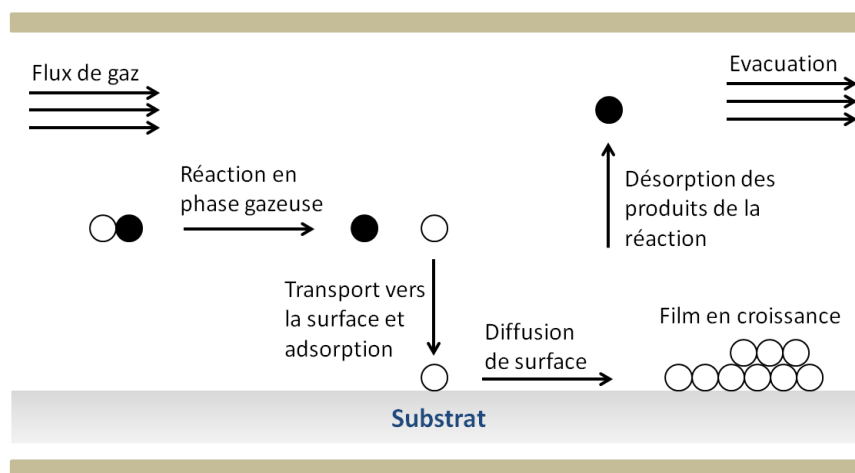


Figure 2.1 : représentation schématique des mécanismes de croissance d'un dépôt CVD.

2.1.1.2 Modes de nucléation de couches minces par LPCVD

La croissance de couches minces sur des substrats amorphes ou cristallins dépend de manière critique de la force d'interaction entre les adatoms (atomes adsorbés) et la surface. Trois modes de nucléation sont à distinguer (Figure 2.2) [89] :

- Le mode Volmer-Weber (ou mode 3D) : l'interaction entre les adatoms est plus forte que l'interaction avec le substrat, ce qui mène à la formation de petits groupes de clusters ou d'îlots composés d'adatoms.
- Le mode Franck Van Der Merwe (ou mode 2D) : les adatoms s'attachent de façon préférentielle à la surface, ce qui résulte en une croissance couche par couche sur la surface.
- Le mode Stranski-Krastanov (ou mode 2D-3D) est un procédé intermédiaire caractérisé par une croissance de couches en 2D dans un premier temps puis d'îlots 3D sur les couches déjà formées. La transition se produit pour une épaisseur critique des couches déposées qui dépend des propriétés physiques et chimiques telles que l'énergie de surface des couches et du substrat.

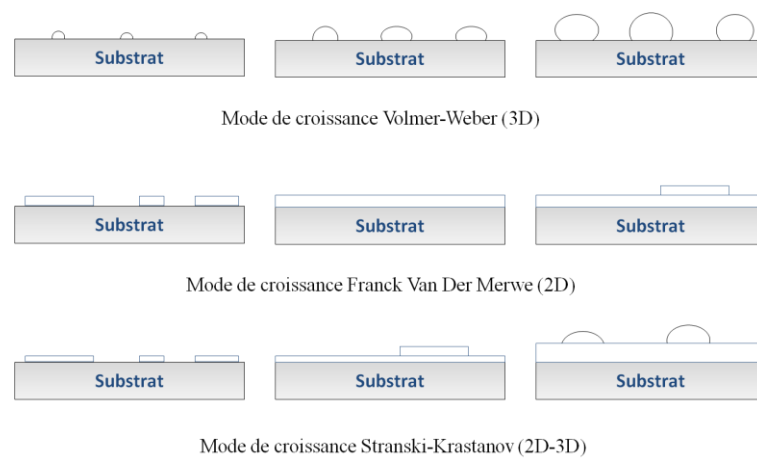


Figure 2.2 : modes de croissance d'une couche mince par CVD.

Selon Mazen, c'est le mode de croissance Volmer-Weber qui est à la base de la synthèse de nc-Si par CVD décrite dans le chapitre 1 [42]. Aux premiers stades de la croissance des nc-Si, il y a la nucléation de germes qui devront atteindre une taille critique pour que leur croissance soit possible sur la surface. En effet, lors de la nucléation, une interface et un volume sont créés qui mettent en jeu deux énergies antagonistes. L'énergie de volume ΔG_V diminue quand l'énergie de surface ΔG_S augmente avec la taille du germe. Ainsi, la variation d'enthalpie libre de formation d'un nucléus $\Delta G_N = \Delta G_S + \Delta G_V$ augmente dans un premier temps lorsque l'effet de surface est dominant pour ensuite diminuer en raison de la prédominance de l'effet de volume, comme schématisé sur la Figure 2.3. Tant que ΔG_N augmente, le processus est réversible et les agrégats peuvent se défaire. En revanche, au-delà d'une taille critique, la diminution de ΔG_N rend le processus irréversible. Ce n'est qu'à partir de cette taille critique que l'agrégat est stable et donne naissance à un nucléus à l'origine des nc-Si. Ces germes croissent ensuite grâce au flux continu de matière arrivant à la surface depuis la phase gazeuse, et de nouveaux germes se forment en même temps. Ce processus se réalise jusqu'à la coalescence des îlots lorsque la surface arrive à saturation. On assiste alors à la formation d'une couche mince continue et la disparition des îlots.

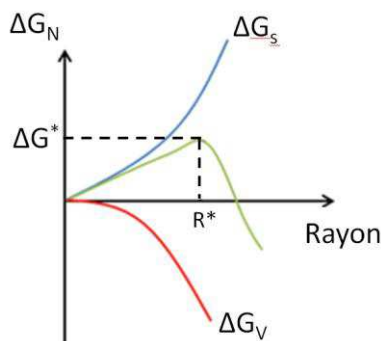


Figure 2.3 : enthalpie libre en fonction du rayon des agrégats (d'après [90]).

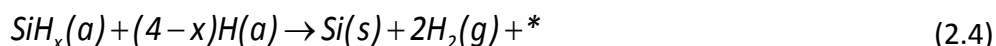
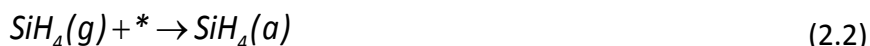
2.1.1.3 Le dépôt de silicium par CVD et les mécanismes réactionnels en jeu

Le dépôt de silicium par CVD est un procédé très largement utilisé dans l'industrie micro-électronique et est notamment utilisé pour la fabrication de l'électrode grille dans les transistors MOS (Metal Oxide Semiconducteur) ou de la grille flottante dans les mémoires non volatiles.

Les dépôts de silicium ont généralement lieu dans des bâtis CVD à basse pression à partir de silane (SiH_4) pur ou dilué dans de l'azote ou de l'hydrogène. L'hydrogène a pour effet supplémentaire de graver en partie la couche pendant la croissance, ce qui diminue les vitesses de dépôt. Il est aussi possible de doper les couches de silicium lors du dépôt en incorporant des gaz dopants tels que la phosphine ou le diborane dans la chambre de réaction. Nous décrivons ici les mécanismes réactionnels qui peuvent rentrer en jeu lors du dépôt de silicium à partir de silane. La réaction de pyrolyse du silane à l'origine de la croissance des films de silicium est la suivante :

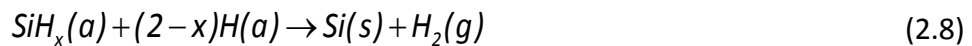
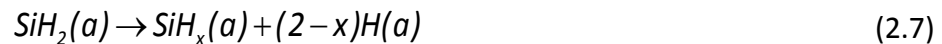


Une littérature exhaustive de la cinétique de cette équation existe [91][92] et les mécanismes réactionnels qu'elle implique ont été abondamment étudiés. Toutefois, les théories et les résultats divergent selon les chemins réactionnels pris en compte et une large gamme d'énergie d'activation peut être répertoriée [91][93]. Parmi ces théories, deux chemins réactionnels possibles pour la formation des couches de silicium à partir du silane se distinguent. Le premier mécanisme implique une adsorption directe des molécules de silane à la surface du substrat sans réaction dans la phase gaz. Après adsorption, la molécule de silane perd peu à peu ses atomes d'hydrogène :



où * désigne un site d'adsorption, (g) que la molécule est en phase gazeuse, (a) qu'elle est adsorbée à la surface du substrat et (s) la phase solide.

A haute pression, le sylilène SiH_2 qui est un sous-produit très réactif et très instable provenant de la pyrolyse du silane, joue un rôle plus important du fait des dissociations en phase gazeuse. Dans ce cas, le mécanisme proposé est le suivant :



On observe que dans les deux cas des sites d'adsorption sont nécessaires à l'incorporation des molécules gazeuses. A la surface du silicium, les sites d'adsorption sont des liaisons pendantes générées par la désorption d'hydrogène lors du dépôt à haute température. Dans le cas d'une couche de SiO_2 , Mazen a montré que les groupements silanol (Si-OH) sont des sites de nucléation préférentielle pour les nc-Si [45]. Lors de cette thèse, nous avons étudié la croissance de nc-Si sur des couches carburées a- SiC_x . Dans le chapitre 3, nous verrons quels peuvent être les sites d'adsorption préférentiels sur ce type de couche.

2.1.2 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Contrairement à la CVD classique, la PECVD permet de réaliser des dépôts sur des substrats chauffés à plus basse température. En effet, alors qu'en CVD classique l'énergie nécessaire à la dissociation des espèces gazeuses est apportée sous forme d'énergie thermique, en PECVD une partie de cette énergie est apportée sous forme d'énergie électrique. La PECVD permet ainsi d'utiliser des substrats à bas coût plus sensibles à la température tout en assurant des vitesses de croissance élevées. La PECVD donne aussi la possibilité de déposer des couches sous- ou sur-stœchiométriques dont la composition peut être contrôlée, offrant ainsi une palette de matériaux très large.

2.1.2.1 Notions de plasma

L'état plasma est souvent décrit comme le quatrième état de la matière après l'état solide, liquide et gazeux. Un plasma est un gaz ionisé comportant des particules neutres (atomes ou molécules) et des particules chargées (électrons, ions), dont la charge totale est quasi-neutre. Pour maintenir un gaz ionisé ou un plasma, on peut soit empêcher les recombinaisons entre espèces chargées de se produire, soit produire de nouvelles paires d'ions et d'électrons. Concrètement, l'application d'une tension alternative ou continue suffisante entre deux électrodes placées dans un milieu contenant un gaz à basse pression peut permettre de maintenir un plasma allumé. La décharge sera toutefois initiée à partir

d'un processus germe d'ionisation primaire provenant soit des rayonnements cosmiques, soit de la radioactivité naturelle des éléments.

Dans notre cas (pour les deux réacteurs utilisés), l'allumage du plasma est maintenu par un signal radiofréquence à 13,56 MHz. Cette fréquence est fixée par la réglementation internationale des télécommunications pour des applications industrielles. A cette fréquence, les électrons de faible masse suivent le signal oscillateur car leur fréquence propre d'oscillation est supérieure à 13,56 MHz. En revanche, les ions plus lourds ne suivent pas le signal radiofréquence car leur fréquence propre est inférieure à cette valeur. Ainsi, pendant une période les électrons vont osciller d'une électrode à l'autre alors que les ions ne pourront pas suivre le signal RF. Ce phénomène va avoir pour conséquence l'établissement de zones de charge d'espace positive (appelées gaines) devant chacune des électrodes, qui joueront le rôle de capacités. On parle alors de décharge capacitive. En revanche, les électrons mobiles vont acquérir de l'énergie cinétique sous l'impulsion des champs électriques oscillants des gaines, et rentrer en collision avec les gaz moléculaires et/ou atomiques dominants dans la décharge. Ces collisions ionisantes ou non conduiront à la formation de nombreuses espèces chimiques réactives et d'un plasma qui sera bordé par les gaines de la décharge. Les collisions inélastiques qui sont des processus à seuil énergétique vont assurer la production d'espèces ionisées ou neutres réactives qui peuvent participer au dépôt. A titre d'exemple, pour une molécule AB en collision avec un électron, les réactions inélastiques suivantes peuvent avoir lieu :

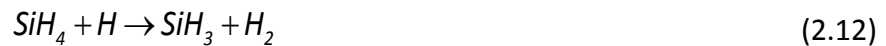
- Ionisation sans dissociation : $e^- + AB \rightarrow AB^+ + 2e^-$
- Ionisation dissociative : $e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$
- Attachement sans dissociation : $e^- + AB \rightarrow AB^-$
- Attachement dissociatif : $e^- + AB \rightarrow A + B^-$
- Excitation électronique sans dissociation : $e^- + AB \rightarrow AB^* + e^-$
- Excitation dissociative : $e^- + AB \rightarrow A^* + B + e^-$

2.1.2.2 Le dépôt PECVD de couches minces de carbure de silicium amorphes

Les couches minces de carbure de silicium amorphe ($a\text{-SiC}_x\text{:H}$) présentent des propriétés remarquables telles qu'un gap et un indice de réfraction élevés, une conductivité thermique importante, une résistance élevée au claquage électrique, la possibilité d'une synthèse à basse température sur des surfaces importantes, et surtout la possibilité d'accorder les propriétés opto-électroniques [94]. Pour ces raisons, les alliages $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ trouvent de nombreuses applications parmi lesquelles on peut citer des couches anti-reflets et passivantes pour les cellules photovoltaïques, des couches diélectriques pour les transistors, des LEDs, des guides d'onde...

- Mécanismes réactionnels menant à la formation de films $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ par PECVD

A notre connaissance, peu d'études théoriques de modélisation des réactions au sein d'un plasma $\text{SiH}_4\text{-CH}_4$ ont été menées. En revanche, des expériences de spectrométrie de masse ont permis de mettre en évidence les radicaux présents dans le plasma [95][96]. De manière générale, SiH_3 et CH_3 sont les radicaux dominants. Ils peuvent provenir de la dissociation des précurseurs SiH_4 et CH_4 par impact électronique, ou par réaction secondaire de ces mêmes précurseurs avec l'hydrogène H, tel que [96] :



Concernant les mécanismes de surface, il a été montré que les radicaux SiH_3 ont une probabilité de réaction avec la surface du substrat beaucoup plus importante que CH_3 [95]. Pour de faibles puissances de la décharge (5 W), les radicaux SiH_3 contribuent ainsi à 60 % de la croissance du film. En revanche, pour des puissances plus élevées (30 W), les radicaux plus fragmentés (SiH_2 , SiH , Si) ainsi que les dimères et les trimères jouent un rôle plus important dans le dépôt.

- Influence des paramètres opératoires sur les propriétés des couches a- $\text{SiC}_x\text{:H}$

Un des principaux intérêts des alliages a- $\text{SiC}_x\text{:H}$ est d'être un matériau accordable, aux propriétés contrôlables en fonction des paramètres du dépôt CVD assisté par plasma. A ce titre, de nombreux travaux [97][98][99][100] portent sur l'influence du mélange gazeux, de la dilution hydrogène, de la température du substrat ou de la puissance de la décharge sur les propriétés du dépôt.

On peut distinguer deux régimes de puissance pour lesquels les mécanismes de dépôt sont différents. Pour une faible densité de puissance (inférieure à 300 mW.cm^{-2}), il n'y a pas de décomposition primaire du méthane et le carbone est incorporé dans le dépôt après réaction du méthane avec des radicaux du silane [97]. Ce régime de puissance permet d'incorporer le carbone en douceur sous la forme de groupes méthyles CH_3 , ce qui confère au matériau de bonnes propriétés semiconductrices [98]. Le carbone incorporé présente alors une majorité de liaisons Si-C et C-H, ce qui mène à un gap élevé du matériau. Toutefois, le taux de carbone incorporé dans la couche est dans ce cas limité et dépend essentiellement du rapport $[\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$.

A forte puissance en revanche, les deux précurseurs CH_4 et SiH_4 sont dissociés par impact électronique. La composition des couches peut aller de 0 à 100 % de carbone selon le mélange gazeux présent dans le réacteur [101]. Toutefois, dans ce cas le carbone se graphitise par la présence de liaison C-C de type sp^2 , ce qui a pour effet négatif de diminuer le gap et de détériorer les propriétés de la couche.

D'après Hong, la température du substrat a peu d'influence sur les propriétés optiques et électriques des dépôts et joue uniquement sur la vitesse de croissance du film [99]. Au contraire, Iliescu montre que la température a peu d'effet sur la vitesse de croissance pour un signal RF à 13,56 MHz mais influence de façon importante les contraintes présentes dans les couches [100].

2.1.2.3 Le dépôt PECVD de couches minces de nitrure de silicium amorphe a-SiN_x:H

Les couches minces de nitrure de silicium sont largement utilisées dans la fabrication de systèmes micro-électroniques en tant que barrières de diffusion, couches passivantes ou diélectriques. La PECVD s'est imposée comme la technique de dépôt la plus adaptée pour ce type de couche car elle nécessite des températures de dépôt moins élevées, ce qui est un avantage pour les performances électroniques des systèmes. De ce fait, de très nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées afin de comprendre les mécanismes réactionnels dans le plasma [102], ainsi que les relations entre les paramètres opératoires (pression, puissance électrique, fréquence, débits gazeux, géométrie) et les caractéristiques physiques de la couche de nitrure de silicium déposée par PECVD [62]. Nous en faisons ici un bref résumé.

- Mécanismes réactionnels menant à la formation de films a-SiN_x:H par PECVD

H. Caquineau *et al.* [102] ont entrepris de modéliser les dépôts de nitrure de silicium pour un mélange de SiH₄ et NH₃ dans un réacteur PECVD à électrodes parallèles. Les réactions de dissociation principales considérées dans ce travail sont les suivantes :



Au niveau des mécanismes de surface, il a été montré que les radicaux NH₂, SiH₃ et SiH₂ issus des réactions de dissociation participent de façon importante à la croissance des films. De même, les radicaux aminosilanes issus de la réaction des radicaux siliciés avec des radicaux NH₂ (HSiNH₂, HSi(NH₂)₂, Si(NH₂)₃, Si(NH₂)₂ et Si₂H₅) sont des précurseurs de la couche en croissance, avec une réactivité moindre toutefois [102][103].

Lorsque la proportion de silane est importante dans le réacteur, les radicaux silyl (SiH₃) produits en fortes quantité sont les principaux précurseurs du dépôt et la couche est riche en silicium. En revanche, lorsque le silane s'épuise, les radicaux triaminosilyl Si(NH₂)₃ sont alors en proportion plus importante de par leur faible réactivité dans le gaz et participent plus activement à la croissance de la couche. Dans ce cas, la couche en croissance est alors riche en azote.

- Influence des paramètres opératoires sur les propriétés des couches a-SiN_x:H

La composition de la phase gazeuse, et notamment la décomposition du silane dans le réacteur, jouent donc un rôle déterminant sur la composition des dépôts. La teneur en silicium des alliages a-SiN_x est directement liée à la proportion de silane dans le mélange gazeux, c'est-à-dire au rapport [NH₃]/[SiH₄] [62]. Pour les couches nanocomposites contenant des nanocristaux de silicium (après recuit) dans des matrices de nitrure fabriquées par PECVD, le rapport des débits gazeux de silane et d'ammoniac est le principal paramètre du dépôt qui permet de modifier l'excès de silicium et donc la densité et la taille des cristaux [62][104][105]. Le rapport des débits gazeux a aussi une influence importante sur la vitesse de croissance de la couche. Comme les radicaux silyl (SiH₃) participent principalement au dépôt, la vitesse de croissance sera d'autant plus grande que le rapport [NH₃]/[SiH₄] sera faible pour un débit total constant.

Pour ce qui est de l'influence de la puissance, Smith *et al.* montrent que de manière générale, le rapport N/Si dans la couche augmente lorsque la puissance augmente [103]. De nombreux travaux montrent que l'indice de réfraction des couches diminue lorsque la puissance délivrée à la décharge augmente [62][106]. Selon Hicks, trois régimes de puissance existent [107]. A faible puissance, l'ammoniac n'est pas suffisamment dissocié par rapport au silane si bien que le plasma a une faible quantité de radicaux NH_n et peu de réactions entre les radicaux NH_n et SiH_n. Le dépôt est alors riche en Si. Pour des puissances plus élevées, la densité de radicaux NH_n est plus importante dans la phase gazeuse, favorisant de ce fait les réactions entre radicaux NH_n et SiH_n, sans pour autant saturer les radicaux SiH_n. La couche déposée est légèrement riche en Si. Enfin, à forte puissance, la dissociation de l'ammoniac, et donc la quantité de radicaux NH_n, sont importantes. Les radicaux SiH_n sont alors complètement saturés par les réactions avec les radicaux NH_n et on ne trouve pas de liaisons Si-H dans le film. Dans ce cas, les couches déposées sont riches en azote (rapport N/Si > 1,33). Dans ce travail de thèse, les dépôts PPECVD des couches a-SiN_x ont été effectués à faible puissance (5 W). Cette valeur a été choisie afin d'élaborer des couches riches en Si et avoir des vitesses de dépôt faibles permettant un bon contrôle des épaisseurs.

La température du substrat n'a pas d'influence notable sur la composition de films riches en Si comme l'a rapporté Chiang [108]. Pour des substrats chauffés à des températures relativement élevées (600°C), Smith a observé la désorption d'hydrogène et d'ammoniac, avec d'autant plus d'hydrogène que le film est riche en Si. Dans notre cas, la température a été fixée à 300°C afin d'éviter la désorption de l'hydrogène et de l'azote lors du dépôt.

2.2 Les équipements de dépôt et de recuit

Dans cette partie, nous allons décrire les trois équipements de dépôt CVD (PECVD, LPCVD et PPECVD) utilisés pour les dépôts des couches nanocomposites, ainsi que le four utilisé pour les recuits à haute température.

2.2.1 Préparation des substrats

Les couches minces $a\text{-SiC}_x$ et $a\text{-SiN}_x$ ont été déposées sur des substrats de silicium Czochralsky (100) d'épaisseur 525 μm , du verre corning et des substrats de quartz de dimensions 25 mm x 25 mm x 1 mm. Avant chaque dépôt, les substrats de quartz et de verre ont été nettoyés avec du savon puis dégraissés dans une machine de nettoyage à ultrasons de marque NOVATEC. Les substrats de silicium ont été plongés dans de l'acide fluorhydrique (HF) pendant 10 s afin de graver l'oxyde natif.

2.2.2 Le réacteur PECVD de dépôt des couches minces $a\text{-SiC}_x$

Les couches minces de carbure de silicium amorphe ont été déposées dans un réacteur PECVD de type « douche ». Ce réacteur semi-artisanal développé au CEA/LITEN a pour fonction principale le dépôt de couches minces de silicium amorphe hydrogéné, intrinsèque ou dopé, qui rentrent dans certaines étapes de fabrication des cellules solaires en couches minces. Le réacteur qui est représenté sur la Figure 2.4 est constitué :

- D'un sas de chargement des échantillons muni d'un système de pompage indépendant. Lorsque la pression du sas atteint le vide limite de 7,5 Torr, une canne d'introduction permet de transférer l'échantillon dans l'enceinte de réaction (dont le vide limite est d'environ 3,8 mTorr).
- D'une enceinte en alliage d'aluminium de diamètre 280 mm et de hauteur 300 mm.
- D'une douche thermostatée à l'intérieur de l'enceinte qui permet l'introduction des gaz et qui joue le rôle d'électrode active. Le système de douche offre une meilleure répartition des gaz sur la surface du substrat, ce qui permet d'obtenir des dépôts plus homogènes au niveau de la composition et de l'épaisseur. Cette électrode est reliée à un générateur radio-fréquence à 13,56 MHz par l'intermédiaire d'une boîte d'accord. La gamme de travail du générateur s'étend jusqu'à 1000 W.
- D'un porte-substrat chauffant à l'intérieur de l'enceinte. Celui-ci est relié directement à la masse et sa position verticale par rapport à la douche est variable.
- D'un groupe de pompage primaire.
- De deux jauges à vide capacitatives de calibre 1000 et 10 Torr en pleine échelle.

Le plasma est créé lors de l'introduction des gaz entre l'électrode polarisée (la douche) et le porte-substrat relié à la masse. Il y a une légère différence de diamètre entre le porte-substrat (230 mm) et l'électrode douche (255 mm). La douche ne comporte des trous pour le passage des gaz que sur un diamètre de 200 mm mais la surface est polarisée sur un diamètre de 255 mm. Pour estimer la densité de puissance injectée, il faut donc diviser la puissance du générateur par la surface de l'électrode polarisée (510 cm^2).

La décharge est de type capacitive, c'est pourquoi avant chaque nouveau dépôt un culottage de l'enceinte précédemment nettoyée est réalisé afin d'avoir des conditions de dépôt stables et reproductibles. Ce culottage consiste en un dépôt de 120 nm de silicium amorphe

hydrogéné sur les parois du réacteur à partir de silane (SiH_4) et d'hydrogène (H_2) pendant 2 min. Les dépôts des couches a-SiC_x ont été réalisés à partir de silane (SiH_4) et de méthane (CH_4) comme gaz précurseurs dilués dans de l'hydrogène (H_2) et/ou de l'argon (Ar). Après chaque dépôt, les parois du réacteur sont nettoyées en gravant les couches déposées à partir d'un mélange d'oxygène (O_2) et de tétrafluorure de carbone (CF_4) à 600 W.

Gaz	Fonction
SiH_4	Gaz précurseur
CH_4	Gaz précurseur
H_2	Gaz vecteur
Ar	Gaz vecteur
O_2	Gravure
CF_4	Gravure

Tableau 2.1 : gaz utilisés pour les dépôts PECVD des couches a-SiC_x et leur fonction.

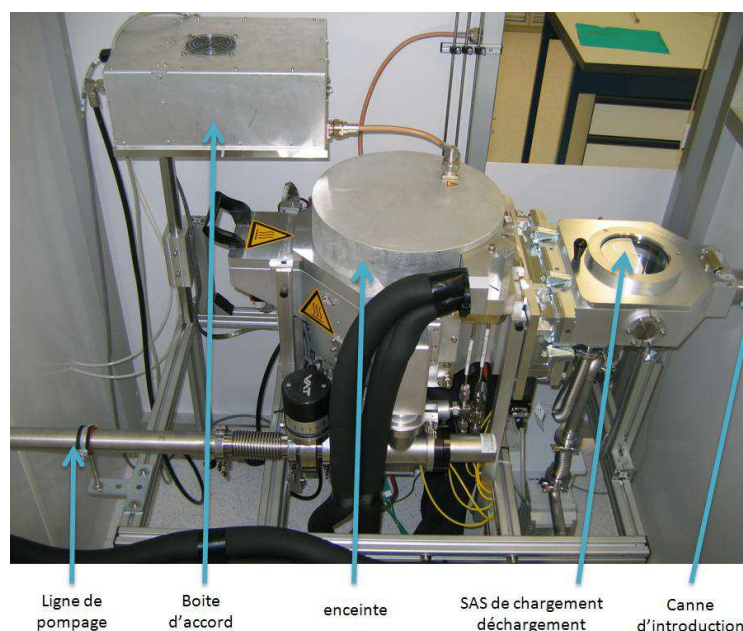


Figure 2.4 : photographie du réacteur PECVD utilisé pour le dépôt des couches a-SiC_x .

2.2.3 Le réacteur LPCVD Centura 5200 utilisé pour la croissance CVD des nc-Si

La croissance de nc-Si en CVD à basse pression (LPCVD) sur les couches minces a-SiC_x a été réalisée dans un bâti de type Epi Centura 5200 développé par la société Applied Materials. Ce réacteur industriel est conçu pour le dépôt de couches épitaxiées de silicium sur des substrats de 200 mm de diamètre. Comme le montre la Figure 2.5, ce réacteur est constitué :

- De deux sas de chargement, pouvant accueillir chacun 25 plaques de silicium.
- D'une chambre de transfert équipée d'un bras robotisé permettant le transfert des plaques d'une chambre de dépôt à l'autre, ou du sas de chargement vers les chambres de dépôt, tout en gardant les plaques sous une atmosphère contrôlée et sans oxygène.

- De deux chambres de croissance mono-plaquette.
- D'une chambre de refroidissement.

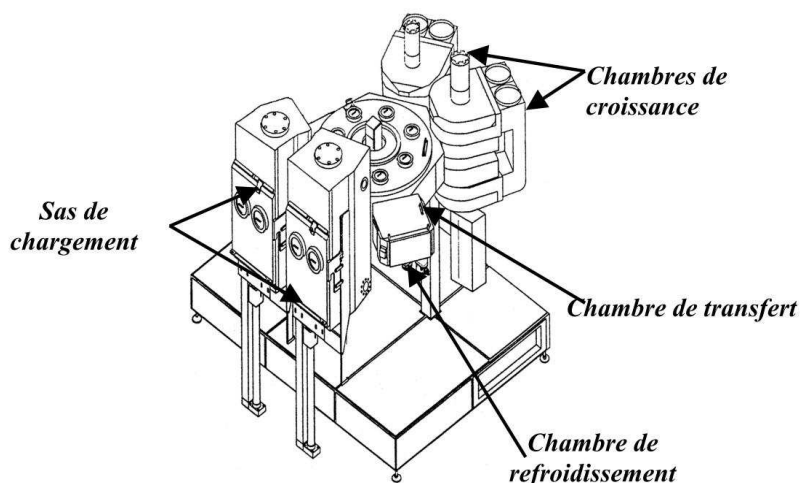


Figure 2.5 : vue générale du réacteur LPCVD Epi Centura 5200.

Les gaz disponibles sur cet équipement et utilisés pour la croissance de nanocristaux de silicium sont répertoriés dans le Tableau 2.2 :

Gaz	Fonction
SiH ₄	Gaz précurseur
H ₂	Gaz vecteur
HCl	Gravure

Tableau 2.2 : gaz utilisés pour la croissance de nc-Si par LPCVD.

Une vue en coupe de la chambre de croissance est représentée sur la Figure 2.6. Les parois en quartz permettent le chauffage du substrat à partir de deux bancs de lampes situés au-dessus et au-dessous des dômes supérieur et inférieur. Chaque banc est constitué de vingt lampes de 2 kW dont huit sont orientées vers le centre et douze vers les bords de la plaque. Ce type de chauffage permet des montées et descentes en température très rapides (typiquement une dizaine de seconde pour monter de 100°C). La température du substrat peut ainsi varier de 450°C à 1200°C. Deux pyromètres permettent de contrôler la température de la surface supérieure et inférieure du substrat posé sur un suscepteur en quartz (donc transparent). Lors des dépôts, la mise en rotation du suscepteur à environ 30 rpm permet d'obtenir une bonne uniformité sur la plaque.

Les gaz sont injectés de manière latérale à la plaque, c'est pourquoi il est important de bien contrôler la hauteur du suscepteur afin que le flux « n'accroche » pas le bord de la plaque mais ne soit pas non plus trop éloigné de la surface. Un système de répartition des gaz permet de les injecter vers le centre et les bords de la plaque toujours dans un souci d'uniformité des dépôts. Les gaz s'écoulent de façon laminaire et se décomposent au contact de la surface chaude du substrat avant d'être évacués vers la sortie.

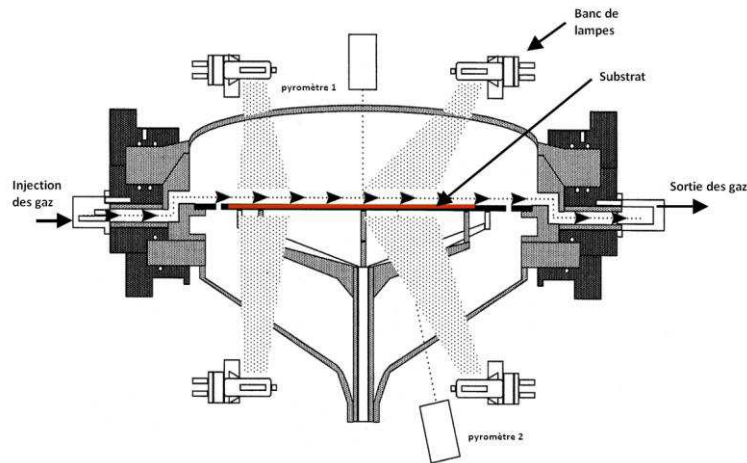


Figure 2.6 : vue en coupe d'une chambre de croissance du réacteur LPCVD.

2.2.4 Le réacteur PECVD à décharge pulsée (PPECVD) de dépôt des couches $a\text{-SiN}_x$

Bien que le principe de fonctionnement de ce réacteur soit le même que pour le réacteur PECVD décrit précédemment (pour les couches $a\text{-SiC}_x$), nous décrivons ici les géométries, les gaz utilisés et les systèmes auxiliaires qui sont différents du cas précédent. Le réacteur PPECVD de dépôt des couches $a\text{-SiN}_x$ comprend :

- Une boîte plasma en forme de parallélépipède de dimension $256 \times 256 \text{ mm}^2$ et de distance inter-électrode $39,5 \text{ mm}$ dans laquelle est confiné le plasma. Afin de mieux observer son fonctionnement, une vue en coupe de cette boîte est représentée sur la Figure 2.7. L'électrode active est placée au centre de la boîte et reliée au générateur par l'intermédiaire d'une boîte d'accord. Les échantillons sont placés face à l'électrode active, sur les deux parois verticales de la boîte reliée à la masse. L'arrivée des gaz se fait dans une zone tampon où la décharge ne se produit pas et située au dessus de la zone plasma. Les ouvertures dans les parois de la boîte plasma permettent de placer des substrats de silicium de 2 pouces ou des substrats de quartz de $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}$.
- Un système d'alimentation électrique du plasma assuré par un générateur radiofréquence SAIREM fonctionnant à $13,56 \text{ MHz}$ et délivrant une puissance jusqu'à 300 W . Une boîte d'adaptation permet d'atteindre l'accord entre la décharge capacitive et le générateur et de transmettre ainsi le maximum de puissance à la décharge.
- Un système de contrôle et d'alimentation des gaz comportant 5 lignes distinctes reliées à des débitmètres massiques étalonnés pour chaque gaz. Les gaz disponibles et leur fonction sont résumés dans le Tableau 2.3. L'hélium a pour fonction principale d'augmenter l'énergie cinétique des électrons dans le plasma alors que SiH_4 et NH_3 jouent les rôles de gaz précurseurs. De plus, l'utilisation de l'hélium a ici une autre fonction qui est de diluer les gaz réactifs (SiH_4 et NH_3) en augmentant le débit total des gaz. Ceci a pour effet d'augmenter la vitesse de convection et de mieux répartir la décomposition des gaz réactifs dans le réacteur ce qui permet d'obtenir des dépôts plus homogènes.

- Deux systèmes de pompage fonctionnant indépendamment l'un de l'autre. Avant chaque dépôt, une pompe à diffusion d'huile de type Alcatel aidée d'une pompe à palette permettent d'atteindre un vide secondaire d'environ 10^{-6} Torr dans le réacteur. Ce vide est nécessaire pour éviter tout risque de pollution lors du dépôt et notamment la présence d'oxygène particulièrement néfaste pour nos couches.
- Un système de régulation thermique. La gamme de températures possibles va de la température ambiante jusqu'à 400°C . Le chauffage est assuré par trois résistances chauffantes d'une puissance de 1kW insérées régulièrement dans les plaques et reliées au système de régulation thermique. La mesure de la température est réalisée grâce à deux thermocouples placés au centre et sur les côtés de l'enceinte.
- Deux sondes de pression. La première, une jauge baratron capacitive MKS permet de mesurer des pressions entre 0,1 mTorr et 1 Torr. Elle est utilisée lors des dépôts et ne se détériore pas au contact des gaz passant dans le réacteur. La deuxième sonde de pression est une jauge Alcatel CF2P fonctionnant pour des pressions comprises entre 10^{-7} et 10^{-2} Torr. Elle est indispensable pour mesurer le vide limite avant chaque dépôt et vérifier qu'il n'y ait pas de fuite de l'extérieur vers l'intérieur du réacteur.

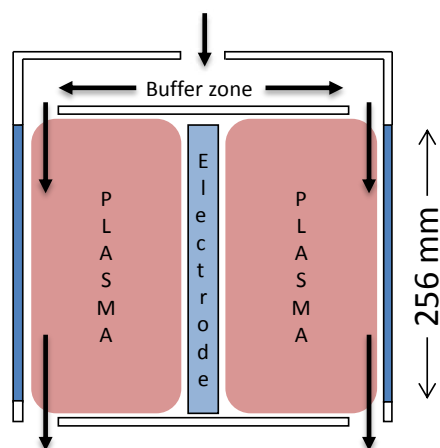


Figure 2.7 : schéma de principe de la boîte plasma du réacteur PPECVD.

Gaz	Fonction
SiH_4	Gaz précurseur
NH_3	Gaz précurseur
He	Gaz vecteur
N_2	Gaz diluant (réacteur)
N_2	Gaz diluant (à la pompe)

Tableau 2.3 : gaz utilisés pour les dépôts PPECVD des couches $\alpha\text{-SiN}_x$.

La principale particularité de ce réacteur est de pulser la décharge. Typiquement, sur une période de 400 ms, la décharge sera allumée pendant 100 ms et éteinte le reste du temps. Cela permet d'évacuer les poudres formées dans le plasma et d'éviter un appauvrissement des gaz précurseurs à l'entrée de la boîte plasma. La modulation de la décharge est assurée par un générateur basse fréquence couplé directement au générateur RF. La période et le temps d'allumage du GBF pilotent ainsi la pulsation du signal RF.

2.2.5 Les équipements de recuit

Les couches minces $a\text{-SiC}_x$ ont été recuites directement dans le réacteur LPCVD Centura 5200 ce qui a permis d'être au plus proche des conditions de dépôts de nc-Si sur ces couches, et notamment d'obtenir des rampes de température abruptes.

Les recuits à haute température des couches minces $a\text{-SiN}_x$ ont été effectués dans un four tubulaire Nabertherm R80/750/13 pouvant monter jusqu'à des températures de 1300°C. Ce four est équipé d'un tube en quartz dans lequel sont insérés les échantillons. Le quartz ayant une transition vitreuse à 1200°C, nous nous sommes limités à des recuits à 1100°C. Nos échantillons qui contiennent en partie du silicium amorphe s'oxydent très rapidement à température ambiante, et ce d'autant plus que la température est élevée. C'est pourquoi, de la même façon que lors du dépôt, il est très important de contrôler l'atmosphère dans laquelle sont plongés les échantillons et d'éviter toute trace d'oxygène. Différentes bouteilles de gaz peuvent être installées sur ce four. Nous avons généralement utilisé de l'azote ultra-pur (niveau de contaminations < 1 ppb), et dans certains cas de l'azote contenant 5 % d'hydrogène (forming gaz) connu pour passer les liaisons pendantes [22].

2.3 Caractérisation des couches minces et des nanocristaux de silicium

La caractérisation des objets synthétisés est un problème crucial pour l'étude des nc-Si. Toutefois, les techniques d'analyse ayant une résolution ou une sensibilité suffisamment fines pour la caractérisation des nc-Si sont relativement limitées. Ces techniques issues de l'industrie microélectronique telles que la microscopie électronique en transmission (TEM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la photoluminescence (PL), la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'ellipsométrie spectroscopique ou encore la diffraction des rayons X (DRX) sont universellement reconnues et utilisées de manière directe ou indirecte pour comprendre différentes propriétés des nc-Si [7]. L'objectif de cette partie est de présenter brièvement les techniques employées lors de la thèse, les avantages et limitations de chacune, et les précautions à prendre sur l'analyse des résultats.

2.3.1 La microscopie électronique

Les propriétés fonctionnelles des nc-Si dépendent étroitement de leur taille et de leur forme. Pour de nombreuses applications il est donc essentiel d'obtenir une image directe des nc-Si synthétisés [7]. Pour cela, la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM) fournissent des informations sur la morphologie, la disposition et la structure des nc-Si.

2.3.1.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser de façon rapide et efficace les nc-Si déposés par LPCVD. Pour ces dépôts, les monocouches de nc-Si déposées ne sont en effet pas encapsulées dans une matrice mais laissées à l'air libre. Les nc-Si présentent donc un relief qui permet la caractérisation en vue plane avec un temps de préparation réduit.

La taille des nc-Si déposés étant très faible, les images ont été prises au moyen d'un MEB haute résolution à effet de champ Carl Zeiss Leo 1530. Ce MEB a une résolution théorique de 1nm pour une tension d'accélération de 20kV et peut effectuer des grossissements jusqu'à un million de fois (1000kX).

Le principe de fonctionnement d'un MEB est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon à analyser : le faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène chauffé à haute température est accéléré vers l'anode grâce à la haute tension (jusqu'à 30 kV). En venant percuter l'échantillon, plusieurs radiations sont produites simultanément telles que les électrons secondaires, les électrons primaires rétrodiffusés, les électrons Auger ou encore les rayons X. Le détecteur utilisé pour nos images emploie la technique d'émission des électrons secondaires. Etant donné qu'ils proviennent de la surface de l'échantillon, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et permettent d'obtenir une image contrastée du relief et de la topographie de l'échantillon. Toutefois, ils donnent peu d'information sur la composition chimique des matériaux.

2.3.1.2 La microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) est une technique puissante pour la caractérisation des nanostructures, qui peut être utilisée aussi bien pour imager les nanostructures que pour obtenir des spectres de diffraction électronique. Le TEM fonctionne sur le même principe que la microscopie optique avec des différences liées à la longueur d'onde réduite du faisceau électronique comparé à la lumière visible. Pour permettre la transmission des électrons à travers l'échantillon, ce dernier doit être préalablement préparé sous forme de lame mince par attaque chimique ou mécanique, ce qui fait du TEM une technique complexe et difficile à mettre en œuvre. Les différentes techniques de visualisation utilisées dans ce travail sont :

- Le TEM haute résolution (HRTEM). Sa résolution de l'ordre de l'atome permet de visualiser les plans atomiques des matériaux cristallins. Il se montre efficace pour mettre en évidence la présence de silicium nanocristallin, mais uniquement les nanocristaux orientés dans la direction du faisceau électronique seront visibles. Cette technique ne permet donc pas de mesurer la densité des nc-Si présents.

- Le TEM à énergie filtrée (EFTEM) permet de faire une analyse chimique de l'échantillon. Le faisceau d'électrons incident est filtré afin que seuls les électrons possédant une énergie cinétique caractéristique d'un élément chimique soient utilisés pour former l'image. Dans le cas du silicium, l'énergie de plasmon se situe vers 16,7 eV. Cette signature se situe autour de 21 eV pour le Si_3N_4 stoechiométrique mais varie avec la composition de l'alliage [109]. Cette technique nous a permis de mettre en évidence les grains de silicium et d'estimer la taille des nanoparticules de silicium (cristallines ou amorphes) synthétisées par LPCVD ou PECVD.
- La diffraction électronique (SAD) donne une information directe sur la structure (amorphe ou cristalline) des échantillons. Dans le cas des nanocristaux, elle pourra permettre de dire s'ils possèdent une orientation préférentielle ou non.

Dans le chapitre 3, les nc-Si déposés sur des couches minces de carbure ont été observés en vue plane et en coupe à l'aide d'un TEM Technai fonctionnant sous une tension d'accélération de 300kV, une énergie d'extraction de 4.4kV à 10^{-6} Torr. Les images ont été réalisées par Klaus Leifer et Ling Xie à l'université d'Uppsala en Suède (Department of Engineering Sciences, Electron Microscopy and Nanoengineering).

Dans le chapitre 4 concernant les nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices nitrurées, les images ont été réalisées au centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES) à Toulouse par Marzia Carrada. Le microscope utilisé est un TEM Technai fonctionnant sous une tension d'accélération de 200kV. Il est équipé d'une source à effet de champ (FEG) de type Schottky et d'un correcteur d'aberration sphérique. Il offre une résolution de 0,12 nm.

2.3.2 La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR pour Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique non destructive qui permet de déterminer la nature des liaisons présentes au sein d'un matériau et de les quantifier. Cette technique est basée sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les états vibrationnels de la matière. Lorsque des atomes se lient pour former une molécule, plusieurs modes de vibration deviennent alors possibles. La fréquence de vibration de ces modes a tendance à apparaître dans le domaine infrarouge. Ainsi, chaque bande d'absorption du spectre infrarouge correspond à une vibration ou à une rotation caractéristique d'un dipôle, ce qui rend la FTIR très sensible à la composition chimique des matériaux analysés.

La fréquence à laquelle apparaît une bande d'absorption caractéristique de la vibration d'un dipôle est fonction de la masse des atomes en jeu, mais aussi de la nature de la vibration. Ainsi, pour un même groupement chimique, les modes de vibration apparaîtront dans des domaines de longueur d'onde différents. Parmi les modes fréquemment rencontrés, on peut citer les modes d'élongation, de torsion et de balancement représentés sur la Figure 2.8.

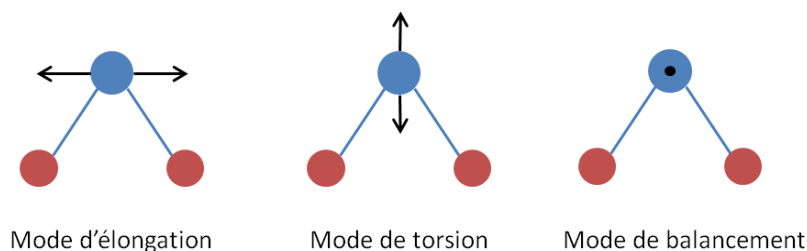


Figure 2.8 : principaux modes de vibration d'un dipôle (de type SiO₂).

L'acquisition des spectres infrarouges présentés dans cette thèse a été effectuée sur un spectromètre Bruker Vertex70 d'une résolution de 0.4 cm⁻¹. Un détecteur DTGS permet une mesure sur une gamme spectrale allant de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹. Les mesures sont réalisées en mode absorption et les spectres présentés sont définis par :

$$A = -\log\left(\frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{référence}}}\right) \quad (2.17)$$

où $I_{\text{échantillon}}$ et $I_{\text{référence}}$ sont les intensités transmises à travers l'échantillon et à travers la référence. La référence est un substrat de silicium intrinsèque afin de minimiser l'absorption due aux dopants, et tous les échantillons ont été réalisés sur des substrats intrinsèques du même lot. Le silicium étant essentiellement transparent aux moyens infrarouges, il est en effet bien adapté aux mesures de transmission infrarouge.

Dans notre cas, la spectroscopie d'absorption infrarouge disponible au LAPLACE s'est avérée efficace pour observer la variation de la composition des couches a-SiN_x, ainsi que les changements induits par les traitements thermiques réalisés sur les couches a-SiN_x et a-SiC_x.

2.3.3 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique analytique basée sur l'étude de la diffusion inélastique de la lumière en interaction avec un matériau. L'effet Raman résulte de transitions vibrationnelles dues à l'interaction entre des photons provenant d'une source de lumière monochromatique et les molécules (ou les atomes pour un solide) de l'échantillon étudié. Parmi ces photons, une faible quantité (1 sur 10⁴) sera diffusée de façon élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie : c'est la diffusion Rayleigh. Une quantité encore plus faible (1 sur 10⁸) sera diffusée de façon inélastique avec une légère perte ou un léger gain en énergie, qu'on appelle respectivement diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Ces processus sont schématisés sur la Figure 2.9.

Le spectre Raman représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en énergie par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Le spectre visualisé sera celui de la diffusion Raman Stokes qui est toujours plus intense que le spectre de la diffusion Raman anti-Stokes. Cette méthode peut être appliquée à une large gamme de matériaux, des gaz aux matériaux solides en passant par les liquides. Elle est de plus particulièrement

sensible aux liaisons homopolaires Si-Si et permet de discriminer efficacement le silicium cristallin du silicium amorphe. En revanche, elle ne permet pas de détecter les liaisons hydrogénées, ce qui en fait une technique complémentaire de la spectroscopie d'absorption infrarouge. La spectroscopie Raman étant une technique rapide et non-destructive, elle est fréquemment utilisée pour caractériser les nc-Si.

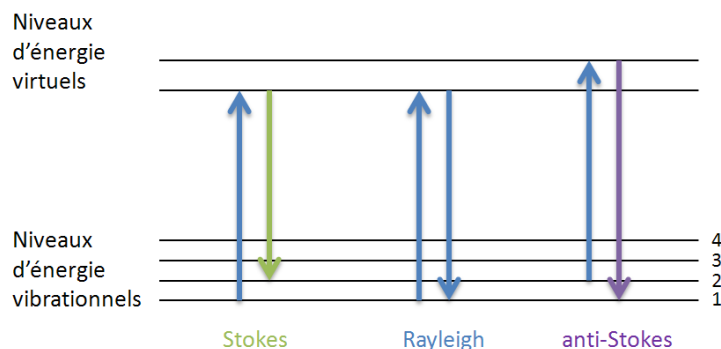


Figure 2.9 : représentations des transitions énergétiques liées à la diffusion Rayleigh et aux diffusions Raman Stokes et anti-Stokes.

Nos spectres de diffusion Raman ont été réalisés au service commun de spectroscopie infrarouge et Raman du laboratoire de chimie de coordination (LCC) de Toulouse par Corinne Routaboul. L'appareil utilisé est un Labram HR 800 Horiba-Jobin et Yvon. La source d'excitation est un laser HeNe fonctionnant à 632,8 nm. Après focalisation au travers d'un objectif de microscope conventionnel, la taille du spot sur l'échantillon est de $5 \mu\text{m}^2$. La collection de la lumière diffusée se fait par rétrodiffusion au travers du même objectif et atteint un détecteur dont la résolution spectrale est de 1 cm^{-1} . Les processus de diffusion étant naturellement très faibles, il est nécessaire d'utiliser un laser de puissance élevée. L'utilisation d'un laser puissant peut toutefois avoir pour effet non désirable le chauffage de la surface de l'échantillon et un décalage du spectre Raman. Il faut donc trouver un compromis en terme de puissance du faisceau incident, ce qui peut être réalisé au moyen de filtres de différentes forces.

2.3.4 La diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD)

La diffraction des rayons X est une technique non-destructive pour la caractérisation structurale des matériaux cristallins. Traditionnellement, cette technique est employée pour l'étude de poudres composées de cristaux orientés de façon aléatoire. Un faisceau de rayons X provenant d'une source $K\alpha$ du cuivre d'une longueur d'onde de 0,15418 nm est dirigé sur l'échantillon avec un angle θ et diffracté par les plans atomiques de la structure cristalline. Les conditions qui mènent à des interférences constructives sont données par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (2.18)$$

où d_{hkl} est la distance interplanaire, λ la longueur d'onde des rayons X, et θ_{hkl} l'angle entre les plans atomiques et le faisceau incident.

Dans notre cas, cette technique permet de mettre en évidence la présence de silicium nanocristallin et donnent des informations sur l'orientation des cristaux ou le paramètre de maille. La position et l'intensité relative des principaux pics de diffraction liés au silicium cristallin sont listés dans le Tableau 2.4.

hkl	2θ (degré)	I (%)
111	28.45	100
220	47.32	61.7
311	56.15	34.9
400	69.16	8.6

Tableau 2.4 : position des principaux pics de diffraction liés au silicium cristallin.

Les couches minces étudiées dans cette thèse possèdent un volume cristallin limité et demandent donc d'utiliser la diffraction des rayons X en incidence rasante afin de maximiser le chemin parcouru dans la couche.

Lorsque les échantillons consistent en de très petits cristaux (< 100 nm), les rayons X ne sont pas diffractés à des angles de Bragg discrets et les pics de diffraction s'élargissent. Ce phénomène d'élargissement offre une méthode efficace pour estimer la taille des nanocristaux de silicium. Scherrer a montré que la longueur de cohérence D , qui représente la taille moyenne des cristallites, est relié à l'élargissement d'un pic de diffraction d'angle 2θ par :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.19)$$

où β est la largeur à mi-hauteur du pic, K la constante de Scherrer qui varie typiquement entre 0,8 et 1, θ l'angle de Bragg du pic considéré, et λ la longueur d'onde des rayons X. Les spectres ont été réalisés au service commun de diffraction des rayons X du LCC.

2.3.5 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est l'une des techniques les plus employées pour l'analyse de surface. Elle procure des informations telles que la composition atomique de la surface ou l'environnement chimique des éléments étudiés (états d'oxydation, états nitrurés). Le principe de l'XPS est basé sur l'éjection d'électrons de cœur d'atomes bombardés par une source de rayons X. Quand un photon incident interagit avec un électron d'énergie de liaison E_B , ce dernier peut être séparé de l'atome si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. Une partie de l'énergie du photon sera transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique qui sera analysé par un détecteur et

permettra de déterminer la nature de l'élément. En prenant en compte qu'une quantité supplémentaire d'énergie (le travail de sortie ϕ) est nécessaire pour extraire l'électron au niveau du vide, l'énergie cinétique peut alors s'écrire :

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (2.20)$$

Où E_B est l'énergie de liaison de l'électron et E_{kin} l'énergie cinétique.

De nombreux auteurs ont montré que l'analyse fine du niveau de cœur Si 2p du silicium est utile pour étudier l'environnement des atomes de Si [109][68]. Dans un environnement purement Si, le pic Si 2p est un doublet dans lequel la contribution $2p_{1/2}$ est située 0.6 eV plus haut en énergie et avec une intensité environ deux fois moindre que la contribution $2p_{3/2}$ (située autour de 99,3 eV). Dans un environnement nitruré, la charge de l'atome de Si peut être modifiée par des atomes voisins d'azote. L'azote étant plus électronégatif (3,04) que le silicium (1,9), l'atome de silicium va se charger de plus en plus positivement lorsqu'il sera lié à de plus en plus d'atomes d'azote, ce qui s'observera par un décalage vers les hautes énergies du pic Si 2p sur le spectre XPS. Le pic Si 2p peut ainsi être décomposé en 5 pics Si^{n+} (avec $n = 0, 1, 2, 3$ et 4) représentant les différentes configurations Si-Si_{4-n}N_n ($n = 0, 1, 2, 3$ et 4) d'un atome de Si dans un environnement nitruré. Si^0 sera révélateur de Si amorphe ou cristallin alors que Si^{4+} sera typique de Si₃N₄. Si^{3+} , Si^{2+} et Si^{1+} représentent les sous-nitrures du silicium, c'est-à-dire un atome de Si lié à 3, 2 ou 1 atome d'azote voisin.

Dans le cadre de ce travail, deux spectromètres de marque Omicron MXPS (au CEA/LITEN) et Thermo Scientific (au CIRIMAT à Labège) ont été utilisés pour caractériser les couches minces de a-SiC_x et les couches de nc-Si encapsulés dans des matrices a-SiN_x respectivement. Ces deux spectromètres fonctionnent à partir d'une source d'excitation Al K α d'énergie 1486,6 eV. La spectroscopie de photoélectrons X nécessite de travailler à très basse pression afin d'éviter les *artefacts* de mesure. Pour chaque échantillon, un décapage de la couche superficielle a été effectué en bombardant la surface d'ions Ar⁺ afin de pénétrer la couche à analyser. Cela a permis en particulier d'éliminer l'oxygène et le carbone de contamination présent en surface.

2.3.6 L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique d'analyse de surface utilisée en micro-électronique qui permet de déterminer les paramètres optiques et les épaisseurs des couches minces. Les avantages de cette technique sont son caractère non destructif et non contaminant, sa simplicité de mise en œuvre et sa résolution de l'ordre d'une couche monoatomique.

Dans cette partie, nous présenterons de façon succincte le fonctionnement théorique de l'ellipsométrie et les modèles utilisés dans ce travail pour décrire les spectres. Pour une présentation détaillée de la technique, on pourra consulter [110].

2.3.6.1 Principe de la mesure

Lorsqu'une onde plane arrive sur une surface plane, elle peut être transmise, absorbée ou réfléchie par cette surface. Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique consiste à analyser la variation du champ électrique, c'est-à-dire l'amplitude et la phase du champ électrique, après réflexion sur l'échantillon (Figure 2.10).

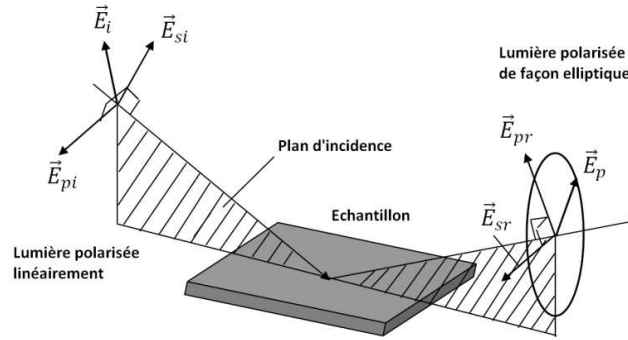


Figure 2.10 : réflexion des axes de polarisation à la surface d'un échantillon en ellipsométrie.

Le champ électrique de l'onde incidente \vec{E}_i peut être décomposé suivant deux axes, \vec{E}_{pi} parallèle au plan d'incidence, et \vec{E}_{si} perpendiculaire au plan d'incidence. Après réflexion sur la surface, le champ électrique subit une modification qui peut être représentée par les coefficients de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s tels que :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (2.21)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (2.22)$$

Ces deux coefficients sont complexes. Les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent l'atténuation de l'amplitude, et les arguments δ_p et δ_s le changement de phase introduit par la réflexion. En pratique, l'ellipsométrie mesure le rapport de ces deux coefficients $\rho_e = r_p / r_s$ qui dépend de la longueur d'onde du faisceau incident et de la modification apportée à l'ellipse de polarisation. ρ_e s'exprime sous la forme :

$$\rho_e = \tan\Psi \exp(j\Delta) \quad (2.23)$$

Avec $\tan\Psi = |r_p| / |r_s|$ le rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la réflexion. En pratique, la mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités ($\tan\Psi$ et $\cos\Delta$). Ainsi, une mesure effectuée à un angle d'incidence et une longueur d'onde donnés permettra de déterminer exactement deux paramètres : les indices n et k à cette

longueur d'onde d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur d d'une couche connaissant son coefficient d'extinction k par exemple. Dans le cas de nos couches semi transparentes, les trois paramètres structuraux n , k et d sont inconnus au départ. Il est donc nécessaire de procéder à une modélisation des spectres en ajustant ces paramètres selon une des méthodes suivantes :

2.3.6.2 Modèles de dispersion

Les constantes optiques n et k des matériaux qui varient avec la longueur d'onde incidente impliquent d'être décrites à partir d'une loi de dispersion. Plusieurs lois de dispersion basées sur des modèles physiques ou purement mathématiques existent. Nous décrivons ici les lois de dispersion analytiques de Forouhi-Bloomer et de Tauc-Lorentz utilisées pour modéliser les matériaux étudiés.

- Modèle de dispersion de Forouhi-Bloomer

Le modèle de dispersion de Forouhi-Bloomer qui a été développé dans un premier temps pour décrire les matériaux amorphes a été étendu aux matériaux semi-conducteurs cristallins et aux diélectriques [111][112]. L'hypothèse de départ est un modèle à un électron de temps de vie fini pour chaque niveau électronique excité (lors de processus d'absorption lumineuse). L'expression pour le coefficient d'extinction $k(E)$ est la suivante :

$$k(E) = \sum_i \frac{A_i (E - E_g)^2}{(E - B_i)E + C_i} \quad (2.24)$$

où E_g est le gap optique du matériau, A_i , B_i et C_i trois paramètres de fit.

L'indice de réfraction est déduit du coefficient d'extinction par transformée de Kramers Kronig, dans laquelle apparaît une inconnue supplémentaire qui est l'indice à l'infini $n(\infty)$. Si on prend en compte un seul pic (pour $i = 1$), les paramètres d'ajustement pour une couche donnée sont au nombre de six : $n(\infty)$, E_g , A , B , C , et l'épaisseur d . Si l'on multiplie les couches, on multiplie aussi les paramètres d'ajustement et donc les solutions. Dans ce cas, il faut être très prudent quant aux résultats trouvés et vérifier qu'ils aient bien un sens physique.

- Modèle de dispersion de Tauc-Lorentz

Le modèle de Tauc-Lorentz a été développé par Jellison *et al.* pour caractériser les fonctions diélectriques de matériaux amorphes du proche infrarouge au proche UV [113]. Il a été montré que ce modèle est aussi bien adapté pour modéliser les fonctions diélectriques des matériaux semi-conducteurs dans la région interbande [114][115]. Ce modèle est basé sur la détermination de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 . Celle-ci s'exprime comme le produit de la densité d'état joint et d'un oscillateur de Lorentz :

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2 + C^2E^2} & \text{pour } E > E_g \\ 0 & \text{pour } E \leq E_g. \end{cases} \quad (2.25)$$

Dans cette formule, seulement un oscillateur existe. Les paramètres A, C et E_0 représentent l'amplitude, l'élargissement de l'oscillateur et l'énergie du pic de transition respectivement [115]. E_g est le gap optique du matériau. Là encore, la fonction diélectrique ε_1 est déduite par la transformée de Kramers Kronig de ε_2 , ce qui introduit un paramètre supplémentaire $\varepsilon_1(\infty)$. Avec l'épaisseur, le nombre total de paramètres est là aussi de six.

2.3.6.3 Modèle d'approximation des milieux effectifs (EMA)

Ce modèle décrit les propriétés macroscopiques d'un matériau inhomogène à partir des fonctions diélectriques et des fractions volumiques de chaque composante. Il est donc bien adapté pour la modélisation d'inclusion cristalline dans une matrice amorphe. L'approximation des milieux effectifs donnant l'indice d'un milieu contenant des particules sphériques de deux matériaux différents peut s'écrire :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} \quad (2.26)$$

avec $\varepsilon_e = n_e^2$ et $\varepsilon_m = n_m^2$ permittivité relative effective et permittivité relative du milieu avant inclusion de particules, $\varepsilon_i = n_i^2$ est la permittivité relative du matériau i (1 ou 2), et f_i la concentration du matériau i (1 ou 2). On distingue différentes approximations selon les conditions :

- Dans l'approximation de Lorentz-Lorenz, $\varepsilon_m = 1$. Les deux matériaux jouent le même rôle et la matrice d'incorporation est assimilée à du vide.
- L'approximation de Maxwell-Garnett suppose que la matrice est identique à l'un des matériaux additionnés *et alors* $\varepsilon_m = \varepsilon_1$. Cette approximation est valable uniquement dans le cas où le matériau encapsulé ne dépasse pas 10 % du volume total.
- Dans l'approximation de Bruggeman (ou BEMA pour Bruggeman Effective Medium Approximation), on suppose que le mélange des matériaux 1 et 2 est le milieu effectif, c'est-à-dire que $\varepsilon_m = \varepsilon_e$. Les fractions volumiques des différents matériaux ne sont pas limitées et peuvent varier de 0 à 100 %. Ce modèle est bien adapté à des mélanges isotropes et homogènes et c'est pourquoi cette dernière approximation a été choisie pour modéliser nos couches nanocomposites.

2.3.6.4 Matériel utilisé

L'appareil de mesure utilisé au LAPLACE est un SOPRA GES-5 à modulation de phase fonctionnant dans le domaine UV-Visible (0,21-1,21 μm). Dans notre configuration, le polariseur est tournant et l'analyseur fixe. Lorsque le polariseur tourne, le faisceau incident est polarisé linéairement avec une direction qui tourne dans le temps. Ainsi, après réflexion sur l'échantillon, le faisceau a une polarisation elliptique dont l'axe tourne dans le temps. De même, après le passage dans l'analyseur, le faisceau est polarisé linéairement mais son amplitude varie dans le temps selon la polarisation incidente et la longueur d'onde utilisée. L'avantage de cette technique est que la mesure n'est pas affectée par la sensibilité du détecteur à la polarisation qui est fixe en sortie d'analyseur.

2.3.7 La photoluminescence résolue en temps

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique très largement utilisée pour l'étude du confinement quantique dans les nanostructures. La PL est basée sur l'excitation de l'échantillon au moyen d'une source monochromatique afin d'exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, à des niveaux d'énergie qu'ils n'occuperaient pas à l'équilibre thermodynamique. Les électrons photoexcités relaxent vers les bords de bande ou les centres radiatifs avant de se recombiner pour revenir à un niveau d'énergie plus bas tout en émettant un photon. En théorie, la photoluminescence peut donc être utilisée pour déterminer le gap optique d'un matériau pourvu que l'énergie d'excitation soit assez grande pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Toutefois, la photoluminescence observée peut aussi provenir de défauts présents dans la couche dont les niveaux d'énergie se situent plus bas que les bords de bande. La conséquence est alors un décalage entre l'énergie d'émission et l'énergie du seuil d'absorption appelé décalage de Stokes.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées au LPCNO (Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets) de l'INSA de Toulouse. Le schéma de principe du montage expérimental est décrit sur la Figure 2.11. La particularité de la mesure est d'être résolue en temps. L'utilisation d'un laser impulsionnel permet d'exciter l'échantillon sur un temps très court (1,5 ps) et d'étudier la dynamique des processus de photoluminescence grâce à une caméra à balayage de fente d'une résolution temporelle de 15 ps. L'excitation impulsionnelle du laser est d'une durée très courte de 15 ps. La longueur d'onde du laser est fixée à 760 nm puis convertie à 380 nm (3,26 eV) grâce à un doubleur de fréquence afin d'atteindre une énergie d'excitation largement supérieure au gap attendu des nc-Si. La taille du spot sur la surface analysée est d'environ 75 μm et la puissance incidente moyenne de 25 mW. Le signal de PL est collecté et filtré afin d'éviter la contribution du laser, avant d'être analysé par un spectromètre et par la caméra. Les échantillons peuvent être refroidis au moyen d'un cryostat à hélium liquide permettant une température minimale de 10 K.

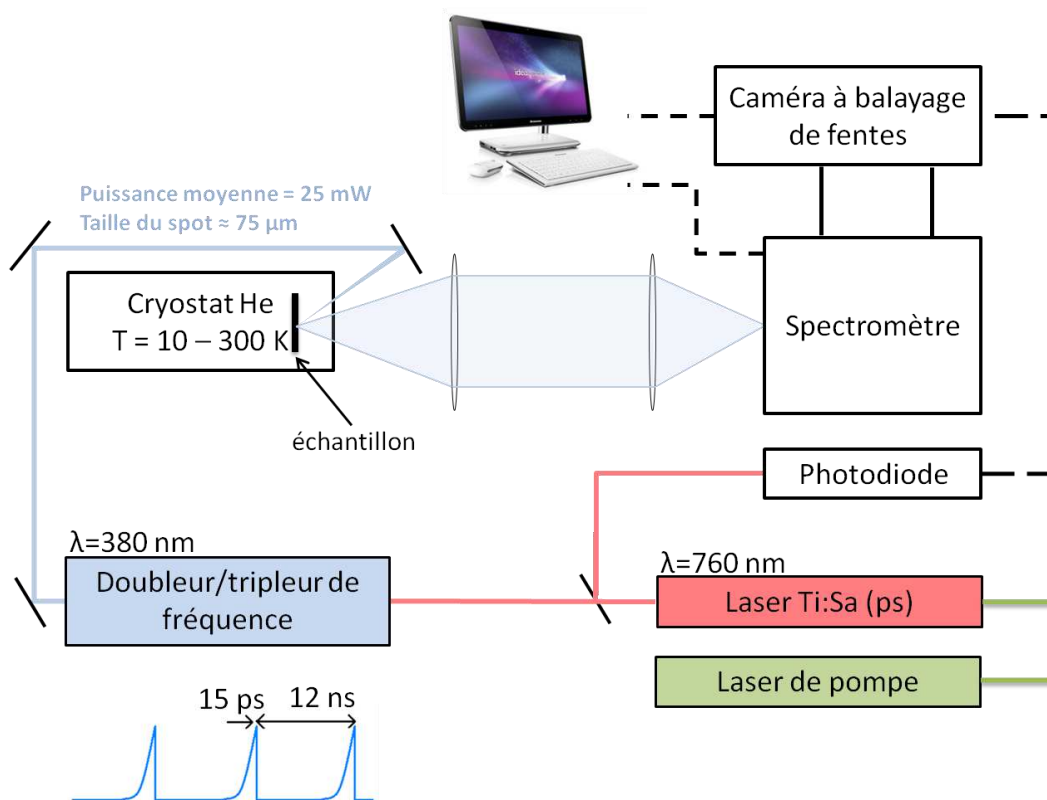


Figure 2.11 : schéma de principe du montage de photoluminescence résolue en temps.

CHAPITRE 3

Dépôt de nanocristaux de silicium par LPCVD sur des couches

minces a-SiC_x

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats concernant la première technique d'élaboration des nanocristaux de silicium, c'est-à-dire le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la nucléation des nc-Si par LPCVD à partir du silane sur des couches minces de carbure de silicium amorphes a-SiC_x dont les propriétés de volume et de surface sont contrôlées. Bien que des études similaires aient été menées sur des couches minces de SiO₂ thermiques, Si₃N₄ et Al₂O₃ [45][116][44], il n'existe pas de travaux connus à ce jour concernant des dépôts de nc-Si sur des couches de carbure.

Les alliages de carbure de silicium (a-SiC_x:H) présentent l'avantage d'avoir des propriétés accordables selon les paramètres opératoires. De plus, le gap optique de ces alliages qui varie entre 2 et 3 eV [117][118] semble être un bon compromis pour les cellules tandems à base de nc-Si. En effet, la barrière énergétique de la matrice pour ces applications doit être suffisamment élevée pour obtenir un effet de confinement quantique mais raisonnable afin de faciliter la conduction dans les couches nanocomposites (cf. chapitre 1).

L'idée première de cette étude était d'élaborer des couches nanocomposites composées de nc-Si encapsulés dans une matrice a-SiC à partir d'un même réacteur LPCVD en utilisant par alternance l'injection de silane et de méthylsilane. Le dépôt d'une alternance de couches minces a-SiC et de monocouches de nc-Si pourrait en effet permettre d'obtenir des couches nanocomposites (nc-Si encapsulés dans une matrice a-SiC) de plusieurs dizaines ou centaines de nanomètres sans remise à l'air et de façon automatisée. Toutefois, ce procédé entraîne plusieurs problèmes : tout d'abord, le carbure de silicium étant un matériau très dur et relativement inerte chimiquement, il n'est pas possible de le graver à partir du chlorure d'hydrogène (HCl) utilisé pour le nettoyage du réacteur. Les dépôts de carbure obtenus sur les parois du réacteur posent alors des problèmes de contamination et de reproductibilité des dépôts. Par ailleurs, le dépôt de carbure de silicium obtenu par LPCVD a des propriétés optiques précises. L'utilisation de ce matériau stœchiométrique ne permet en aucun cas de jouer sur les propriétés optiques et électriques des couches déposées, notamment le gap optique. En effet, la LPCVD qui est un procédé utilisant des températures de substrat assez élevées conduit au dépôt de matériaux synthétisés à l'équilibre thermodynamique. Elle est donc adaptée à la synthèse de matériaux stœchiométriques mais n'offre que peu de contrôle sur la composition des couches.

Dans l'étude qui fait l'objet de ce chapitre, nous avons envisagé une autre stratégie. Celle-ci a consisté à séparer les dépôts de la matrice de carbure de silicium et les dépôts de nc-Si. Les couches a-SiC_x ont été déposées dans un réacteur PECVD distinct du réacteur LPCVD utilisé pour la croissance des nc-Si. Ce procédé nous a permis une plus grande flexibilité sur le contrôle des propriétés optiques et structurales de la matrice de carbure. Cela nous a aussi permis d'étudier les effets d'un traitement thermique et d'un traitement de surface de ces couches avant le dépôt de nc-Si.

Dans la première partie de cette étude, nous nous intéresserons à l'influence des paramètres du dépôt PECVD sur les propriétés des couches a-SiC_x:H. Après avoir déterminé les paramètres opératoires les plus appropriés à notre procédé, nous présenterons ensuite les résultats des caractérisations physico-chimiques de couches a-Si_{0.8}C_{0.2} et l'influence d'un traitement thermique sur ses propriétés optiques et structurales. Dans la deuxième partie du travail, nous aborderons la croissance des nc-Si sur les couches a-Si_{0.8}C_{0.2} étudiées précédemment. Nous étudierons d'une part l'influence des paramètres du dépôt LPCVD, et d'autre part l'influence de la surface sur la nucléation des nc-Si. Enfin, nous présenterons les résultats des caractérisations de nc-Si déposés par la méthode LPCVD.

3.1 Dépôts de couches minces a-SiC_x:H par PECVD : influence des paramètres de dépôt

Dans cette partie, des couches minces a-SiC_x:H ont été déposées dans une décharge RF. Lors des dépôts, la pression totale des gaz, la densité de puissance et la température des substrats ont été fixées à 4 Torr, 162 mW.cm⁻² et 200°C respectivement. Nous décrivons ici l'influence des paramètres de dépôt. Dans un premier temps, nous étudions l'influence du rapport des concentrations de gaz précurseurs dans le mélange gazeux sur la vitesse de dépôt, la composition et le gap optique des dépôts. Dans un deuxième temps, un certain pourcentage d'argon est substitué à l'hydrogène en tant que gaz porteur dans l'objectif d'améliorer les propriétés précédentes.

3.1.1 Influence du mélange gazeux

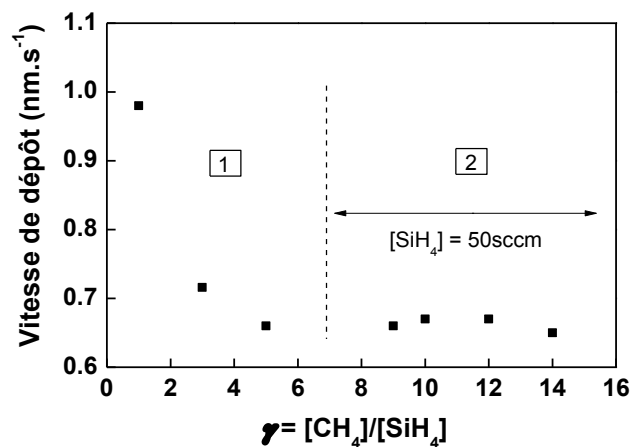
Une série d'échantillons de compositions différentes a été réalisée. Pour cela, nous avons fait varier le rapport de débit des gaz précurseurs $\gamma = [\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$ entre 1 et 14, alors que le débit total a été fixé à 4400 sccm. Les paramètres opératoires sont résumés dans le Tableau 3.1.

Sample	[SiH ₄] (sccm)	[CH ₄] (sccm)	[H ₂] (sccm)	$\gamma = [\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$
SRC1	200	200	4000	1
SRC3	100	300	4000	3
SRC5	67	333	4000	5
SRC9	50	450	3900	9
SRC10	50	500	3850	10
SRC12	50	600	3750	12
SRC14	50	700	3650	14

Tableau 3.1 : paramètres de dépôt des couches a-SiC_x:H pour un mélange SiH₄, CH₄, H₂

3.1.1.1 Vitesse de dépôt

La Figure 3.1 montre la variation de la vitesse de croissance des couches en fonction du rapport $\gamma = [\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$. On peut distinguer deux régions : dans la région 1, pour des débits de silane décroissants (cf. Tableau 3.1), la vitesse de dépôt passe de 1 nm.s⁻¹ à 0,7 nm.s⁻¹. Dans la région 2, pour un débit de silane constant (50 sccm) mais un débit de méthane croissant, l'épaisseur des couches pour le même temps de dépôt reste relativement stable. Ce type d'évolution indique que la vitesse de dépôt est contrôlée majoritairement par la disponibilité du silane et de ses sous-produits. La contribution du méthane au dépôt reste relativement limitée, même pour des débits de méthane importants.

Figure 3.1 : vitesse de dépôt des couches a-SiC_x:H en fonction du rapport des débits $\gamma = [\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$.

Ces résultats peuvent être interprétés à partir de la différence de coefficient de collage du méthane et du silane comme l'expliquent Kae-Nune *et al.* [95][96]. En effet, après avoir montré à partir de mesures de spectrométrie de masse que les radicaux SiH₃ et CH₃ participent de façon majoritaire à la croissance du film comparé aux sous-radicaux SiH_n et CH_n (n<3), les auteurs mesurent une concentration plus importante de radicaux CH₃ à proximité de la surface que de radicaux SiH₃. Ce résultat est expliqué par la plus grande réactivité de SiH₃ avec la surface que CH₃. Dans cette étude, une valeur du coefficient de collage $\beta_{\text{CH}_3} = 0,014$ a pu être mesurée pour les radicaux CH₃. Pour les radicaux SiH₃, une

valeur de coefficient de collage $\beta_{\text{SiH}_3} = 0,26$ a été mesurée par Matsuda *et al.* [119]. Le coefficient de collage permet d'estimer le flux d'une espèce chimique participant à la croissance par rapport au flux total incident de la même espèce. Ces valeurs indiquent que les radicaux SiH_3 réagissent préférentiellement avec le substrat et participent plus efficacement à la croissance du film que les radicaux CH_3 qui sont plus fréquemment réfléchis tels quels ou désorbés dans la phase gaz sous forme d'un autre produit chimique.

Une autre hypothèse qui explique pourquoi le dépôt est majoritairement contrôlé par le débit de silane est que la décharge opère dans le régime dit de « basse puissance » [98]. Solomon a décrit que, dans ces conditions de plasma particulières, la puissance de la décharge est suffisamment élevée pour permettre les décompositions primaires du silane, mais n'atteint pas le seuil de décomposition du méthane. L'incorporation du carbone se fait alors *via* des réactions chimiques entre CH_4 et les espèces radicalaires SiH_n uniquement. C'est donc la disponibilité du silane qui contrôle la vitesse de dépôt dans le régime à basse puissance. Nous avons effectivement vérifié que, pour un dépôt à partir d'un mélange de méthane et d'hydrogène uniquement, la vitesse de dépôt est nulle ou extrêmement faible, c'est-à-dire qu'aucune couche déposée n'est détectée dans ce cas-là. Solomon décrit le régime de basse puissance pour des densités de puissance inférieures à 300 mW.cm^{-2} . Dans notre cas, nous avons estimé la densité de puissance à 162 mW.cm^{-2} , ce qui correspond bien au régime de basse puissance [120].

3.1.1.2 Taux de carbone incorporé

L'évolution relative du taux de carbone déterminée par la technique d'analyse dispersive en énergie (EDX pour Energy Dispersive X-ray) est représentée sur la Figure 3.2. Cette technique d'analyse ne permet pas de mesurer précisément la concentration réelle en carbone dans la couche car elle intègre le carbone de contamination en surface. Toutefois, les variations relatives de la concentration en carbone des différents échantillons analysés donnent des informations sur le procédé de dépôt. Nous avons donc représenté l'évolution relative du taux de carbone par rapport à l'échantillon $\gamma = 1$.

Sur la Figure 3.2, on observe que la concentration en carbone double lorsque le rapport γ passe de 1 à 5, puis tend à saturer lorsque le débit de silane est constant. Dans le régime de basse puissance, Solomon montre qu'en raison de l'incorporation « chimique » du carbone à partir de la chimie des radicaux du silane sur le méthane, la concentration de carbone dans la couche est limitée par la production de radicaux issus de la dissociation du silane. Pour un mélange contenant plus de 90 % de méthane, il obtient ainsi une concentration de carbone dans le film qui n'excède pas 40 % [98]. Au contraire, dans le cas d'un régime à forte puissance, la concentration de carbone peut atteindre 100 %.

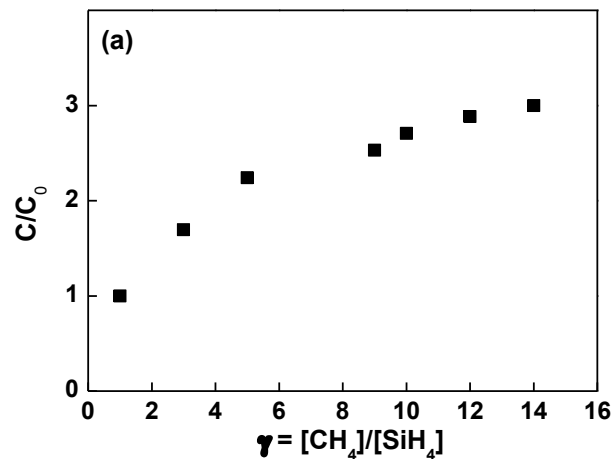


Figure 3.2 : concentration relative du carbone incorporé dans les couches a-SiC_x:H mesurée par EDX.

Dans notre cas, le fait que l'incorporation du carbone soit limitée par la disponibilité du silane confirme que nous nous situons dans le régime de basse puissance. Etant donné la très faible concentration de silane dans le mélange gazeux (6 % pour $\gamma = 14$), la totalité des molécules de silane disponibles se dissocie en radicaux SiH_n. Ces radicaux sont eux-mêmes complètement consommés en participant directement à la croissance de la couche ou en réagissant avec des molécules CH₄ ou d'autres espèces radicalaires. Dans ces conditions dites de faible puissance, le fait d'augmenter la concentration de méthane pour une concentration de silane constante ne favorise donc pas la production de radicaux CH₃ par impact électronique (énergie trop faible). D'autre part, cela n'augmente pas de façon significative, au dessus d'un certain seuil, le nombre de réactions du méthane avec les radicaux du silane dont la production est limitée par le débit de silane injecté. Ces limitations conduisent à une teneur en carbone pratiquement constante (C/C_0 voisin de 2,5-3) dans la couche au dessus de $\gamma = 8$.

3.1.1.3 Paramètres optiques des couches a-SiC_x:H

La méthode de Tauc a été utilisée pour estimer le gap optique (ou gap de Tauc) des couches minces déposées. Pour cela, les coefficients de réflexion R et de transmission T des couches ont été mesurés à partir d'un spectromètre UV-Vis sur la gamme 250-1500 nm. Pour ces mesures, les couches minces d'une épaisseur comprise entre 400 et 600 nm sont déposées sur des substrats transparents de quartz. Plutôt que d'utiliser une sphère intégratrice, nous avons réalisé des mesures dites « spéculaires » : l'échantillon est tilté de 8° par rapport au rayonnement incident, et le détecteur est positionné à 180° en mode transmission et à 16° en mode réflexion. Cela permet d'éviter la mesure de la lumière diffuse et de ne garder que la réflexion et la transmission spéculaire fortement liées aux propriétés optiques intrinsèques des couches. En négligeant les réflexions à l'interface couche/substrat, le coefficient d'absorption α peut être déterminé à partir de la relation de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (3.1)$$

$$TI_0 = (100 - R)I_0 \exp(-\alpha d) \quad (3.2)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100 - R}{T}\right) \quad (3.3)$$

où d est l'épaisseur de la couche mince, R la réflexion à la surface de la couche (en %) et T la transmission de la couche. Le coefficient d'absorption d'une couche a-SiCx:H typique ($\gamma = 1$) est tracé sur la Figure 3.3 en fonction de l'énergie de la lumière incidente. Suivant la gamme d'énergie considérée, on peut distinguer trois régions pour lesquelles le coefficient d'absorption présente des variations différentes.

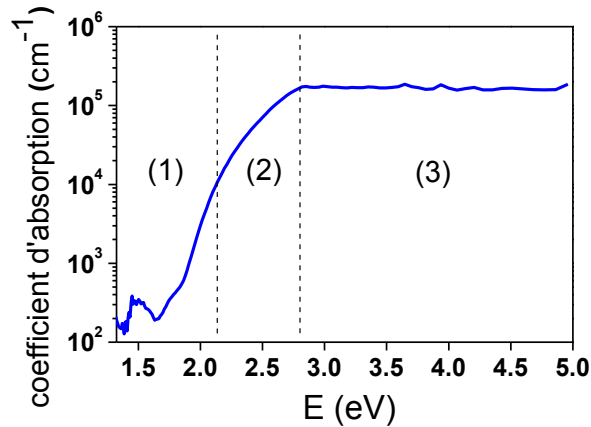


Figure 3.3 : coefficient d'absorption en fonction de l'énergie déterminé par spectrophotométrie UV-Vis (échantillon $\gamma = 1$).

- La région de moyenne absorption (1) : α est compris entre 10^2 et 10^4 cm^{-1} . Cette région met en jeu des transitions entre états localisés de la queue de la bande de valence ou de conduction et les états étendus de la bande de conduction ou de valence [62].
- La région de forte absorption (2) : α est supérieur à 10^4 cm^{-1} . Cette région met en jeu les transitions entre les états étendus de la bande de valence et de la bande de conduction. En faisant les hypothèses que les densités d'état présentent une distribution symétrique dans les bandes de valence et de conduction, et que la densité d'état $N(E)$ obéit à une loi parabolique de type $N(E) \propto \sqrt{E}$, on aboutit à l'expression suivante :

$$\sqrt{\alpha E} = B_2(E - E_g) \quad (3.4)$$

où B_2 est une constante appelée préfacteur de Tauc et E_g le gap optique.

- Une région d'absorption totale (3) : pour l'épaisseur de couche mesurée, toute la lumière qui n'est pas réfléchiée par la surface de la couche est absorbée dans celle-ci. On observe alors une saturation du coefficient d'absorption.

Lorsque α est supérieur à 10^4 cm^{-1} , dans la région 2, la relation de Tauc est applicable. Le tracé de $\sqrt{\alpha E}$ en fonction de l'énergie $E = \hbar\nu$ permet de déterminer par extrapolation de la partie linéaire de $\sqrt{\alpha E}$ en zéro la valeur du gap de Tauc E_g (Figure 3.4). Certains auteurs déterminent le gap optique comme l'énergie pour laquelle le coefficient d'absorption atteint une valeur de 10^4 cm^{-1} [117][121]. Dans ce cas, on nomme le gap optique E_{04} .

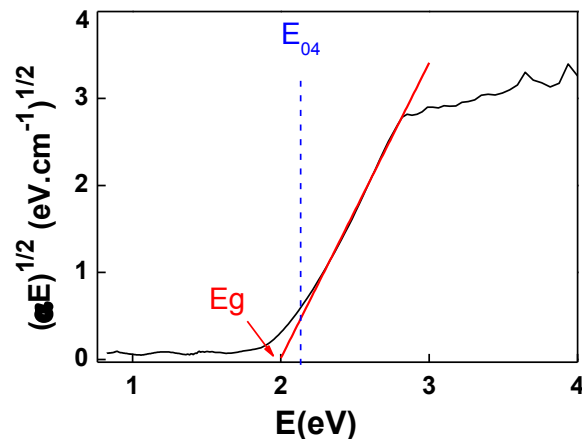


Figure 3.4 : courbe de Tauc pour la détermination du gap de Tauc (échantillon $\gamma = 1$).

Les variations du gap de Tauc en fonction du rapport $[\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$ sont tracées sur la Figure 3.5a. Pour des faibles γ , les résultats suivent les valeurs expérimentales de la littérature trouvées pour des conditions de dépôt similaires. En revanche, les résultats divergent pour des γ plus élevés.

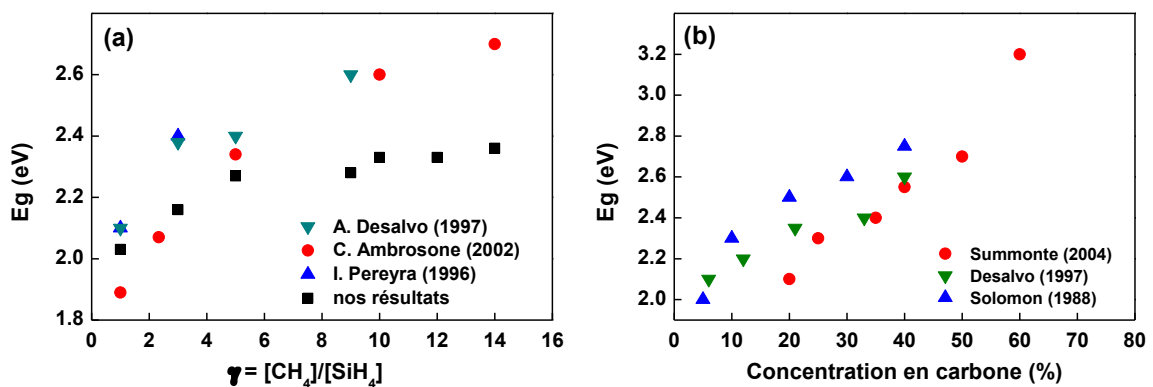


Figure 3.5 : (a) Gap de Tauc mesuré pour des rapports méthane sur silane variables, comparé avec des valeurs de la littérature. (b) Evolution du gap de Tauc avec la teneur en carbone des couches mesurée par différents auteurs.

Dans la première partie de la courbe, c'est-à-dire pour des valeurs de γ allant de 1 à 5, le gap passe de 2 eV à 2,3 eV. Ces résultats sont en accord avec les variations du taux de carbone dans les couches a-SiC_x:H. Lorsque les concentrations en carbone sont de plus en plus élevées, les tétraèdres Si-Si₃C sont progressivement remplacés par des tétraèdres Si-Si₂C₂, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de liaisons Si-C. Selon Robertson [122],

l'accroissement du gap est en effet dû au remplacement des liaisons Si-Si par des liaisons Si-C plus fortes lorsque le taux de carbone dans la couche reste inférieur à 50 %.

Pour $\gamma > 5$, le gap reste pratiquement constant avec une valeur autour de 2,3 eV. Il est étonnant de ne pas obtenir un gap plus élevé pour des concentrations en méthane allant jusqu'à 93 % dans le mélange gazeux (en prenant en compte SiH₄ + CH₄). En effet, on voit sur la Figure 3.5a que nos résultats divergent par rapport à d'autres travaux pour des valeurs de γ élevées. Pour une concentration en méthane de 90 %, Solomon mesure un gap supérieur à 2,7 eV dans une couche contenant 40 % de carbone [98]. De même, Summonte montre des gaps optiques proches de 3,2 eV pour des couches à forte teneur en carbone [123]. A ce niveau de résultats, nous n'avons pas de valeur absolue de la teneur en carbone dans nos couches, mais il semble qu'elle soit assez faible compte tenu des valeurs du gap. Sur la Figure 3.5b, nous avons tracé les valeurs $E_g = f(x)$ trouvées pour différentes études, où E_g est le gap de Tauc et x le pourcentage de carbone dans la couche. On voit que les valeurs du gap varient de façon assez linéaire entre 2 eV et 3,2 eV pour des concentrations en carbone jusqu'à 60 %. D'après ces valeurs, il semble que nos couches les plus riches en carbone ($E_g = 2,3$ eV) aient une concentration en carbone comprise entre 10 % et 30 %, ce qui reste assez faible.

3.1.2 Influence du gaz diluant

Afin d'améliorer les propriétés des couches précédentes et en particulier d'augmenter le taux de carbone et le gap, nous avons entrepris d'ajouter de l'argon au mélange gazeux et d'étudier l'influence de la concentration d'argon par rapport à l'hydrogène $Ar/(Ar+H_2)$. Nous nous sommes basés sur une étude concernant le dépôt PECVD de carbure de silicium amorphe à partir d'un mélange de SiH₄, CH₄, H₂ et Ar, dans laquelle il est montré que le contrôle du pourcentage d'argon par rapport à l'hydrogène permet une variation brutale du taux de carbone incorporé [124]. Selon Partha *et al.*, la désintégration des précurseurs CH₄ à basse puissance devient en effet possible en raison des collisions avec les ions Ar⁺ présents dans le plasma, ce qui permettrait d'élaborer des couches a-SiC_x:H riches en carbone.

Les valeurs de la pression totale, la densité de puissance et la température du substrat restent identiques à la partie précédente. Le rapport des précurseurs $\gamma = [CH_4]/[SiH_4]$ a été fixé à 14. Le pourcentage d'argon dans le mélange Ar-H₂ a été varié de 0 à 100 % pour un débit total d'argon et d'hydrogène fixe de 3650 sccm.

Sur la Figure 3.6a, nous observons une augmentation de la vitesse de dépôt lorsque la fraction d'argon augmente. D'une concentration 100 % H₂ à une concentration 100 % Ar, la vitesse de dépôt passe de 0,7 nm.s⁻¹ à 1,6 nm.s⁻¹. De plus, le gap de ces couches passe de 2,3 eV pour une dilution H₂ à 3,3 eV pour une dilution Ar (Figure 3.6b), ce qui indique une incorporation de carbone plus importante dans ce dernier cas. Ces résultats sont similaires à ceux observés par Partha *et al.* [124] ; toutefois, l'hypothèse d'une dissociation du méthane

à partir des ions Ar^+ ne nous semble pas correcte en raison du seuil d'ionisation élevé de l'argon (15,76 eV).

Il est en revanche plus raisonnable de considérer la population de métastables de l'argon dont l'énergie d'excitation se trouve à plus faible énergie (11,65 eV). Compte tenu de la pression de travail de 4 Torr, la population de métastables Ar^* doit être significative dans notre décharge d'argon. D'après Jelenak [125], ces états métastables ont une contribution importante à travers les électrons sur le taux de dissociation et d'ionisation du méthane dans des mélanges $\text{CH}_4\text{-Ar}$. Les collisions superélastiques entre les électrons et les métastables entraînent un élargissement de la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF) vers les hautes énergies. Avec l'augmentation de l'énergie des électrons, on favorise alors la dissociation du méthane par impact électronique.

D'après le Tableau 3.2, on voit que le seuil d'excitation de l'argon se situe légèrement plus haut en énergie (11,65 eV) que le seuil de dissociation du méthane pour la formation de radicaux neutres CH_3 et CH_2 (10 eV). Pour ces conditions de puissance, si l'on a des métastables de l'argon présents dans le plasma, on a donc aussi des radicaux CH_3 et, dans une moindre mesure, CH_2 . Toutefois, ces radicaux du méthane sont en faible quantité comparés aux radicaux du silane dont le seuil de dissociation est beaucoup plus bas. De plus, nous avons vu précédemment que le coefficient de collage des radicaux CH_3 est faible, ce qui explique la faible teneur en carbone incorporé dans les couches, malgré un fort débit de méthane.

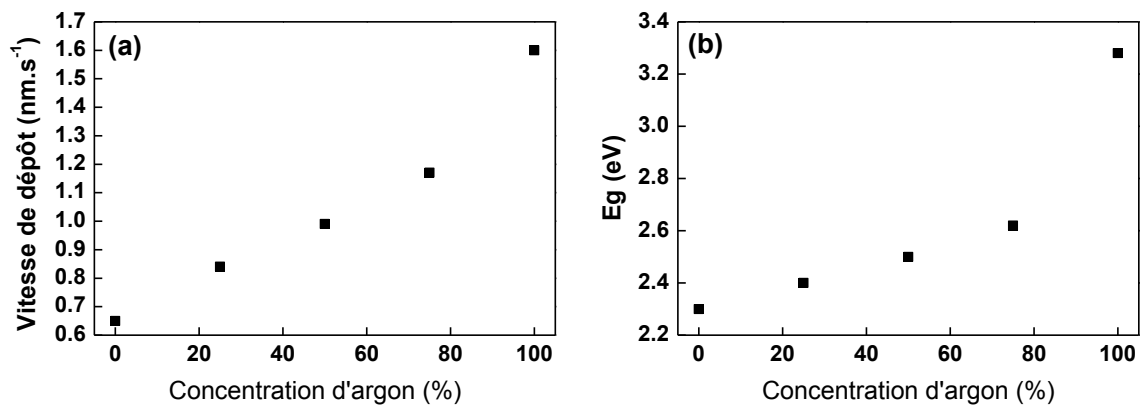


Figure 3.6 : (a) Vitesse de dépôt des couches $\text{a-SiC}_x\text{:H}$ en fonction de la concentration d'argon.
(b) Evolution du gap de Tauc avec la concentration d'argon.

	Excitation (eV)	Dissociation (eV)	Ionisation (eV)
Ar	11,65 (4s)	-	15,76 (Ar^+)
CH_4	-	10 (CH_3, CH_2)	13,5 (CH_4^+)
SiH_4	-	6-8,1 (SiH_m)	11,6 (SiH_2^+)

Tableau 3.2 : seuils énergétiques d'excitation, de dissociation ou d'ionisation de Ar, CH_4 et SiH_4 .

En revanche, avec une concentration de plus en plus importante d'argon dans le mélange, la concentration de métastables de l'argon augmente. Le décalage de la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons vers les hautes énergies permet de dissocier de plus en plus efficacement le méthane en radicaux neutres par impact électronique. Il est aussi possible que la disparition progressive de l'hydrogène moléculaire entraîne une quantité d'hydrogène atomique de plus en plus faible. La probabilité de recombinaison des radicaux CH_m du méthane en surface avec l'hydrogène atomique est alors plus faible.

L'augmentation de la vitesse de dépôt avec la fraction d'argon peut s'expliquer selon deux hypothèses. Tout d'abord, le nombre de radicaux CH_m participant à la croissance du film augmente lorsque la concentration d'argon augmente comme expliqué précédemment. La vitesse de dépôt et le gap sont donc étroitement liés par l'incorporation du carbone sous forme de radicaux CH_n dans la couche. Ensuite, il est possible que l'hydrogène présent dans le plasma grave la couche en croissance. Lorsqu'on diminue la concentration d'hydrogène, on diminue ainsi ce phénomène de gravure.

Ces résultats sont encourageants et montrent que le taux de carbone dans la couche et le gap peuvent être augmentés par l'ajout d'argon comme gaz diluant. Toutefois, les vitesses de dépôt deviennent trop élevées pour permettre le dépôt de couches a-SiC_x:H ultra-minces (quelques nm d'épaisseur) reproductibles. Pour la suite, nous nous sommes donc concentrés sur les couches déposées a-SiC_x:H dans un plasma SiH₄-CH₄-H₂.

3.1.3 Conclusion

Pour un plasma SiH₄-CH₄-H₂, les résultats montrent que la vitesse de dépôt des couches a-SiC_x:H est contrôlée par le débit de silane alors que la composition et le gap optique sont contrôlés par la variation du rapport $\gamma = [\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$. La concentration en carbone incorporé dans la couche est limitée : malgré des valeurs de γ très élevées, on observe une saturation du taux de carbone. Le gap qui augmente avec la présence de liaisons Si-C suit les variations du taux de carbone et atteint une limite à 2,3 eV pour l'échantillon $\gamma = 14$. Un faible débit de silane permet d'obtenir des vitesses de dépôt relativement basses, ce qui est nécessaire pour élaborer des couches minces a-SiC_x:H d'épaisseur contrôlée. L'ajout d'argon dans le plasma permet de dissocier plus efficacement le méthane et d'obtenir des dépôts riches en carbone avec un gap élevé. Toutefois, les vitesses de dépôt sont alors trop élevées pour élaborer des couches ultra-minces d'épaisseur contrôlée. L'objectif étant de réaliser des multicouches a-SiC_x:H/nc-Si dont la couche a-SiC_x:H ne dépasse pas quelques nanomètres, nous avons décidé de continuer cette étude à partir d'une dilution H₂ qui permet un meilleur contrôle de l'épaisseur des couches a-SiC_x:H.

Dans le reste de ce chapitre, nous avons choisi l'échantillon $\gamma 14$ déposé dans un plasma SiH₄-CH₄-H₂ pour mener les études liées au traitement thermique des couches a-SiC_x:H et aux dépôts de nc-Si sur ces mêmes couches. Cet échantillon présente un gap de 2,3 eV ce qui est une valeur correcte pour jouer le rôle de matrice à grand gap contenant des nc-Si. C'est donc

sur une surface reproductible, stable, aux propriétés contrôlées que nous avons réalisés les études suivantes.

3.2 Propriétés physico-chimiques des dépôts a-SiC_x:H : influence d'un traitement thermique rapide à 700°C

Dans la partie précédente, nous avons déterminé les paramètres opératoires, et en particulier le rapport des débits gazeux le plus adapté pour la réalisation d'une matrice de carbure de silicium avec un gap (2,3 eV) bien supérieur à celui du silicium (1,12 eV). L'échantillon $\gamma = 14$ a été choisi pour le dépôt de nc-Si par LPCVD. Dans ce contexte, il est nécessaire de mener des études plus approfondies sur les propriétés physico-chimiques de cet alliage sur lequel seront déposés les nc-Si.

Cette partie est donc consacrée à la description et à la discussion des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse sur ce type d'échantillon. Nous étudierons en particulier les propriétés structurales des couches minces a-SiC_x:H, telles que la nature des liaisons chimiques, la composition ou le degré de cristallisation. Pour chacune des techniques utilisées, nous verrons l'influence d'un traitement thermique à 700°C sur les propriétés des couches. En effet, le procédé de dépôt LPCVD des nc-Si à 700°C sur les couches a-SiC_x:H peut avoir pour effet de modifier les propriétés de la matrice. Il est donc nécessaire en préambule d'étudier les changements induits par un recuit à 700°C sur la matrice a-SiC_x:H. Ces recuits sont réalisés dans le bâti LPCVD qui permet d'obtenir les mêmes rampes de température et d'être au plus proche des conditions de dépôt des nc-Si. Tous les recuits ont été réalisés à 700°C pendant 20 s sous atmosphère H₂.

3.2.1 Influence d'un traitement thermique sur l'épaisseur et le gap optique

Après le recuit rapide à 700°C des couches a-SiC_x:H, nous observons de façon systématique une diminution de l'épaisseur de 20 % à 40 %. En outre, le gap de Tauc de l'échantillon $\gamma = 14$ passe de 2,3 eV à 1,7 eV. Cette dernière valeur est assez faible pour des applications photovoltaïques telles que les cellules multijonctions. En effet, pour une cellule comprenant trois jonctions, la cellule supérieure devrait avoir un gap autour de 2 eV pour obtenir un dispositif performant [126]. Cela nécessite que la matrice amorphe ait un gap supérieur à 2 eV pour jouer le rôle de barrière énergétique et induire un phénomène de confinement quantique au sein des nc-Si. Il n'y a pas d'étude théorique sur l'optimisation de la valeur du gap de la matrice amorphe dans ce type de structure. Toutefois, un compromis doit être trouvé afin de permettre le confinement quantique tout en assurant une conductivité élevée du matériau.

A partir des résultats de spectroscopie infrarouge, des explications basées sur les modifications de la structure des couches seront données quant à la réduction de l'épaisseur et du gap optique lors du recuit.

3.2.2 Influence d'un traitement thermique sur la composition et la structure des couches

3.2.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon $\gamma = 14$ tel que déposé et recuit sont représentés sur la Figure 3.7. La couche est déposée sur un substrat de silicium intrinsèque afin d'éviter l'absorption du rayonnement infrarouge par les dopants. L'absorbance est normalisée par l'épaisseur des couches, c'est-à-dire 90 nm avant recuit et 54 nm après recuit.

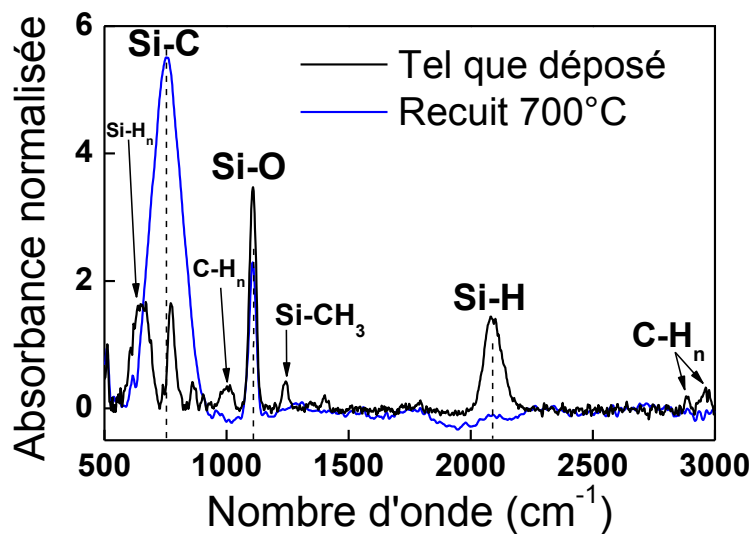


Figure 3.7 : spectres d'absorption infrarouge de la couche a-Si_x:H ($\gamma = 14$) telle que déposée et après recuit à 700°C pendant 20s.

▪ Description des pics :

- La région entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspond aux modes d'élongation des espèces C-H_n dans les configurations sp^2 ou sp^3 . Le pic à 2880 cm^{-1} correspond au mode d'élongation symétrique de C-H₃. Le pic à 2960-2970 cm^{-1} correspond au mode d'élongation de C-H ou C-H₂ de type sp^2 [118].
- Le pic large à 2100 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation de liaisons Si-H pour lesquelles l'atome de silicium est lié à 1, 2 ou 3 atomes de carbone [117]. Ce pic peut aussi être dû à des groupes Si-H₂ [97].
- Le pic à 1250 cm^{-1} est dû au mode de balancement symétrique de groupes C-H₃ attachés à un atome de Si [117].
- Le pic étroit et intense à 1107 cm^{-1} correspond au mode d'élongation transverse optique (TO) de liaisons Si-O dans un environnement de carbure [127].

- La région entre 950 et 1100 cm^{-1} correspond aux modes de rotation (rocking) et de balancement (wagging) de groupes C-H_n.
- Le pic à 780 cm^{-1} est dû aux modes d'élongation des liaisons Si-C. Ce pic pourrait être confondu avec les modes de balancement et de rotation des groupes Si-CH₃ ; toutefois, l'intensité du pic serait dans ce cas-là beaucoup plus faible, comme le montre le pic à 1250 cm^{-1} .
- Le pic large et intense à 650 cm^{-1} est dû à des modes de balancement Si-H ou Si-H_n.

▪ **Discussion :**

Tout d'abord, la présence de liaisons Si-O à 1107 cm^{-1} est la preuve d'une oxydation des couches à la fois avant et après recuit. Le silicium amorphe exposé à l'air s'oxyde très rapidement lorsqu'il n'est pas protégé, c'est pourquoi il est très probable que ces couches de a-SiC_x:H soient oxydées en surface. A ce stade, il n'est pas possible de dire si l'intérieur de la couche contient aussi de l'oxygène, ce qui montrerait que la couche s'oxyde directement lors du dépôt.

La présence de liaisons hydrogénées sur le spectre de l'échantillon non recuit indique une forte teneur en hydrogène dans la couche telle que déposée. L'hydrogène est incorporé majoritairement sous la forme de groupes Si-H ou Si-H_n, ce qui confirme le fait que le dépôt est contrôlé par la disponibilité du silane et de ses radicaux dans la phase gaz.

Sur le spectre de l'échantillon recuit, on observe que tous les pics correspondant à des liaisons hydrogénées (Si-H, Si-H_n, C-H_n, Si-CH₃) disparaissent. Cela indique une désorption importante voire totale de l'hydrogène de la couche lors du recuit. Cette déshydrogénation de la couche a-SiC_x:H pour des recuits à partir de 500°C est citée dans de nombreuses études [50][128][129]. La dissociation des liaisons hydrogénées et l'effusion de l'hydrogène hors du film peuvent expliquer la réduction de l'épaisseur ainsi que la diminution du gap lors du recuit. En effet, la disparition de l'hydrogène implique une augmentation de la densité et donc une diminution de l'épaisseur de la couche [129]. De plus, il a été observé que l'ajout d'hydrogène diminue la densité d'états localisés et augmente le gap optique [130]. Dans notre cas, il semble que la compétition entre l'augmentation des liaisons Si-C, qui a pour effet d'augmenter le gap, et la disparition de l'hydrogène qui a l'effet inverse, soit en faveur de cette dernière hypothèse.

Ce phénomène de déshydrogénation implique également un réarrangement structural de la couche, qui s'observe clairement au niveau de l'évolution du pic à 780 cm^{-1} correspondant aux liaisons Si-C. L'augmentation importante de l'intensité de ce pic après recuit montre que de nombreuses liaisons Si-C sont créées en raison de la dissociation des liaisons Si-H_n et C-H_n. Ces départs d'hydrogènes entraînent la formation de liaisons pendantes peu stables pour le silicium et le carbone tétraédriques, qui auront tendance à se réarranger entre elles pour former de nouvelles liaisons, et notamment des liaisons Si-C. Il y a aussi probablement une

augmentation du nombre de liaisons Si-Si (et de façon moins importante C-C) mais ces liaisons homopolaires ne peuvent pas être détectées par spectroscopie infrarouge. Outre l'augmentation de l'intensité, nous observons un élargissement du pic d'absorption à 780 cm⁻¹. Ce phénomène est la signature d'un désordre important dans le réseau amorphe : l'augmentation du nombre de liaisons Si-C implique une distorsion plus importante de la longueur des liaisons Si-C et de l'angle des liaisons Si-C-Si [129].

Il est généralement connu que lors de la cristallisation d'une phase SiC, la forme du pic d'absorption des liaisons Si-C passe d'une fonction gaussienne à une fonction lorentzienne [131]. De plus, le décalage de ce pic vers les hautes énergies et la réduction de sa largeur à mi-hauteur indique une transition de l'état amorphe vers l'état cristallin. Aucune de ces observations n'est faite sur le spectre de l'échantillon $\gamma = 14$ recuit. Cela indique qu'il n'y a pas formation de nanocristaux de SiC dans les couches a-SiC_x:H lors du recuit à 700°C. Les spectres infrarouges ne donnent en revanche aucune information sur la possible cristallisation de l'excès de silicium dans ces couches.

3.2.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X

Les concentrations effectives de Si et de C de l'échantillon $\gamma = 14$ avant et après recuit ont été mesurées à partir de la technique XPS. Pour des composés carbonés, cette technique est largement utilisée pour l'analyse de la raie C 1s dont la position change avec des environnements différents [132][133]. Afin d'éliminer les contaminations de carbone et d'oxygène en surface dues à l'exposition à l'air ambiant, la surface de l'échantillon a été gravée au moyen d'ions Ar⁺ jusqu'à atteindre l'intérieur de la couche. Après 10 min de gravure à 2 kV, le rapport Si/C reste constant, ce qui montre que le carbone de contamination a bien été éliminé.

Les spectres de survol de l'échantillon sont représentés sur la Figure 3.8. Les raies Ar 2s et Ar 2p sont dues à une légère implantation des atomes d'argon durant la gravure ionique. D'après ces spectres, la composition de l'échantillon non recuit estimée d'après l'intensité des pics Si 2p, C 1s et O 1s est de 69,6 % de Si, 21 % de C et 9,4 % d'oxygène. L'estimation néglige l'hydrogène qui ne peut pas être détecté en XPS. Toutefois, ces résultats confirment que les échantillons ont une concentration minoritaire en carbone. La valeur du gap optique est donc bien limitée par la faible teneur en carbone dans la couche malgré un rapport $\gamma = [\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$ élevé. Nous observons également une quantité non négligeable d'oxygène (9,4 %) malgré la gravure ionique de la surface. La présence de liaisons Si-O a déjà été mentionnée sur les spectres FTIR précédents, toutefois nous n'avions pas pu déterminer la raison de cette oxydation. Ici, nous voyons que l'oxygène est également présent à l'intérieur de la couche et ne peut donc pas provenir d'une simple oxydation dans l'air. La présence d'oxygène est par conséquent liée au procédé de dépôt de la couche mince et à la présence d'une contamination en oxygène dans le réacteur plasma.

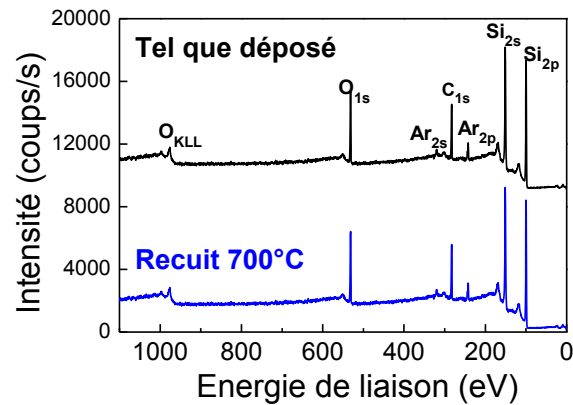


Figure 3.8 : spectres de survol XPS de l'échantillon $\gamma = 14$ mesurés avant et après recuit.

Après recuit, la composition de l'échantillon est pratiquement inchangée avec 70,3 % de silicium, 18,7 % de carbone et 11 % d'oxygène. On voit que la quantité d'oxygène est légèrement supérieure, comme on a pu l'observer sur le spectre FTIR de cet échantillon. Cela pourrait montrer une légère oxydation supplémentaire lors du recuit. La couche de carbure de silicium recuite est donc un alliage riche en Si et non hydrogéné que l'on appellera $\alpha\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ dans la suite de ce chapitre.

Les spectres de cœur C 1s des couches $\alpha\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ sont représentés sur la Figure 3.9a. Ces spectres permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur l'environnement des atomes de carbone. Avant recuit, le pic principal du carbone est centré à 283,8 eV, ce qui révèle la présence de carbone sous forme d'un composé intermédiaire Si-CH_n . Ce composé se situe entre la structure du SiC pur, dont le pic C 1s est situé à 283 eV, et la structure du carbone amorphe hydrogéné CH_n , que l'on trouve généralement entre 284 et 286 eV [134]. Cela montre que le carbone est incorporé majoritairement après réaction avec des radicaux du silane, alors que les radicaux non liés du méthane participent de façon très minoritaire à la croissance de la couche.

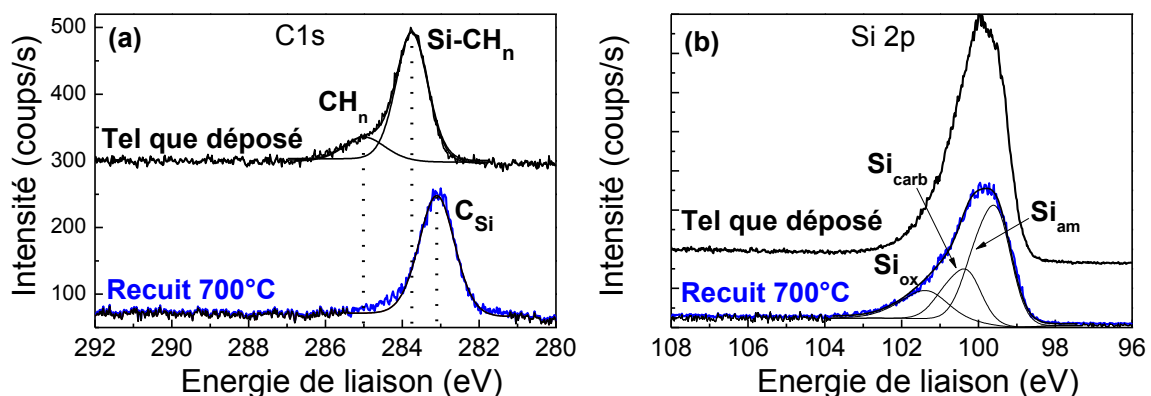


Figure 3.9 : spectres de cœur C 1s (a) et Si 2p (b) avant et après recuit.

Après recuit, le pic principal du carbone est décalé à 283 eV et la contribution liée aux CH_n disparaît. La position du pic à 283 eV correspond à une phase SiC où un atome de carbone

est lié uniquement à des atomes de silicium. Cela est en accord avec les observations faites sur les spectres FTIR : l'hydrogène diffuse hors du matériau lors du recuit et la couche se restructure en raison des liaisons pendantes induites par la dissociation des liaisons hydrogénées. En raison de la faible concentration en carbone, les liaisons pendantes des atomes de carbone réagissent uniquement avec les liaisons pendantes des atomes de silicium voisins. Finalement, cette restructuration entraîne l'apparition d'une phase SiC (37,4 %) dans une matrice de silicium. Ces résultats sont en accord avec d'autres études XPS concernant le recuit de couches de carbure de silicium amorphes [134].

Les spectres de cœur Si 2p de cette même couche sont représentés sur la Figure 3.9b. En raison de la présence d'oxygène et d'hydrogène, le nombre de contributions (hydrogénées, carbonées, oxydées) est trop important pour réaliser une déconvolution de la couche telle que déposée avec certitude. En revanche, après recuit on peut déconvoluer le spectre à partir de 3 contributions Si_{ox} , Si_{carb} et Si_{am} qui correspondent à des phases O-Si-C, SiC ou a-Si situées respectivement à 101,4 eV, 100,4 eV et 99,6 eV [134]. Le résultat de cette déconvolution confirme que la couche est majoritairement composée d'une phase de silicium dans laquelle sont comprises une phase de carbure de silicium ainsi que des liaisons O-Si-C.

3.2.3 Influence d'un traitement thermique sur la cristallisation du silicium en excès

L'XPS montre que malgré un rapport $\gamma = [CH_4]/[SiH_4]$ élevé, le taux de carbone reste faible et la concentration en silicium est importante (60 %) pour l'échantillon $\gamma = 14$. Cet excès de silicium par rapport au matériau stœchiométrique peut induire la précipitation et la cristallisation de nanocristaux de silicium dans une matrice a-SiC lors d'un recuit à haute température. Cette technique de fabrication des couches nanocomposites est d'ailleurs étudiée par de nombreux autres groupes de recherche [47][48]. A ce stade, la question qui s'est posée était donc la suivante : un recuit à 700°C des couches a-Si_{0,8}C_{0,2} induit-il la cristallisation et la formation de nc-Si à l'intérieur des couches a-Si_{0,8}C_{0,2} elles-mêmes ? La spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de photoélectron X sont inefficaces pour distinguer le silicium cristallin du silicium amorphe. Nous avons donc utilisé la microscopie électronique en transmission (TEM) et la diffraction électronique afin de vérifier que les couches a-Si_{0,8}C_{0,2} sont entièrement amorphes et exemptes de nc-Si. Cette information sur la cristallisation de nanoparticules dans les couches a-Si_{0,8}C_{0,2} est importante car cette couche va subir un recuit à 700°C au moment du dépôt de nc-Si par LPCVD. Il est nécessaire d'éviter cette cristallisation car ce chapitre étudie le procédé de croissance de nc-Si par LPCVD à la surface des couches a-Si_{0,8}C_{0,2} et non pas le procédé de synthèse des nc-Si par précipitation qui sera abordé dans le prochain chapitre.

D'après l'image TEM en haute résolution représentée sur la Figure 3.10, aucune cristallisation n'est visible dans la couche mince. De même, sur la figure de diffraction des électrons (SAD pour Selected Area Diffraction) représentée en encart, on n'observe que la

périodicité du réseau cristallin du substrat de silicium. Si la couche mince contenait des nc-Si dans le volume, ces derniers seraient orientés aléatoirement et apparaîtraient comme un cercle de diffraction sur l'image SAD. Ces résultats indiquent que la couche $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ est complètement amorphe après un recuit rapide à 700°C. Selon Künle, le mécanisme de cristallisation dans les matrices de carbure peut être déclenché à partir de 700°C pour un recuit de 30 min [48]. Toutefois, pour obtenir un haut degré de cristallisation, des températures entre 900°C et 1000°C sont nécessaires. Contrairement à Künle, le temps de recuit de nos couches est court (20 s) ce qui peut expliquer les résultats obtenus.

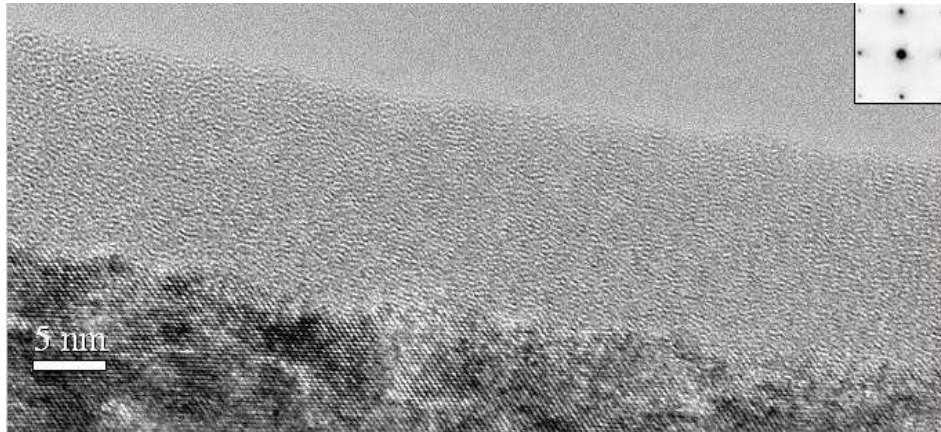


Figure 3.10 : image TEM haute résolution en coupe de la couche $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ après recuit à 700°C. La figure de diffraction des électrons de l'échantillon en vue plane est représentée en encart.

Bien qu'il n'y ait pas de silicium cristallin dans la couche $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$, nous observons une rugosité d'ordre nanométrique à l'interface entre le substrat de silicium poli et la couche mince. Cette rugosité semble indiquer une légère cristallisation épitaxiale du silicium en excès de la couche au contact du substrat. Toutefois, si le substrat peut favoriser la cristallisation près de l'interface, il n'a pas d'effet à l'intérieur de la couche mince qui reste amorphe.

3.2.4 Conclusion

Les caractérisations de la couche $\gamma = 14$ à partir des techniques de FTIR, XPS et TEM ont montré l'influence d'un traitement thermique associé au dépôt de nc-Si par LPCVD sur les propriétés optiques et structurales de la matrice de carbure de silicium. Lors de ce traitement thermique, la diminution du gap et de l'épaisseur de la couche sont la conséquence d'une forte déshydrogénation. La dissociation des liaisons hydrogénées entraîne un réarrangement de la couche et la formation de deux phases SiC et Si amorphes. Bien que les couches déposées soient riches en Si, le traitement thermique n'induit pas de cristallisation de Si ou de SiC. La présence d'oxygène à l'intérieur des films tels que déposés et recuits indique un problème de contamination lors du procédé de dépôt et peut-être lors du recuit qui pourrait être résolu par des purges successives du réacteur avant le dépôt. De plus, la valeur du gap (1,7 eV) des couches $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ après recuit est assez faible pour

l'élaboration d'une barrière énergétique entre les nc-Si. Dans de futurs travaux, il sera intéressant d'étudier le dépôt de couches a-SiC_x:H à partir d'un mélange SiH₄-CH₄-H₂-Ar pour des densités de puissance variables afin d'obtenir des couches potentiellement plus riches en carbone et dont l'épaisseur peut être contrôlée.

3.3 Croissance de nanocristaux de silicium sur des couches minces a-Si_{0.8}C_{0.2} par LPCVD

Bien que de précédentes études aient montré la nucléation par LPCVD de nc-Si sur des surfaces de SiO₂, Si₃N₄ et SiO_xN_y [44][135], la nucléation de nc-Si sur des surfaces de carbure de silicium n'a pas été expérimentée jusqu'ici. Dans cette partie, nous étudions la croissance de nc-Si par LPCVD à partir d'un mélange SiH₄ + H₂ sur des couches minces a-Si_{0.8}C_{0.2} (échantillon $\gamma = 14$). Afin de comprendre les mécanismes de nucléation à la surface du carbure de silicium amorphe, il est nécessaire de bien connaître la structure et la composition de ces surfaces, ce qui a été réalisé lors de l'étude précédente.

L'objectif futur étant de déposer des multicouches a-Si_{0.8}C_{0.2}/nc-Si, il est nécessaire que la couche a-Si_{0.8}C_{0.2} soit suffisamment fine pour faciliter le passage du courant par effet tunnel [126]. C'est pourquoi la croissance des nc-Si a été réalisée sur une couche de carbure ultra-mince d'environ 10 nm. Le dépôt de cette couche de carbure a une durée de 15 s, ce qui est le temps minimal requis pour contrôler le dépôt et obtenir des propriétés reproductibles.

Dans cette partie, nous montrerons l'influence des paramètres du procédé LPCVD tels que le débit de silane, le temps de dépôt et la température du substrat sur la nucléation des nc-Si. La densité surfacique et la taille des nc-Si seront les deux principaux paramètres permettant de caractériser les dépôts obtenus. Nous étudierons ensuite l'influence de la composition et du traitement de surface sur la nucléation des nc-Si. Les résultats de caractérisation des nc-Si seront présentés dans une dernière partie.

3.3.1 Influence des paramètres du dépôt

3.3.1.1 Influence de la température du substrat sur la cristallinité des particules de Si

Pour des applications industrielles, il est crucial de diminuer au maximum la température des procédés utilisés. En effet, outre le coût énergétique, l'utilisation de températures élevées a souvent pour conséquence de dégrader les propriétés électriques des matériaux. Dans un premier temps, nous avons donc déterminé la température de substrat minimum requise pour obtenir des particules cristalline. Pour cela, des dépôts ont été réalisés à 600°C et 700°C pour des temps de dépôt de 25 s et 60 s respectivement. Les Figure 3.11a et b présentent les figures de diffraction des électrons pour des dépôts à 700°C et 600°C respectivement. A 700°C, nous observons les cercles de diffraction typiques des nc-Si correspondant aux plans (111) et (220) du Si. Comme on pouvait s'y attendre, il n'y a pas d'orientation préférentielle :

les cercles de diffraction montrent que les nc-Si sont orientés de façon aléatoire. A 600°C, la diffraction des plans (111) est observée mais avec beaucoup moins de signal. Cela indique que les nanoparticules de Si déposées ne sont pas entièrement cristallines. On a en effet à peu près la même quantité de silicium déposé dans les deux cas ; le faible signal à 600°C ne peut donc provenir que d'une cristallisation partielle des particules. C'est pourquoi, tous les dépôts ont été réalisés à 700°C dans la suite du chapitre.

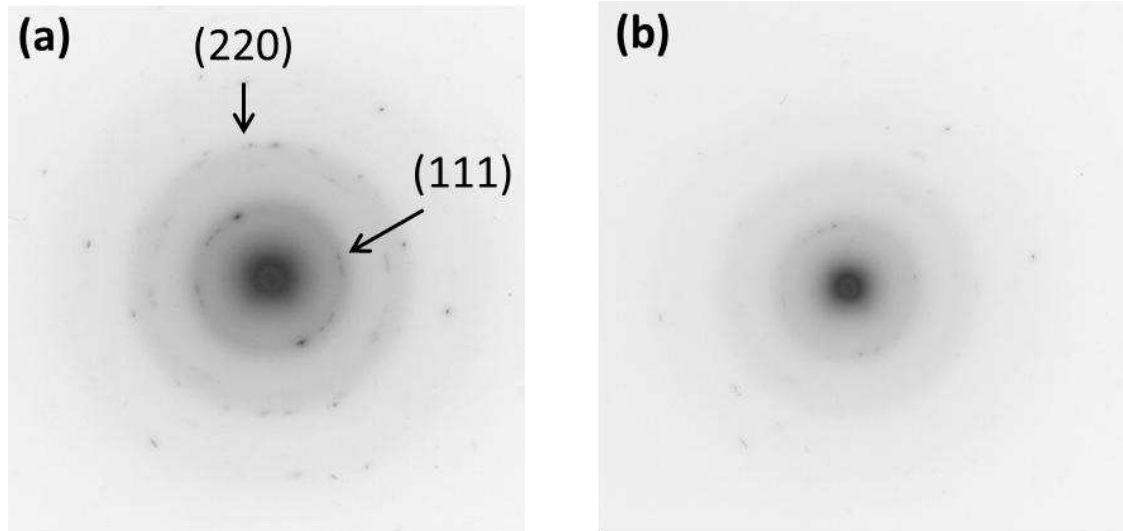


Figure 3.11 : figure de diffraction des électrons pour des couches déposées à 700°C (a) et 600°C (b).

3.3.1.2 Influence du débit de SiH_4 et du temps de dépôt sur la nucléation des nc-Si

Deux lots d'échantillons avec des temps de dépôt et des débits de SiH_4 variables ont été préparés (Tableau 3.3). La pression totale est fixée à 20 Torr, le débit d'hydrogène à 10 slm et la température du substrat à 700°C. La pression partielle P_{SiH_4} de silane est définie par :

$$P_{\text{SiH}_4} = P_{\text{totale}} \frac{Q_{\text{SiH}_4}}{Q_{\text{total}}} \quad (3.5)$$

Avec Q_{SiH_4} le débit de silane, Q_{total} le débit total et P_{totale} la pression totale. En raison de la très forte dilution de H_2 et de la pression totale fixe, on peut considérer que la variation de la pression partielle de silane est directement proportionnelle au débit de silane.

Les valeurs de densité et de taille moyenne des particules de Si ont été évaluées par comptage direct à partir des images MEB en vue plane. Malgré l'optimisation des paramètres de visualisation, cette méthode comporte une erreur de 5 % sur la valeur de la densité et de 15 % à 50 % sur la taille des particules, les plus petites particules étant les plus difficiles à évaluer. La Figure 3.12 présente une image MEB de l'échantillon QDf30 pour lequel une densité élevée de $1,1 \times 10^{12}$ nc-Si.cm⁻² et une taille moyenne de 6,2 nm ont été estimées.

	Echantillon	Débit de SiH ₄ (sccm)	Temps de dépôt (s)	Densité de nc-Si (10 ¹¹ cm ⁻²)	Taille moyenne des nc-Si (nm)
1 ^{er} lot	QDt20	15	20	7.9	3.8
	QDt25	15	25	8.2	4.8
	QDt30	15	30	9.3	5.0
	QDt35	15	35	11.0	6.0
2 ^{ème} lot	QDf15	15	15	6.2	4.3
	QDf20	20	15	8.4	4.5
	QDf25	25	15	9.6	5.1
	QDf30	30	15	11.0	6.2

Tableau 3.3 : paramètres de dépôt des nc-Si pour les deux lots d'échantillon déposés à 700 °C et estimation de la densité et de la taille moyenne d'après les images MEB.

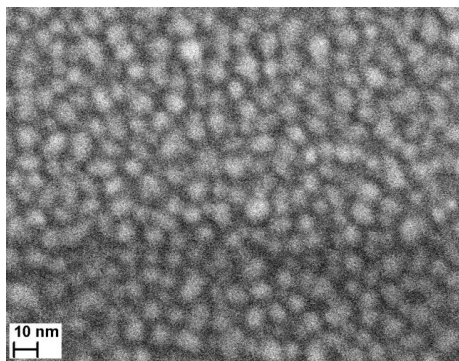


Figure 3.12 : image MEB en vue plane de particules de Si après croissance LPCVD sur une couche a-Si_{0.8}C_{0.2} (échantillon QDf30).

- Influence du temps de dépôt :

Sur la Figure 3.13a, nous observons que la densité surfacique et la taille des nc-Si augmentent de façon continue lorsque le temps de dépôt augmente. Ce processus a été décrit comme la phase de nucléation-croissance [42] : tout au long du procédé les premiers germes attachés à la surface grandissent alors que d'autres germes se forment simultanément. L'évolution observée est similaire à celle observée par Mazen [42] sur des couches SiO₂. Toutefois, les temps de dépôt utilisés pour obtenir des nc-Si isolés sont plus courts dans notre cas, ce qui indique une cinétique de nucléation plus rapide que sur des surfaces SiO₂. De plus, les densités mesurées sont élevées, même pour des temps de dépôt très courts. Après seulement 15 s de dépôt, la densité de nc-Si mesurée est déjà de $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, alors que Mazen (sur silice) observe une densité nulle pour le même temps de dépôt (et un débit de silane plus élevé). L'influence de la surface sera étudiée dans la suite du chapitre.

Il n'est pas possible de déterminer la fin de la phase d'incubation et le début de la phase de nucléation-croissance. En effet, nous sommes limités par la résolution du MEB pour observer des particules de très petite taille. Ainsi, au dessous de 20 s, nous ne pouvons pas dire si des

nc-Si de petite taille sont présents sur la surface. Pour des temps de dépôt supérieurs à 35 s, les nc-Si commencent à coalescer, ce qui a pour résultat de réduire la densité (jusqu'à une densité nulle lorsqu'une couche continue de Si est formée). Dans le cas présent, la densité maximale de nc-Si mesurée est de $1,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour une taille moyenne de 6 nm.

- Influence du débit de silane :

De la même façon que précédemment, on observe une augmentation de la densité et de la taille des nc-Si avec l'augmentation du débit de silane dans le réacteur. Baron a montré que l'augmentation de la quantité d'hydrogène produit par la dissociation de SiH_4 favorise la nucléation sur SiO_2 en créant des sites de nucléation Si-OH [44]. Au contraire, il montre que sur Si_3N_4 l'hydrogène inhibe des sites de nucléations du Si en étant adsorbé à la surface. Dans notre cas, en raison du débit important d'hydrogène de dilution, on peut considérer que la concentration d'hydrogène est constante quelle que soit le débit de silane. En revanche, l'équation bilan 2.1 montre que la quantité de silane introduite a une influence directe sur la densité de précurseurs Si(s) adsorbés en surface qui participent au dépôt. La nucléation est alors gouvernée par la supersaturation du silicium qui est définie comme la différence de potentiel chimique entre la phase vapeur μ_v et la phase cristalline μ_c :

$$\Delta\mu = \mu_v - \mu_c \quad (3.6)$$

Si l'on assimile la vapeur à un gaz parfait, la supersaturation s'exprime alors :

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_0} \quad (3.7)$$

Où P est la pression de la phase gazeuse et P_0 est la pression de vapeur saturante de la phase cristalline à température fixe. On voit que la nucléation est favorisée lorsqu'on augmente le débit de silane. Ces observations sont en parfait accord avec les conclusions de Mazen pour des substrats SiO_2 [42] à la différence près que la densité surfacique de nc-Si reste élevée même pour un faible débit de silane de 15 sccm.

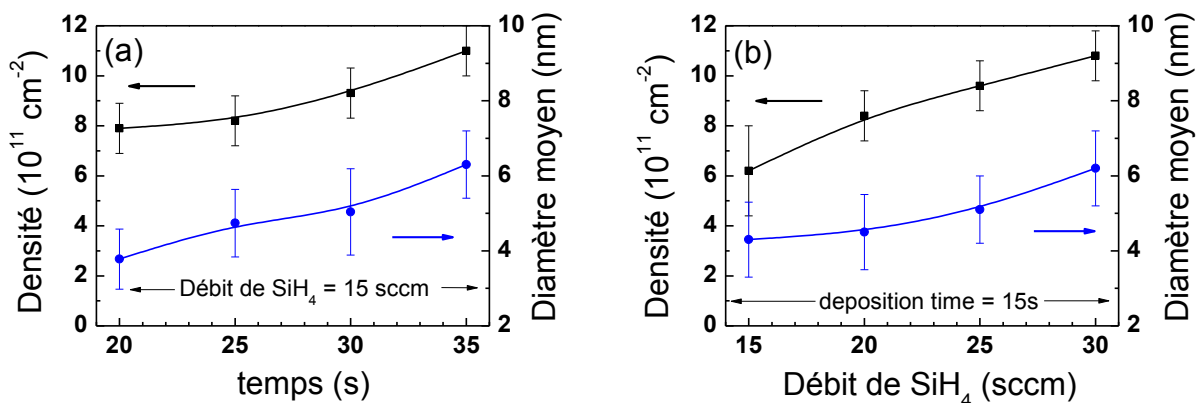


Figure 3.13 : variations de la densité et de la taille moyenne des nc-Si lors de la croissance sur $\text{Si}_{0.8}\text{C}_{0.2}$ en fonction du temps de dépôt (a) et du débit de silane (b).

Ces résultats montrent que le temps de dépôt et le débit de silane sont des paramètres cruciaux pour le contrôle de la densité et de la taille des nc-Si déposés. Les densités maximales atteintes sont de l'ordre de $1,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour une taille moyenne d'environ 6 nm. Nous observons des densités élevées dès les premiers stades du dépôt et pour des débits de silane faibles, ce qui indique une nucléation favorisée sur a-Si_{0,8}C_{0,2}. Pour l'étude des premiers instants de la nucléation, la conception du réacteur ne permet pas d'utiliser des débits de silane ou des temps de dépôt plus faibles tout en assurant des dépôts reproductibles.

3.3.2 Influence de la surface sur la nucléation des nc-Si

3.3.2.1 Influence du substrat

Afin d'étudier l'influence des propriétés chimiques du substrat sur la nucléation des nc-Si, deux dépôts de nc-Si ont été effectués sur des couches minces a-Si_{0,8}C_{0,2} et SiO₂. La nucléation sur des couches SiO₂ a déjà été largement étudiée dans différents travaux [46][136][45] et des densités élevées de 10^{12} cm^{-2} ont été atteintes sur des surfaces très hydroxylées [45]. Il a en effet été montré que les surfaces SiO₂ hydroxylées (-OH) favorisent la nucléation du silicium en comparaison de surfaces non hydroxylées, en raison de la plus faible énergie des groupes silanol Si-OH ($103,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) par rapport aux groupes siloxane Si-O-Si ($193,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Les radicaux du silane sont ainsi adsorbés plus aisément *via* des réactions chimiques avec les groupes silanol plutôt que siloxane. Zahi arrive à des conclusions similaires et montre à partir de calculs *ab initio* que le coefficient de collage du silylène SiH₂, principal précurseur du dépôt, sur les groupes Si-OH est dix fois plus élevé que sur les groupes Si-O-Si [136].

Dans notre cas, des couches SiO₂ de 300 nm ont été obtenues sur des substrats Si (100) par oxydation thermique à 950°C. Les couches minces a-Si_{0,8}C_{0,2} ont été déposées à partir des paramètres du dépôt PECVD décrit précédemment. Avant chaque dépôt de nc-Si, les échantillons a-Si_{0,8}C_{0,2} et SiO₂ ont été plongés pendant 10 s dans de l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 10 % afin de nettoyer et de désoxyder la surface. Le temps de dépôt des nc-Si a été fixé à 15 s pour tous les échantillons. Les variations de la densité de nc-Si déposés sur les surfaces a-Si_{0,8}C_{0,2} et SiO₂ en fonction du débit de silane sont représentées sur la Figure 3.14. On observe que pour le même temps de dépôt et le même débit de silane, les densités atteintes sur les couches a-Si_{0,8}C_{0,2} sont environ 10 fois plus importantes que sur les couches de SiO₂ thermique. Plusieurs raisons peuvent expliquer la nucléation favorisée sur a-Si_{0,8}C_{0,2}.

Une première explication vient du mode d'élaboration des couches. Les couches SiO₂ qui sont obtenues par oxydation thermique ont une qualité structurale élevée et présentent relativement peu de défauts. En revanche, les couches a-Si_{0,8}C_{0,2} qui sont déposées par un procédé plasma présentent une concentration importante de défauts et de liaisons pendantes en surface, qui sont autant de sites de nucléation hétérogène. La nucléation est catalysée sur ces sites de nucléation hétérogène dont l'énergie de surface est moindre, ce

qui a pour effet de diminuer la barrière d'énergie libre à atteindre pour obtenir des agrégats stables (cf. Figure 2.3). De plus, les couches déposées par plasma sont plus rugueuses que l'oxyde thermique, notamment pour ces vitesses de dépôt relativement élevées. Pendant les premiers instants du dépôt des nc-Si, la surface de réaction du silane avec le substrat est donc plus importante pour les couches a-Si_{0,8}C_{0,2} que pour les couches SiO₂, ce qui peut expliquer les différences de densité apparentes.

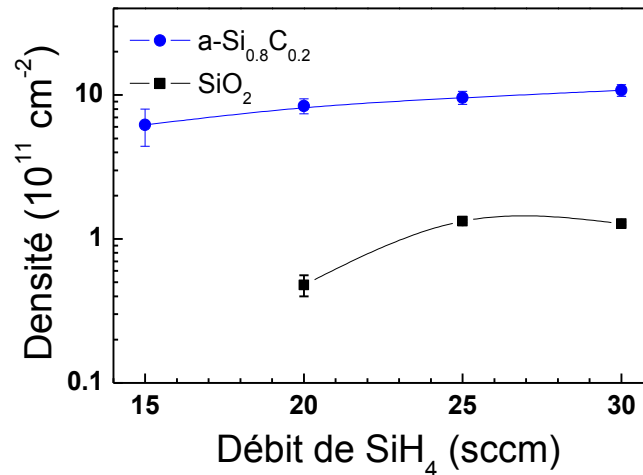


Figure 3.14 : variations de la densité de nc-Si sur SiO₂ thermique et a-Si_{0,8}C_{0,2} en fonction du débit de silane.

Ensuite, la désoxydation au HF des échantillons joue un rôle différent sur les surfaces SiO₂ et a-Si_{0,8}C_{0,2}. Nous avons observé que cette étape est fondamentale pour favoriser la nucléation de nc-Si sur les couches a-Si_{0,8}C_{0,2}. Sans cette désoxydation, il faut utiliser des débits de SiH₄ beaucoup plus élevés ou des temps de dépôt plus longs pour observer la présence de nc-Si. Ce résultat est en lien direct avec les remarques précédentes. Les couches a-Si_{0,8}C_{0,2} remises à l'air entre le dépôt PECVD et le dépôt LPCVD s'oxydent en surface en créant des ponts siloxane Si-O-Si. Lors des 10 s que dure le traitement HF, l'acide grave entièrement les groupes siloxane et crée des liaisons Si-H et C-H. Le traitement HF a donc un double rôle de désoxydation et d'hydrogénation de la surface. Dans le cas des couches SiO₂, le traitement de surface HF a pour but de casser les liaisons Si-O superficielles et d'hydrogéner la surface en créant des groupes silanol Si-OH. Ainsi, alors que la couche SiO₂ est terminée partiellement par des groupes Si-OH, la couche Si_{0,8}C_{0,2} possède une majorité de terminaisons Si-H et C-H en surface. Ces liaisons sont énergétiquement plus faibles (70 kcal.mol⁻¹ et 97,9 kcal.mol⁻¹ pour Si-H et C-H respectivement) que les liaisons O-H (102 kcal.mol⁻¹). Cela signifie que les liaisons Si-H et C-H peuvent être plus facilement dissociées *via* des réactions chimiques avec les radicaux du silane adsorbés plutôt qu'avec les liaisons O-H. Autrement dit, les liaisons Si-H et C-H présentes en surface sont des sites de nucléation préférentielle pour le silicium.

La principale raison provient toutefois de la composition des couches elles-mêmes. Les couches a-Si_{0,8}C_{0,2} ont une concentration en silicium plus élevée (concentration massique de 90 %) que l'oxyde thermique (concentration massique de 46 %). Basa a montré que le temps

d'incubation nécessaire à l'apparition des premiers germes stables de Si sur des substrats SiO_2 et Si_3N_4 varie avec la concentration en Si [135]. Les atomes de silicium libres (liés à Si) sont des sites de nucléation préférentielle pour les radicaux du silane car ils offrent plus de sites de nucléation (Si-H et liaisons pendantes) comparés aux atomes de silicium liés (à un atome d'oxygène ou d'azote). Lors de la montée en température du substrat dans le réacteur LPCVD, les liaisons Si-H et C-H en surface sont probablement dissociées assez rapidement, comme nous l'avons observé en spectroscopie infrarouge. L'hydrogène désorbe et favorise la formation de nanodomains constitués d'amas de silicium amorphe dont la signature a été révélée par XPS sur la couche a-Si_{0.8}C_{0.2} recuite à 700°C. Ces amas de silicium amorphe sont autant de sites de nucléation préférentielle. La nucléation est alors favorisée pour des substrats riches en Si.

A partir de ces résultats, nous pouvons considérer que le mode de nucléation des nc-Si sur a-Si_{0.8}C_{0.2} se situe entre la croissance de type Franck-van der Merwe et la croissance de type Volmer-Weber mais se différencie du mode de croissance Stranski-Krastanov [137]. Il y a peu de diffusion des adatoms en surface. Les radicaux du silane s'attachent favorablement à la surface du substrat et aux germes de silicium ou nc-Si déjà formés. En effet, les couches a-Si_{0.8}C_{0.2} sont riches en Si et se comportent de façon similaire aux germes de Si avec une grande densité de sites de nucléation en surface. Ainsi, lors de la phase d'incubation, de très nombreux germes sont formés à la surface (d'une densité probablement supérieure à 10^{11} cm^{-2}) et grandissent jusqu'à atteindre la taille critique. Cela explique pourquoi la densité de nc-Si observée sur les couches a-Si_{0.8}C_{0.2} est élevée, même pour des temps de dépôt courts ou des débits de silane faibles. Au contraire, il a été montré que la nucléation du silicium sur des substrats SiO_2 est de type Volmer-Weber [138]. Dans ce cas, les adatoms diffusent de façon plus importante en surface jusqu'à s'attacher à d'autres adatoms ou à des germes de Si.

3.3.3 Caractérisation des nc-Si

Afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés optiques et structurales des nc-Si déposés sur a-Si_{0.8}C_{0.2}, différentes techniques ont été employées au cours de cette thèse avec plus ou moins de succès. Nous avons tenté de caractériser la morphologie des nc-Si au moyen de la microscopie à force atomique, mais nous avons été limités par la résolution latérale fixée par la taille des pointes de l'équipement. La Figure 3.15a montre une image AFM de nc-Si déposés sur a-Si_{0.8}C_{0.2} (avec un substrat Si) dont la densité a été estimée à $3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ par MEB. Sur cette image, il semble que les nc-Si se chevauchent. En fait, la taille de la pointe (d'un rayon de courbure de 10 nm) est supérieure à la distance inter-nc-Si ce qui ne lui permet pas de descendre jusqu'au substrat et donne cette illusion. Certains nc-Si sont masqués par d'autres et la densité mesurée est sous-estimée. La Figure 3.15b présente une image AFM du même run de dépôt mais avec un substrat de quartz. La microscopie électronique ne permet pas de visualiser les échantillons sur un substrat isolant, seul l'AFM peut permettre de visualiser la morphologie des nc-Si dans ce cas-là. Sur cette image, on

observe des lignes qui peuvent s'apparenter à des fractures dans la couche $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$, mais aucun nc-Si. Il semble qu'il n'y ait pas de nucléation. Cela peut être dû au substrat de quartz qui absorbe moins bien le rayonnement produit par le banc de lampes qu'un substrat de Si, et génère une température de substrat trop faible pour permettre la nucléation du silicium. Bien que l'AFM ne nous ait pas permis de caractériser les densités et tailles des nc-Si, nous avons pu conclure que la nucléation n'était pas possible sur un substrat de quartz pour ces conditions de dépôt.

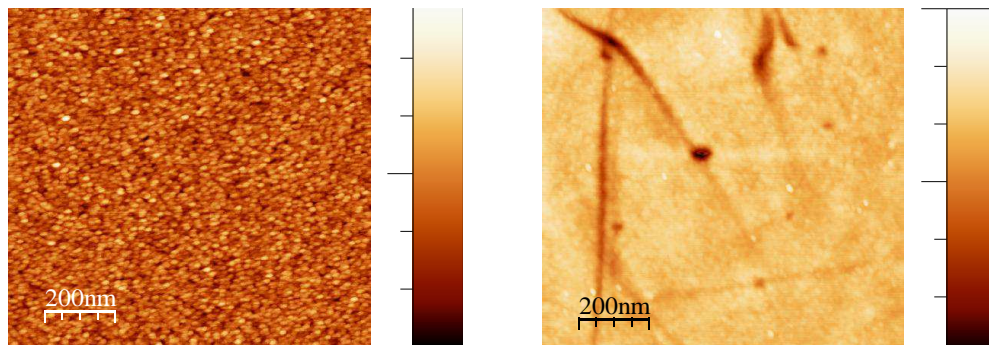


Figure 3.15 : image AFM de nc-Si déposés sur $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ sur substrat Si (a) et substrat quartz (b).

Les caractérisations de diffraction des rayons X en incidence rasante et de photoluminescence se sont avérées limitées en raison du manque de matière et donc du faible signal émis par les nc-Si. La spectroscopie Raman n'a pas été possible faute d'utiliser un substrat autre que le Si, de même que pour la spectrophotométrie qui nécessitait un substrat transparent. Pour ce type d'échantillon ne contenant qu'une monocouche de nc-Si, les caractérisations sont donc limitées. La microscopie électronique en transmission permet toutefois d'avoir des informations directes et fiables sur la distribution en taille, la densité et la structure cristalline des nanoparticules.

Des images de TEM en champ clair (BFTEM) et TEM à haute résolution (HRTEM) de l'échantillon QDf30 sont représentées sur les Figure 3.16a et b respectivement. Sur l'image en champ clair, les nanoparticules apparaissent comme un contraste circulaire foncé. La densité surfacique a été estimée d'après cette image à $1,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, ce qui est légèrement supérieur à la densité évaluée d'après les images MEB ($1,1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Cette différence n'est pas surprenante car les particules très rapprochées pourront avoir été comptabilisées comme une seule particule en raison de la plus faible résolution du MEB. A partir de cette image, nous avons aussi déterminé la distribution en taille pour un groupe de 49 particules. Seules les particules isolées ont été prises en compte pour cette estimation, bien que de nombreux agglomérats soient visibles à la surface. L'histogramme de la Figure 3.16c a été modélisé par une fonction gaussienne pour laquelle on trouve une taille moyenne de 4,8 nm et une déviation standard de 0,7 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec la taille moyenne de $6,2 \pm 1 \text{ nm}$ estimée sur les images MEB, étant donnée l'incertitude liée à la résolution du MEB. La Figure 3.16 b présente une image HRTEM en vue plane et à fort grossissement d'une nanoparticule de silicium. Les plans cristallins (200) indiquent que cette particule

déposée à 700°C est bien cristalline, comme le montre la figure de diffraction des électrons (Figure 3.11a).

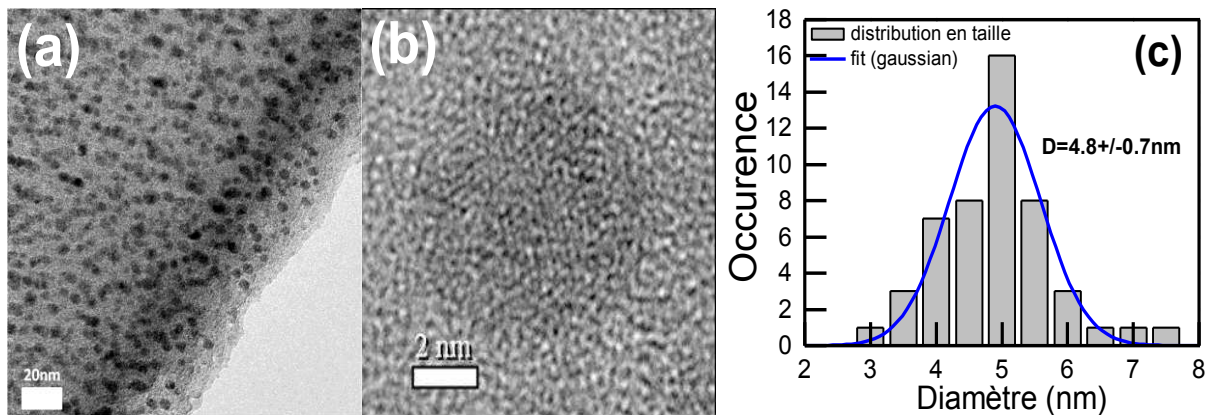


Figure 3.16 : images TEM en vue plane de nc-Si déposés sur une couche a-Si_{0,8}C_{0,2} (échantillon QDf30). (a) Image en champ clair permettant de déterminer la densité et la taille des nc-Si. (b) Image en haute résolution montrant les plans cristallin du Si. (c) Distribution en taille déterminée pour les nc-Si isolés.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le dépôt de nc-Si par LPCVD sur un alliage de carbure de silicium. Dans une première partie, nous avons montré que les propriétés structurales et optiques des couches a-SiC_x déposées par PECVD sont contrôlées par les paramètres du dépôt. La vitesse de dépôt est directement liée au débit de silane alors que le taux de carbone et le gap des couches a-SiC_x sont influencés par le rapport des débits gazeux $\gamma = [\text{CH}_4]/[\text{SiH}_4]$. Pour un rapport $\gamma = 14$, un taux de carbone de 20 % et un gap de 2,3 eV sont mesurés. Dans nos conditions de dépôt et pour un plasma SiH₄-CH₄-H₂, on observe une limite pour l'incorporation du carbone. Toutefois, l'ajout d'argon dans le mélange permet de mieux dissocier le méthane et d'obtenir des gaps jusqu'à 3,3 eV. Le dépôt de carbure de silicium par PECVD est donc adapté pour la réalisation de matrices d'encapsulation à gap ajustable. La plage de valeurs du gap compris entre 2 et 3,3 eV semble être un bon compromis pour des applications photovoltaïques telles que les cellules tandem à base de silicium.

L'influence d'un traitement thermique rapide sur des couches a-Si_{0,8}C_{0,2} a ensuite été étudié, avec pour objectif de reproduire les conditions du dépôt de nc-Si. Un recuit à 700°C entraîne la désorption de l'hydrogène ce qui a pour conséquence une diminution importante de l'épaisseur du film ainsi qu'une diminution du gap. La composition en carbone et silicium des couches a-Si_{0,8}C_{0,2} reste inchangée lors du recuit. Toutefois, on observe un réarrangement structural dû à la dissociation des liaisons Si-H et C-H et à la création de nouvelles liaisons Si-C. Nous avons vérifié à partir de la microscopie électronique et de la spectroscopie infrarouge qu'il n'y a pas de cristallisation des phases a-SiC et a-Si lors du recuit à 700°C.

Sur ce matériau stable et contrôlé, des nanocristaux de silicium ont été déposés par LPCVD à 700°C à partir de SiH₄ dilué dans H₂. La variation du temps de dépôt et du débit de silane nous a permis de contrôler la densité et la taille des nc-Si déposés. Une densité maximale de $1,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour une taille moyenne d'environ 6 nm ont été atteintes. Pour des applications où il y a un transport latéral du courant entre les nc-Si, comme les cellules tandem, des densités supérieures à 10^{12} cm^{-2} sont nécessaires, ce qui est atteint ici. Comparé à un substrat de SiO₂ thermique, la nucléation des nc-Si est favorisée sur un substrat a-Si_{0,8}C_{0,2} en raison de la forte concentration en Si notamment. Toutefois, une désoxydation des couches a-Si_{0,8}C_{0,2} à l'acide fluorhydrique est nécessaire pour graver les liaisons Si-O-Si de surface lorsque la couche est remise à l'air. Après le départ de l'hydrogène au tout début du procédé LPCVD, la couche a-Si_{0,8}C_{0,2} présente alors une forte densité de sites de nucléation préférentielle. La nucléation des nc-Si se situe alors entre le mode de nucléation Franck-van der Merwe et le mode nucléation Volmer-Weber mais diffère du mode de croissance Stranski-Krastanov.

Pour ce type de monocouches de nc-Si, les caractérisations sont limitées. Le TEM confirme toutefois les valeurs de densité et de taille mesurées au MEB et montre la structure cristalline des particules déposées.

Ce chapitre montre que les propriétés de surface de la matrice a-SiC_x déterminent la nucléation des nc-Si par LPCVD. Le procédé de dépôt en deux étapes de la matrice et des nc-Si permet de contrôler finement les propriétés de chaque matériau. Pour de prochaines études, il sera intéressant d'élaborer des multicouches a-Si_{0,8}C_{0,2}/nc-Si, soit par des allers-retours entre les deux réacteurs ce qui est fastidieux en raison des nombreuses désoxydations requises, soit au moyen d'un cluster composé de deux chambres de dépôt PECVD et LPCVD séparées.

CHAPITRE 4

Elaboration de nanocristaux de silicium dans une matrice α -SiN_x par dépôt PPECVD : propriétés structurales

Lors du chapitre précédent, nous avons montré la potentialité du dépôt LPCVD pour élaborer des nanocristaux de silicium de taille et de densité contrôlées dans une matrice α -SiC_x. Cependant, pour déposer plus d'une monocouche de nc-Si, le procédé devient complexe en raison des nombreux allers-retours entre les réacteurs de dépôt et des étapes de désoxydation successives. Pour des applications telles que les mémoires non-volatiles, il peut être intéressant d'obtenir des monocouches de nc-Si. Toutefois, dans le cas d'applications optiques et notamment photovoltaïques, il est nécessaire d'obtenir une épaisseur suffisamment importante pour absorber la majorité de la lumière incidente au sein des nc-Si. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à une autre procédure plasma produisant des dépôts plus aisés à contrôler en couches épaisses homogènes ou en multicouches. Dans ce cas, la fabrication de nc-Si encapsulés dans une matrice à grand gap sera obtenue par un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma pulsé (PPECVD), suivi d'un recuit à haute température. Ce procédé fait partie des techniques dites de précipitation du silicium en excès et nécessite de réaliser à la base des couches riches en silicium afin d'obtenir des nc-Si encapsulés dans une matrice siliciée. Dans cette partie, des alliages à base de nitrure de silicium α -SiN_x de composition variable ont été déposés à partir d'un mélange gazeux SiH₄/NH₃/He, avant d'être recuits à haute température. De même que le carbure de silicium, le nitrure de silicium possède des propriétés optiques et électriques adaptées qui offrent un bon compromis pour des applications PV (en termes de confinement quantique et de conductivité). La technique de précipitation du Si en excès permet ainsi d'obtenir des nc-Si disséminés dans des couches allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

Contrairement à la CVD classique, les procédés plasma qui sont des procédés hors équilibre thermodynamique permettent la formation d'alliages en couche mince ayant des compositions et des arrangements structuraux très particuliers. De fait, dans les procédés plasma où la température du substrat n'excède pas 400°C, la simple modification d'un paramètre de dépôt tel que le rapport des débits gazeux, la pression ou la puissance induit une modification des processus physico-chimiques qui s'établissent dans la décharge, et entraîne donc une modification des propriétés des matériaux déposés. Par conséquent, il est délicat de faire une synthèse des résultats de la littérature en raison de la grande variété de

produits élaborés. D'une manière générale, les différents travaux s'accordent pour décrire la structure des matériaux déposés riches en Si à partir de deux modèles de mélange : le premier modèle considère les couches a-SiN_x comme des matériaux homogènes contenant des liaisons chimiques réparties de façon aléatoire dans tout le matériau (RBM pour Random Bonding Model), alors que le second modèle considère les couches déposées comme un mélange de plusieurs phases, dont une phase correspond à des domaines de Si amorphes (RMM pour Random Mixture Model). La formation de radicaux à partir d'un plasma à base de silane peut en effet être accompagnée de particules de Si de tailles plus ou moins grandes qui contribuent à la formation des dépôts. Des études menées au Laplace ont ainsi montré que des couches minces amorphes SiO_xN_y déposées à partir d'un plasma SiH₄/NO₂ contiennent des particules de Si amorphes [139][49]. Toutefois, la formation de telles particules dans des couches a-SiN_x n'a pas été clairement établie et sera un des aspects étudiés dans ce chapitre.

Sous l'action d'un post-traitement thermique, l'arrangement chimique des couches de nitrure de silicium subit des modifications importantes qui sont étroitement liées à la structure du réseau initial. Des organisations chimiques thermodynamiquement stables sont alors créées. De nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence la formation de nc-Si dans des couches a-SiN_x sous-stœchiométriques ($x < 1,33$). Néanmoins, les résultats de la littérature manquent cruellement d'information sur la composition de la matrice et sur la structure des interfaces nc-Si/matrice. Plusieurs questions restent en suspens : la démixtion des couches lors du recuit est-elle totale ? Quelles sont les liaisons en jeu qui permettent de faire la transition des nc-Si vers la matrice ? Les nc-Si ont-ils une structure cœur/coquille ou bien une interface abrupte vers la matrice de nitrure ? Afin d'élaborer des systèmes stables et efficaces, il est nécessaire de comprendre les mécanismes en jeu lors du dépôt plasma et lors du recuit, et de caractériser les propriétés structurales des matériaux avant et après traitement thermique.

Pour cela, nous avons eu recours à différentes techniques plus ou moins simples à mettre en œuvre, qui ont été utilisées de manière ponctuelle ou systématique. Dans une première partie, nous analyserons l'influence du rapport des gaz précurseurs [NH₃]/[SiH₄] sur les propriétés structurales des couches telles que déposées. Nous verrons en particulier comment évoluent la composition chimique et la structure électronique des alliages a-SiN_x:H, et déterminerons les paramètres les plus favorables à la formation de nc-Si. Dans une deuxième partie, nous mettrons en évidence la formation de nc-Si lors d'un recuit à haute température au moyen de différentes techniques, et estimerons la taille des nc-Si par spectroscopie Raman. Ces résultats seront corrélés avec les propriétés déterminées pour les couches telles que déposées. Enfin, les échantillons contenant des nc-Si seront analysés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) afin d'explorer l'évolution de la composition lors du recuit et de mieux comprendre la structure des interfaces nc-Si/matrice.

4.1 Evolution de la composition des couches telles que déposées

Afin d'obtenir des matériaux contenant des nanocristaux de silicium, il est nécessaire de réaliser des couches non-stœchiométriques riches en silicium par rapport à Si_3N_4 . L'excès de silicium détermine en effet la taille des nc-Si formés et la fraction volumique de silicium cristallin dans le matériau composite. Or, de nombreuses études montrent que le paramètre qui joue le rôle le plus important dans la composition des couches est le rapport des gaz précurseurs $\gamma = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$. C'est donc ce paramètre que nous avons étudié afin de contrôler la formation des nc-Si. Dans ce travail, la température du substrat, la pression totale et la puissance de la décharge ont été fixées à 300°C, 500 mTorr et 5 W respectivement. Le paramètre γ a été varié entre 0 et 25 afin d'obtenir des couches plus ou moins riches en Si. La couche $\gamma = 0$ correspond à un dépôt sans ammoniac, c'est-à-dire à du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Les paramètres de dépôt sont résumés dans le Tableau 4.1. Les épaisseurs des couches mesurées en ellipsométrie à partir d'une loi de dispersion de Forouhi-Bloomer (FB) sont également indiquées. La Figure 4.1 montre un exemple de spectres ellipsométriques mesurés et les modélisations correspondantes. Pour tous les échantillons, l'écart quadratique moyen σ entre les spectres mesurés et calculés est faible, de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} . De plus, l'erreur sur l'épaisseur est toujours inférieure à 1 nm (c'est-à-dire inférieure à 1 % par rapport à l'épaisseur de la couche). Cela indique que les modélisations peuvent être exploitées de manière fiable pour la détermination des indices et de l'épaisseur des couches minces.

$\gamma = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$	SiH_4 (sccm)	NH_3 (sccm)	He (sccm)	t (min)	d (nm)	Vitesse de dépôt (nm.min ⁻¹)
25	2,4	60	41,6	60	133,0	2,2
10	6	60	44	60	129,7	2,2
5	12	60	48	60	178,2	3,0
3,3	18	60	52	60	173,8	2,9
1,7	36	60	64	60	184,0	3,1
1,3	36	45	54	60	175,5	2,9
1	30	30	40	60	218,7	3,7
0,7	36	24	40	45	154,7	3,5
0	36	0	64	35	81,0	2,3

Tableau 4.1 : paramètres de dépôt des couches minces a-SiN_x et épaisseur mesurée en ellipsométrie.

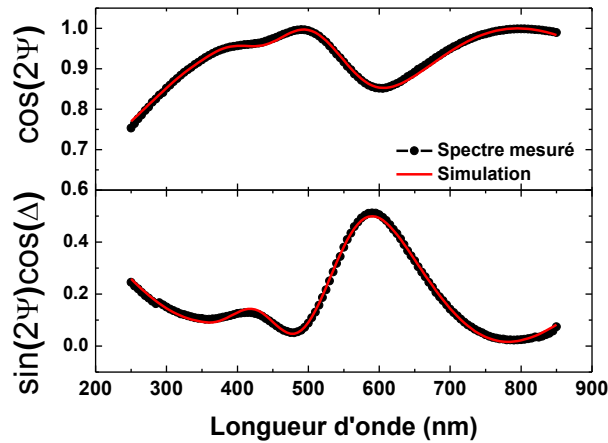


Figure 4.1 : exemple de spectres ellipsométriques expérimentaux et calculés à partir d'une loi de dispersion de Forouhi-Bloomer pour l'échantillon $\gamma = 0,7$.

4.1.1 Uniformité des dépôts

Nous avons dans un premier temps contrôlé l'uniformité en épaisseur des couches a-SiN_x déposées. L'épaisseur pourra avoir une influence sur les propriétés optiques mesurées, telles que le coefficient d'absorption ou les densités de liaison estimées par FTIR. Il est donc primordial d'obtenir une épaisseur homogène et reproductible sur la surface des galettes de silicium de 2 pouces utilisées. Une cartographie a été réalisée sur l'échantillon $\gamma = 10$ à partir de l'interpolation de 49 spectres mesurés par ellipsométrie dont la distribution dans le plan est représenté Figure 4.2a.

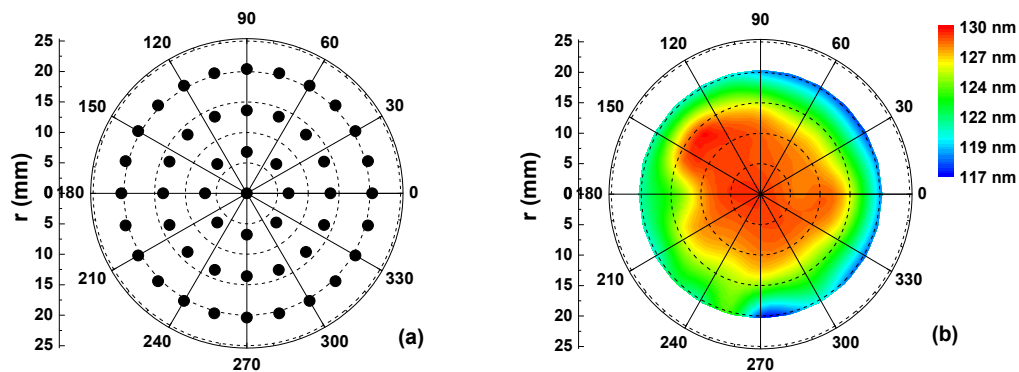


Figure 4.2 : (a) distribution spatiale des points de mesure utilisés pour la cartographie en coordonnées polaires. (b) Cartographie des épaisseurs pour l'échantillon $\gamma = 10$ tel que déposé.

Sur la Figure 4.2b, une différence de 13 nm est observée entre le centre de l'échantillon et sa périphérie. Le dépôt est en effet plus épais au centre, où il mesure jusqu'à 130 nm, que sur les bords qui ont une épaisseur minimum de 117 nm. Toutefois, l'inhomogénéité n'excède pas 10 %, ce qui est satisfaisant pour ce type de dépôt et dans le cadre de cette étude. Sur plusieurs dépôts réalisés avec les mêmes conditions, l'épaisseur au centre reste dans un intervalle de ± 10 nm, ce qui montre la reproductibilité des dépôts. Nos dépôts sont assez symétriques et présentent un maximum d'épaisseur au centre. La modulation de la décharge

permet en effet d'obtenir des dépôts homogènes et d'éviter la surconsommation de gaz précurseurs en entrée du réacteur.

4.1.2 Détermination de la composition chimique des couches par ellipsométrie

Afin de contrôler la taille des nc-Si dans les films recuits riches en Si, il est primordial de contrôler l'excès de silicium et donc la composition des alliages a-SiN_x déposés. Cette analyse repose sur la détermination du pourcentage atomique des éléments présents dans le dépôt qui nous permettra de déduire le rapport N/Si. La composition est généralement mesurée au moyen de techniques complexes et coûteuses telles que l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Dans cette partie, nous montrons qu'il est possible d'estimer la composition atomique et la composition des liaisons des couches déposées à partir des techniques de caractérisation disponibles au laboratoire, l'ellipsométrie et la spectroscopie de transmission infrarouge (FTIR). Ces deux techniques sont simples à mettre en œuvre et permettent d'effectuer des caractérisations systématiques des dépôts de par leur caractère non destructif, non contaminant et non perturbateur.

4.1.2.1 Détermination des indices optiques

Nous avons mesuré dans un premier temps l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) des couches telles que déposées à partir de la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer en considérant nos couches homogènes et isotropes à l'échelle microscopique. Ce modèle est en effet approprié pour la détermination des paramètres optiques des semi-conducteurs et des diélectriques amorphes [111]. Il est donc adapté pour la caractérisation de nos couches plus ou moins riches en Si. Le spectre expérimental est modélisé au moyen d'un calcul itératif qui permet d'ajuster les paramètres du modèle et l'épaisseur de la couche. Nous avons tenu compte de la rugosité de surface, toujours présente dans le cas de dépôts plasma, en considérant une couche superficielle de 1-2 nm composée de 50 % de vide, et modélisée à partir de l'approximation des milieux effectifs. Les indices n et k des alliages a-SiN_x mesurés ainsi que les indices des matériaux thermodynamiquement stables Si₃N₄ et a-Si sont représentés sur la Figure 4.3. Nous observons une variation importante des indices lorsque γ varie de 0 à 25 : pour $\gamma = 0$, les indices sont proches des indices du silicium amorphe déterminés par Jellison [140]. Contrairement à Jellison, nos couches sont fortement hydrogénées, ce qui explique la légère différence pour les valeurs mesurées. Pour $\gamma = 10$ et $\gamma = 25$, les spectres n et k ont la même allure et des valeurs proches du matériau stœchiométrique Si₃N₄, ce qui indique une composition proche de celui-ci. La flèche indique donc des échantillons de plus en plus riches en Si.

Afin de mieux visualiser l'évolution de la composition pour ces différents échantillons, nous avons tracé sur la Figure 4.4(a1) l'indice de réfraction à 632,8 nm en fonction de γ . Pour tous les graphes de la Figure 4.4, la ligne bleue discontinue représente l'indice ($n = 1,9$) et la composition (N/Si = 1,33) du matériau stœchiométrique Si₃N₄ pris comme référence. L'indice de réfraction diminue lorsqu'on augmente la concentration d'ammoniac dans le plasma

jusqu'à atteindre une valeur d'environ 1,9 pour $\gamma = 10$, c'est-à-dire une composition proche de Si₃N₄. Cette tendance a été observée par de nombreux auteurs et signifie que les atomes de Si sont progressivement remplacés par des atomes de N dans la couche amorphe [141][104]. A partir d'un certain rapport γ , on observe une limite basse de l'indice de réfraction car il est difficile d'élaborer des matériaux riches en azote, peu stables d'un point de vue thermodynamique. Les liaisons homopolaires N-N qui peuvent se créer pour des débits d'ammoniac élevés induisent en effet la formation d'un composé gazeux N₂ qui désorbe lors du dépôt. Sur la Figure 4.4(a2), les variations de l'indice ont été représentées en fonction du pourcentage de silane dans le réacteur défini par $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4] + [\text{NH}_3]) \times 100$. On observe une variation quasi linéaire de $n = 1,9$ à $n = 4$ lorsque le pourcentage de silane passe de 4 % à 100 %. Ces résultats sont en accord avec l'évolution de la composition des alliages a-SiC_x étudiés dans le chapitre 3. Toutefois, contrairement au carbure de silicium, il est possible d'incorporer suffisamment d'azote pour obtenir des nitrures de silicium proches de la stœchiométrie. Cela s'explique par le faible seuil énergétique de dissociation de l'ammoniac (5,2 eV) comparé à celui du méthane (10 eV), et qui permet la formation de radicaux NH₂ à faible puissance (cf. chapitre 2). Le dépôt de nitrure de silicium assisté par plasma permet ainsi d'accéder à une vaste palette de matériaux de composition variable.

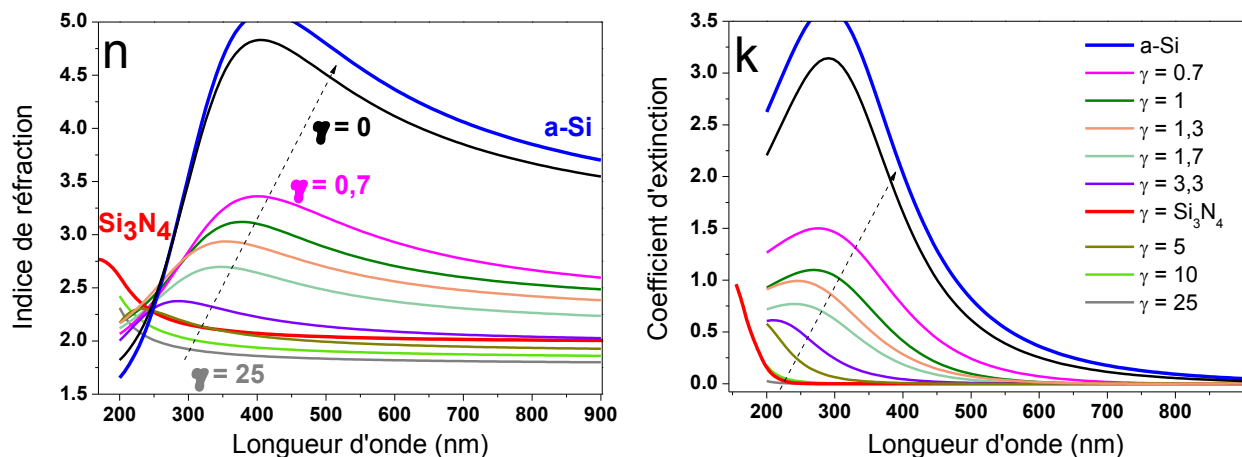


Figure 4.3 : indice de réfraction et coefficient d'extinction des couches a-SiN_x mesurés par ellipsométrie.

4.1.2.2 Détermination du rapport N/Si

Il a été proposé par Bustarret *et al.* que l'indice de réfraction des alliages a-SiN_x:H peut être représenté comme la combinaison linéaire des densités de liaison Si-Si et Si-N pondérées par les indices de réfraction de référence pour $x = 0$ et $x = 4/3$ [142]. Bien que ce calcul néglige la présence d'hydrogène dans la couche, Bustarret montre que la composition estimée de cette façon est en assez bon accord avec les valeurs déduites de mesures XPS et ERD (Elastic Recoil Detection). Il semble en effet que ce soit la teneur en azote qui détermine l'indice de réfraction et que l'hydrogène ait une influence moindre. Le rapport $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ peut ainsi être déterminé à partir du coefficient de réfraction des couches a-SiN_x:H déposées selon :

$$x = \frac{N}{Si} = \frac{4}{3} \frac{n_{a-Si:H} - n}{n_{a-Si:H} - 2n_{a-Si_3N_4}} \quad (4.1)$$

où $n_{a-Si:H} = 4$ et $n_{a-Si_3N_4} = 1,9$ sont les indices de réfraction de référence pour $x = 0$ et $x = 4/3$. Ces valeurs ont été estimées d'après les échantillons $\gamma = 0$ et $\gamma = 10$ respectivement. L'indice $n_{a-Si:H} = 4$ est plus élevée que la valeur de 3,3 utilisée dans les références [142][73][143], ce qui est dû à une teneur en hydrogène moins élevée dans notre cas. Le rapport N/Si est représenté en fonction de γ et du pourcentage de silane sur les Figure 4.4(b1) et (b2). A partir du rapport N/Si, on peut également calculer l'excès de silicium compte tenu de la stœchiométrie de Si_3N_4 ($N/Si = 1,33$). L'excès de silicium est représenté sur les Figure 4.4(c1) et (c2) comme le pourcentage d'atomes de Si en excès par rapport à la totalité des atomes de Si et N présents dans la couche. Les valeurs de x et du pourcentage de Si en excès montrent que les alliages déposés sont clairement riches en Si pour $\gamma < 10$. Il faut toutefois être prudent avec les valeurs calculées qui négligent la présence d'hydrogène.

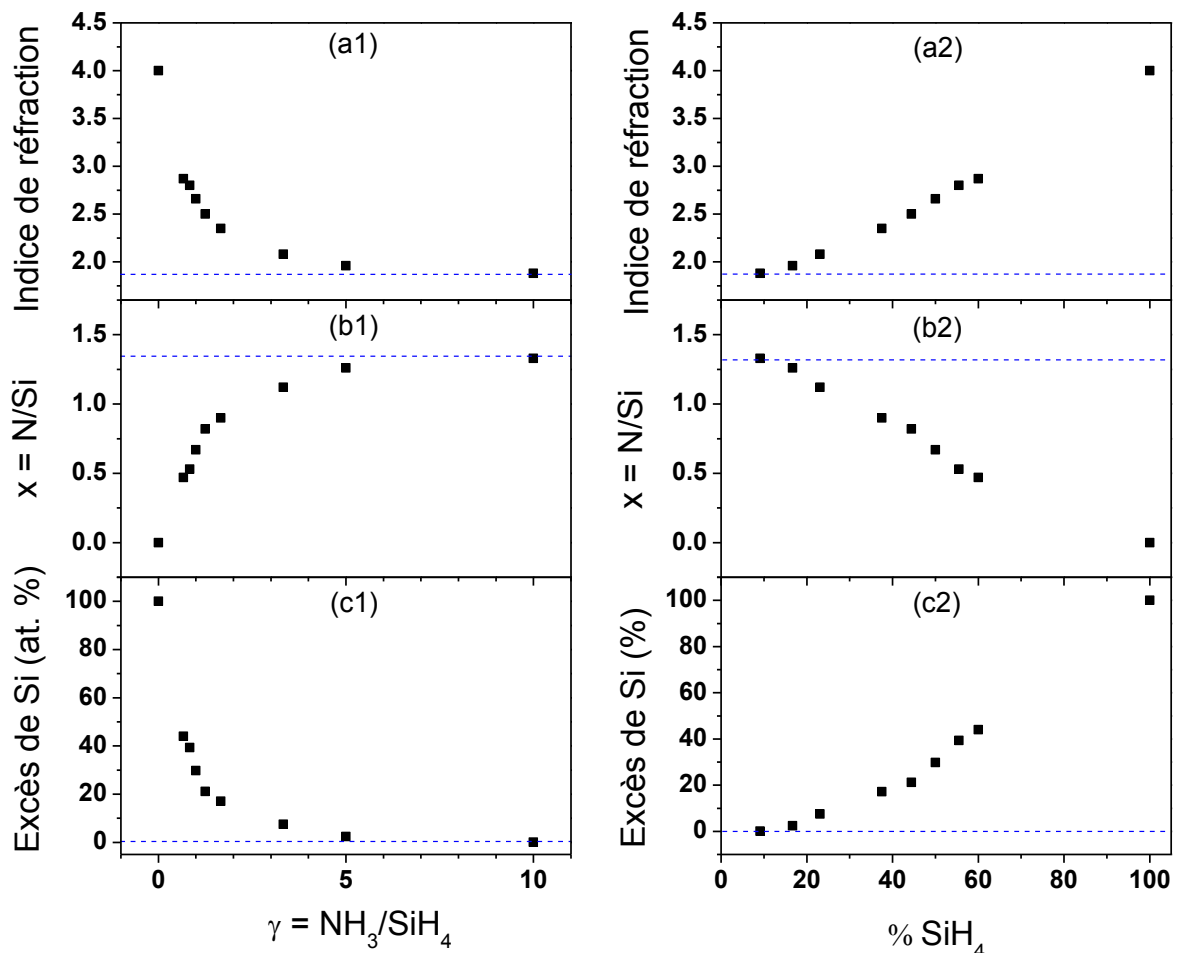


Figure 4.4 : (a1) indice de réfraction n mesuré en ellipsométrie en fonction du rapport γ , (b1) rapport atomique N/Si calculé d'après Bustarret en fonction de γ [142], (c1) excès de silicium par rapport à la stœchiométrie en fonction de γ . Les figures de droite représentent les valeurs précédentes en fonction du pourcentage de silane $[SiH_4]/([SiH_4]+[NH_3]) \times 100$.

4.1.3 Détermination de la composition des liaisons par spectroscopie infrarouge en transmission (FTIR)

4.1.3.1 Description des spectres

Afin de mieux comprendre la composition des liaisons présentes dans les films a-SiN_x:H, les échantillons tels que déposés ont été systématiquement mesurés en spectroscopie infrarouge par transmission. Les spectres d'absorption mesurés sur l'intervalle 4000-400 cm⁻¹ sont représentés sur la Figure 4.5. La contribution du substrat a été soustraite et la ligne de base a été ramenée à zéro par un processus de correction semi-automatique. De plus, tous les spectres ont été normalisés par rapport à l'épaisseur des couches minces. L'attribution des pics a été réalisée de la manière suivante : le pic le plus intense vers 850 cm⁻¹ correspond au mode d'élongation asymétrique (a.s. pour asymmetric stretching) des liaisons Si-N ; le pic vers 2150 cm⁻¹ au mode d'élongation des liaisons Si-H ; le pic autour de 3300 cm⁻¹ au pic d'élongation des liaisons N-H et le pic vers 1175 cm⁻¹ au pic de cisaillement (b. pour bending) des liaisons N-H.

Considérons les liaisons hydrogénées dans un premier temps. Pour les échantillons riches en Si ($\gamma = 0,7$), on observe la présence de liaisons Si-H mais pas de liaisons N-H. Lorsqu'on diminue le rapport $\gamma = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$, la bande d'absorption Si-H disparaît peu à peu au profit des liaisons N-H qui apparaissent sur le spectre lorsque γ est supérieur à 1,7. Cette tendance est en accord avec les résultats de la Figure 4.4 et montre que les atomes de Si sont peu à peu remplacés par des atomes de N lorsque γ augmente. La bande d'absorption Si-H disparaît entre les échantillons $\gamma = 10$ et $\gamma = 25$, ce qui correspond à une composition comprise entre $x = 1,33$ et $x = 1,44$ (cf. Figure 4.4(b1)). Selon les auteurs, la valeur de x correspondant à la disparition des liaisons Si-H varie : 1,6 pour Hasagewa [144], 1,5 pour Dupont [62].

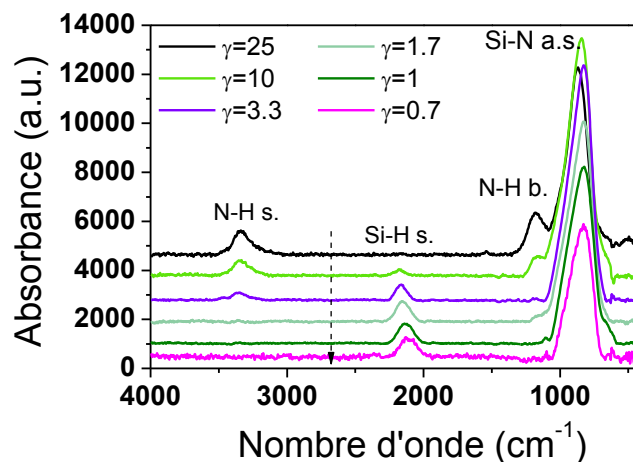


Figure 4.5 : spectres de transmission infrarouge des alliages a-SiN_x:H tels que déposés.

La bande d'absorption des liaisons Si-N est présente sur tous les spectres mais avec des intensités variables en fonction de γ (Figure 4.6(a)). Il est clair qu'avec une concentration d'azote croissante dans les films riches en Si, l'intensité du pic Si-N est de plus en plus importante en raison du nombre croissant de liaisons Si-N. Nous observons un maximum pour l'échantillon $\gamma = 10$, ce qui indique l'échantillon le plus proche de la stœchiométrie. Lorsque γ augmente encore, l'intensité du pic diminue en raison de la formation de liaisons N-H. Dans ce cas, on a alors un alliage a-SiN_x:H plutôt riche en azote.

Outre l'intensité du pic Si-N lorsque γ varie de 0,7 à 25, on observe également un décalage de la position des pics Si-N (a.s.) et Si-H (s.) vers les nombres d'onde élevés (Figure 4.6). Il a en effet été montré que la fréquence de vibration de ces pics dépend étroitement de leur environnement chimique lorsque $x > 0,5$ [144]. L'atome d'azote étant plus électronégatif que l'atome de silicium, l'augmentation du nombre d'atomes d'azote liés à des groupes Si-H aura tendance à décaler le mode Si-H de 2100 cm⁻¹ vers les plus hauts nombres d'onde en raison d'un effet inductif [145]. D'après Bustarret *et al.* [142], La bande d'absorption Si-H peut ainsi être décrite à partir de six contributions gaussiennes dont la configuration des premiers voisins et la position sont : 2005 cm⁻¹ (Si₃Si-H), 2065 cm⁻¹ (Si₂Si-H₂), 2082 cm⁻¹ (NSi₂Si-H), 2140 cm⁻¹ (NSiSi-H₂, N₂SiSi-H), 2175 cm⁻¹ (N₂Si-H₂), 2220 cm⁻¹ (N₃Si-H). Avec une concentration d'azote croissante, on passe ainsi progressivement de groupes Si₃Si-H à des groupes N₃Si-H ce qui induit un décalage vers les nombres d'onde élevés. Le décalage du pic Si-N en fonction de γ s'explique de manière similaire : les groupements N-Si-H sont peu à peu remplacés par les groupements N-Si-(SiN_n). Le décalage des pics Si-H et Si-N est donc étroitement lié. C'est un bon indicateur de l'évolution de la composition et en particulier de la concentration d'azote dans la couche [144][52].

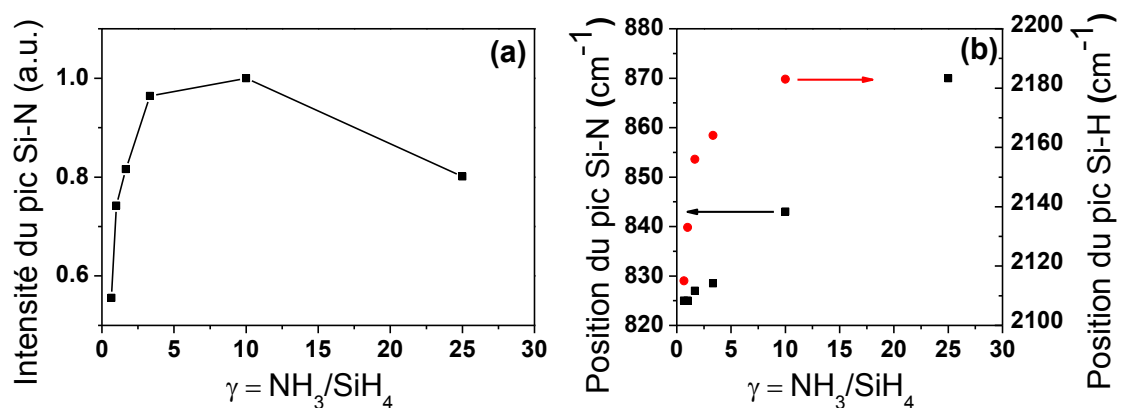


Figure 4.6 : (a) intensité du pic Si-N en fonction de γ . (b) Positions des pics Si-N vers 850 cm⁻¹ et Si-H vers 2150 cm⁻¹ en fonction de γ .

4.1.3.2 Composition chimique des liaisons Si-H, N-H et Si-N.

Il est possible d'estimer la densité des liaisons Si-H, N-H et Si-N (mentionnés ici par [Si-H], [N-H] et [Si-N]) à partir de l'aire des bandes d'absorption à 2150 cm⁻¹, 3300 cm⁻¹ et 850 cm⁻¹ respectivement, selon l'équation suivante :

$$[X-Y] = K_{X-Y} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (4.2)$$

Où $[X-Y]$ est la densité des liaisons X-Y et K_{X-Y} est le facteur de sensibilité des liaisons X-Y. Plusieurs auteurs ont proposé une calibration des facteurs de sensibilité sans obtenir des résultats similaires. Les premières valeurs de K_{X-Y} ont été obtenues par Lanford et Rand [146]. Les auteurs ont utilisé un panel d'échantillons avec des compositions différentes et ont calibré par une méthode analytique le rapport des sections efficaces des bandes d'absorption Si-H (vers 2100 cm⁻¹) et N-H (vers 3300 cm⁻¹). Ils trouvent ainsi que la bande d'absorption Si-H a une absorption égale à 1,4 fois l'absorption de la bande N-H. A partir de ce rapport, il est ensuite possible de calculer les facteurs de sensibilité en négligeant l'environnement chimique des liaisons (c'est-à-dire en faisant l'hypothèse que le facteur de sensibilité est identique pour tous les échantillons). Bustarret [142] a proposé des facteurs de sensibilité variables pour les liaisons Si-H et Si-N en fonction de la composition des couches, en prenant en compte la position de la bande d'absorption autour de 2100 cm⁻¹ et ses différentes contributions. Toutefois, il fait là encore l'hypothèse d'un facteur de sensibilité fixe pour les liaisons N-H. Plus récemment, Verlan *et al.* ont proposé des valeurs de facteurs de sensibilité variables pour les liaisons Si-H et N-H à partir de la mesure de l'évolution de la concentration d'hydrogène lors d'un recuit. Ces valeurs sont toutefois limitées à l'intervalle $1,09 < x < 1,35$, c'est-à-dire pour des couches a-SiN_x:H proches de la stœchiométrie.

Nous avons choisi les facteurs de sensibilité fixes donnés par Lanford pour Si-H et N-H : $K_{\text{Si-H}} = 6,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ et $K_{\text{N-H}} = 8,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$. Pour la bande d'absorption Si-N, nous avons suivi les valeurs données par Bustarret en fonction de la composition N/Si. Les facteurs de sensibilité utilisés pour calculer les densités de liaison de nos échantillons en fonction de la composition x sont résumés dans le Tableau 4.2.

$\gamma = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$	$x = \text{N/Si}$	$K_{\text{Si-H}} (2150 \text{ cm}^{-1})$	$K_{\text{N-H}} (3300 \text{ cm}^{-1})$	$K_{\text{Si-N}} (850 \text{ cm}^{-1})$
25	1,44	$6,5 \times 10^{16}$	$8,5 \times 10^{16}$	$2,35 \times 10^{16}$
10	1,36	$6,5 \times 10^{16}$	$8,5 \times 10^{16}$	$2,35 \times 10^{16}$
3,3	1,12	$6,5 \times 10^{16}$	$8,5 \times 10^{16}$	$1,88 \times 10^{16}$
1,7	0,86	$6,5 \times 10^{16}$	$8,5 \times 10^{16}$	$1,52 \times 10^{16}$
1	0,62	$6,5 \times 10^{16}$	$8,5 \times 10^{16}$	$1,52 \times 10^{16}$
0,7	0,49	$6,5 \times 10^{16}$	$8,5 \times 10^{16}$	$1,52 \times 10^{16}$

Tableau 4.2 : facteurs de sensibilité des bandes d'absorption principales des spectres IR selon le rapport $x = \text{N/Si}$ proposés par Lanford pour Si-H et N-H [146], et Bustarret pour Si-N [142].

Les densités des liaisons Si-H, N-H, Si-N et Si-Si sont représentées sur la Figure 4.7 en fonction du rapport N/Si. Ces résultats sont à prendre avec une certaine réserve en raison des valeurs ambiguës des facteurs de sensibilité. Toutefois, cela donne une idée générale de l'évolution de la structure des couches a-SiN_x:H. On observe tout d'abord une majorité de

liaisons Si-N dont la densité augmente progressivement dans l'intervalle $0,49 < x < 1,36$ jusqu'à atteindre un maximum puis diminuer ensuite lorsque $x = 1,44$. La densité des liaisons Si-H et N-H est relativement stable dans l'intervalle $0,49 < x < 0,86$. La composition a donc peu d'influence sur les liaisons hydrogénées pour les couches riches en Si. En revanche, lorsqu'on se rapproche de la stœchiométrie ($x > 0,86$) et avec l'incorporation croissante d'azote, on assiste ensuite à une diminution des liaisons Si-H et à une augmentation des liaisons N-H. Cette évolution des liaisons hydrogénées est similaire à celle observée par Mäckel *et al.* lorsque $x > 0,63$ [73]. Au delà de la stœchiométrie ($N/Si = 1,3$), les liaisons Si-N sont donc remplacées par des liaisons N-H et les liaisons Si-H disparaissent. Si l'on considère les liaisons N-N comme négligeables, car peu stables, la sur-stœchiométrie des couches ($x > 1,33$) s'explique alors par le remplacement des atomes de silicium par des atomes d'hydrogène dans le réseau. La concentration d'hydrogène, qui est la somme de la densité de liaisons Si-H et N-H [146], est pratiquement constante pour tous les échantillons avec une valeur de 8×10^{21} atomes.cm⁻³. Lauinger *et al.* observent également une concentration d'hydrogène constante d'environ 10^{22} atomes.cm⁻³ pour des couches a-SiN_x:H déposées à partir d'un plasma SiH₄/NH₃ [147].

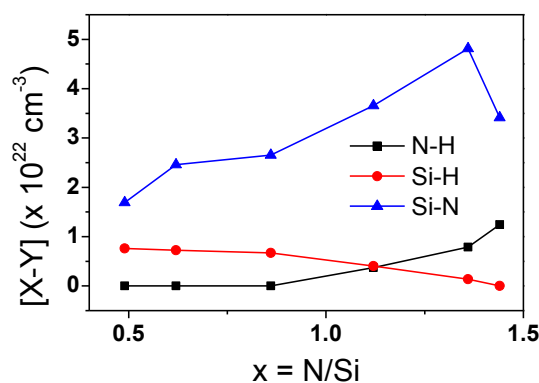


Figure 4.7 : densités des liaisons N-H, Si-H, et Si-N en fonction de γ calculées d'après l'aire des pics d'absorption IR.

4.1.3.3 Modèle de défauts

L'évolution de la composition peut également être interprétée en termes de défauts. Dans le chapitre 1, nous avons vu que les liaisons pendantes du Si sont les défauts majoritaires du nitrure de silicium amorphe. L'atome de silicium peut être lié à des atomes de Si ou des atomes de N dans les configurations $\cdot Si \equiv N_3$ (centres K), $\cdot Si \equiv SiN_2$, $\cdot Si \equiv Si_2N$, $\cdot Si \equiv Si_3$. Il a été suggéré que les liaisons pendantes $\cdot Si \equiv Si_3$ sont majoritaires dans les couches riches en Si mais que le nombre d'atomes voisins de Si diminue en faveur d'atomes d'azote lorsque x augmente. Lorsque la composition est proche de la stœchiométrie, la plupart des défauts sont alors liés à trois atomes d'azote ($\cdot Si \equiv N_3$) [73]. En outre, Mäckel montre que l'augmentation de la concentration de liaisons N-H pour les couches proches de la stœchiométrie entraîne une augmentation des centres chargés K^+ . En présence de liaisons

H-Si≡N₃, Les liaisons N-H joueraient en effet le rôle de précurseur pour la formation de liaisons pendantes ·Si≡N₃ (K⁰) qui mèneraient ensuite à la formation de centre K⁺ plus stables. D'après les mesures FTIR, nous observons en effet une augmentation de la densité de liaisons H-Si≡N₃, ce qui est mis en évidence par le décalage du pic Si-H vers les nombres d'onde élevés, ainsi qu'une augmentation de liaisons N-H comme le montre la Figure 4.7.

4.2 Mise en évidence de la formation de nc-Si lors du recuit

Dans la partie précédente, nous avons estimé la composition des couches par les méthodes simples et non-destructives que sont l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie de transmission infrarouge. Nous avons montré en particulier qu'il est possible d'élaborer des alliages de nitrure de silicium contenant un excès de silicium par rapport à la stœchiométrie. C'est une condition préalable essentielle pour obtenir la précipitation et la cristallisation de nanocristaux de silicium dans une matrice de nitrure de silicium lors d'un recuit à haute température. C'est pourquoi, nous allons ici nous intéresser aux échantillons comportant l'excès de Si le plus important ($\gamma = 1,7$ à $\gamma = 0,7$) afin de mettre en évidence la formation de nanocristaux de silicium lors du recuit. Les couches $\gamma = 0$ (a-Si) et $\gamma = 10$ (proche de a-Si₃N₄) seront également étudiées comme références. Ces couches ont été caractérisées à partir de la microscopie électronique en transmission, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman qui sont les techniques les plus adaptées pour démontrer la présence de silicium cristallin. Ces techniques pourront également nous permettre de déterminer avec une précision plus ou moins grande la taille moyenne des nanocristaux formés.

4.2.1 Déshydrogénation des couches lors du recuit

Les spectres d'absorption infrarouge des couches riches en Si ($\gamma = 1,7$ à $\gamma = 0,7$) et proches de la stœchiométrie ($\gamma = 10$) mesurés après un recuit d'une heure à 1100°C sous atmosphère N₂ sont représentés sur la Figure 4.8(a). Par rapport aux spectres des couches telles que déposées (Figure 4.5), nous observons la disparition des liaisons hydrogénées Si-H à 2100cm⁻¹ et N-H à 3300 cm⁻¹ et 1175 cm⁻¹ pour chacun des échantillons recuits. Cette disparition totale de l'hydrogène a été répertoriée par de nombreux auteurs pour des températures supérieures à 800°C [148][149]. Dans notre cas, nous avons mis en évidence une concentration élevée d'hydrogène dans les couches telles que déposées (environ 8×10^{21} atomes.cm⁻³). Lors de l'effusion de l'hydrogène hors du matériau, cette perte de matière induit une réduction de l'épaisseur des couches de 15 % à 20 %. Dans la suite, les couches minces de nitrure de silicium après recuit seront indiquées a-SiN_x.

Sur la Figure 4.8(b), nous montrons le spectre d'absorption infrarouge centré autour du pic Si-N vers 850 cm⁻¹ pour une couche riche en Si ($\gamma = 0,7$) telle que déposée, après recuit et après recuit et désoxydation au HF pendant 2 minutes. Les intensités des pics ont été normalisées en considérant l'épaisseur respective des couches minces. Pour les matériaux recuits, nous observons un décalage du pic Si-N vers les nombres d'onde élevés qui

s'explique par la disparition de l'hydrogène [81]. Cette modification du spectre est le premier indice d'un réarrangement chimique des couches $a\text{-SiN}_x$ et de la formation d'une phase (d'une matrice) de composition proche de Si_3N_4 lors d'un recuit à haute température. Sachant que la composition de la couche en N et Si reste la même, ce réarrangement chimique doit également s'accompagner de la formation d'une phase de silicium pur qui n'est pas visible sur le spectre FTIR. Si l'on observe plus attentivement le spectre de l'échantillon recuit (ligne rouge), on voit également l'apparition d'un épaulement distinct vers 1100 cm^{-1} qui a été attribué par Scardera à la précipitation de nanocristaux de silicium [149]. Celui-ci vérifie par XPS que cet épaulement n'est pas le fait d'une oxydation dans le volume de la couche, qui apparaîtrait également vers 1100 cm^{-1} en raison du pic d'absorbance correspondant aux liaisons Si-O. Toutefois, il ne prend pas en compte la possible oxydation de surface des échantillons mesurés en FTIR qui n'ont pas été découpés. Dans notre cas, nous montrons qu'après une désoxydation de la surface des couches à l'acide fluorhydrique pendant 2 min, l'épaulement disparaît totalement. Ce dernier provient donc bien d'une oxydation de surface de quelques nanomètres d'épaisseur qui a lieu lors du recuit, malgré les précautions prises pour éviter la présence d'oxygène dans le four.

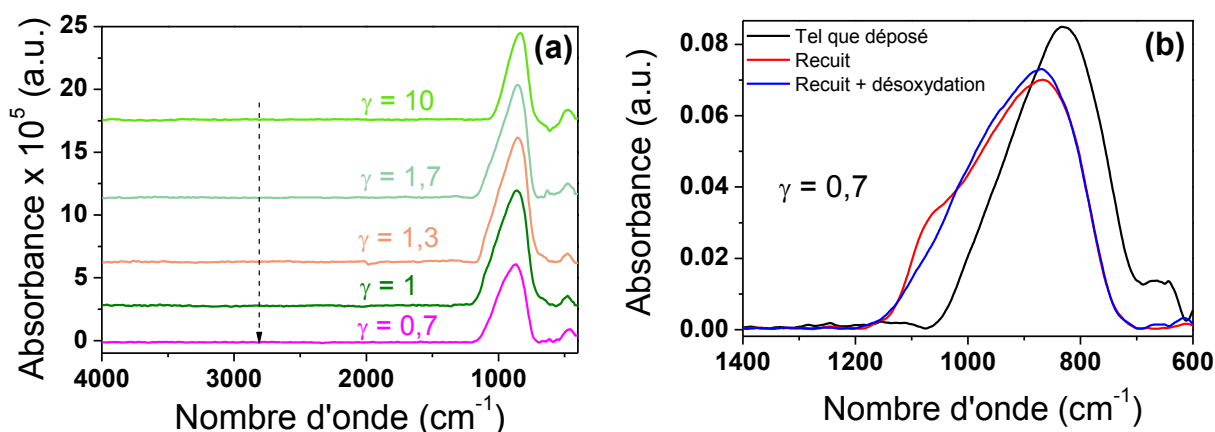


Figure 4.8 : (a) spectres infrarouges des couches riches en Si ($\gamma = 1,7$ à $\gamma = 0,7$) et proche de Si_3N_4 ($\gamma = 10$) après recuit à 1100°C pendant 1h. (b) Evolution du pic d'élongation asymétrique Si-N après recuit, puis après désoxydation de la surface.

La position du pic Si-N des couches après recuit en fonction du rapport des gaz précurseurs γ a été tracée sur la Figure 4.9. On observe ici un décalage vers les nombres d'onde élevés lorsque les couches sont de plus en plus riches en Si. Deux raisons peuvent expliquer cette tendance :

- D'après Sasaki et Fujita, le mode d'élongation Si-N de films $a\text{-SiN}_x$ non hydrogénés se déplace vers les nombres d'onde importants (de 800 cm^{-1} à 850 cm^{-1}) lorsque le film s'enrichit en azote ($x = \text{N/Si}$ variant de 0,6 à 1,33) [150]. Dans notre cas, cette évolution a été observée pour les couches telles que déposées et confirme l'évolution de la composition de alliages $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ (Figure 4.6(a)). Lors du recuit, une phase contenant des liaisons Si-N dans un environnement azoté (la matrice) se forme en raison du

réarrangement chimique des couches. D'après les remarques précédentes, on peut alors penser que plus la couche initialement déposée est riche en Si, plus la matrice formée lors du recuit est proche de Si₃N₄. Cela peut s'expliquer par une séparation de phase facilitée lorsque le volume de silicium est important et celui de la matrice réduit. Cette hypothèse induirait que la couche de référence $\gamma = 10$ n'est pas strictement stœchiométrique mais contient quelques atomes de Si en excès comparé aux matrices formées. Ce résultat sera vérifié dans la suite du chapitre.

- La deuxième hypothèse provient des contraintes qui peuvent s'exercer sur les liaisons Si-N de la matrice. Habermehl [151] montre que la fréquence d'absorption des liaisons Si-N est en effet liée à la contrainte relative η par la relation :

$$\eta = \frac{(v_1 - v_2)}{v_1} \quad (4.3)$$

où v_1 est la fréquence d'absorption des liaisons Si-N pour une contrainte nulle et v_2 la fréquence d'absorption des liaisons contraintes. Pour des contraintes en tension, on a ainsi un décalage vers les nombres d'onde élevés. Lorsque le volume de la matrice diminue (γ diminue), on peut avoir une modification des contraintes exercées sur les liaisons Si-N. Par ailleurs, cette hypothèse expliquerait pourquoi on trouve les liaisons Si-N à des nombres d'onde supérieurs à 850 cm⁻¹ (873 cm⁻¹ pour $\gamma = 0,7$) alors qu'il est peu probable que les matrices formées soient sur-stœchiométriques ($x > 1,33$).

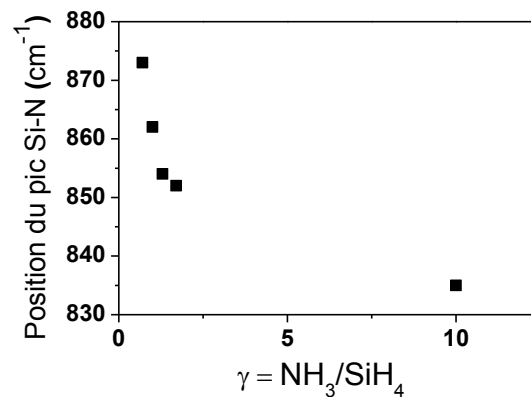


Figure 4.9 : position du pic Si-N des couches après recuit en fonction du rapport $\gamma = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$.

4.2.2 Mise en évidence de la présence de nc-Si

4.2.2.1 Microscopie électronique en transmission

La technique la plus directe pour mettre en évidence la présence de nc-Si dans les échantillons recuits est la microscopie électronique en transmission. Les premières observations ont été réalisées sur une couche mince a-SiN_x riche en Si (échantillon $\gamma = 0,7$)

de 10 nm déposée directement sur un substrat de Si. Sur l'image TEM en haute résolution (Figure 4.10(a)), nous observons à l'interface substrat/couche la présence de protubérances cristallines provenant d'une cristallisation épitaxiale de la couche avec le substrat lors du recuit. Quand l'épaisseur de la couche devient importante ($d > 100$ nm), ces protubérances peuvent provoquer la délamination des couches a-SiN_x riches en Si durant le procédé thermique. Ce phénomène est nettement visible sur les images de microscopie optique en vue plane (Figure 4.10(b)) qui montrent la présence de trous circulaires dans une couche plus épaisse de 170 nm. Ce problème de délamination générée par les contraintes appliquées lors du recuit a souvent été mentionné dans la littérature pour des matrices d'oxyde [152] ou de nitrure [81], sans pour autant donner de solution satisfaisante. Toutefois, pour les systèmes qui nécessitent un recuit à haute température durant le procédé de fabrication, il est primordial d'éviter ce phénomène et d'assurer la stabilité des couches de quelques centaines de nm. C'est pourquoi une très fine couche de nitrure de silicium proche de la stœchiométrie ($\gamma = 10$) a été systématiquement déposée avant chaque dépôt de couche a-SiN_x. Cette couche « d'accroche » est introduite afin de séparer la couche a-SiN_x riche en Si du substrat, et d'éviter ainsi la croissance épitaxiale à certains endroits de l'interface. Cette démarche nous a permis d'obtenir des couches a-SiN_x jusqu'à 300 nm d'épaisseur sans fracture visible au microscope après recuit.

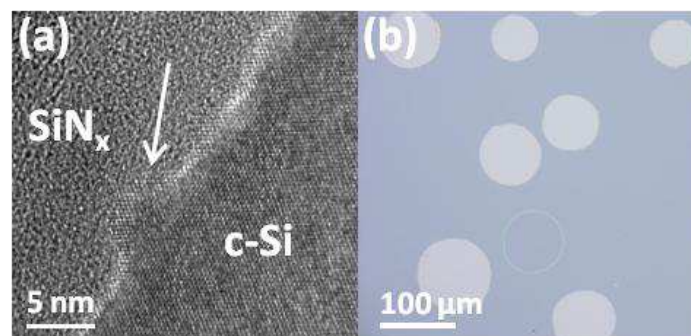


Figure 4.10 : (a) image HRTEM en coupe d'une couche de 10 nm de a-SiN_x riche en Si après recuit ($\gamma = 0,7$) déposé sur un substrat c-Si. (b) Image prise au microscope optique du même matériau en vue plane pour une couche de 170 nm d'épaisseur.

La Figure 4.11(a) montre une image TEM en énergie filtrée (EFTEM) de l'échantillon $\gamma = 0,7$ après dépôt d'une couche d'accroche Si₃N₄. La sélection des plasmons du Si à 17 eV permet de mettre en évidence la présence d'une densité élevée de domaines de Si indiqués par des flèches. Comme on pouvait s'y attendre en raison de la forte concentration de Si en excès mesuré par ellipsométrie (44 %), le Si représente un volume important de la couche. On observe la coalescence des domaines de Si qui forment un réseau plus ou moins continu. Il est en effet difficile d'éviter la percolation des domaines de Si avec un excès de Si aussi important, ce qui n'empêche toutefois pas une possible passivation des interfaces à l'azote. Sur l'image en haute résolution (Figure 4.11(b)), on distingue nettement les plans cristallins (111) du Si séparés par une distance de 3,1 Å. La présence de c-Si est confirmée par la transformée de Fourier de l'image en haute résolution (Figure 4.11(c)) qui montre un cercle

de diffraction dû aux plans cristallins du Si. Ces observations mettent en évidence la présence d'une forte densité de nc-Si sans orientation préférentielle dans une couche a-SiN_x riche en Si après un recuit à 1100°C pendant 1 h. L'histogramme des tailles de nc-Si est généralement déterminé à partir des images EFTEM ou des images en champ clair. Toutefois, en raison de la structure coalescée de nos échantillons, il nous est ici impossible d'estimer la taille des nc-Si d'après l'image EFTEM (Figure 4.11(b)). Certains auteurs estiment la taille des cristallites d'après l'image en haute résolution en prenant en compte la délimitation des plans cristallins. Cette approche implique en général une sous-estimation de la taille des cristallites car les plans situés sur les bords des nc-Si n'apparaissent pas distinctement sur les images TEM. Dans notre cas, les images HRTEM sont néanmoins les seules qui permettent de déterminer la frontière entre les nc-Si coalescés. Nous avons ainsi estimé une taille moyenne de 4 ± 1 nm avec des cristaux pouvant atteindre des tailles de 6,5 nm. Cette valeur est une estimation grossière mais donne un ordre de grandeur sur la taille des cristallites. On peut enfin remarquer que les nc-Si ont des formes très variables et possèdent des surfaces facettées.

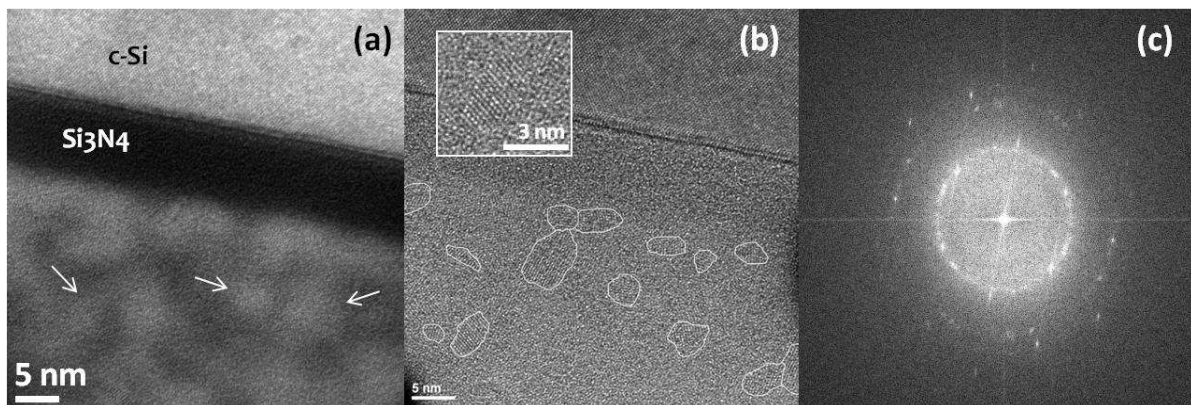


Figure 4.11 : (a) image EFTEM filtrée sur l'énergie de plasmon du Si à 17 eV de la couche $\gamma = 0,7$ après recuit. Les domaines de Si sont indiqués par des flèches. (b) L'image HRTEM du même échantillon met en évidence la présence de nc-Si délimités en blanc. En encart, grossissement sur un nc-Si montrant les plans cristallins (111) du c-Si. (c) Transformée de Fourier de l'image HRTEM. Les cercles de diffraction indiquent la présence de c-Si sans orientation préférentielle.

4.2.2.2 Diffraction des rayons X en incidence rasante

La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction) est une des techniques les plus employées pour mettre en évidence la présence de nanocristaux de silicium dans une matrice amorphe et estimer leur taille à partir de l'élargissement des pics de diffraction. Les spectres de diffraction X des échantillons riches en Si après recuit normalisés par l'épaisseur des couches sont représentés sur la Figure 4.12(a). Pour les couches contenant l'excès de silicium le plus important ($\gamma = 0,7$ à $\gamma = 1,3$), on observe les pics de diffraction des plans (111) et (220) du Si vers 28° et 47° respectivement. Le bruit de fond est important et le signal provenant des nc-Si est très faible malgré un temps d'accumulation relativement long (18 h). Les pics de diffraction sont larges,

ce qui indique des tailles de cristallites très faibles. Pour l'échantillon $\gamma = 1,7$, les pics ne se distinguent pratiquement pas de la ligne de base car le volume de Si cristallin est plus faible.

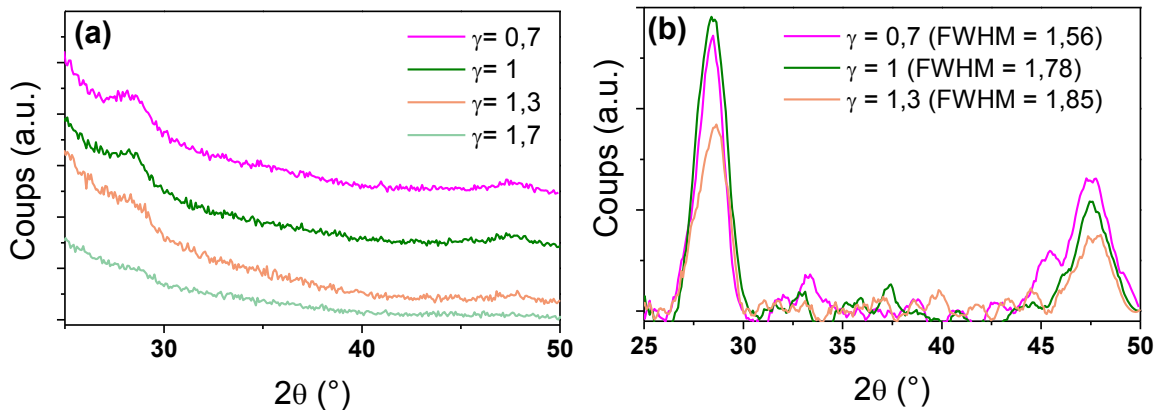


Figure 4.12 : (a) spectres de diffraction des rayons X en fonction de l'angle d'incidence 2θ pour les différents échantillons riches en Si recuits. (b) Spectres de diffraction après soustraction de la ligne de base.

La détermination de la taille des cristallites à partir de la formule de Scherrer (équation 2.19) nécessite une ligne de base plate. Toutefois, la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics dépendra alors de façon importante du processus et de la fonction employée pour la soustraction de la ligne de base. De plus, les raies sont ici larges et de très faible intensité. Nous sommes à la limite de détection de la technique. C'est pourquoi il est difficile de déterminer une valeur fiable de la taille des cristallites. En raison de ces limitations, la GIXRD a ici été utilisée uniquement pour confirmer la présence de Si cristallin dans les couches et montrer les changements relatifs concernant la taille des nc-Si. Après soustraction de la ligne de base (Figure 4.12(b)), Les pics (111) qui possèdent le meilleur rapport signal/bruit ont été modélisés à partir d'une fonction Gaussienne. La raie (111) de l'échantillon $\gamma = 1,7$ est en revanche trop mal définie pour être prise en compte. Pour les trois échantillons considérés, nous observons ainsi une diminution de la FWHM lorsque la quantité de silicium augmente. D'après la formule de Scherrer, cela indique la formation de nc-Si de tailles croissantes, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [20].

4.2.2.3 Spectroscopie Raman

La présence de nanocristaux de silicium dans les couches riches en Si peut être confirmée par spectroscopie Raman. Cette technique est en effet très sensible aux liaisons homopolaires (Si-Si), ce qui la rend efficace pour distinguer le silicium dans sa forme cristalline ou amorphe. Des substrats de quartz ont été utilisés, ce qui nous permet d'identifier les liaisons Si-Si des couches et d'éviter la contribution du substrat. Le chauffage de la surface par le laser d'analyse peut induire un décalage du spectre vers les faibles nombres d'onde. Afin d'éviter cet *artefact*, il est nécessaire d'utiliser un filtre pour réduire la puissance du faisceau incident. Sur la Figure 4.13, nous avons mesuré le spectre Raman de l'échantillon $\gamma = 0,7$ sans filtre et avec des filtres de force croissante. Le spectre est très

fortement décalé pour la mesure sans filtre ; en revanche, à partir du filtre D06, le décalage s'estompe. Dans la suite, nous avons utilisé le filtre D1 (qui divise la puissance incidente du faisceau par 10¹) pour réaliser nos mesures. Cela nous assure que le chauffage de la surface par le laser n'influence pas la position des pics.

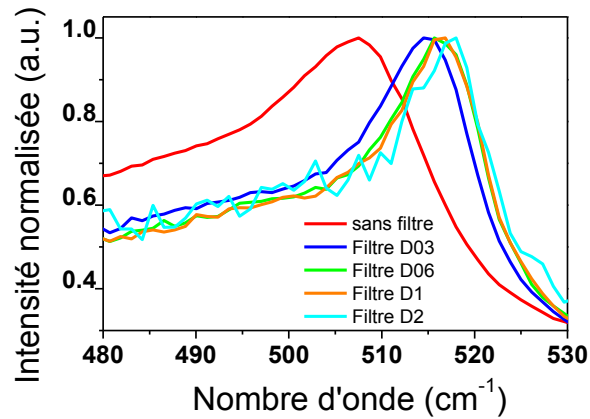


Figure 4.13 : spectres Raman de l'échantillon $\gamma = 0,7$ recuit mesurés avec différents filtres.

Les spectres Raman des échantillons $\gamma = 0,7$ et de l'échantillon de référence $\gamma = 0$ non recuits sont représentés sur la Figure 4.14(a). Les deux échantillons présentent une bande large à $482 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ typique du mode transverse optique (TO) du silicium amorphe. Le spectre d'un substrat de Si est également tracé : il est composé d'un pic étroit centré à 520 cm^{-1} typique du mode TO du Si cristallin et qui n'apparaît pas sur les spectres des échantillons non recuits. Ces résultats indiquent que les couches déposées sont purement amorphes et ne contiennent pas de Si cristallin.

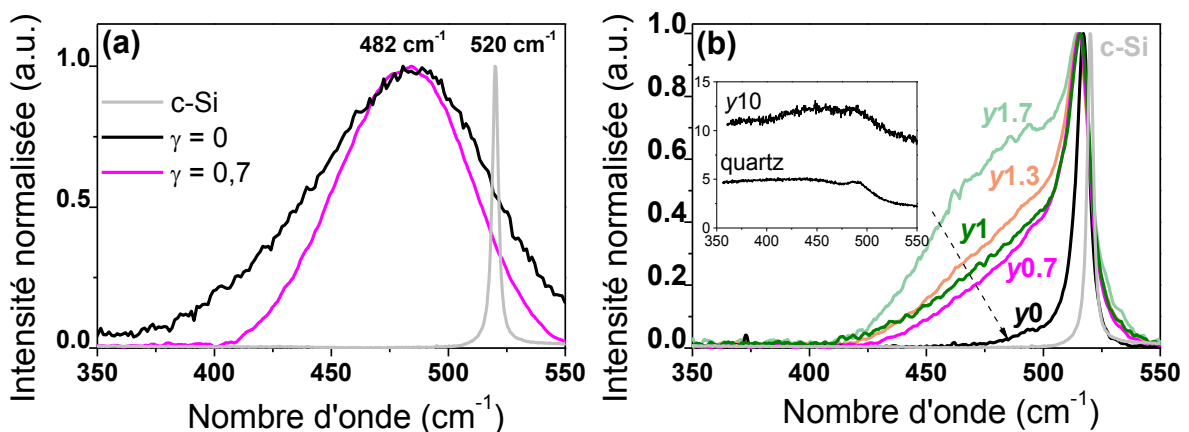


Figure 4.14 : (a) Spectres Raman d'un substrat de Si et des échantillons $\gamma = 0$ et $\gamma = 0,7$ tels que déposés. (b) Spectres Raman des échantillons riches en Si après recuit. En encart, spectres du quartz et de l'échantillon de référence $\gamma = 10$.

Après recuit, les spectres des couches riches en Si ($\gamma = 1,7$ à $\gamma = 0,7$) et de la couche de référence $\gamma = 0$ sont représentés sur la Figure 4.14(b). Les spectres du substrat de quartz et de la couche proche de la stœchiométrie $\gamma = 10$ sont montrés en encart car ils présentent un

spectre relativement lisse. Pour la couche de Si pur ($\gamma = 0$), on observe un pic étroit à $517,7 \text{ cm}^{-1}$ typique du mode TO du Si dans sa phase cristalline (c-Si). La présence d'une phase amorphe n'est plus observée dans ce cas, ce qui indique la cristallisation complète de la couche de silicium lors du recuit à 1100°C pendant 1 h. Pour les couches a-SiN_x riches en Si, on observe là aussi à chaque fois le pic TO du silicium cristallin. Afin d'obtenir le maximum de signal mais d'éviter la saturation, des temps d'acquisition variables ont été utilisés d'un échantillon à l'autre. C'est pourquoi les spectres ont ici été normalisés par rapport au maximum du pic cristallin. Toutefois, les intensités des pics augmentent lorsque γ diminue. Cela indique que le volume de silicium cristallin augmente logiquement avec la quantité de silicium présent dans les couches. Pour l'échantillon $\gamma = 1,7$ l'intensité du pic cristallin est très faible car l'excès de silicium est juste suffisant pour obtenir des nc-Si lors du recuit. Cela confirme les résultats de diffraction des rayons X précédents.

Pour chacun des spectres concernant les échantillons riches en Si, on observe également un épaulement situé à plus faible énergie. Cet épaulement est généralement attribué à la présence de silicium amorphe, c'est-à-dire à une précipitation et une cristallisation seulement partielle du silicium en excès au sein des couches a-SiN_x [148][153]. La normalisation des spectres nous permet de voir que le rapport d'intensité de l'épaulement sur le pic cristallin augmente avec γ . Dans l'hypothèse d'une cristallisation partielle, cela indiquerait que le taux de cristallisation diminue lorsque la quantité de silicium en excès dans les couches a-SiN_x décroît. Par ailleurs, certains auteurs font l'hypothèse que la partie haute de l'épaulement autour de 500 cm^{-1} est due à une composante ultra-nanocristalline (en anglais ultra-nanocrystalline) [154]. La bande de fréquence allant de 400 à 550 cm^{-1} est alors la convolution d'une contribution amorphe, d'une contribution ultra-nanocristalline et d'une contribution cristalline. A partir de cette déconvolution, Sain *et al.* montrent que la fraction cristalline diminue mais que la fraction ultra-nanocristalline augmente lorsque le rapport $\gamma = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$ augmente.

Toutefois, d'autres interprétations existent dans la littérature. Xia *et al.* ont été les premiers à suggérer que la modification du spectre Raman du silicium entre 500 et 510 cm^{-1} peut être un effet de la vibration des atomes situés à la surface ou proche de la surface des cristallites [155]. La déconvolution du pic TO du silicium cristallin en deux bandes spectrales est interprétée à partir du modèle cœur-coquille pour les nc-Si. La coquille des nc-Si coïncée entre le cœur cristallin et la matrice amorphe peut en effet avoir des propriétés structurales et vibrationnelles différentes en raison des contraintes en tension qui s'exercent sur celle-ci. Xia mesure une valeur pour les contraintes en tension de 1 %, ce qui est suffisant pour modifier de façon importante le spectre Raman et la forme du pic cristallin. Les résultats de Fangsuwannarak sont en accord avec ce modèle avec toutefois une contribution de surface située plus bas en énergie, à $490\text{-}495 \text{ cm}^{-1}$.

Dans notre cas, ces différentes hypothèses (Si amorphe, Si ultra-nanocristallin, effet de surface) sont à prendre en compte. Toutefois, il est peu probable que du silicium amorphe

soit encore présent en grande quantité après un recuit à 1100°C. On observe d'ailleurs la cristallisation totale de la couche $\gamma = 0$. Nos résultats suggéreraient plutôt un effet de surface. En effet, lorsque γ augmente (que la quantité de Si diminue), les spectres de diffraction des rayons X indiquent que la taille des nc-Si diminue, c'est-à-dire que le rapport surface/volume augmente. De même, on voit que le rapport d'intensité de l'épaule sur le pic cristallin augmente avec γ . On peut dès lors interpréter l'épaule comme un effet de surface et le pic cristallin comme un effet du volume des nc-Si. Cette hypothèse sera discutée à partir des résultats de la suite de ce chapitre.

4.2.3 Estimation de la taille et de la dispersion en taille des nanocristaux de silicium par spectroscopie Raman

4.2.3.1 Considérations théoriques

Un autre élément apparaît sur les spectres Raman de la Figure 4.14(b). Par rapport au pic du substrat de Si centré à 520 cm^{-1} , on observe un léger décalage du pic cristallin vers les faibles nombres d'onde. Cela indique un effet de confinement des phonons optiques et confirme la présence de silicium nanocristallin. Dans un matériau cristallin massif, seuls les phonons de vecteur d'onde $\mathbf{q} = 0$ participent à la diffusion de la lumière visible en raison de la loi de conservation du moment. Cette règle de sélection implique la contribution de phonons au centre de la zone de Brillouin (BZ). En revanche, dans le cas des nc-Si pour lesquels la périodicité du cristal est rompue, la règle de conservation du moment $\mathbf{q} = 0$ n'est plus valide. En raison du principe d'incertitude d'Heisenberg, tous les phonons situés proches du centre de la zone de Brillouin (en fonction de la taille des nc-Si) contribuent alors à la diffusion de la lumière, ce qui a pour conséquence un élargissement des pics Raman. De plus, ces derniers sont décalés vers les plus faibles énergies car la fréquence des phonons optiques diminue avec l'éloignement du centre de la BZ.

Dans la littérature, plusieurs modèles théoriques existent pour décrire le décalage du spectre Raman en fonction de la taille des cristallites. Les plus connus sont le modèle de confinement des phonons (PCM pour Phonon Confinement Model) décrit originellement par Richter *et al.* [156], et le modèle de polarisation des liaisons (BPM pour Bond Polarizability Model) décrit par Zi [157]. Le premier se base sur une fonction de confinement phénoménologique qui permet de modéliser la forme et la position des spectres Raman en fonction de la taille des nc-Si. Le deuxième suit une approche microscopique qui n'est appropriée que pour les petits cristaux et qui ne prend pas en compte la dispersion en taille des nc-Si. Dans les deux cas, une expression analytique simple qui permet de déterminer rapidement la taille des nc-Si a été déterminée. Celle-ci est de la forme :

$$\Delta\omega(D) = -A \left(\frac{a}{D} \right)^x \quad (4.4)$$

où D est le diamètre de la cristallite estimée en nm, $\Delta\omega(D)$ le décalage en cm^{-1} du pic cristallin du spectre Raman par rapport à la position du mode TO du silicium massif (520 cm^{-1}), $a = 0,543 \text{ nm}$ le paramètre de maille du silicium, et A et χ des constantes. Dans le modèle de polarisabilité des liaisons, $A = 47,41 \text{ cm}^{-1}$ et $\chi = 1,44$. Dans le modèle de confinement des phonons, $A = 52,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\chi = 1,586$. A partir de ces deux expressions, nous avons estimé les diamètres moyens des nc-Si pour les différents échantillons qui sont représentés sur la Figure 4.15. La barre d'erreur est due à la résolution de 1 cm^{-1} du spectromètre Raman. Nous pouvons voir que les deux modèles sont assez proches. D'après ces résultats, la variation du diamètre des différents échantillons n'est pas flagrante malgré les concentrations de silicium variables. Il semble que la taille des nc-Si diminue lorsqu'on augmente le rapport γ . Toutefois, il y a dans ce cas-là une inversion entre l'échantillon $\gamma = 0,7$ et l'échantillon $\gamma = 1$. Cela peut provenir de l'incertitude sur la position des pics liée à la faible résolution du spectromètre. La littérature montre que ces modèles théoriques sont en accord avec les valeurs expérimentales pour des nc-Si de grande taille. En revanche, pour des tailles inférieures à environ 8 nm , ces modèles sous-estiment les valeurs mesurées avec un désaccord de plus en plus important lorsque la taille diminue. Le décalage observé pour l'échantillon $\gamma = 0$ qui ne contient pas d'azote peut être dû à des contraintes en tension ou à des grains de taille nanométrique dans la structure polycristalline formée lors du recuit.

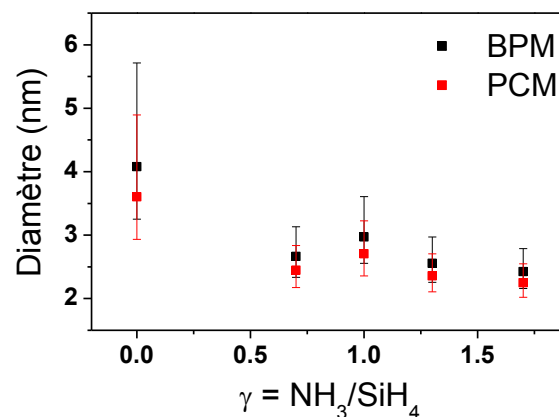


Figure 4.15 : diamètre moyen des nc-Si calculé du décalage en fréquence à partir du modèle de polarisabilité des liaisons (BPM) [157] et du modèle de confinement des phonons (PCM) [158].

A partir de l'approche phénoménologique, c'est-à-dire du PCM, il est possible de faire une étude plus approfondie des spectres en choisissant de façon appropriée la fonction de confinement. De plus, ce modèle permet de prendre en compte la dispersion en taille non négligeable des nc-Si [159][160]. Dans ce modèle, le spectre Raman du premier ordre pour des nc-Si sphériques de diamètre moyen L_0 et de dispersion en taille σ peut être décrit par :

$$I(\omega, L_0, \sigma) \propto \int \Phi(L, \sigma) dL \int \frac{|C(\mathbf{q}, L)|^2}{[\omega - \omega(\mathbf{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d\mathbf{q}, \quad (4.5)$$

où $\omega(\mathbf{q})$ est la relation de dispersion du phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} , Γ_0 est la largeur de raie mesurée pour un substrat de Si et $\Phi(L,\sigma)$ est la fonction de distribution en taille des nc-Si. Cette intégrale est la superposition des modes possibles pour les phonons de vecteur d'onde \mathbf{q} et s'étend donc à toute la zone de Brillouin. $C(\mathbf{q},L)$ est la transformée de Fourier de la fonction de pondération du phonon $W(\mathbf{r},L)$:

$$C(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int W(\mathbf{r},L) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.6)$$

avec L le diamètre d'un nc-Si et \mathbf{r} sa coordonnée radiale. Une fonction de pondération de type gaussienne a été choisie car elle donne généralement le meilleur accord avec les résultats expérimentaux [159] :

$$W(\mathbf{r},L) = \exp(-\alpha r^2/L^2), \quad (4.7)$$

Pour la relation de dispersion du phonon, la forme analytique $\omega(\mathbf{q}) = \omega_0(1-0,2\mathbf{q}^2)$ développée par Paillard *et al.* [158] et qui prend en compte la dispersion selon les différentes directions cristallographiques a été utilisée. Enfin, la distribution en taille des nc-Si a été modélisée par une loi normale décrite par :

$$\Phi(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(L-L_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.8)$$

La position du pic cristallin $\omega_0 = 520 \text{ cm}^{-1}$ et sa largeur $\Gamma_0 = 3 \text{ cm}^{-1}$ ont été mesurées à partir d'un substrat de Si.

4.2.3.2 Résultats

D'après l'équation 4.6, la taille moyenne L_0 et la dispersion en taille σ ont donc été ajustées afin que les spectres calculés correspondent aux spectres mesurés. En raison de l'incertitude de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur la position du maximum du pic, c'est en particulier la forme des pics et notamment l'élargissement du côté des faibles nombres d'onde qui ont été pris en compte pour la détermination de L_0 et σ . Les spectres Raman mesurés autour du maximum du pic cristallin (lignes continues) et les spectres calculés à partir du PCM (lignes discontinues) sont représentés sur la Figure 4.16(a). Les paramètres du modèle sont répertoriés dans le Tableau 4.3. Les tailles mesurées de 3,8 à 4,6 nm sont supérieures aux valeurs trouvées d'après l'expression analytique 4.5. Elles correspondent mieux aux résultats de TEM, notamment en raison de la sous-estimation de la taille d'après les images HRTEM (pour rappel, une taille moyenne de $4 \pm 1 \text{ nm}$ avait été déterminée pour l'échantillon $\gamma = 0,7$). On trouve cette fois une taille égale pour les deux échantillons les plus riches en Si ($\gamma = 1$ et $\gamma = 0,7$) car c'est la forme du pic qui prévaut sur la position du maximum. Seule la dispersion en taille change (0 et 10 % respectivement) car l'élargissement des pics est légèrement différent. Dans tous les cas, la dispersion en taille est faible voire nulle ($\sigma \leq 10 \%$). En effet, La diminution de la taille

des nc-Si induit également un élargissement asymétrique du pic en raison de l'augmentation des modes \mathbf{q} disponibles pour les phonons. Dans la relation 4.6, c'est la fonction de pondération du phonon qui modélise cette asymétrie. La distribution en taille joue donc un rôle plus faible sur la forme des pics, notamment autour du maximum.

$\gamma = [\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$	L_0 (nm)	σ (%)
1,7	3,8	0
1,3	4,2	10
1	4,6	0
0,7	4,6	10

Tableau 4.3 : diamètres et dispersions en taille calculés d'après le PCM.

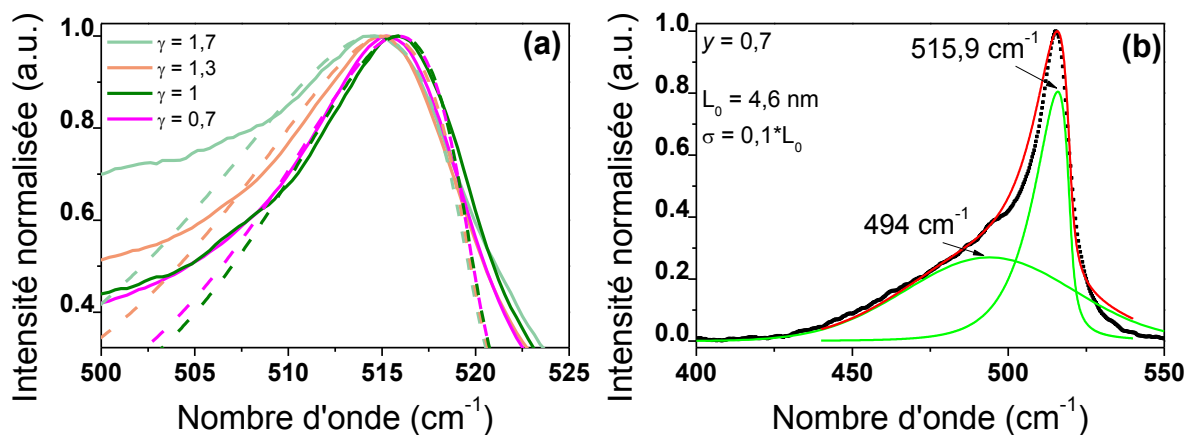


Figure 4.16 : (a) spectres Raman des échantillons riches en Si après recuit. Les valeurs expérimentales sont indiquées en lignes pleines et les valeurs calculées d'après le PCM en lignes discontinues. (b) Déconvolution du spectre Raman de l'échantillon $\gamma = 0,7$ à partir d'une contribution Gaussienne et du PCM.

Sur la Figure 4.16(b), nous avons représenté la déconvolution de la bande de vibration du premier ordre du silicium pour l'échantillon $\gamma = 0,7$ (comprenant le pic cristallin et l'épaule) à partir de deux contributions. Le pic cristallin est modélisé par la forme du pic calculé à partir du PCM pour une taille de nc-Si de 4,6 nm et une dispersion en taille de 10 %. L'épaule est décrit par une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur, la position et l'amplitude ont été ajustées. Cette déconvolution permet de décrire correctement le spectre mesuré. L'utilisation du PCM qui prend en compte l'asymétrie du pic cristallin permet de déconvoluer le spectre à partir de deux contributions seulement, plutôt que les trois contributions généralement utilisées (Si amorphe, Si ultra-nanocristallin/effet de surface, Si cristallin) [154][161]. La fonction gaussienne qui est centrée ici à 494 cm⁻¹ indique que l'épaule n'est vraisemblablement pas dû à du silicium amorphe dont la position se situe typiquement à 480 cm⁻¹. L'hypothèse d'un effet de surface décrit précédemment est en revanche plus probable et la position de cette contribution correspond bien aux résultats de Fangsuwannarak [56].

Dans cette partie, nous avons mis en évidence les modifications de la structure et la formation de nanocristaux de silicium lors d'un recuit à haute température. La déshydrogénation de la couche et la restructuration du matériau en faveur d'une matrice Si₃N₄ sont observées sur les spectres FTIR. Dans les couches riches en Si, les techniques TEM, XRD et Raman montrent la formation de nc-Si de taille croissante lorsque γ diminue. La taille moyenne des nc-Si est estimée à partir de la position et de la forme du pic TO du Si cristallin. Il semble que les différences de taille des nc-Si pour les différents échantillons soient assez faibles malgré un excès de silicium variable dans les couches telles que déposées. Dans la suite de ce chapitre, il est nécessaire de faire une étude plus approfondie de la composition et de la structure des couches afin de répondre aux questions suivantes : quelle est la composition des couches après recuit (rapport atomique N/Si, fraction volumique de nc-Si) ? Quel est le processus de formation des nc-Si et de restructuration des couches a-SiN_x:H lors du recuit ? Quelle est la structure des interfaces nc-Si/matrice dans les couches nanocomposites, c'est-à-dire comment se fait la transition de la phase cristalline à la phase amorphe ?

4.3 Spectroscopie de photoélectrons X : étude des interfaces nc-Si/nitruure

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il est admis que les interfaces nc-Si/matrice jouent un rôle fondamental sur les propriétés optiques et électriques de ces matériaux nanocomposites. Toutefois, bien que de nombreuses études aient été dédiées à la compréhension des interfaces nc-Si/SiO₂ [162][163][164], il n'existe pas de travaux connus pour les interfaces nc-Si/a-Si₃N₄, et les informations obtenues pour une matrice de silice ne peuvent pas être directement transférées au cas d'une matrice de nitruure, notamment en raison des valences différentes de l'oxygène (2 électrons de valence) et de l'azote (3 électrons de valence). Des travaux portant sur la structure d'interfaces planes entre le silicium cristallin et une couche a-Si₃N₄ ont été répertoriés [69][67] mais, là encore, les connaissances ne peuvent s'appliquer directement à des interfaces sphériques dont l'énergie de liaison dépend de la taille des nc-Si [163].

Dans cette partie, une technique plus complexe a été mise en œuvre afin de compléter les résultats concernant les propriétés structurales des couches minces a-SiN_x avant et après traitement thermique : la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Malgré sa mise en œuvre complexe et coûteuse, ainsi que son caractère destructif, cette technique est efficace pour étudier la composition des couches de manière détaillée et pour obtenir des informations sur la structure des interfaces nc-Si/matrice. L'XPS est en effet la technique la plus appropriée pour l'étude des interfaces à partir des différents états nitrurés du silicium. En raison de sa haute résolution en énergie, cette technique est très sensible aux états nitrurés Siⁿ⁺ (n = 0, 1, 2, 3, 4) attribués à des atomes de Si dont le nombre d'atomes d'azote en premier voisin varie de 0 à 4. Le but de ces mesures est double : d'un côté, comprendre le processus de formation des nc-Si dans une matrice de nitruure, et de l'autre examiner la

structure des interfaces entre les nc-Si et la matrice en termes de liaisons chimiques et d'états nitrurés $\text{Si}^{\text{n+}}$.

4.3.1 Optimisation des conditions d'analyse

4.3.1.1 Etude de la concentration en oxygène

Dans une première série de mesures d'échantillons a-SiN_x recuits par XPS, nous nous sommes aperçus que les couches étaient très fortement oxydées, à la fois en surface et dans l'épaisseur, avec une concentration en oxygène d'environ 30 %. Nous avons alors établi une nouvelle procédure afin d'éviter au maximum l'oxydation des couches. Cette procédure comprend le refroidissement du réacteur de dépôt avant remise à l'air et les purges successives du four par remplissage/pompage d'azote à température ambiante et à 100°C pour supprimer l'humidité. Pour la seconde série de mesures, afin de protéger les échantillons de l'oxydation et de la contamination pendant l'exposition à l'air et le processus de recuit, les échantillons ont été couverts dans le réacteur PPECVD d'une couche a-SiN_x:H de 25 nm d'épaisseur et de composition proche de la stœchiométrie ($\gamma = 10$). Cette couche joue le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène et les autres contaminants. Les éléments chimiques Si, N, C et O ont été mesurés à partir du spectre de survol en surface des échantillons et après gravure au moyen d'ions Ar^+ (500 eV et faible courant) afin d'éliminer la couche de protection et pénétrer dans la couche à analyser.

Pour cette deuxième série de mesures, avant décapage de la surface, des concentrations d'oxygène en surface de 9 % et 27 % ont été mesurées pour les échantillons tels que déposés et recuits respectivement. Il est donc difficile d'éviter une oxydation de surface lors du recuit malgré les purges réalisées. En revanche, après un décapage de 500 s, les concentrations d'oxygène tombent à 1,68 % et 1,53 % ce qui est dans le pourcentage d'erreur de la technique. Cela montre que seule la surface est oxydée et que la couche à étudier est protégée par la barrière de diffusion qui empêche la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur. Ce point est important pour l'analyse des spectres XPS. En raison du chevauchement des états oxydés et des états nitrurés du silicium, la présence d'oxygène rendrait en effet la déconvolution du spectre Si 2p impossible. De plus, ces résultats suggèrent que les nc-Si n'ont pas été oxydés lors du recuit.

4.3.1.2 Détermination du rapport N/Si

Lors de ces mesures, la surface analysée était de $400 \mu\text{m}^2$, ce qui est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à la dimension des nc-Si et permet de faire une mesure moyenne. De plus, une très bonne résolution en énergie de 0,1 eV nous a permis de connaître précisément la forme et la position des pics. Trois échantillons ont été analysés : une couche a-SiN_x(:H) riche en Si ($\gamma = 0,7$) telle que déposée et après recuit à 1100°C pendant 1 h, et une couche de référence $\gamma = 10$ après recuit. Après décapage de la couche de protection, la composition des couches en azote et en silicium a été mesurée à partir de l'intensité des pics

N 1s et Si 2p du spectre de survol et des facteurs de sensibilité atomiques [165]. On trouve un rapport N/Si de 0,35 pour la couche $\gamma = 0,7$ telle que déposée, ce qui correspond à un excès de silicium de 55,6 %. Ce rapport N/Si n'est pratiquement pas modifié après recuit. Notons que l'XPS n'est pas sensible à l'hydrogène qui n'est donc pas détecté sur le spectre de l'échantillon non recuit. Pour la couche $\gamma = 10$, on mesure un rapport N/Si de 1,1 ce qui correspond à un excès de silicium de 8 %. Pour ces différents échantillons, l'excès de Si est ici légèrement supérieur aux valeurs estimées par ellipsométrie, ce qui est étonnant, notamment pour la couche de référence $\gamma = 10$ pour laquelle nous avons montré une composition proche de Si₃N₄. Il est donc peu probable que cette couche contienne un excès de silicium de 8 %. Il se peut que les facteurs de sensibilité atomiques utilisés soient erronés et non appropriés à des couches déposées par plasma. Toutefois, cela ne doit pas modifier la position et la forme des pics Si 2p, ce qui nous a permis d'effectuer la déconvolution de ces pics.

4.3.2 Déconvolution des spectres Si 2p

Les Figure 4.17 (a), (b) et (c) montrent les spectres des électrons de cœur Si 2p des échantillons $\gamma = 0,7$ tel que déposé et recuit, et de l'échantillon de référence $\gamma = 10$ recuit respectivement. Nous avons interprété ces spectres comme la superposition de composantes chimiques décalées les unes par rapport aux autres et caractéristiques des différentes configurations possibles du silicium Si-Si_{4-n}N_n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) comme décrit dans le chapitre 2. Nous avons considéré 5 fonctions Gaussienne-Lorentzienne (mélange de 50 %) Si⁰, Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺ et Si⁴⁺ où Si⁰ est caractéristique d'un atome de Si dans un environnement purement a-Si ou c-Si, et Si⁴⁺ est caractéristique d'un atome de Si dans un environnement Si₃N₄. Si¹⁺, Si²⁺ et Si³⁺ sont les états nitrurés intermédiaires typiques d'une couche a-SiN_x riche en Si. La déconvolution des spectres est réalisée d'après une étude d'Ingo *et al.* [68]. Toutes les composantes sont séparées par un décalage en énergie constant $\Delta E = 0,6$ eV et l'énergie du pic Si⁰ 2p_{3/2} a été fixée à 99,3 eV. L'intensité de la contribution Si⁰ 2p_{1/2} est de plus fixée à la moitié de la contribution Si⁰ 2p_{3/2}. Ingo *et al.* ont montré que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des différentes contributions passe de 0,77 eV pour Si⁰ à 1,65 eV pour Si⁴⁺. C'est pourquoi la FWHM n'est pas fixée dans notre cas. Les paramètres des déconvolutions pour les trois échantillons sont résumés dans le Tableau 4.4.

La validité de cette déconvolution peut être confirmée par la comparaison entre le rapport atomique N/Si mesuré à partir des mesures ellipsométriques et le rapport atomique N/Si où la concentration d'azote a été calculée à partir de l'intensité de chaque composante individuelle de la déconvolution du pic Si 2p tel que proposé par Bustarret [142] :

$$x(\text{Si}2p) = \frac{N}{\text{Si}} = \frac{1}{3} \frac{\sum_{n=1}^4 nI(\text{Si}^{n+})}{\sum_{n=0}^4 I(\text{Si}^{n+})} \quad (4.9)$$

où $I(\text{Si}^{n+})$ est l'intensité de chaque composante du pic Si 2p estimée d'après la déconvolution. Le facteur $1/3$ prend en compte le fait que l'azote est coordonné à trois atomes de silicium et est compté trois fois pour tous les échantillons $0 \leq x \leq 1,33$. On fait ici l'hypothèse qu'il n'existe pas de liaisons N-N. Pour les échantillons $\gamma = 0,7$ tel que déposé et recuit, on trouve des rapports N/Si de 0,46 et 0,51 respectivement, ce qui correspond bien à la valeur de 0,47 trouvée par ellipsométrie à partir de l'équation 4.1 (pour l'échantillon tel que déposé). Pour l'échantillon de référence $\gamma = 10$ recuit, on calcule une valeur N/Si = 1,28, ce qui indique un matériau très proche de la stœchiométrie mais avec quelques atomes de Si en excès (clairement mis en évidence par les états Si^{3+}). Cela rejoint les résultats de FTIR (Figure 4.9) qui indiquent que la couche de référence $\gamma = 10$ est légèrement sous-stœchiométrique ($x < 1,33$). On peut donc considérer que la déconvolution telle qu'elle a été réalisée est réaliste et donne des pourcentages fiables des différentes composantes.

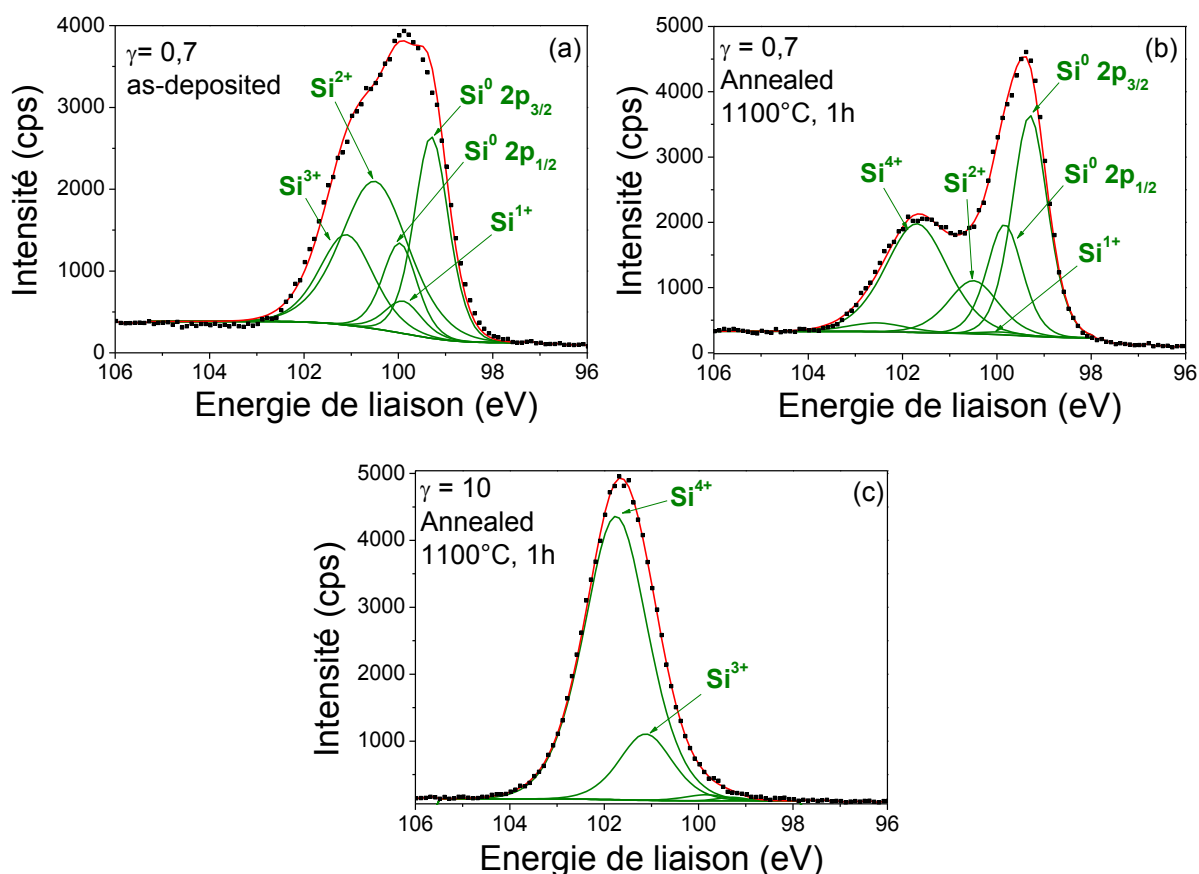


Figure 4.17 : déconvolution des spectres des électrons de cœur Si 2p des couches $\gamma = 0,7$ telle que déposée (a) et après recuit (b) à partir des états nitrurés Si^{n+} du silicium. (c) déconvolution du pic Si 2p de la couche de référence $\gamma = 10$ après recuit.

Peak	$\gamma = 0,7$ (telle que déposée)			$\gamma = 0,7$ (après recuit)			$\gamma = 10$ (après recuit)		
	Position (eV)	FWHM (eV)	at. %	Position (eV)	FWHM (eV)	at. %	Position (eV)	FWHM (eV)	at. %
Si 2p Si ⁰ 2p _{3/2}	99.30	0.86	19.39	99.30	0.89	25.58	-	-	-
Si 2p Si ⁰ 2p _{1/2}	99.97	0.86	8.64	99.84	0.89	12.79	-	-	-
Si 2p Si ¹⁺	99.90	0.91	3.29	99.90	1.05	0.37	-	-	-
Si 2p Si ²⁺	100.50	1.67	27.59	100.50	1.25	8.69	-	-	-
Si 2p Si ³⁺	101.10	1.35	13.59	-	-	-	101.10	1.32	8.08
Si 2p Si ⁴⁺	-	-	-	101.70	1.56	22.21	101.70	1.60	41.84
C 1s	284.76	0.08	0.58	282.85	0	0.06	283.28	0.01	0.59
N 1s	397.30	1.08	25.24	397.53	1.30	27.13	397.37	1.51	46.06
O 1s	532.04	0.39	1.68	531.95	1.37	1.53	532.17	1.55	2.29

Tableau 4.4 : paramètres utilisés (position énergétique et largeur à mi-hauteur) et concentration de chaque contribution pour la déconvolution des spectres Si 2p des 3 couches analysées.

4.3.3 Processus de formation des nanocristaux de silicium

4.3.3.1 Couche a-SiN_x:H riche en Si ($\gamma = 0,7$) telle que déposée

Commençons par analyser l'échantillon a-SiN_x:H riche en Si tel que déposé (Figure 4.17(a)). Le spectre est composé d'un pic large composé des différentes contributions Siⁿ⁺ excepté Si⁴⁺. Cela indique que la couche telle que déposée est exempte d'une phase stœchiométrique Si₃N₄ mais contient des domaines de Si amorphe en raison de la présence des contributions Si⁰ 2p_{3/2} et Si⁰ 2p_{1/2}. Bien que l'XPS ne permette pas de distinguer le Si amorphe du Si cristallin, les spectres Raman ont montré précédemment que les couches riches en Si ne contiennent pas de c-Si avant recuit, ce qui confirme le caractère amorphe de ces contributions Si⁰. Ces domaines de Si amorphe sont donc formés lors du procédé de dépôt plasma. C'est une différence importante comparée à de nombreux travaux qui suggèrent que la précipitation de l'excès de silicium lors du recuit à haute température est le mécanisme principal de formation et de cristallisation des nc-Si [34]. La présence de contributions Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺ et l'absence de phase Si₃N₄ montrent que ces nanoparticules de Si sont encapsulées dans une matrice a-SiN_x:H riche en Si.

4.3.3.2 Couche a-SiN_x riche en Si ($\gamma = 0,7$) après recuit

Après recuit (Figure 4.17(b)), la concentration totale de N et de Si reste constante mais le spectre Si 2p présente une forme très différente. Deux pics caractéristiques d'une phase de Si pur et d'une phase Si₃N₄ sont clairement visibles. L'apparition de la contribution Si⁴⁺ à 101,7 eV indique en particulier la formation d'une matrice a-Si₃N₄ lors du recuit, ce qui vient confirmer les résultats de spectroscopie infrarouge (Figure 4.9). Les contributions Si⁰ à 99,3 eV et 99,84 eV sont cette fois dues à la présence de nc-Si, comme le montrent les mesures Raman, DRX et TEM. Les autres contributions disparaissent excepté Si²⁺ qui reste dans une concentration de 8,7 %. Ces observations sont emblématiques d'une

restructuration et d'un réarrangement chimique de la couche qui mène à la formation de deux phases thermodynamiquement stables [20].

Pour ces deux échantillons riches en Si et comprenant des domaines de Si amorphe ou cristallin, il est possible d'estimer à partir de la déconvolution du spectre Si 2p la concentration $[Si^0]$ d'atomes de Si inclus dans ces domaines de Si pur par rapport à la totalité des atomes de Si présents dans la couche d'après l'expression suivante :

$$[Si^0] = \frac{Si^0}{\sum_{n=0}^4 Si^{n+}} \quad (4.10)$$

La concentration d'atomes de Si appartenant à des domaines de Si pur est ainsi estimée à 39 % pour la couche telle que déposée et 55,1 % pour la couche après recuit. Outre le processus de cristallisation du silicium en excès, ces valeurs confirment le processus de réarrangement atomique et chimique des couches riches en Si : lors du recuit, les atomes de Si en excès sont incorporés aux nanoparticules de silicium préexistantes jusqu'à ce que la matrice amorphe atteigne la composition de Si_3N_4 et soit dépourvue de Si en excès. Nous sommes donc bien en présence d'un phénomène de démixtion (aussi appelé précipitation) qui n'est toutefois pas le seul processus de formation des nc-Si puisque la création des domaines de Si a lieu originellement dans la phase plasma.

4.3.4 Etude de la structure des interfaces nc-Si/a- Si_3N_4

Pour l'échantillon $\gamma = 0,7$ recuit, nous sommes ainsi en présence de deux phases dominantes correspondant à la matrice a- Si_3N_4 et aux nc-Si. Toutefois, outre les contributions Si^{4+} et Si^0 , nous avons également observé la présence d'une contribution Si^{2+} en concentration non négligeable. La question qui s'est alors posée était de savoir où se situaient ces états Si^{2+} dans le matériau nanocomposite. Deux hypothèses ont été suggérées :

1. Les états intermédiaires Si^{2+} seraient attribués à une démixtion incomplète lors du recuit et donc à un résidu d'atomes de Si en excès dans la matrice de nitrure. L'absence d'états Si^{1+} et Si^{3+} invalide toutefois cette hypothèse. Nous avons en effet observé à partir de l'échantillon de référence $\gamma = 10$ qu'un léger excès de Si dans un matériau homogène serait d'abord mis en évidence par des états Si^{3+} (Figure 4.17(c)). Autrement dit, si la matrice contient une faible concentration d'atomes de Si en excès par rapport à la stœchiométrie, certains atomes de Si seront liés à 3 atomes d'azote et un atome de Si, au lieu de 4 atomes d'azote. Une matrice a- SiN_x homogène et légèrement riche en Si ne peut donc pas contenir d'états intermédiaires Si^{2+} sans les états Si^{3+} nécessaires pour une transition vers la phase a- Si_3N_4 .
2. Si les états intermédiaires Si^{2+} ne se situent ni dans la matrice ni dans les nc-Si exclusivement composés d'états Si^0 , on peut alors penser qu'ils se situent à l'interface

entre les nc-Si et la matrice, et font la transition entre la phase cristalline du silicium et la phase amorphe du nitrure comme représenté sur la Figure 4.18.

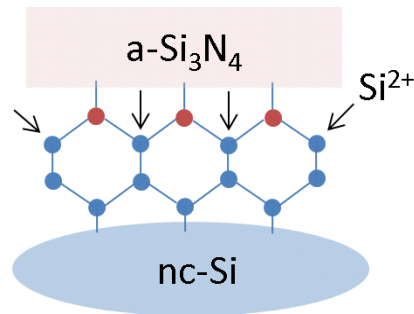


Figure 4.18 : modèle schématique de la structure des liaisons à l'interface nc-Si/a-Si₃N₄. Les atomes de Si sont représentés en bleu et les atomes de N en rouge. Les états Si²⁺ d'interface sont indiqués par des flèches.

Ces conclusions sont à corréliser avec les mesures de spectroscopie Raman précédentes et peuvent expliquer l'épaule du pic TO du Si qui a été attribué à un effet de surface. Un état Si²⁺ est en effet un atome de Si avec deux liaisons Si-Si et deux liaisons Si-N. La présence d'azote comme premier voisin de ces liaisons Si-Si peut avoir un effet de distorsion, c'est-à-dire de modification des angles et des longueurs des liaisons Si-Si, dont la conséquence est la modification de la fréquence de vibration du spectre Raman. De plus, ces états Si²⁺ qui font la liaison entre la phase cristalline et la phase amorphe subissent vraisemblablement des contraintes importantes en raison de la différence de structure de ces deux phases, ce qui aurait également une influence sur la fréquence de vibration des liaisons Si-Si liées à ces états Si²⁺. L'hypothèse d'un effet de surface pour expliquer la forme du spectre Raman est donc ici confirmée par la mise en évidence d'états intermédiaires Si²⁺ à l'interface nc-Si/matrice par XPS.

4.3.5 Discussion sur les états Si²⁺ présents à l'interface nc-Si/a-Si₃N₄

Contrairement au cas d'une matrice de SiO₂, il n'existe pas de travaux connus concernant la structure des interfaces nc-Si/a-Si₃N₄. A partir d'une étude XPS résolue en angle, Higuchi et Aratani démontrent la présence de liaisons Si-Si₃H, Si-Si₂NH, Si-Si₃N (Si¹⁺) et Si-Si₂N₂ (Si²⁺) pour une interface plane entre une couche a-Si₃N₄ et un substrat de c-Si [69]. Toutefois, dans notre cas, les échantillons sont exempts d'hydrogène après recuit comme le montre la spectroscopie IR. Les possibles liaisons pendantes du silicium à l'interface ne peuvent donc pas être passivées par l'hydrogène. De plus, en raison des précautions décrites précédemment pour éviter l'oxydation des couches, les mesures XPS montrent que la concentration d'oxygène dans les couches nanocomposites est très faible. De ce fait, seules les liaisons Si-Si et Si-N peuvent participer à la construction de l'interface nc-Si/a-Si₃N₄. Dans ce contexte, nous discutons ici nos résultats en regard des études menées pour une matrice SiO₂.

Premièrement, la présence d'états Si^{2+} suggère que l'interface est composée majoritairement de ponts $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ où un atome d'azote fait la connexion entre deux atomes Si^{2+} à la surface des nc-Si et un atome Si^{4+} de la matrice a- Si_3N_4 (cf. Figure 4.18). Pour une matrice SiO_2 , Hadjisavvas montre que des ponts Si-O-Si non connectés à la matrice se forment à la surface des nc-Si et permettent ainsi la relaxation des contraintes de surface avec un coût énergétique moindre [163]. En revanche, la valence 3 de l'azote implique que l'atome d'azote dans la liaison $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ soit connecté à la matrice a- Si_3N_4 . On peut donc s'attendre à ce que ces ponts soient beaucoup plus contraints dans le cas d'une matrice de nitrure, ce qui rejoint les conclusions précédentes concernant la forme du spectre Raman.

Deuxièmement, des simulations ont montré que la densité de liaisons Si-O-Si en surface des nc-Si augmente avec la taille des nc-Si [162]. La distribution de ces ponts en surface est discontinue ; Des régions très denses sont séparées par de larges régions poreuses. Par ailleurs, dans une étude XPS similaire à nos mesures, Kim *et al.* montrent que la surface des nc-Si est constituée d'une coquille composée des différents états d'oxydation Si^{1+} , Si^{2+} et Si^{3+} (similaires aux états nitrurés avec des atomes d'oxygène à la place des atomes d'azote), ce qui indique une transition non abrupte des nc-Si vers la matrice. Dans le cas d'une interface nc-Si/a- Si_3N_4 , nous pouvons montrer en première approximation que la densité de ponts $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ présents à l'interface est élevée et sans porosité, et suggère une interface abrupte : en considérant des nc-Si sphériques ou facettés, on peut faire l'hypothèse que la surface des nc-Si est une combinaison de plans (111), (110) ou (100). Pour le silicium cristallin qui adopte une structure zinc blende et dont le paramètre de maille vaut 5,43 Å, la densité atomique surfacique est de $7,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $9,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et $6,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour les plans (111), (110) et (100) respectivement. Si l'on considère que ces plans sont distribués de façon égale à la surface des nc-Si, on trouve une densité atomique surfacique moyenne $D_s = 8,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. On sait par ailleurs que la densité atomique volumique du Si est $D_v = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Pour l'échantillon $\gamma = 0,7$ recuit, nous avons de plus estimé la taille moyenne des nc-Si à 4,6 nm à partir des mesures Raman et TEM précédentes. Nous pouvons alors calculer la concentration des atomes de Si en surface $[\text{Si}]_s$ à partir de la relation suivante :

$$[\text{Si}]_s = \frac{D_s S_{nc-Si}}{D_v V_{nc-Si}} \times 100 \quad (4.11)$$

où S_{nc-Si} et V_{nc-Si} représentent la surface et le volume des nc-Si. Nous considérons ici que les atomes du volume contiennent également les atomes de surface.

De même, d'après la déconvolution du spectre Si 2p, on sait que les contributions Si^0 représentent les atomes de Si dans le volume des nc-Si, alors que la contribution Si^{2+} représente les atomes de Si en surface. On a alors une concentration d'atomes Si de surface également définie par :

$$[Si]_s = \frac{[Si^{2+}]}{[Si^{2+}] + [Si^0]} * 100 \quad (4.12)$$

A partir de la relation 4.11, nous calculons une concentration $[Si]_s = 21 \%$ pour des nc-Si de diamètre 4,6 nm. La relation 4.12 et les concentrations des différentes contributions indiquées dans le Tableau 4.4 donnent une concentration $[Si]_s = 18,5 \%$. Ces valeurs similaires suggèrent que l'interface nc-Si/a-Si₃N₄ est constituée d'une densité élevée d'états Si²⁺ (de ponts Si₂-N-Si). On peut ainsi faire l'hypothèse d'une interface abrupte qui serait due à une monocouche d'atomes de Si en configuration Si²⁺ à la surface des nc-Si.

4.4 Conclusion

Ce chapitre concerne la réalisation de couches minces de nitrure de silicium contenant des nanocristaux de silicium par la technique dite de « précipitation du silicium en excès », ainsi que la caractérisation des propriétés structurales de ces couches. Dans une première partie, nous avons montré le dépôt d'une large gamme d'alliages a-SiN_x:H obtenus dans un mélange SiH₄/NH₃/He à partir du procédé PPECVD. En particulier, des couches minces a-SiN_x:H riches en Si ($x < 1,33$) sont élaborées, ce qui est une condition nécessaire pour obtenir des nc-Si lors du recuit. Les caractérisations en ellipsométrie et FTIR des couches telles que déposées montrent de façon générale que la structure des couches minces est étroitement liée aux conditions opératoires du dépôt, et particulièrement au rapport $[NH_3]/[SiH_4]$.

Lors d'un recuit à 1100°C, la spectroscopie infrarouge en transmission indique un processus de déshydrogénation ainsi qu'un réarrangement chimique des couches qui conduisent à la création de nouvelles liaisons Si-N dans un environnement proche de Si₃N₄. La formation de nc-Si dans les alliages a-SiN_x:H comportant un excès de Si est mise en évidence par différentes techniques, à savoir la microscopie électronique en transmission, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Dans une étude plus approfondie des spectres Raman, nous avons montré qu'il est possible de modéliser la forme et la position du pic correspondant au premier ordre du Si cristallin dans le but d'estimer la taille et la dispersion en taille des nc-Si pour les différents échantillons. Le diamètre moyen des nanostructures de Si ne varie que très légèrement. Il diminue de 4,6 nm à 3,8 nm lorsque le rapport $\gamma = [NH_3]/[SiH_4]$ passe de 0,7 à 1,7 (c'est-à-dire un excès de Si qui diminue de 44 % à 17 %). L'épaulement observé sur les spectres Raman vers 494 cm⁻¹ est attribué ici à un effet de surface plutôt qu'à la présence de silicium amorphe comme habituellement admis dans la littérature.

Enfin des analyses de spectroscopie de photoélectron X nous ont permis de comprendre le processus de formation des nc-Si lors du recuit et d'obtenir des informations sur la structure des interfaces nc-Si/matrice. Dans un premier temps, nous avons montré que le dépôt d'une couche barrière Si₃N₄ permet d'éviter l'oxydation des nc-Si dans la couche riche en Si et d'obtenir un matériau exempt d'oxygène après recuit, ce qui est une condition primordiale

pour la déconvolution des pics Si 2p. Les résultats de la déconvolution à partir des différents états nitrurés du silicium indiquent que des domaines de Si sont formés directement pendant le dépôt plasma. Lors du recuit, les atomes de Si en excès dans la matrice sont incorporés aux nanoparticules de Si préexistantes, en cours de cristallisation, jusqu'à obtenir un matériau biphasé composé de nc-Si dans une matrice Si_3N_4 . La déconvolution des pics Si 2p nous a également permis de déduire que des états Si^{2+} sont présents aux interfaces nc-Si/ Si_3N_4 et permettent de faire la transition de la phase cristalline vers la phase amorphe. Nous avons suggéré que ces états Si^{2+} sont dus à des ponts $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ en densité importante à la surface des nc-Si, reliant deux atomes de Si de la phase cristalline et un atome de Si de la phase amorphe. L'effet de surface observé sur les spectres Raman peut alors être expliqué par ces ponts azotés qui contraignent les liaisons Si-Si en surface des nc-Si.

Ces résultats nous ont permis de mieux comprendre les propriétés structurales des couches nanocomposites ainsi que le processus de formation des nc-Si. Pour les applications envisagées décrites dans le chapitre 1, et en particulier les applications photovoltaïques telles que les cellules tandem à base de nc-Si, il est maintenant nécessaire de caractériser les propriétés optiques de ces matériaux. Cette étude est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 5

Etude des propriétés optiques des couches a-SiN_x contenant des nanocristaux de silicium

La connaissance des propriétés structurales des couches nanocomposites n'est pas une fin en soi. En effet, le contrôle de la taille des nc-Si, de la structure de la matrice et des interfaces a pour objectif de mieux maîtriser les propriétés optiques et électriques de ces matériaux. C'est pourquoi, en regard des résultats précédents, ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques des couches contenant des nc-Si à partir de différentes techniques de caractérisation. Le principal challenge des travaux concernant les nc-Si est la mise en évidence du phénomène de confinement quantique au sein des nc-Si et l'effet de taille sur l'ouverture du gap. De nombreux auteurs ont observé ce phénomène pour des nc-Si encapsulés dans des matrices SiO₂ à partir de mesures d'ellipsométrie [166], de réflexion-transmission [167] ou de photoluminescence [168]. Toutefois les propriétés optiques de nc-Si encapsulés dans des matrices a-Si₃N₄ sont encore mal connues et le confinement quantique des nc-Si n'a pas été clairement démontré. Comparé à l'oxyde, il semble que la matrice de nitrure opère différemment sur les nc-Si, ce qui peut s'expliquer par de nombreux facteurs tels que les défauts de la matrice ou la structure des interfaces. Il est donc nécessaire de faire une analyse approfondie des propriétés optiques de ces matériaux afin de répondre aux questions suivantes : observe-t-on un phénomène de confinement quantique au sein des nc-Si ? Quelles sont les propriétés d'absorption des nc-Si ? Quel est le rôle des défauts et en particulier des interfaces nc-Si/a-Si₃N₄ sur les propriétés optiques de ces matériaux ? Peut-on distinguer la photoluminescence des nc-Si et de la matrice ?

Dans la première partie, les couches telles que déposées seront étudiées par spectrophotométrie UV-Vis afin de mettre en évidence l'influence du rapport gazeux γ sur le gap et les défauts de bord de bande de ces matériaux. Ces résultats seront corrélés à la composition des alliages a-SiN_x:H mesurée précédemment. Dans la partie suivante, les couches a-SiN_x contenant des nc-Si seront mesurées par ellipsométrie ce qui nous permettra de déterminer la fraction volumique des phases en présence ainsi que les propriétés optiques et diélectriques des nanocristaux de silicium. La théorie des milieux effectifs associée à la loi de dispersion de Tauc-Lorentz sera utilisée pour modéliser les spectres ellipsométriques mesurés. Les effets de taille sur les fonctions diélectriques des nc-Si seront abordés et discutés par rapport aux résultats publiés. Dans la troisième partie, l'absorption des couches nanocomposites sera déterminée par des mesures de réflexion-transmission et

comparée aux valeurs du silicium massif. Enfin, dans une dernière partie et toujours en regard des études structurales précédentes, les propriétés de photoluminescence de ces couches seront présentées. Contrairement à un nombre important d'études sur la luminescence de nc-Si dans des matrices de nitrure, la luminescence de la matrice et des interfaces sera prise en compte pour expliquer les spectres mesurés.

5.1 Propriétés optiques des couches a-SiN_x:H telles que déposées

5.1.1 Evolution du coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ a été déterminé à partir de mesures de réflexion-transmission dans le domaine UV-visible et des mesures ellipsométriques décrites dans le chapitre précédent (Figure 4.3). Le coefficient d'absorption est en effet relié au coefficient d'extinction $k(\lambda)$ par la relation suivante :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\lambda) \quad (5.1)$$

où λ représente la longueur d'onde de la source. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des couches a-SiN_x:H telles que déposées est représenté sur la Figure 5.1 (en ligne pleine par ellipsométrie, en ligne discontinue par spectrophotométrie). Seules les couches riches en Si ont été mesurées par spectrophotométrie. Les spectres du silicium amorphe (a-Si) et du nitrure de silicium (Si₃N₄) donnés par les références [140] et [169] sont également tracés à titre de comparaison. Pour les fortes énergies, les coefficients d'absorption mesurés par les deux méthodes sont très proches. Cela indique que les indices optiques modélisés à partir de la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer sont corrects et peuvent être exploités de manière fiable. Il existe une légère divergence à faible énergie qui est probablement due à la trop faible absorption des couches minces, ce qui rend les mesures de spectrophotométrie moins fiables dans ce domaine d'énergie.

Pour chacune des couches déposées, on observe une zone de moyenne absorption pour laquelle le coefficient d'absorption est compris entre 10^2 et 10^4 cm⁻¹ et qui correspond à des transitions entre les états localisés de la bande de valence ou de conduction et les états étendus de la bande de conduction ou de valence [62]. On observe également une zone de forte absorption pour laquelle $\alpha > 10^4$ cm⁻¹ et qui correspond à des transitions entre les états étendus des deux bandes d'énergie (suivant la loi de Tauc). L'évolution du coefficient d'absorption est donc très proche de ce que l'on a pu observer sur les couches de carbure de silicium (Figure 3.3) avec également une zone de moyenne et de forte absorption.

De manière générale, pour une énergie donnée, on observe une augmentation de α lorsque les couches s'enrichissent en silicium. Dupont a attribué cet effet à l'évolution du nombre de défauts dans le gap [62]. Dans les films riches en azote, les défauts seraient localisés plus près de la bande interdite que dans les films riches en Si, et donc l'absorption minimale.

Dans notre cas, l'augmentation de l'absorption avec la concentration de silicium s'observe également lorsque $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire pour les transitions entre les états délocalisés de la bande de conduction et de valence. On peut donc penser que c'est principalement le gap qui contrôle l'absorption et non les états de bord de bande. Toutefois, il semble que les défauts aient également un rôle non négligeable sur les propriétés optiques des couches. Pour les échantillons $\gamma = 0$ et $\gamma = 10$, on observe en effet clairement l'élargissement des bords de bande par rapport aux matériaux de référence a-Si et Si_3N_4 respectivement pour les faibles énergies. De plus, au dessous de 2 eV, on observe sur l'encart de la Figure 5.1 que les courbes des échantillons $\gamma = 1$ et $\gamma = 1,3$ se croisent. Comme on se situe dans un domaine d'énergie intra-gap (cf. paragraphe suivant), cette inversion ne peut être due qu'aux défauts présents dans le gap, qui seraient moins étendus dans l'échantillon $\gamma = 1,3$ que dans l'échantillon $\gamma = 1$.

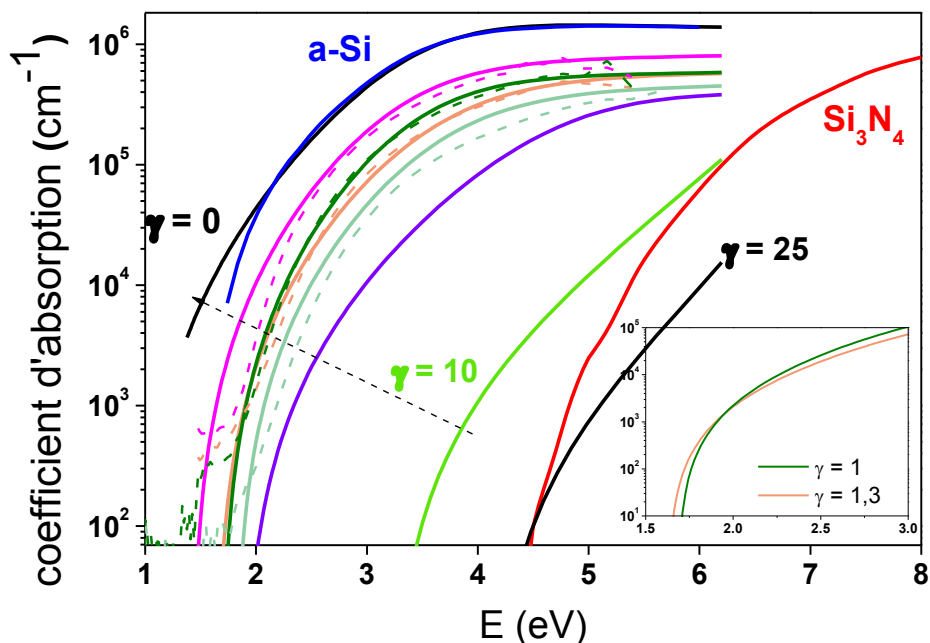


Figure 5.1 : coefficient d'absorption des alliages a-Si $_x$:H tels que déposés mesurés par ellipsométrie (lignes pleines) et spectrophotométrie UV-Vis (lignes discontinues). Les coefficients d'absorption des matériaux de référence a-Si [140] et Si_3N_4 [169] sont tracés pour comparaison.

5.1.2 Evolution du gap optique et du préfacteur de Tauc

En raison de la présence d'états localisés près de la bande de valence et la bande de conduction, le gap optique est un paramètre mal défini pour les semi-conducteurs amorphes. La méthode de Tauc décrite précédemment (équation 3.3) a été utilisée pour déterminer le gap des couches a-Si $_x$:H telles que déposées [170]. De même que pour les couches a-Si $_x$:H (ainsi que pour le reste du chapitre), il est extrait de la mesure du coefficient d'absorption dans l'intervalle $10^4 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Le gap de Tauc est représenté sur la Figure 5.2 en fonction de γ et en fonction du pourcentage de silane. On

observe une variation non linéaire du gap qui passe de 1,95 eV pour une couche de silicium amorphe ($\gamma = 0$) à 5,1 eV pour une couche proche de la stœchiométrie ($\gamma = 10$). Pour les couches à grand gap, en raison de la faible concentration de Si, nous pouvons considérer les couches homogènes. Le gap mesuré correspond donc au gap effectif du matériau : il est relié au rapport atomique N/Si ainsi qu'au rapport N-H/Si-H [171], ce qui est similaire aux couches a-SiC_x:H dont le gap est contrôlé par la concentration en carbone. En revanche pour les couches riches en Si, les mesures XPS et Raman ont montré que les couches étaient composées de domaines de Si amorphes encapsulés dans une matrice a-SiN_x:H riche en Si. Le gap déterminé dans ce cas-là est donc ambiguë puisque l'absorption a lieu à la fois dans la matrice et dans les domaines de Si.

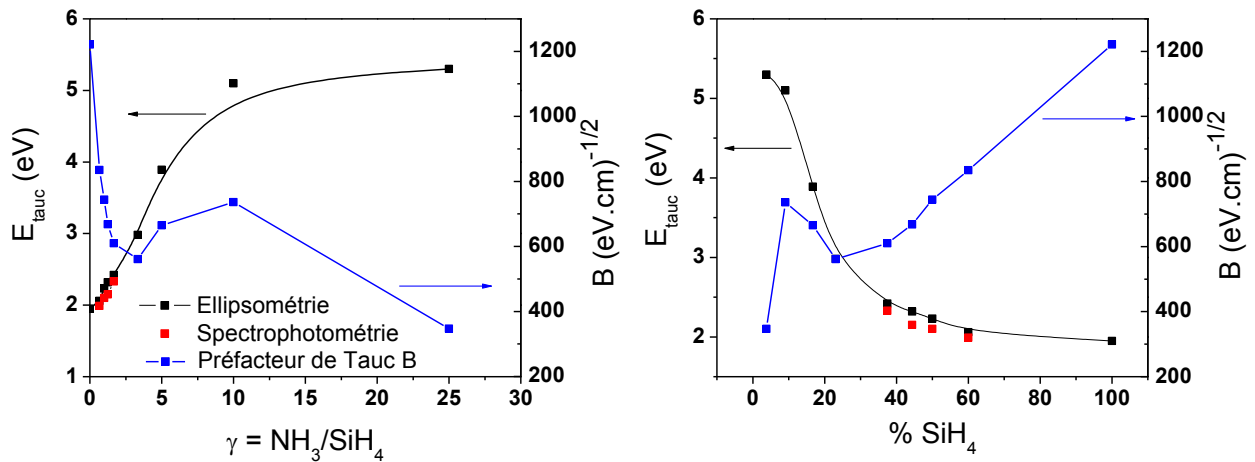


Figure 5.2 : gap de Tauc E_{Tauc} des alliages a-SiN_x:H mesuré par spectrophotométrie et ellipsométrie, et préfacteur de Tauc B mesuré par ellipsométrie, en fonction de γ et du pourcentage de silane.

La Figure 5.2 montre également l'évolution du préfacteur de Tauc (décrit dans le chapitre 2) extrait des courbes de Tauc des mesures ellipsométriques. Le préfacteur de Tauc B reflète l'étendue du désordre au sein des couches qui se manifeste par des bords de bande de valence et de conduction plus larges, ainsi qu'une densité d'états localisés en bord de bande plus importante [172]. Pour les couches riches en Si ($0 \leq \gamma \leq 3,3$), on remarque que le préfacteur de Tauc diminue lorsqu'on incorpore de l'azote, soit lorsque le rapport N/Si augmente. Les états liants et anti-liants Si-Si qui se situent près de la bande de valence et de conduction respectivement, ainsi que les liaisons Si-H, pourraient expliquer les valeurs élevées de B pour les couches riches en Si. Avec l'incorporation d'azote, ces liaisons sont progressivement remplacées par des liaisons Si-N qui ne possèdent pas d'états dans le gap, et en conséquence B diminue. Lorsqu'on se rapproche de la stœchiométrie, le préfacteur de Tauc augmente ce qui peut s'expliquer par la présence de liaisons pendantes de l'azote au sommet de la bande de valence (N_2^0 , N_2^-), comme l'a suggéré Robertson [173]. Enfin, pour $\gamma = 25$, le préfacteur de Tauc diminue à nouveau. On aurait alors de plus nombreuses liaisons N-H situées en dehors du gap et donc des bords de bande moins larges. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature : pour des couches riches en Si, c'est-à-dire pour une augmentation du gap de 2,5 eV à 3,5 eV, Esposito observe également une diminution de

B [1]. Pour des couches proches de la stœchiométrie, Dupont rapporte une augmentation de B lorsque le gap de Tauc passe de 4,2 eV à 5,1 eV [62].

5.2 Détermination des propriétés optiques des nc-Si par ellipsométrie spectroscopique

Comme pour le cas des couches telles que déposées, les couches a-SiN_x ont été systématiquement étudiées après recuit par ellipsométrie spectroscopique (SE). Cette technique présente un réel avantage en raison de son caractère non destructif, non perturbateur et non contaminant. Outre la détermination de l'épaisseur des couches minces et de la fraction volumique des différentes phases présentes, une modélisation appropriée des spectres peut permettre d'estimer les indices optiques et les constantes diélectriques des nc-Si.

5.2.1 Description du modèle utilisé

Nous avons vu au chapitre 2 que la modélisation des spectres ellipsométriques peut s'effectuer à partir de deux modèles selon la nature des matériaux étudiés : les lois de dispersion ou l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA). Un mélange de ces deux modèles est également possible, que l'on pourra alors appeler modèle mixte. Dans ce cas-là, les indices optiques de l'un des matériaux utilisés dans le BEMA sont inconnus et peuvent être modélisés par une loi de dispersion. Dans la partie précédente, les mesures XPS montrent que nos matériaux nanocomposites sont composés de deux phases majeures : une matrice de Si₃N₄ amorphe et une phase cristalline correspondant aux nc-Si. Nous avons donc utilisé le mélange de deux matériaux dans le BEMA, avec d'un côté les indices d'une couche Si₃N₄ de référence [113] et de l'autre les indices du silicium nanocristallin :

$$f_{nc-Si} \left(\frac{\epsilon_{nc-Si} - \epsilon_e}{\epsilon_{nc-Si} + 2\epsilon_e} \right) + f_{Si_3N_4} \left(\frac{\epsilon_{Si_3N_4} - \epsilon_e}{\epsilon_{Si_3N_4} + 2\epsilon_e} \right) = 0 \quad (5.2)$$

où ϵ_{nc-Si} et $\epsilon_{Si_3N_4}$ sont les permittivités relatives, et f_{nc-Si} et $f_{Si_3N_4}$ les fractions volumiques des nanocristaux de silicium et de la matrice Si₃N₄ respectivement. En raison des modifications induites par les effets de taille sur la structure électronique des nc-Si, il ne nous est pas permis d'utiliser des constantes optiques de référence pour modéliser les indices des nc-Si. De nombreux auteurs ont tenté de déterminer les fonctions diélectriques de nanostructures de silicium par ellipsométrie. Selon les études, des lois de dispersion de Forouhi-Bloomer [174], de Tauc-Lorentz (TL) [175][176] ou encore de Gauss-Lorentz [177] ont été utilisées avec des résultats assez contradictoires. Les études s'accordent toutefois à montrer un effet de réduction de l'amplitude et d'élargissement des fonctions diélectriques avec la diminution de la taille des nc-Si. De plus, un décalage des points critiques E₁ et E₂ (liés aux transitions énergétiques) vers les hautes énergies semblent indiquer un effet de confinement quantique [175][178]. D'après Naciri, la distribution en taille des nc-Si aurait

également un effet de lissage sur les fonctions diélectriques mesurées [179]. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir recours à une fonction de dispersion afin de décrire les indices optiques des nc-Si présents dans nos matériaux. Pour cela, nous avons utilisé une fonction de dispersion de Tauc-Lorentz (équation 2.30 du chapitre 2) qui est adaptée à la description des indices du Si nanocristallin d'après [175][114][176][180].

Un modèle simple à deux couches (substrat/a-SiN_x/SiO₂/air) a été utilisé pour cette analyse. La présence de l'oxyde de surface est indispensable dans le modèle pour obtenir une bonne correspondance entre les valeurs de Ψ et Δ mesurées et modélisées. Cette couche de silice intègre également la rugosité de surface. Les modélisations sont basées sur des calculs itératifs utilisant des algorithmes de régression linéaire de type Levenberg-Marquardt. Le niveau de similarité entre les courbes mesurée et modélisée est alors donné par l'écart quadratique moyen σ^2 . Les paramètres ajustables dans le modèle à deux couches sont au nombre de huit : les cinq paramètres A, C, E₀, E_g et n_∞ de la fonction de dispersion de TL, ainsi que l'épaisseur de la couche nanocomposite, la fraction volumique des nc-Si dans cette couche nanocomposite, et l'épaisseur de la couche d'oxyde.

5.2.2 Résultats du modèle ellipsométrique

Pour les couches a-SiN_x riches en Si ($\gamma = 0,7$ à $\gamma = 1,7$) et recuites, les valeurs des huit paramètres du modèle déterminées suite à la régression linéaire sont rapportées dans le Tableau 5.1. Pour tous les échantillons, l'écart-type est très faible (de l'ordre de 10⁻⁴), de même que les erreurs sur les épaisseurs et la fraction volumique de nc-Si, ce qui indique des valeurs fiables. On observe une épaisseur d'oxyde assez conséquente à la surface malgré les précautions prises pour éviter l'oxydation lors du recuit. Comme on pouvait s'y attendre, la fraction volumique de nc-Si augmente avec le pourcentage de silicium. Pour l'échantillon le plus riche en Si ($\gamma = 0,7$), les nc-Si représentent 57 % du volume de la couche, ce qui est conséquent. On peut s'attendre dans ce cas à obtenir la coalescence des nc-Si comme on a pu l'observer sur les images de microscopie électronique du chapitre 4. Le gap E_g extrait de la loi de dispersion de TL montre une légère augmentation de 1,58 eV et 1,67 eV lorsque la taille des nc-Si diminue de 4,6 nm à 3,8 nm. Comparés à la valeur du gap du Si massif de 1,12 eV, ces résultats semblent indiquer un phénomène de confinement quantique dans les nanostructures de Si. Les faibles variations de E_g correspondraient bien aux faibles variations de la taille des nc-Si déterminée par spectroscopie Raman.

Echantillon	Epaisseur SiO ₂ (nm)	Epaisseur a-SiN _x (nm)	Fraction vol. nc-Si (%)	E _g (eV)	n _∞	A ₀ (eV)	E ₀ (eV)	C (eV)
$\gamma = 0,7$	6,1 ± 0,2	311,8 ± 0,6	57 ± 1	1,58	0,15	202	4,08	2,01
$\gamma = 1$	7,0 ± 0,3	320,2 ± 0,8	48 ± 1	1,63	0,61	234	4,09	2,28
$\gamma = 1,3$	6,9 ± 0,2	379,9 ± 0,9	45 ± 2	1,66	0,95	226	3,96	2,26
$\gamma = 1,7$	6,1 ± 0,2	370,4 ± 0,6	38 ± 1	1,67	1,06	237	3,75	2,45

Tableau 5.1 : paramètres du modèle ellipsométrique pour les différents échantillons.

5.2.3 Propriétés optiques des nc-Si

5.2.3.1 Evolution des fonctions diélectriques des nc-Si

Les fonctions diélectriques des nc-Si déterminées à partir de la loi de dispersion de Tauc-Lorentz précédente sont représentées sur la Figure 5.3 et comparées à celles du Si cristallin massif. La différence fondamentale avec le Si massif est ici la disparition des points critiques E_1 et E_2 sur la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe (ϵ_2), qui révèle la présence d'un seul pic large pour tous les échantillons situé entre E_1 et E_2 . Il faut noter qu'un seul oscillateur est suffisant pour obtenir les fonctions diélectriques des nc-Si, alors que l'utilisation de plusieurs oscillateurs dans le modèle de TL ne permet pas de trouver une convergence entre les spectres ellipsométriques calculés et mesurés. Des observations similaires ont été faites à partir de la loi de dispersion de TL mais aussi de Forouhi-Bloomer (FB). Par exemple, dans le travail de Lioudakis *et al.* [174], bien que les fonctions diélectriques soient déterminées à partir d'une loi de FB à trois oscillateurs, la modélisation montre une réduction drastique de l'intensité du point critique E_1 qui forme avec E_2 un pic large et unique. Sur la Figure 5.3, nous observons également que l'amplitude de ϵ_2 tend à diminuer avec le pourcentage de silicium, et plus particulièrement avec la taille des nc-Si. Cela est en accord avec diverses études expérimentales menées sur des nc-Si encapsulés dans des matrices SiO_2 ou Si_3N_4 [166][181]. Notamment, les valeurs des amplitudes sont très proches des valeurs mesurées par Naciri *et al.* pour des nc-Si dont la taille est comprise entre 3 et 5 nm [175], ce qui correspond aux tailles déterminées pour nos échantillons.

La littérature montre ainsi une réduction de l'amplitude et un élargissement du spectre de ϵ_2 avec la diminution de la taille des nc-Si, et ce malgré les divers modèles ellipsométriques utilisés [176][182][166][175][174][181]. La position en énergie, l'élargissement et l'intensité (c'est-à-dire la force d'oscillateur qui est représentatif de la densité d'états pour cette transition) du PC E_1 sont en effet fortement impactés par les interactions électron-trou (excitons) et électron-phonon dans les structures confinées [183]. La position énergétique du point critique E_2 est en revanche peu influencée par les effets de taille, mais la réduction des dimensions a aussi pour effet de diminuer la force d'oscillateur de E_2 . Ces effets ont finalement pour conséquence la disparition des points critiques E_1 et E_2 au profit d'un pic large centré autour de E_2 et d'amplitude décroissante avec la réduction en taille des nc-Si.

Nous observons en revanche un décalage vers les faibles énergies du maximum des spectres ϵ_2 avec la diminution de la taille des nc-Si. Cette observation est contraire aux travaux concernant des nc-Si dans des matrices SiO_2 . Le décalage des pics d'absorption vers les fortes énergies est généralement expliqué à partir de l'interaction électron-trou dans les structures confinées. Dans notre cas, le confinement quantique ne semble pas jouer un rôle dominant en raison du décalage vers les faibles énergies mesuré. Kamineni et Diebold ont montré que les interactions électron-phonon ont également un impact important sur le point critique E_1 pour des puits quantiques de c-Si [183]. Avec la diminution de l'épaisseur de

ces puits, les auteurs observent un décalage vers les faibles énergies et un élargissement de E_1 . L'étude des fonctions diélectriques de ces puits en fonction de la température indique que les phonons acoustiques et optiques contribuent à l'élargissement du pic, alors que seuls les phonons acoustiques influencent la position du point critique E_1 . De plus, en recouvrant les puits quantiques de matériaux de nature différente (SiO_2 , HfO_2), les auteurs montrent que les modes des phonons acoustiques sont influencés par la rigidité de ces matériaux. Autrement dit, la réponse optique du Si confiné peut être modifiée par les propriétés élastiques du matériau d'encapsulation. Or, le module d'Young d'une matrice Si_3N_4 (≈ 310 GPa) est grand devant celui d'une matrice SiO_2 (≈ 75 GPa). Nous pouvons donc suggérer que l'interaction électron-phonon est dominante devant l'interaction électron-trou dans le cas de nc-Si encapsulés dans une matrice de nitrure, ce qui n'est pas le cas pour une matrice d'oxyde. La modification de la fonction diélectrique ϵ_2 pour des tailles de nc-Si décroissantes, et en particulier le décalage vers les faibles énergies, peut alors être interprétée par l'interaction électron-phonon dans les structures confinées. Dans son travail de thèse portant sur les constantes diélectriques du Si nanostructuré dans des matrices de nitrure, Keita observe également un décalage vers le rouge des spectres de ϵ_2 pour des fractions volumiques de Si décroissantes (sans pour autant connaître précisément la taille des particules).

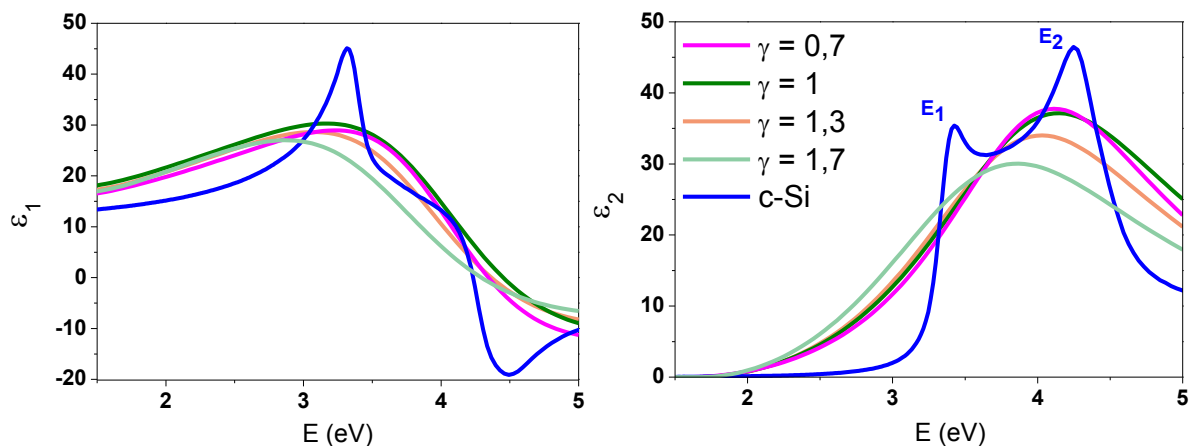


Figure 5.3 : fonctions diélectriques des nc-Si pour les différents échantillons déterminées à partir d'une loi de dispersion de Tauc-Lorentz et pour le Si cristallin massif.

5.2.3.2 Interprétation physique de l'évolution des paramètres de Tauc-Lorentz

Le Tableau 5.1 montre des variations importantes des paramètres A_0 , C , E_0 et E_g de la loi de dispersion de Tauc-Lorentz pour les différents échantillons. Ces modifications peuvent être interprétées à partir des propriétés structurales des matériaux.

- Paramètre d'amplitude A_0

Le paramètre d'amplitude est relié à la densité des nc-Si ainsi qu'à la force d'oscillateur de la transition interbande [180]. Lorsque γ passe de 0,7 à 1, on observe une augmentation de A_0 qui peut être due à une meilleure isolation des domaines de Si et donc à une augmentation

de la densité de nc-Si dans l'échantillon $\gamma = 1$ par rapport à l'échantillon $\gamma = 0,7$ qui contient des nc-Si coalescés. Pour les échantillons $\gamma = 1$ à $\gamma = 1,7$ le paramètre A_0 est ensuite relativement stable.

- Paramètre d'élargissement C

Ce paramètre qui décrit l'élargissement des spectres de ϵ_2 est relié à la distribution en taille et au désordre dans le matériau. De manière générale, on observe que C varie de façon inverse avec la taille des nc-Si, ce qui suggère une augmentation du désordre et de la distribution en taille des particules pour des nc-Si de taille décroissante.

- Energie de transition E_0

L'énergie de transition est caractéristique de la densité d'états joints des nc-Si. Nous n'observons pas de variations importantes de ce paramètre. La taille des nc-Si a donc peu d'influence sur ce paramètre, ce qui est en accord avec [180] et [115].

- Energie de gap E_g

Comme nous l'avons vu précédemment, le gap E_g augmente légèrement en raison du confinement quantique des nc-Si. Les valeurs du gap E_g (entre 1,58 eV et 1,67 eV) sont typiques de nc-Si d'une taille d'environ 4 ± 1 nm d'après différents travaux de la littérature [184][185][180]. Cela correspond à la diminution du diamètre des nc-Si de 4,6 nm à 3,8 nm mesuré pour nos échantillons par spectroscopie Raman.

La détermination du coefficient d'extinction k à partir de la loi de Tauc-Lorentz nous a permis de tracer la courbe de Tauc liée à l'absorption des nc-Si (Figure 5.4). Le gap de Tauc a là aussi été déterminé pour l'intervalle d'absorption situé entre 10^4 cm^{-1} et 10^5 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec le travail de Naciri *et al.* [175]. Nous obtenons des valeurs qui varient entre 1,63 eV et 1,7 eV. Cela correspond bien aux valeurs E_g trouvées à partir de la loi de TL.

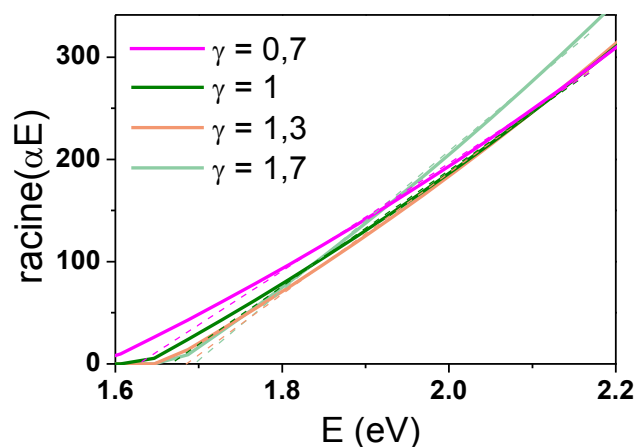


Figure 5.4 : courbes de Tauc des échantillons contenant des nc-Si déterminées à partir du modèle de Tauc-Lorentz.

La couche de référence $\gamma = 10$ après recuit a également été mesurée et modélisée par ellipsométrie. Cette couche qui n'est pas riche en Si comme le montre la Figure 4.4(b1) ne contient pas de nc-Si. Elle peut donc être considérée comme homogène et modélisée à partir d'une simple loi de dispersion de Forouhi-Bloomer. Les indices n et k déterminés dans ce cas-là sont très proches des indices du matériau de référence Si₃N₄ donnés par [113]. D'après la méthode de Tauc, on trouve un gap élevé de 5,1 eV.

5.2.4 Conclusion

La modélisation des spectres ellipsométriques à partir de la théorie des milieux effectifs et de la loi de dispersion de Tauc-Lorentz nous a permis de déterminer les fonctions diélectriques des nc-Si encapsulés dans des matrices Si₃N₄ en fonction de leur taille. Les fonctions diélectriques révèlent un pic large centré près du point critique E_2 du Si massif, ainsi qu'une diminution de l'amplitude et un élargissement des pics avec la réduction de la taille des nc-Si. Ces observations sont accord avec les résultats théoriques et expérimentaux de la littérature concernant des nc-Si encapsulés dans des matrices SiO₂. On remarque en revanche un décalage des pics vers les faibles énergies avec la réduction de la taille que l'on attribue à la prédominance des interactions électron-phonon sur les interactions électron-trous, c'est-à-dire sur le confinement quantique des électrons. Cette effet est expliqué par une différence d'élasticité des matrices SiO₂ et Si₃N₄. Enfin, malgré son influence réduite sur les constantes diélectriques des nc-Si, le confinement quantique est mis en évidence par l'évolution du paramètre E_g .

5.3 Absorption des couches a-SiN_x contenant des nc-Si (mesures de réflexion-transmission)

5.3.1 Influence du rapport γ

Nous avons représenté sur la Figure 5.5 les coefficients d'absorption α des couches a-SiN_x contenant des nc-Si ($0,7 \leq \gamma \leq 1,7$) déterminés à partir de mesures de réflexion-transmission. Les coefficients d'absorption déterminés pour les couches telles que déposées sont tracés à titre de comparaison (lignes discontinues). Entre 1,5 eV et 2 eV, on observe dans tous les cas un coefficient d'absorption plus élevé après recuit. Au dessus de 2 eV, la différence d'absorption est beaucoup plus faible, excepté pour $\gamma = 1,7$. L'augmentation du coefficient d'absorption dans la partie de faible énergie est caractéristique de la formation de silicium cristallin [1]. Pour les matériaux non recuits, nous avons en effet mesuré un gap entre 2 eV et 2,3 eV (Figure 4.8). La partie de faible absorption, au dessous de 2 eV, a alors été attribuée aux défauts de bord de bande. Dans le cas des matériaux recuits (riches en Si), nous sommes en présence d'une couche biphasée et l'on peut considérer que seuls les nc-Si absorbent au dessous de 5,1 eV qui est la limite d'absorption de la matrice Si₃N₄.

Si l'on fait l'hypothèse que la matrice est totalement transparente dans l'intervalle d'énergie 1,5-5,1 eV (on néglige les défauts présents dans le gap ou en bord de bande qui peuvent également absorber) et que seuls les nc-Si absorbent, il faut alors prendre en compte les différences d'absorption liées au volume des nc-Si dans ces couches. Sur la Figure 5.5(b), nous avons tracé les coefficients d'absorption des échantillons $0,7 \leq \gamma \leq 1,7$ normalisés par le pourcentage volumique des nc-Si déterminés par ellipsométrie, c'est-à-dire par l'épaisseur équivalente de Si cristallin. On observe le recouvrement presque parfait des courbes, ce qui indique que les propriétés optiques des nc-Si sont très proches pour les différents échantillons. Une fois encore, on peut donc faire le parallèle avec la spectroscopie Raman qui montre des variations assez faibles de la taille des nc-Si lorsque γ varie. La spectrophotométrie UV-Vis manque probablement de précision pour mettre en évidence les légères différences des constantes optiques des nc-Si.

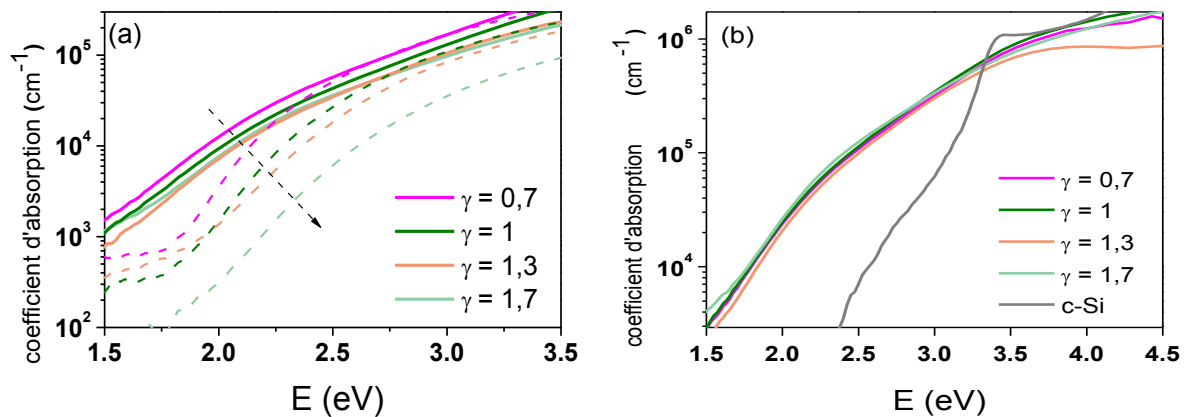


Figure 5.5 : (a) coefficient d'absorption des couches de nitrure riches en Si telles que déposées (lignes discontinues) et recuites (lignes pleines) mesuré par spectrophotométrie UV-Vis. (b) coefficient d'absorption normalisé par le volume de nc-Si déterminé par ellipsométrie.

Sur la Figure 5.5(b), le spectre d'absorption du Si cristallin massif a également été tracé. Dans la partie de faible énergie, le coefficient d'absorption des nc-Si est de plusieurs ordres de grandeur plus élevé que celui du Si massif. Cet effet est lié à l'augmentation de la force d'oscillateur de l'exciton dans le silicium nanostructuré : en effet, en confinant un exciton dans un volume réduit, les fonctions d'onde de l'électron et du trou se chevauchent spatialement, ce qui a pour effet d'accroître l'énergie de liaison de l'exciton et la force d'oscillateur [186]. Le coefficient d'absorption α est lié à la force d'oscillateur par la relation :

$$\alpha = f_{nc-Si} / V_{nc-Si} \quad (5.3)$$

où f_{nc-Si} est la force d'oscillateur des nc-Si et V_{nc-Si} est le volume des nc-Si. Les observations faites sur la Figure 5.5(b) semblent donc indiquer un effet de confinement quantique au sein des nc-Si sans qu'il y ait toutefois de différence entre les échantillons. En revanche, le Si massif montre un coefficient d'absorption plus élevé dans l'UV que les nc-Si. Outre son gap indirect de 1,12 eV, le Si possède en effet un gap direct de 3,4 eV dans sa structure de bande

qui correspond à la transition E_1 et qui explique ici la forte absorption pour des énergies de photon élevées.

5.3.2 Détermination du gap par spectrophotométrie UV-Vis

De la même façon que précédemment, le gap de Tauc a pu être déterminé par spectrophotométrie UV-Vis dans l'intervalle d'absorption situé entre 10^4 cm^{-1} et 10^5 cm^{-1} . Pour les 4 échantillons analysés, nous trouvons un gap d'environ 1,7 eV sans qu'il y ait de différence significative entre les échantillons. Cette valeur est très proche du paramètre E_g de la loi de dispersion de TL ainsi que des valeurs du gap de Tauc déterminées par ellipsométrie (résumées dans le Tableau 5.2).

Echantillon	E_g (Tauc-Lorentz)	E_{Tauc} (ellipsométrie)	E_{Tauc} (Réflexion-transmission)
$\gamma = 0,7$	1,58	1,63	1,7
$\gamma = 1$	1,63	1,65	1,7
$\gamma = 1,3$	1,66	1,68	1,7
$\gamma = 1,7$	1,67	1,70	1,7

Tableau 5.2 : gap des nc-Si déterminé à partir de différentes méthodes.

5.4 Etude de la photoluminescence des couches a-SiN_x contenant des nc-Si

Afin de mieux comprendre les propriétés optiques et électroniques des couches de nitrure de silicium contenant des nc-Si, il est intéressant d'étudier les transitions radiatives induites par l'excitation lumineuse de ces matériaux. En particulier, l'observation d'un signal de photoluminescence (PL) attribué sans ambiguïté aux nc-Si et dépendant de leur taille serait une évidence directe d'un phénomène de confinement quantique. Toutefois, malgré les nombreux travaux publiés sur le sujet, l'origine de la PL de couches a-SiN_x contenant des nc-Si est encore à éclaircir. Au contraire de nc-Si encapsulés dans une matrice SiO₂, la luminescence des films à base de nitrure de silicium est en effet compliquée par la présence de nombreux centres radiatifs tels que les défauts de la matrice, les interfaces ou les nc-Si (dont nous avons fait une synthèse dans le chapitre 1). Selon les études, les auteurs attribuent la luminescence à une convolution de ces centres radiatifs ou à un seul type de transition [187][188][189]. De plus, le décalage du signal de PL avec la composition des couches est souvent attribué à un effet de confinement quantique au sein des nc-Si sans avoir toujours identifié la présence de nc-Si dans ces couches ni pris en compte la PL de la matrice de nitrure. Dans un article abondamment cité [184], Park mesure ainsi un signal de PL entre 2 et 3 eV qui est attribué à des nanoparticules de Si amorphes de taille variable encapsulées dans une matrice de nitrure de silicium, mais la luminescence de la matrice n'est pas abordée. Il a pourtant été montré que le nitrure de silicium amorphe possède un signal de PL important qui dépend étroitement de sa composition [75]. Dans ce contexte, la luminescence de nc-Si encapsulés dans une matrice de nitrure semble donc être un

phénomène complexe qu'il est important de clarifier. C'est pourquoi, dans cette partie nous étudions la PL des couches a-SiN_x contenant des nc-Si en regard des résultats précédents concernant la structure des couches et des interfaces.

5.4.1 Détails expérimentaux

Les quatre échantillons $0,7 \leq \gamma \leq 1,7$ recuits déposés sur substrat Si ont été analysés. L'échantillon de référence $\gamma = 10$ a également été étudié car sa structure et sa composition sont proches de la matrice Si₃N₄ des échantillons nanocomposites. Le montage de photoluminescence résolue en temps a été schématisé sur la Figure 2.11 du chapitre 2. En raison d'un signal de PL très faible, nous avons dû augmenter au maximum le temps d'exposition et le gain d'amplification sur le détecteur. Une puissance d'excitation importante de $5,7 \text{ W.cm}^{-2}$ a été utilisée. Les spectres étant trop larges pour l'acquisition en une fois par le système de détection, environ dix images ont été enregistrées pour chaque échantillon en faisant varier la position du réseau d'analyse optique. Toutefois, le détecteur présentant des défauts d'homogénéité, l'intensité de l'émission sur ses bords est réduite. Le recouvrement des images n'est donc pas parfait ce qui peut avoir pour effet une légère déformation des spectres. Un filtre passe-haut a été placé entre l'échantillon et le détecteur afin de couper les signaux d'énergie $E > 2,61 \text{ eV}$ et d'éviter ainsi la contribution du laser ($3,26 \text{ eV}$). Les analyses ont été réalisées dans un premier temps à 300 K puis à 15 K.

5.4.2 Description des résultats

Les spectres de PL des différents échantillons intégrés temporellement et mesurés à 300 K sur l'intervalle $1,4 - 2,8 \text{ eV}$ sont représentés sur la Figure 5.6(a). Tous les spectres sont larges et peu intenses, ce qui explique le faible rapport signal/bruit. L'échantillon de référence $\gamma = 10$ émet un signal de PL dont la position du maximum se trouve à environ $2,15 \text{ eV}$. Pour cet échantillon on observe une contribution de plus haute énergie autour de $2,55 \text{ eV}$. Les quatre échantillons riches en Si présentent un signal de PL dont l'intensité est croissante et dont le maximum se décale de $2,3 \text{ eV}$ à $2,2 \text{ eV}$ lorsque γ passe de $0,7$ à $1,7$. Le déclin de PL de ces différents matériaux détecté à $2,25 \text{ eV}$ est tracé sur la Figure 5.6(b). Pour l'échantillon $\gamma = 10$, la décroissance de luminescence est de type bi-exponentiel, avec un premier temps court (20 ps) et un deuxième temps très long ($> 10 \text{ ns}$) que l'on ne peut pas mesurer avec notre système. En effet, le taux de répétition des impulsions laser de 80 MHz ($12,5 \text{ ns}$) limite la mesure à des temps de vie inférieurs à 5 ns . La dynamique de PL des échantillons riches en Si est très différente de l'échantillon de référence, avec des temps de décroissance beaucoup plus courts ($\approx 100 \text{ ps}$). On n'observe pas de différence significative d'un échantillon à l'autre.

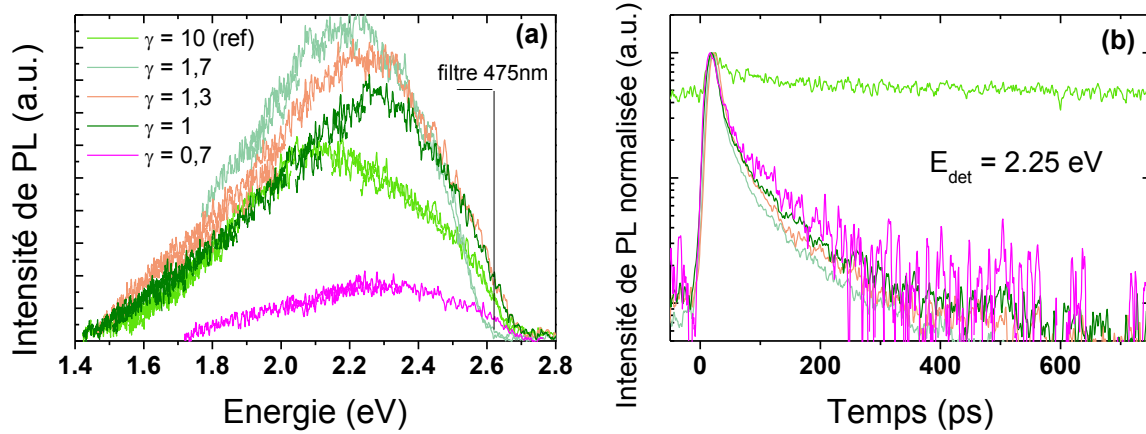


Figure 5.6 : (a) spectres de PL intégrés temporellement et (b) dynamique de PL détectée à 2,25 eV des couches a-SiN_x riches en Si et de l'échantillon de référence $\gamma = 10$ après recuit.

5.4.3 Discussion

5.4.3.1 Couche de référence

Commençons par discuter les résultats obtenus pour l'échantillon de référence $\gamma = 10$. D'après le spectre XPS et la déconvolution réalisée, nous avons mesuré un rapport N/Si = 1,28 ce qui correspond à une couche proche de la composition de Si₃N₄ avec quelques atomes de Si en excès et donc quelques liaisons Si-Si. Cette couche peut être considérée homogène et ne contient pas de nc-Si en raison de la trop faible quantité de Si en excès. La PL mesurée ne peut donc provenir que de la couche a-SiN_x elle-même. La PL du nitrure de silicium amorphe a été largement étudiée et les auteurs s'accordent pour attribuer la PL à deux mécanismes de recombinaison [82]. D'une part, les processus de recombinaisons électron-trou entre les états localisés de bord de bande après thermalisation, d'autre part les processus de recombinaison radiative des défauts profonds (cf. Figure 1.13). Dans le premier cas, la position du pic de luminescence est étroitement liée au gap de Tauc E_{Tauc} du nitrure de silicium. Le modèle de Dunstan suppose que les processus de recombinaison sont contrôlés par la distribution des états localisés de bord de bande, et que les porteurs excités thermalisent vers les états voisins de moindre énergie (de façon non-radiative) avant de recombiner et d'émettre un photon. Dunstan prédit un pic de luminescence situé à une énergie E sous le gap E_T telle que [76] :

$$\Phi_{PL}(E_{Tauc} - E) \propto \exp(-\beta_L E)(1 - \exp(-\beta_L E))^N \quad (5.4)$$

où β_L est proportionnel à l'inverse de l'énergie d'Urbach qui dépend de la pente du coefficient d'absorption dans le domaine de faible énergie. Dunstan prévoit la thermalisation des porteurs sur $N+1$ états localisés de bord de bande. Un temps de vie très court, de l'ordre de quelques nanosecondes, a été mesuré pour ces processus de thermalisation-recombinaison [82]. Dans le deuxième cas, les processus de recombinaison à partir des défauts profonds très localisés et donc très stables ont en revanche un temps de vie plus

long. Parmi ces défauts profonds, les liaisons pendantes du silicium Si_0 situées au milieu du gap du nitrure de silicium sont majoritaires (cf. chapitre 1). D'après les différents travaux publiés, ces deux mécanismes ont un signal de PL large et centré autour de 2,5 eV pour le nitrure de silicium proche de la stœchiométrie [79][75][82][188][187][84], ce qui les rend difficiles à distinguer si ce n'est par la mesure de la dynamique de PL.

La décroissance de type bi-exponentielle de l'échantillon de référence peut être expliquée à partir de ces résultats. Dans un premier temps, des processus de thermalisations-recombinaisons des paires électron-trou expliqueraient la décroissance rapide de la PL, alors que des processus de recombinaisons dus aux liaisons pendantes du silicium seraient dans un deuxième temps responsables des temps de vie de PL plus longs. Afin de mieux comprendre ces processus, la dynamique de la PL de cet échantillon a été tracée pour différentes énergies (Figure 5.7).

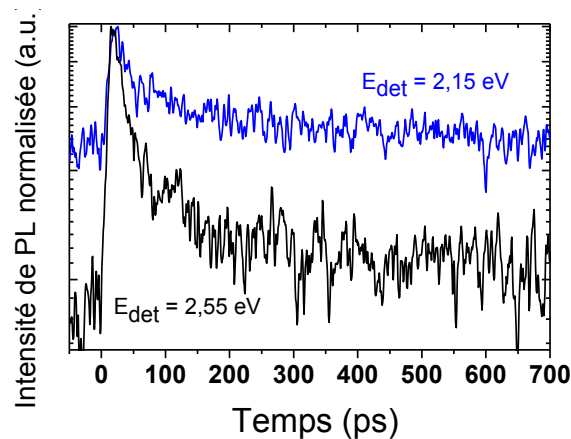


Figure 5.7 : dynamique de la PL de l'échantillon de référence $\gamma = 10$ pour différentes énergies détectées.

A 2,15 eV, le signal est majoritairement dominé par les recombinaisons dues aux liaisons pendantes du silicium. En effet, après un cycle de 12,5 ns (taux de répétition des impulsions laser d'excitation), c'est-à-dire juste avant une nouvelle impulsion laser, le signal de PL est à peine inférieur au signal qui suit l'impulsion laser. Cela indique un temps de vie long qui ne peut toutefois pas être mesuré précisément en raison de la fréquence élevée du laser. A 2,55 eV en revanche, on observe une décroissance rapide avec un signal fortement atténué après 12 ns, ce qui indique une PL dominée par des processus de thermalisations-recombinaisons. Ces deux processus peuvent ainsi expliquer la forme et la position du spectre de PL de l'échantillon de référence. Le pic principal à 2,15 eV est dû aux recombinaisons radiatives des liaisons pendantes du Si alors que la contribution à 2,55 eV est la conséquence des processus de thermalisations-recombinaisons des états localisés de bord de bande. Il se pourrait que les liaisons pendantes de l'azote jouent également un rôle en émettant un signal de PL à 3 eV [79][187]. Toutefois, celui-ci ne peut pas être détecté par notre système limité par le filtre à 475 nm (2,61 eV).

Afin de confirmer ces résultats, le signal de PL de l'échantillon de référence a été intégré sur différents intervalles de temps : un intervalle de temps courts situé juste après l'impulsion laser (0-100 ps) et un intervalle de temps longs (650-750 ps). Les spectres de PL en fonction de l'énergie calculés pour ces deux intervalles sont représentés sur la Figure 5.8(a). Du fait de l'intégration partielle, les spectres sont très bruités. Aux temps courts, le spectre est peu modifié car les deux types de défauts contribuent au signal de PL. Pour l'intervalle de temps longs, la contribution de haute énergie s'effondre et seul le pic à 2,15 eV subsiste. Si l'on trace la différence entre ces spectres (Figure 5.8(b)), on observe ainsi clairement un signal centré autour de 2,55 eV. Cela vient confirmer la double contribution au signal de PL du nitrure de silicium : les défauts de temps de vie longs et les défauts de temps de vie courts à 2,15 eV et 2,55 eV respectivement. Outre ces transitions radiatives, la faible intensité du signal indique que des recombinaisons non radiatives viennent considérablement atténuer la photoluminescence (« PL quenching » en anglais). Celles-ci peuvent également être dues aux liaisons pendantes du Si.

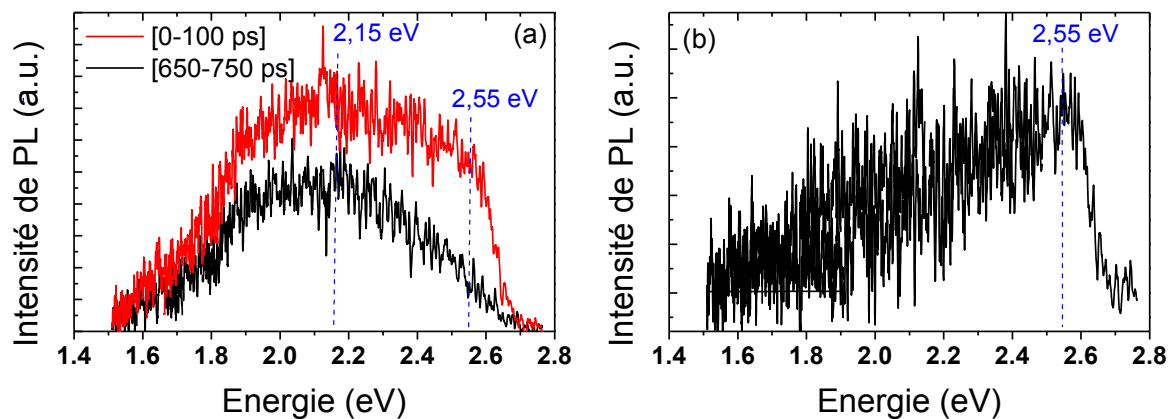


Figure 5.8 : (a) spectre de PL après intégration sur un intervalle de temps longs (650-750 ps) et un intervalle de temps courts (0-100 ps). (b) Différence entre les spectres de PL de temps courts et de temps longs.

5.4.3.2 Couches contenant des nc-Si

D'après la Figure 5.6, les échantillons contenant des nc-Si présentent des spectres et des dynamiques différentes par rapport à l'échantillon sans nc-Si. Cela indique une corrélation étroite entre la structure des couches et les propriétés de PL. Pour autant, la luminescence ne semble pas provenir des nc-Si. Dans ce cas, on pourrait en effet s'attendre à un décalage de la position des spectres vers le bleu pour des tailles de nc-Si décroissantes, c'est-à-dire lorsque γ augmente. Or, c'est l'inverse qui se produit, et on observe un léger décalage de 2,3 eV à 2,2 eV lorsque γ passe de 0,7 à 1,7. De plus, le temps de vie de PL de ces couches est de l'ordre de la nanoseconde, ce qui est beaucoup plus court que le temps de vie de quelques dizaines de μ s qui a été mesuré pour les nc-Si [22]. L'interprétation de la luminescence est donc à chercher au sein de la matrice ou aux interfaces. Nous faisons ici différentes hypothèses en relation avec les conclusions précédentes pour expliquer les

résultats observés. Toutefois, ces interprétations peuvent être sujettes à la controverse et doivent être renforcées par de plus amples caractérisations.

Pour les quatre échantillons contenant des nc-Si, deux contributions liées à la matrice Si_3N_4 et aux interfaces nc-Si/matrice sont à prendre en compte pour expliquer la forme et la position des spectres. Les temps de vie de luminescence très courts mesurés (de l'ordre de la centaine de picosecondes) excluent la contribution des défauts profonds Si^0 de la matrice en tant que transitions radiatives. Toutefois, les recombinaisons à partir des états localisés de bord de bande mesurées à 2,55 eV pour l'échantillon de référence semblent participer au signal de PL. Considérons maintenant les interfaces. Il a été montré que les atomes d'azote présents à la surface des nc-Si jouent un rôle crucial sur le signal de PL. D'après dal Negro, les ponts Si-N-Si d'interface luminescent en effet vers 2,2 eV avec un temps de vie de quelques ns seulement [86]. Nous avons effectivement montré à partir des mesures XPS que des ponts azotés permettent de faire la liaison entre deux atomes de Si appartenant aux nc-Si et un atome de Si de la matrice. La partie de faible énergie des spectres (entre 2 et 2,2 eV) pourrait donc être attribuée à la luminescence de ces ponts $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ d'interface.

Pour l'échantillon $\gamma = 0,7$, un signal de PL très faible est mesuré. Nous avons vu précédemment que cet échantillon comporte une fraction volumique importante de Si cristallin dont la conséquence est la coalescence des nc-Si. Le faible signal de PL pourrait alors s'expliquer par une densité importante de défauts non radiatifs au sein des nc-Si ou aux joints de grain qui masqueraient presque entièrement les transitions radiatives des interfaces nc-Si/matrice et de la matrice elle-même. Les nc-Si pourraient donc avoir un rôle de désactivation de la luminescence de certains processus en captant les porteurs photogénérés par transfert énergétique entre la matrice et les nc-Si.

A mesure que l'on diminue la quantité de silicium (lorsque γ augmente), les nc-Si sont mieux isolés les uns des autres et le volume de Si cristallin diminue : les transitions non radiatives s'estompent peu à peu au profit des transitions radiatives, ce qui résulte en un signal de PL plus intense. Le décalage des spectres vers le bleu pourrait alors indiquer que la luminescence des ponts $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ d'interface domine peu à peu la luminescence de la matrice. Ce phénomène peut être discuté à partir de l'interaction électron-phonon abordée précédemment. Lors de la détermination des constantes diélectriques des nc-Si, nous avons vu que cette interaction peut jouer un rôle prépondérant sur leurs propriétés optiques dans le cas d'une matrice de nitrure de silicium. Par ailleurs, à partir de mesures de photoluminescence, Martin *et al.* ont démontré un fort couplage électron-phonon avec les phonons des liaisons Si-O-Si d'interface pour des nc-Si d'un diamètre inférieur à 2,7 nm encapsulés dans une matrice SiO_2 [190]. Les auteurs montrent qu'avec la diminution de la taille des particules, ce couplage entraîne la localisation successive des porteurs de charge (électrons et trous) dans la coquille d'oxyde, dont la conséquence est la limitation du confinement quantique. Dans nos matériaux, nous avons suggéré que l'interaction électron-phonon des nc-Si est forte en raison de la matrice Si_3N_4 qui possède un module d'Young

élevé. D'après les remarques précédentes, nous pouvons donc faire l'hypothèse que les porteurs de charge sont localisés à l'interface nc-Si/Si₃N₄, c'est à dire au niveau des ponts Si₂-N-Si qui émettent un signal de PL vers 2,2 eV. Avec la réduction en taille des nc-Si, la localisation des électrons et des trous aux interfaces augmente, si bien que la luminescence des ponts Si₂-N-Si domine peu à peu celle de la matrice. Pour les matrices SiO₂, la localisation des porteurs de charge induite par l'interaction électron-phonon est significative uniquement pour les plus petits cristaux (< 2,7 nm). Dans notre cas, cet effet serait observé pour des nc-Si de plus grande taille (entre 3,8 et 4,8 nm). Cela peut s'expliquer d'une part par une interaction électron-phonon plus grande en raison de la rigidité de la matrice Si₃N₄, d'autre part par une interface plus fortement polarisée [190]. Les atomes de Si en surface des nc-Si sont en effet liés à deux atomes d'azote de la matrice Si₃N₄, contre un atome d'oxygène pour une matrice SiO₂.

5.4.3.3 Mesures à basse température

Des mesures à basse température (15 K) ont été réalisées afin de compléter cette partie. La Figure 5.9(a) représente le déclin de la photoluminescence de l'échantillon $\gamma = 1,3$ à 300 K et à 15 K. On observe une nette différence entre les deux courbes avec des temps de vie de luminescence beaucoup plus longs à basse température. Ce résultat démontre que les transitions mesurées à 300 K sont activées thermiquement, et vient confirmer les hypothèses précédentes. Les deux processus de luminescence évoqués pour expliquer les spectres de PL des échantillons nanocomposites à 300 K sont en effet liés à l'agitation thermique du réseau. Les transitions radiatives à partir des états localisés de bord de bande de la matrice de nitrure ont lieu après la thermalisation (transitions non radiatives) des porteurs sur les états voisins de plus faible énergie. Ces phénomènes de relaxation se caractérisent par des sauts dans la queue de bande dont la cinétique dépend de la température du matériau. D'après Monroe [191], la dynamique de relaxation ν_{ij} d'un site occupé i vers un site inoccupé j est donnée par la relation :

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\delta R_{ij}) \exp\left(-\frac{E_{ij}}{kT}\right) \quad (5.5)$$

avec E_{ij} et R_{ij} l'énergie et la distance entre les états i et j. δ^{-1} caractérise la décroissance de la fonction d'onde de l'électron excité. ν_0 est une constante d'ordre de grandeur typique de la fréquence du phonon : $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$. La relaxation des électrons excités vers les états de plus faible énergie et par conséquent les temps de vie de luminescence sont donc d'autant plus rapides que la température est élevée. De même, les processus phononiques sont étroitement liés à la température. A 0 K, le réseau cristallin est à l'état fondamental et ne peut pas absorber de phonons. Lorsque la température augmente, le réseau subit alors des fluctuations d'énergie causées par des vibrations aléatoires du réseau.

Sur la Figure 5.9(b), nous avons représenté les spectres de PL en fonction de l'énergie à 15 K et 300 K. Les spectres ont été normalisés à partir du maximum du pic car les conditions de

mesure différentes ne permettent pas ici de comparer les intensités de PL. Les discontinuités du spectre à 15 K pour les faibles énergies sont des *artefacts* de mesure dus à l'acquisition des données sur plusieurs intervalles d'énergie successifs. On observe une légère différence sur la forme des spectres : à 15 K, le rapport d'intensité de la contribution de haute énergie sur la contribution de faible énergie augmente par rapport au spectre à 300 K. A basse température, le couplage électron-phonon est en effet moins fort, ce qui a pour effet de diminuer la photoluminescence des interfaces vers 2,2 eV. En revanche, les recombinaisons dans la matrice autour de 2,55 eV pourraient être plus intenses en raison d'une contribution moins importante des transitions non radiatives dans le nitrure de silicium amorphe lorsque la température diminue [192].

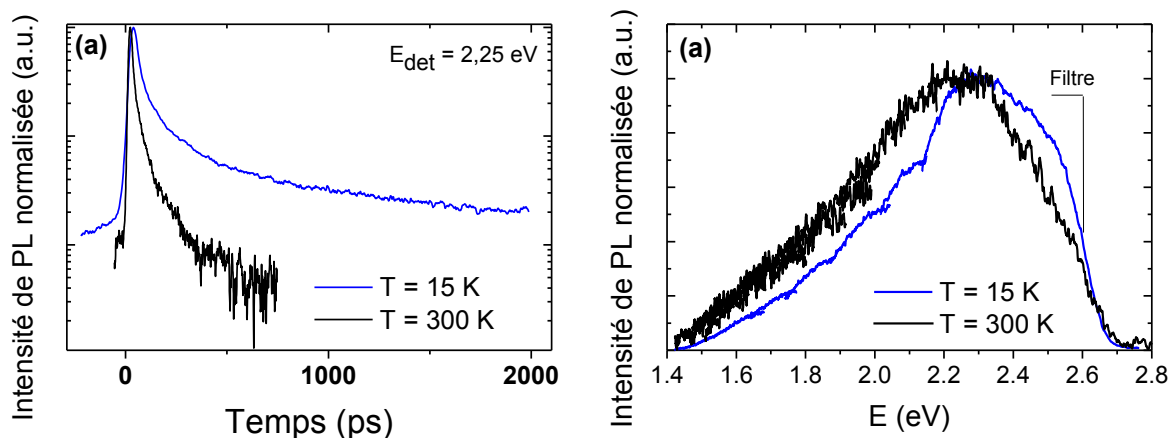


Figure 5.9 : (a) déclin de PL de l'échantillon $\gamma = 1,3$ mesuré à 15 K et 300 K pour une énergie de détection de 2,25 eV. (b) Comparaison des spectres de PL à 15 K et 300 K.

5.4.4 Conclusion sur les mesures de photoluminescence

Les mesures de photoluminescence résolue en temps suggèrent que les matrices de nitrure de silicium sont inadaptées à l'étude de la luminescence de nc-Si. Ces résultats montrent en effet qu'un alliage a-SiN_x ne contenant pas de nc-Si ($\gamma = 10$) possède des défauts à l'origine de la luminescence : les états localisés de bord de bande de temps de vie courts (de l'ordre de la ns), et les défauts profonds que sont les liaisons pendantes du silicium de temps de vie longs ($\gg 12$ ns). Ces deux types de défauts se trouvent respectivement à 2,55 eV et 2,15 eV pour l'échantillon de référence. Lors du recuit, le réarrangement chimique de la couche induit une « guérison » des liaisons pendantes du silicium de la matrice car aucune transition radiative de temps de vie longs n'est observée. En revanche, deux types de défauts peuvent expliquer la PL mesurée pour les couches nanocomposites : les états localisés de bord de bande de la matrice Si₃N₄ d'une part (à 2,55 eV), et les défauts d'interface principalement dus aux ponts Si₂-N-Si (à 2,2 eV). Aucune luminescence issue des nc-Si n'est observée. Celle-ci est soit inexistante, soit masquée par la luminescence des transitions radiatives de la matrice et des interfaces, ainsi que par la contribution des transitions non radiatives.

5.5 Conclusion

Dans cette partie, des mesures de réflexion-transmission, d'ellipsométrie spectroscopique et de photoluminescence résolue en temps ont été réalisées afin de mieux comprendre les propriétés optiques des nc-Si, et plus généralement des couches nanocomposites. La modélisation des spectres ellipsométriques à partir du modèle des milieux effectifs associé à la loi de dispersion de Tauc-Lorentz nous a permis de déterminer les fractions volumiques des nc-Si et de la matrice Si₃N₄, ainsi que les constantes diélectriques des nc-Si de taille variable. La loi de dispersion de TL qui a été développée à l'origine pour déterminer les constantes optiques de semiconducteurs amorphes semble être ici appropriée pour la modélisation des propriétés optiques du Si nanocristallin. Les valeurs du gap des nc-Si mesurées selon différentes méthodes sont en effet en adéquation et correspondent aux tailles des nc-Si estimées dans le chapitre précédent. Comparé au Si massif, la mesure du gap à 1,6-1,7 eV indique un effet de confinement quantique dont la légère variation serait due à la réduction de la taille des nc-Si. De plus, les spectres d'absorption de ces échantillons nanocomposites démontrent l'augmentation de la force d'oscillateur du Si confiné comparé au Si massif, ce qui a pour conséquence une augmentation du coefficient d'absorption dans la partie de faible énergie. Ces différents résultats sont révélateurs d'un effet de confinement qui est toutefois peu variable d'un échantillon à l'autre en raison de la faible différence de taille des nc-Si présents dans ces couches.

Nous avons ensuite étudié les propriétés de photoluminescence de ces matériaux en étant particulièrement attentif à la luminescence de la matrice et des interfaces. En raison des nombreux défauts radiatifs et non radiatifs présents dans le nitrure de silicium, il a été conclu que l'utilisation d'une matrice de nitrure est peu appropriée à la mesure de PL des nc-Si, si celle-ci existe. Les spectres de PL en énergie et la dynamique de luminescence indiquent en effet que le signal mesuré ne provient pas des nc-Si, notamment en raison des temps de vie très courts des transitions radiatives. La PL a été attribuée à deux contributions : les états localisés de bord de bande de la matrice Si₃N₄ qui possèdent des transitions radiatives vers 2,55 eV, et les ponts Si₂-N-Si d'interface qui luminescent à 2,2 eV. De futures caractérisations sont toutefois nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

Après avoir caractérisé les propriétés structurales et optiques de ces matériaux à base de nanocristaux de silicium contenus dans des matrices de nitrure de silicium, nous avons poursuivi l'étude de ces matériaux par des caractérisations électriques. Celles-ci sont présentées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 6

Caractérisations électriques des couches a-SiN_x contenant des nanocristaux de silicium

6.1 Objectifs de l'étude

Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre de ce travail de thèse, les nanocristaux de silicium encapsulés dans une matrice à grand gap présentent de nombreuses potentialités d'application pour les systèmes électroniques et photovoltaïques tels que les mémoires à nc-Si ou les cellules PV multijonctions tout silicium. Dans le cas d'applications PV, l'utilisation de matrices de carbure ou de nitrure de silicium semble appropriée en raison du gap plus faible de ces matériaux par rapport aux oxydes de silicium. La conduction des porteurs de charge à travers le matériau nanocomposite serait en effet facilitée par la hauteur de barrière moins élevée des matrices a-Si₃N₄ et a-SiC. Toutefois, bien que les propriétés optiques et structurales des réseaux de nc-Si dans des matrices siliciées aient été assez largement étudiées, l'étude des propriétés de transport de ces matériaux nanocomposites est encore à un stade initial [193]. La plupart des travaux de la littérature portant sur les propriétés électriques des nc-Si concernent des nc-Si isolés [7]. Les résultats mis en évidence dans ces études, en particulier le blocage de Coulomb [194] et les phénomènes de confinement quantique [195], sont nécessaires pour comprendre le transport dans les ensembles de nc-Si. Toutefois, de nombreuses questions restent ouvertes pour les réseaux de nc-Si en raison de la présence de multiples mécanismes de conduction qui compliquent les interprétations (effet tunnel direct et assisté par les défauts, Fowler-Nordheim, Poole-Frenckel, zone de charge d'espace) [196]. Des études avancées sur le silicium poreux ont montré que le transport des charges est uniquement lié aux propriétés électroniques du matériau et à la géométrie du réseau. Toutefois, il n'est pas évident que le même schéma puisse être appliqué dans le cas de nc-Si encapsulés dans une matrice siliciée en raison de la microstructure différente et de la présence de la matrice amorphe dont les propriétés électriques doivent être prises en compte.

Ce chapitre ne se veut pas une étude détaillée sur les propriétés électriques des matériaux synthétisés mais une ébauche ouvrant la voie à différentes perspectives. L'objectif est de décrire de façon qualitative les mécanismes de conduction et de chargement possibles de ces matériaux. D'importants problèmes de reproductibilité, que nous essaierons d'expliquer, ont en effet compliqué cette étude. Nous nous sommes donc limités à l'étude des

caractéristiques courant-tension des deux échantillons de référence (le nitrure de silicium et le Si polycristallin), et de la couche riche en Si ($\gamma = 0,7$) avant et après recuit. Le rôle des défauts sur les phénomènes de chargement et sur le transport des charges à travers les couches déposées sera étudié en particulier. De plus, les mesures seront systématiquement réalisées dans le noir et sous éclairage afin de comprendre l'influence de la lumière sur les propriétés électriques de ces matériaux. A partir de ces résultats préliminaires, nous finirons par discuter des perspectives envisagées pour la suite de cette étude.

6.2 Réalisation d'un dispositif pour les mesures électriques

Afin de mesurer les caractéristiques courant-tension dans le noir et sous éclairage des couches étudiées précédemment, il est nécessaire de réaliser un dispositif de mesure adapté. Nous décrivons dans cette partie les différentes étapes (représentées sur la Figure 6.1) menant à la fabrication de ce dispositif ainsi que les problèmes rencontrés.

6.2.1 Fabrication d'une structure de test

La première étape comprend le dépôt des couches a-SiN_x:H sur des substrats de Si de 2 pouces faiblement ($\rho = 7-13 \Omega.cm$) et fortement ($\rho = 10^{-3} \Omega.cm$) dopés (type P). L'épaisseur des couches va de 80 nm à 350 nm selon les échantillons. Ces dépôts sont réalisés à travers un masque d'acier découpé au laser afin d'obtenir douze plots de 7,2 mm de côté séparés par une distance de 2,8 mm. Les dimensions des plots ont été réduites au maximum afin de multiplier les mesures sur un même échantillon et réduire les problèmes de court-circuit de ces couches. Après le dépôt, nous observons un facteur de forme satisfaisant sur les bords des plots, ce qui a été rendu possible grâce à l'épaisseur réduite du masque. Les échantillons sont ensuite recuits selon la procédure habituelle.

L'étape suivante est le recouvrement de la surface des plots par une couche d'ITO (Indium Tin Oxyde). L'ITO est un matériau largement utilisé pour les dispositifs optoélectroniques, notamment les OLED ou les cellules PV en couches minces. Il possède en effet un large gap (3,5-4,3 eV) qui lui confère une forte transmission (> 85 %) dans le domaine visible et infrarouge. En raison de son caractère dégénéré de type n, il possède de plus une faible résistivité. Le travail de sortie de l'ITO varie généralement entre 4,7 eV et 5,2 eV. Dans notre cas, les couches d'ITO ont été élaborées par pulvérisation magnétron réactive d'une cible d'ITO dans un plasma Ar+O₂. Le débit d'oxygène a été varié afin d'améliorer la transmission et la résistance carrée. Les paramètres optimisés décrits dans le Tableau 6.1 ont permis d'atteindre une transmission de 81 % et une résistance carrée de 40 Ω avant recuit.

Puissance (W)	[Ar] (sccm)	[O ₂] (sccm)	Pression (mTorr)	Temps de dépôt (s)	Epaisseur (nm)
150	50	1,2	5,4	1110	110

Tableau 6.1 : paramètres de dépôt par pulvérisation de la couche d'ITO.

Une étape de photolithographie permet ensuite de graver la couche d'ITO en dehors des plots et d'éviter les courts-circuits avec le substrat. Un recuit de l'ITO s'est de plus avéré indispensable pour deux raisons : d'une part, cela permet d'améliorer les propriétés optiques et électriques de l'ITO. Nous avons ainsi mesuré une transmission de 89 % et une résistance carrée de 30Ω (ce qui correspond à une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) après un recuit de 10 min à 380°C . Ce sont des valeurs très raisonnables pour des dépôts par pulvérisation magnétron [197]. D'autre part, ce premier recuit à 380°C permet de dégazer la couche d'ITO avant le dépôt d'or subséquent. L'or se comporte en effet comme une couche barrière qui empêche les molécules de gaz des couches sous-jacentes de s'échapper, ce qui peut entraîner la délamination des couches lors du recuit final.

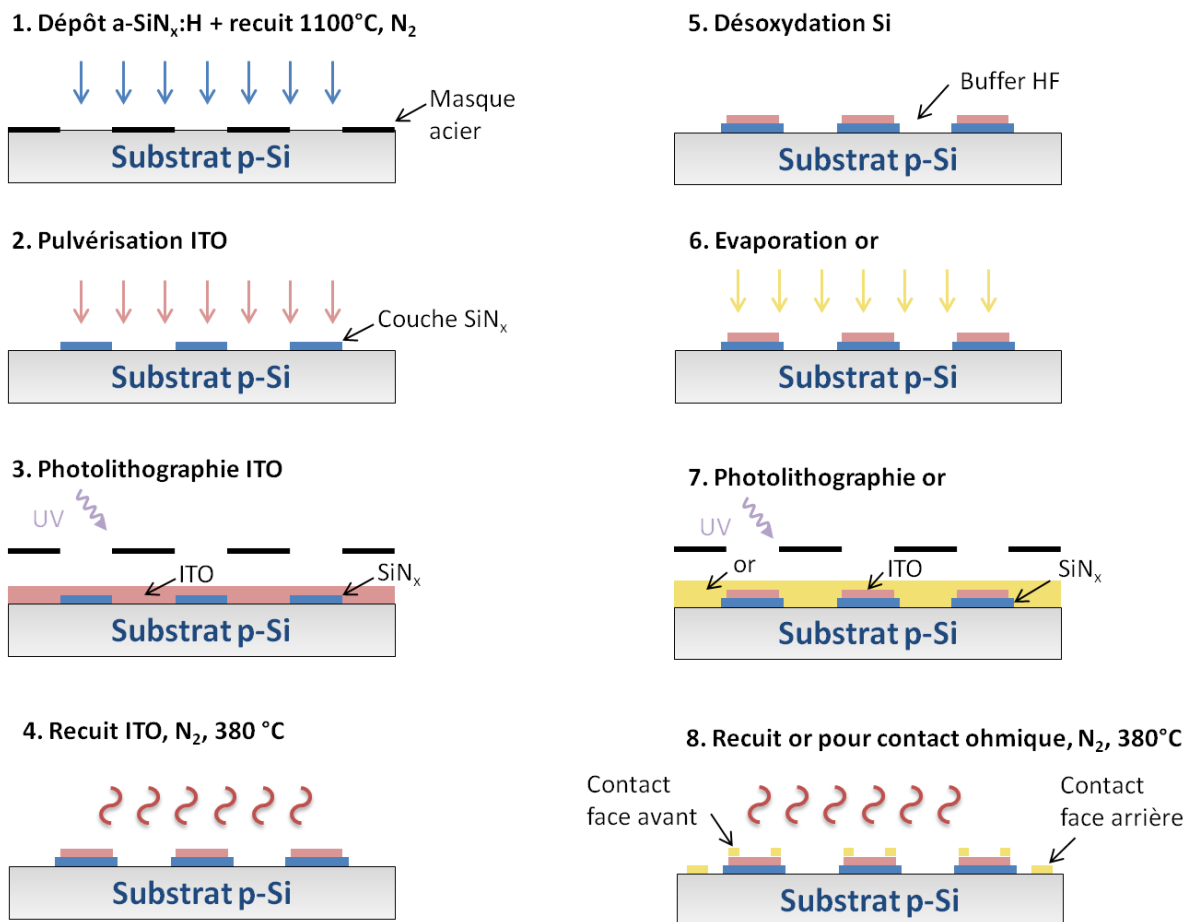


Figure 6.1 : procédé de fabrication d'un dispositif électrique pour la mesure des caractéristiques I-V des couches a-SiN_x contenant des nc-Si.

La dernière étape comprend la fabrication des contacts métalliques à partir d'un dépôt d'or d'environ 150 nm déposé par évaporation. Afin d'éviter la présence de l'oxyde natif entre l'or et le substrat de silicium, la surface du Si a été désoxydée au HF avant chaque évaporation d'or. Une étape de photolithographie/gravure permet ensuite d'élaborer les contacts en face avant situés sur la couche d'ITO et les contacts en face arrière positionnés directement sur le substrat de Si. Les contacts en face avant sont gravés de façon à obtenir un puits de lumière de 10 mm^2 au dessus de la couche. Le contact ohmique entre les

contacts en face arrière et le silicium est obtenu lors d'un recuit final à 380°C (sans plateau) sous atmosphère N₂. Cela permet de dépasser le point d'eutectique Si/Au à 363°C et entraîne une diffusion partielle de l'or dans le silicium. Après cette dernière étape, l'échantillon est prêt pour les mesures électriques.

6.2.2 Description du banc de mesure utilisé

Un porte-substrat équipé de pointes métalliques a été fabriqué au Laplace afin de prendre les contacts sur les douze plots à mesurer. Celui-ci est représenté sur la Figure 6.2 avec le schéma de principe des mesures courant-tension. Un électromètre Keithley 2601 permet de mesurer le courant circulant entre les électrodes pour une tension appliquée en mode 4 pointes. Cet appareil est très sensible et possède une résolution sur la mesure du courant de 10⁻¹² A. Le système est limité à des courants maximum de 1 mA afin de protéger l'appareil de mesure. Des rampes de tension entre -2 V et 2 V ou -1 V et 1 V avec un pas de 40 mV ont été appliquées. Cela permet d'éviter le claquage des couches pour des tensions plus importantes (résultant en un courant supérieur à 1 mA). Enfin, une lampe solaire calibrée à une puissance de 100 mW.cm⁻² a été utilisée afin d'effectuer des mesures sous éclairage ou dans le noir.

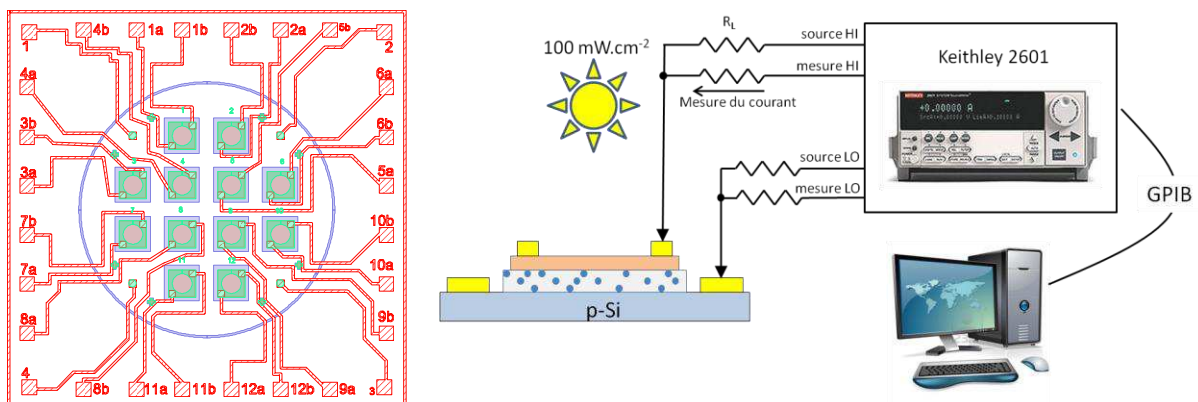


Figure 6.2 : banc de mesure et schéma de principe des mesures courant-tension.

6.2.3 Disparité des mesures

Lors de cette campagne de caractérisations électriques, nous avons été confrontés à des problèmes importants de reproductibilité pour certains échantillons, et en particulier les couches riches en Si. Les caractéristiques courant-tension des échantillons $\gamma = 1$ et $\gamma = 1,3$ recuits sont représentées sur la Figure 6.3. Pour les douze plots mesurés de chaque échantillon, on observe une grande disparité sur les courants mesurés à 1 V qui vont du nanoampère au milliampère (qui est la limite de saturation du système). La fiabilité et la reproductibilité du système de mesure ont été vérifiées et approuvées plusieurs fois sur des diodes électroluminescentes et des résistances de caractéristique connue. Ce sont donc bien les dépôts qui présentent de fortes inhomogénéités d'un plot à l'autre. De telles différences sur les courants mesurés indiquent que des courts-circuits se forment à travers la couche.

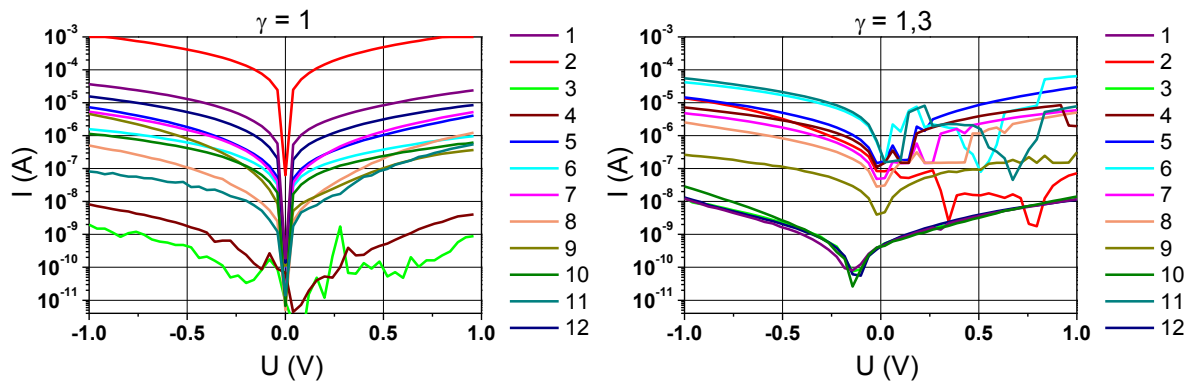


Figure 6.3 : caractéristiques courant-tension des douze plots mesurés pour les échantillons $\gamma = 1$ et $\gamma = 1,3$ dans le noir entre -1 V et 1 V.

Diverses hypothèses provenant de la fabrication et de la structure des couches ont été envisagées pour expliquer ces courts circuits :

- La surface des échantillons ne serait pas parfaitement propre après la désoxydation et contiendrait des poussières microscopiques susceptibles de masquer le dépôt. Lors de la remise à l'air ou du recuit, le dégagement de ces poussières laisserait des trous plus ou moins grands dans la couche qui seraient ensuite remplis par l'ITO, créant ainsi des courts-circuits entre l'électrode supérieure et le substrat. La taille et le nombre de ces trous pourraient induire des courants de court-circuits plus ou moins élevés. Au microscope optique, nous n'avons pas observé d'irrégularité. Au MEB, il faudrait scanner toute la surface d'un plot pour être sûr que la couche est exempte de tels trous, ce qui n'est raisonnablement pas possible.
- Les plasmas à base de silane sont connus pour générer des poudres plus ou moins grosses qui, lorsqu'elles atteignent une taille critique, viennent se déposer sur les parois du réacteur et du substrat [198][199]. Nous avons en effet vu par XPS que les couches non recuites contiennent des domaines de Si amorphes (cf. chapitre 4) qui sont en fait des poudres de très faible taille créées dans le réacteur. Dans un autre travail de thèse [200] sur le même réacteur et avec des conditions de dépôt similaires, il a été montré que l'utilisation d'une décharge pulsée permet de contrôler la formation de ces particules de silicium dans la couche mince. C'est pourquoi nous avons utilisé ce type de décharge afin d'éviter au maximum la formation de poudres de grandes tailles. Les périodes d'extinction de la décharge permettent d'évacuer les poudres en croissance avant qu'elles ne se déposent sur le substrat. Nous ne pouvons toutefois garantir que des particules de plus grande taille se déposent épisodiquement et créent de fortes hétérogénéités qui seraient alors autant de chemins de conduction dans la couche. Il suffirait d'une seule poudre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre (du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche) sur la surface d'un plot de 52 mm^2 pour modifier radicalement la conductivité du matériau. De plus, nous avons observé que ces problèmes de reproductibilité concernaient principalement les échantillons les plus

riches en Si ce qui peut s'expliquer par le fait qu'un plasma contenant une forte quantité de silane est d'autant plus susceptible de former des poudres de silicium.

Afin de pouvoir caractériser les matériaux synthétisés, nous avons dû sélectionner les plots les moins court-circuités et les plus représentatifs des couches nanocomposites. Deux critères ont été pris en compte : une moindre conductivité et une reproductibilité des caractéristiques I-V sur au moins deux plots différents. A titre d'exemple, pour l'échantillon $\gamma = 1$, bien que le plot 3 possède la conductivité la plus faible, il est le seul à montrer ces valeurs, ce qui ne donne pas de garantie quant à de possibles courts circuits à travers ce plot. En revanche, pour l'échantillon $\gamma = 1,3$, les plots 1, 3, 10 et 12 ont des caractéristiques similaires et de moindre conductivité. On peut alors considérer que les caractéristiques mesurées pour ces plots sont bien celles de la couche nanocomposite et qu'il n'y a pas de courant de court-circuit.

6.3 Description et discussion des résultats expérimentaux

6.3.1 Couche de référence $\gamma = 10$ recuit (nitrure de silicium)

Dans un premier temps, les caractéristiques courant-tension d'une couche de nitrure de silicium proche de la stœchiométrie ($\gamma = 10$ recuit) de 224 nm ont été mesurées et sont représentées sur les Figure 6.4. Bien que ce matériau soit proche de la composition de la matrice Si_3N_4 contenant les nc-Si, il possède des propriétés assez différentes comme le montrent en particulier les mesures de photoluminescence. L'étude de ce matériau pourra néanmoins nous aider à éclaircir les propriétés des couches nanocomposites dans la suite de ce chapitre. Une couche de 224 nm a été déposée sur un substrat de Si fortement dopé p (dégénéré). Nous sommes donc en présence d'une structure capacitive comprenant deux électrodes de type métallique jouant le rôle de réservoirs de charge séparées par un isolant. Dans le noir, le signal est pratiquement nul (au niveau du bruit) et les éventuelles charges qui transitent à travers l'isolant ne peuvent pas être mesurées avec notre électromètre (courant limite 10^{-12} A). La couche a donc une conductivité très faible dans le noir. En revanche, quand on illumine l'échantillon, un courant non négligeable est mesuré. De plus, lorsque l'échantillon est soumis à des rampes de tension entre -1 V et +1 V, on observe un phénomène d'hystérésis. Ces résultats indiquent deux propriétés importantes des couches de nitrure de silicium après recuit : d'une part, la lumière induit un mécanisme qui favorise la conduction des charges ; d'autre part, en raison du phénomène d'hystérésis, on peut soupçonner l'existence de charges plus ou moins mobiles aux interfaces ou dans le volume des couches minces. Ces charges positives ou négatives en fonction de la dynamique de polarisation (balayage cyclique en tension de -1 V à +1 V) préalable de l'échantillon jouent un rôle d'écrantage sur la tension appliquée et expliquent le phénomène d'hystérésis observé sur les caractéristiques I-V. Toutefois, l'origine de ces pièges reste à expliquer. Différentes hypothèses peuvent être envisagées.

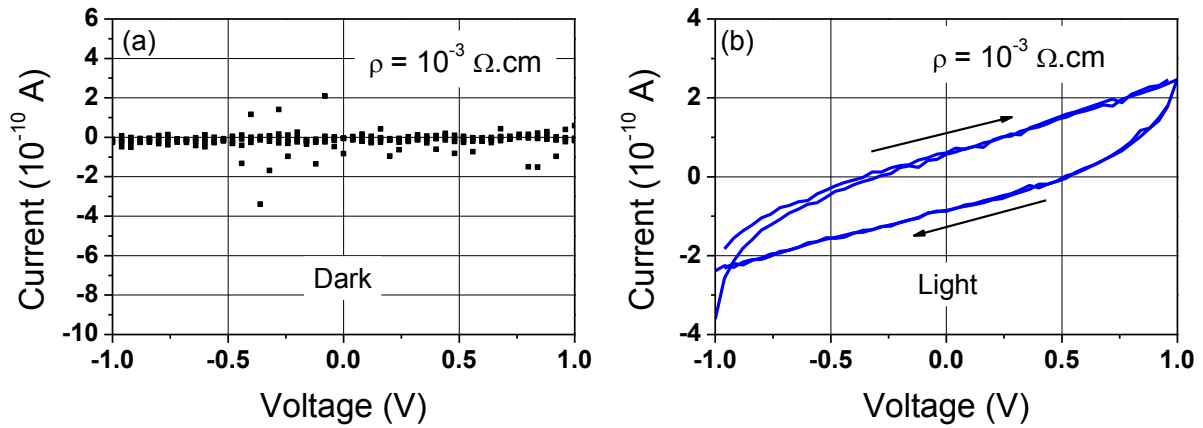


Figure 6.4 : caractéristiques I-V de l'échantillon $\gamma = 10$ recuit (a) dans le noir et (b) sous éclairage.

6.3.1.1 Origine du courant induit lors de l'illumination

Pour des films $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ non illuminés proches de la stœchiométrie, Warren a observé à partir de mesures de résonance de spin électronique (RSE) que la densité de liaisons pendantes Si_3^0 est relativement faible [201]. Par contre, on trouverait une densité importante de défauts chargés Si_3^+ et Si_3^- qui se formeraient suivant un mécanisme en deux étapes [60]:



Ces mêmes mesures ont montré que l'exposition des films aux UV entraîne la création de pièges paramagnétiques non chargés Si_3^0 en raison de la modification de l'état de chargement et de spin des défauts diamagnétiques Si_3^+ et Si_3^- [201] :



Kobayashi observe que la création de ces liaisons pendantes Si_3^0 est directement liée à la puissance lumineuse et concomitante d'une augmentation de la conductivité [202]. Les caractéristiques I-V étant identiques pour des tensions négatives ou positives, les auteurs en concluent que l'injection de charges à partir des électrodes n'est pas la principale cause de l'augmentation du courant. Ils suggèrent en revanche que les défauts Si_3^0 situés proches du milieu du gap du nitrure de silicium se comportent comme des centres de génération de paires électron-trou dans les bandes de conduction et de valence. L'augmentation du courant serait ainsi étroitement liée à la densité de défauts paramagnétiques Si_3^0 créés lors de l'exposition aux UV.

Dans notre cas, la couche $a\text{-SiN}_x$ étudiée ne contient pas d'hydrogène après recuit, ce qui ne remet toutefois pas en question les mécanismes précédents, et la présence d'UV dans le rayonnement de la lampe peut induire la création de défauts Si_3^0 à partir des défauts Si_3^+ et

Si_3^- de la couche. L'hypothèse de la génération de paires électron-trou à partir de ces défauts est une explication possible pour le courant mesuré. Toutefois, toujours dans une hypothèse de création de défauts neutres Si_3^0 sous illumination, d'autres mécanismes de conduction sont à prendre en compte, et notamment la conduction tunnel assistée par les pièges suite à l'injection de charges à partir des électrodes. Notre structure comprend en effet deux électrodes de type métallique qui sont des réservoirs de charges. Bien que les caractéristiques I-V sur la Figure 6.4 soient relativement symétriques, l'injection des charges à partir des électrodes et leur transport à travers le nitrure par saut sur les sites neutres Si_3^0 sont donc des mécanismes envisageables. Dans un oxyde ou un nitrure dégradé, les porteurs de charges peuvent en effet transiter à faible tension par les pièges avant d'atteindre une électrode : c'est l'effet tunnel assisté par les pièges. Selon les calculs de Robertson *et al.* [60], les défauts paramagnétiques Si_3^0 seraient situés vers le milieu du gap du nitrure de silicium, à environ 3,1 eV de la bande de valence. L'énergie de ces défauts serait ainsi appropriée aux transitions électroniques à partir des électrodes. Nous avons représenté sur la Figure 6.5 l'effet tunnel assisté par les pièges Si_3^0 du nitrure pour les tensions négatives (c'est-à-dire une polarisation négative de l'électrode d'ITO). Les électrons injectés transitent de défauts en défauts avant d'atteindre la deuxième électrode. Pour des tensions positives, le même mécanisme est possible en raison du caractère amphotère des défauts Si_3^0 qui peuvent se charger négativement ou positivement au passage des charges. C'est donc la densité de défauts neutres Si_3^0 dans le nitrure qui va contrôler la conductivité du matériau. Toutefois, on peut faire la remarque que les défauts chargés Si_3^+ et Si_3^- pourraient également participer à la conduction par effet tunnel dans le cas de la couche non illuminée. D'après Robertson, ces défauts sont en effet situés vers le milieu du gap du nitrure de silicium, respectivement au-dessus et au-dessous du défaut neutre Si_3^0 . Lors de l'illumination, le rayonnement lumineux fournirait donc l'énergie nécessaire aux charges pour se déplacer de sites Si_3^0 en sites Si_3^0 .

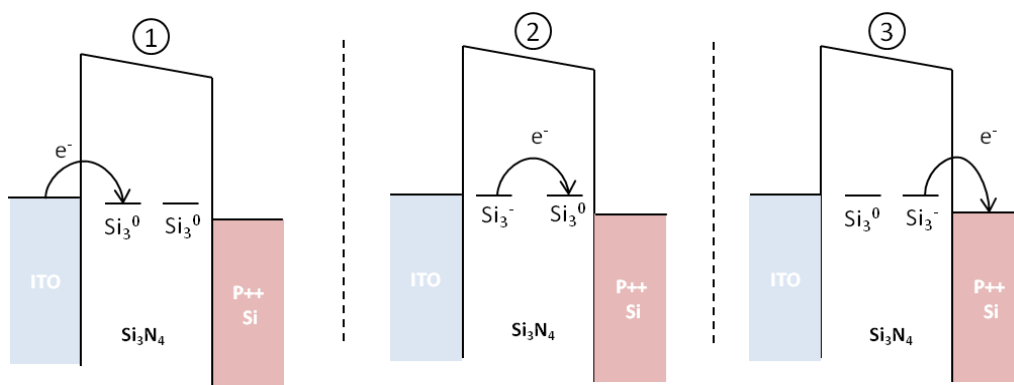


Figure 6.5 : effet tunnel assisté par les défauts Si_3^0 du nitrure après injection de charges négatives à partir de l'électrode d'ITO.

6.3.1.2 Origine de la création de charges

Des expériences d'injection de charges dans des couches a-SiN_x:H ont été menées par Warren *et al.* [201]. Les auteurs ont en particulier étudié l'influence de la concentration de liaisons pendantes du Si sur la densité de charges piégées après l'exposition des matériaux aux UV. Le principe du piégeage de charges aux interfaces pour des cycles d'injections consécutives d'électrons et de trous est illustré sur la Figure 6.6.

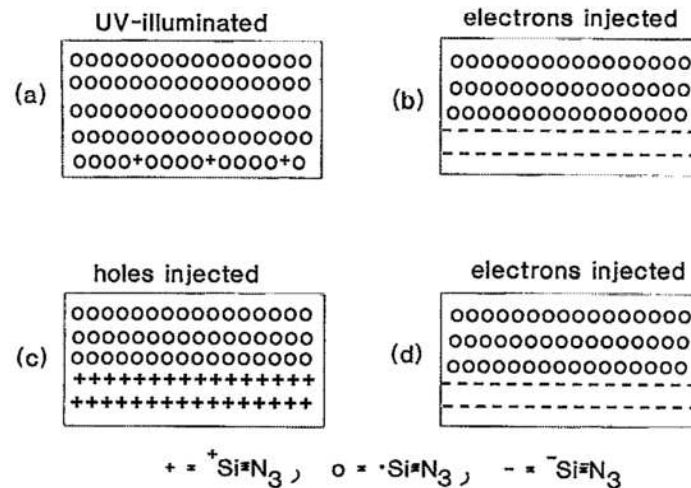


Figure 6.6 : illustration schématique du piégeage de charges positives et négatives à l'interface de couches a-SiN_x:H illuminées et contenant une grande densité de défauts neutres Si₃⁰ (d'après Warren *et al.* [201]).

Comme expliqué dans la partie précédente, le volume et la surface du matériau contiennent de nombreux défauts neutres Si₃⁰ induits par l'illumination. Lorsqu'on applique une tension négative de -1 V, des électrons sont injectés à partir de l'ITO et piégés sur les défauts Si₃⁰ à la surface de la couche, ce qui implique la création de charges fixes négatives suivant la réaction :



D'après Warren, la concentration d'électrons piégés est à peu près égale à la diminution de la concentration de défauts Si₃⁰. La présence des charges négatives explique alors le décalage positif du courant observé sur les caractéristiques I-V. Lorsqu'on augmente la tension et qu'on atteint des valeurs positives, ce sont alors des charges positives qui sont injectées et piégées sur les défauts Si₃⁻ nouvellement créés. Ces défauts Si₃⁻ sont convertis en défauts Si₃⁺ selon la réaction :



Avec la diminution de la tension, c'est un décalage négatif du courant qui est cette fois observé (Figure 6.4(b)). Si l'on répète le cycle, l'injection de charges négatives induit à nouveau la création de défauts chargés négativement Si_3^- d'après la réaction :



Les sites Si chargés Si_3^+ et Si_3^- à l'interface seraient ainsi responsables d'un piégeage de charge à énergie de corrélation négative (car mettant en jeu deux électrons à la fois) et passeraient d'un état diamagnétique à l'autre lors de l'injection successive de charges négatives et positives.

Les liaisons pendantes du silicium joueraient donc un double rôle de stockage de charges à l'interface et de transport dans le volume. Lorsqu'on se rapproche de -1 V et +1 V, la zone de charge d'espace créée à l'interface donne une allure de diode aux caractéristiques I-V (Figure 6.4). Pour des tensions autour de 0, la zone de charge d'espace est plus fine. C'est alors la densité de défauts Si_3^0 qui contrôle la conduction et le régime devient ohmique. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les résultats de photoluminescence qui ont indiqué une concentration importante de liaisons pendantes du silicium Si_3^0 pour la couche de référence de nitrure de silicium ($\gamma = 10$ recuit). Lors des mesures de PL, l'excitation à 3,26 eV du matériau (dans l'UV) doit induire la création de défauts neutres comme expliqué dans cette partie.

6.3.2 Couche de référence $\gamma = 0$ recuit (Si polycristallin)

La deuxième couche de référence, c'est-à-dire la couche déposée à partir d'un plasma $SiH_4 + He$ ($\gamma = 0$, $d = 92$ nm) et recuite a ensuite été caractérisée. Cet échantillon pourra nous permettre de mettre en évidence les propriétés de transport liées aux nc-Si. Les études structurales ont montré que cette couche de Si est totalement polycristalline et ne contient pas de Si amorphe. De plus, d'après les caractérisations Raman (Figure 4.14(b)), il semblerait que cette couche soit composée de grains de taille nanométrique. Cette fois, les caractéristiques I-V dans le noir et sous éclairage sont pratiquement identiques (Figure 6.7). De façon logique, les courants pour la couche de Si polycristallin sont de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à la couche de nitrure de silicium. Par ailleurs, la couche a ici une caractéristique fortement asymétrique typique d'une diode (Figure 6.7(a)). Enfin, si l'on trace le courant en échelle logarithmique (Figure 6.7(b)), on observe un léger écrantage des caractéristiques après une polarisation positive ou négative.

Tout d'abord, le fait que les caractéristiques soient identiques dans le noir et sous éclairage indique que la lumière a peu d'effet sur les propriétés électriques de la couche. Les porteurs de charge se déplacent librement dans la bande de conduction du matériau semi-conducteur (avec une certaine mobilité) sans avoir recours à un apport d'énergie sous forme de lumière. L'effet tunnel assisté par les défauts n'est donc pas impliqué dans la conduction. Néanmoins, cela ne veut pas dire que la couche est exempte de défauts, même

si ces derniers jouent un rôle moindre : le léger écrantage visible sur la Figure 6.7(b) montre que des charges sont créées dans le matériau que l'on peut attribuer aux joints de grain. Les propriétés électriques du Si polycristallin sont en effet déterminées par la taille des grains et les propriétés des joints de grain [203]. Ces derniers contiennent une grande densité de liaisons pendantes du Si qui sont autant de pièges pour les porteurs de charge. Dans le cas d'une couche conductrice comme le Si polycristallin, ces pièges tendent à réduire la conduction en se chargeant et en créant ainsi une barrière de potentiel pour les porteurs.

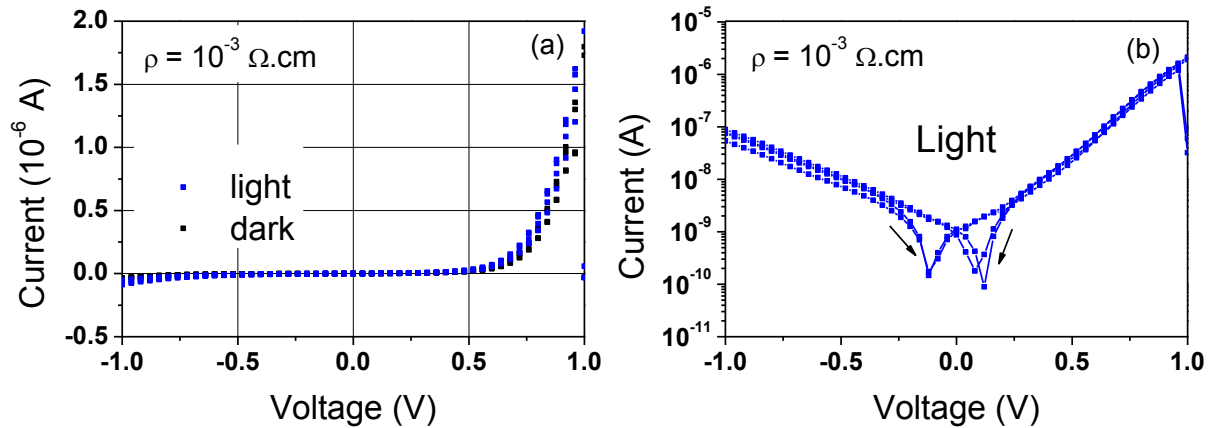


Figure 6.7 : caractéristiques I-V de la couche de Si polycristallin ($\gamma = 0$, recuit) pour des rampes de tension de -1 V à +1 V en échelle linéaire (a) et logarithmique (b).

Afin d'expliquer le caractère redresseur des caractéristiques I-V du Si polycristallin déposé, il est nécessaire d'établir la structure de bande de l'empilement. Le contact ITO-poly Si peut être vu comme une diode Schottky, c'est-à-dire comme l'association d'un métal et d'un semi-conducteur. D'après les résultats de la littérature, le travail de sortie de l'ITO varie généralement entre 4,7 eV et 5,2 eV selon le mode de dépôt et le traitement de surface [197]. Le travail de sortie du Si polycristallin varie, lui, entre 4,1 eV pour un dopage N+ et 5,2 eV pour un dopage P+. Dans notre cas, la couche n'étant a priori pas dopée, on peut considérer que le travail de sortie se situe aux alentours de 4,6 eV. Il existe donc une légère différence entre les travaux de sortie de l'électrode d'ITO ϕ_{ITO} et de la couche déposée ϕ_{Si} , avec $\phi_{ITO} > \phi_{Si}$. La structure de bande du contact ITO/Si polycristallin a été représentée sur la Figure 6.8 pour différentes tensions appliquées $V_g = V_{ITO} - V_{Si}$. Lors de la mise en contact des deux matériaux et après l'alignement des niveaux de Fermi, une barrière $q\phi_b$ se crée à l'interface en raison de la différence des travaux de sortie, et s'oppose au passage des électrons du Si vers l'ITO. Lorsqu'on applique une polarisation positive $+V_g$, la bande de conduction du semi-conducteur s'élève de qV_g , la courbure diminue et la barrière $q\phi_b$ s'abaisse. Pour une tension seuil, les électrons diffusent vers le métal et créent un courant I du métal vers le semi-conducteur. Pour une tension négative $-V_g$, la bande de conduction est cette fois abaissée, la hauteur de barrière augmente et s'oppose au passage des électrons. La structure ITO-Si polycristallin avec $\phi_{ITO} > \phi_{Si}$ constitue donc un contact redresseur : c'est une diode Schottky. Pour une polarisation négative importante, la barrière peut devenir suffisamment fine et permettre aux électrons de diffuser par effet tunnel du métal vers le

semi-conducteur, en créant ainsi un courant I de sens opposé. Toutefois, la tension requise pour obtenir ce phénomène est plus élevée, ce qui explique l'asymétrie des caractéristiques.

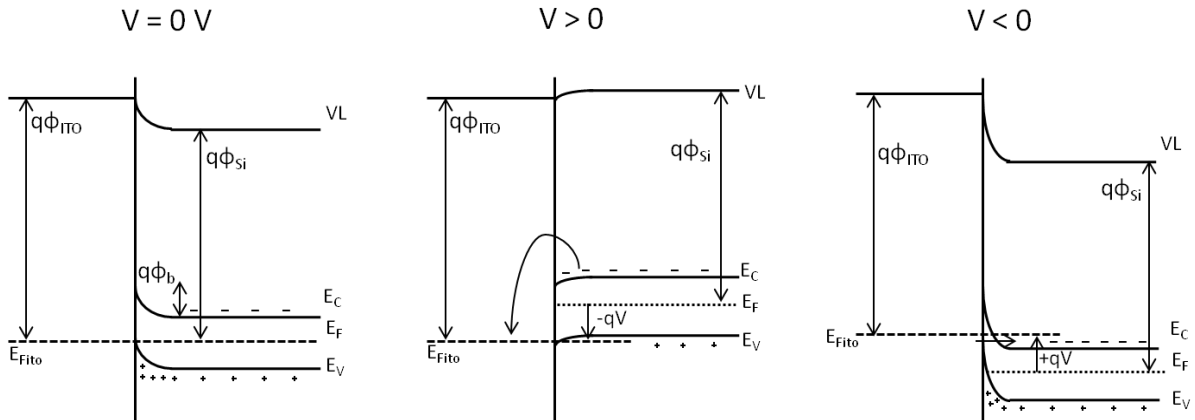


Figure 6.8 : contact ITO/Si polycristallin pour différentes tensions appliquées.

D'après la Figure 6.8, la diode Schottky présente une zone de charge d'espace (ZCE) à l'interface ITO/couche. Or, le Si polycristallin est un semi-conducteur qui devrait absorber une partie de la lumière incidente et générer un photocourant en raison de la ZCE. Comment expliquer alors que les caractéristiques I-V soient identiques dans le noir et sous illumination ? Deux explications sont possibles : soit la couche est trop mince et ne génère pas suffisamment de paires électron-trou, soit les porteurs photogénérés ne sont pas collectés par le circuit. On peut estimer la densité de courant généré dans la couche de Si polycristallin à partir de l'expression suivante :

$$J = q \iint G(\lambda, x) d\lambda dx \quad (6.7)$$

où q est la charge de l'électron, $G(\lambda, x)$ le taux de génération pour une longueur d'onde λ à une profondeur x tel que :

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda) N_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (6.8)$$

avec $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption et N_0 le flux de photons à la surface. Si l'on considère que toutes les paires électron-trou générées sont collectées par le circuit et qu'il n'y a pas de réflexion en surface, on estime le courant à environ 10^{-4} A pour une couche de 92 nm d'épaisseur et de 10 mm^2 de surface. Dans le cas idéal, on devrait donc observer un effet de la lumière sur les caractéristiques I-V.

Concernant la collecte des porteurs, on peut supposer que la présence de liaisons pendantes du Si aux joints de grain induit d'importantes recombinaisons des paires électron-trou. La recombinaison rapide des porteurs ne leur permet pas d'être collectés par le circuit externe. Ainsi, plus qu'un déficit d'absorption de la lumière dans la couche mince, c'est la collection des porteurs photogénérés qui ne serait pas efficace et annulerait l'effet de la lumière sur les caractéristiques mesurées.

6.3.3 Courants transitoires

Sur la Figure 6.9, nous avons représenté le courant transitoire des deux échantillons de référence $\gamma = 10$ et $\gamma = 0$ recuits après une polarisation de -2 V pendant 10 s. A $t = 0$ s, la polarisation est éteinte et l'on mesure la décroissance du courant entre les deux électrodes. Pour ces deux échantillons, nous avons mis en évidence la création de charges fixes aux interfaces lors de la polarisation négative ou positive de l'électrode d'ITO. Pour une polarisation de -2 V, le courant mesuré peut donc être attribué au déchargement des défauts d'interface chargés négativement Si_3^- .

On observe premièrement que la dynamique de déchargement est plus rapide pour la couche de Si polycristallin que pour la couche de nitrure de silicium. Les charges sont donc évacuées plus rapidement lorsque la conductivité des couches augmente. La seconde observation que l'on peut faire est que le courant mesuré tout de suite après la fin de la polarisation est plus élevé pour l'échantillon $\gamma = 0$ que pour l'échantillon $\gamma = 10$, ce qui peut être attribué à une densité de charges stockées plus importante dans la premier cas. La méthode la plus simple pour déterminer la valeur de la charge Q est d'intégrer le courant pour l'intervalle de mesure considéré [204]:

$$Q = \int I(t) dt \quad (6.9)$$

En intégrant le courant entre 0 et 60 s, on trouve une charge $Q_{\gamma 10} = 8,5$ nC et $Q_{\gamma 0} = 47$ nC pour la couche de nitrure de silicium et la couche de Si polycristallin respectivement. Cette différence peut être attribuée à une densité de liaisons pendantes du Si plus importante pour la couche de poly-Si, notamment en raison de la présence des joints de grain. Le fait que ces charges soient évacuées rapidement dans ce matériau conducteur explique pourquoi le phénomène d'hystérésis est assez faible (Figure 6.7(b)) comparé au nitrure de silicium (Figure 6.4(b)) qui possède un temps de rétention plus long.

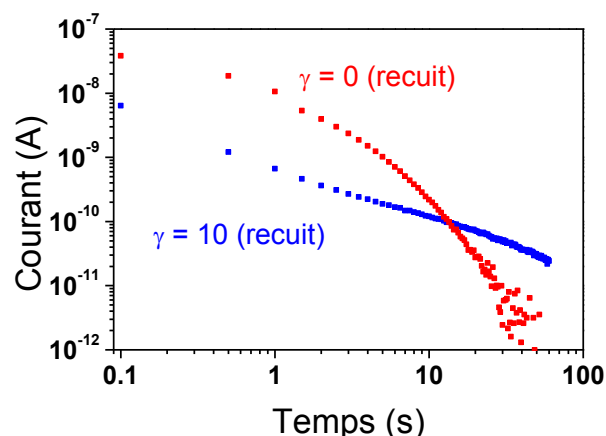


Figure 6.9 : courant transitoire en fonction du temps après une polarisation de -2 V pendant 10 s pour les deux échantillons de référence ($\gamma = 10$ et $\gamma = 0$) recuits.

6.3.4 Couche a-SiN_x riche en Si ($\gamma = 0,7$) telle que déposée

Après avoir étudié les propriétés électriques des deux échantillons de référence, c'est-à-dire le nitrure de silicium et le Si polycristallin déposés dans notre réacteur de dépôt puis recuits, les caractéristiques I-V d'une couche a-SiN_x:H riche en Si de 356 nm ont été mesurées avant le recuit à haute température. Cette couche a la même composition ($\gamma = 0,7$) que celle étudiée dans le chapitre 4 par XPS. Elle contient donc des domaines de silicium amorphe encapsulés dans une matrice a-SiN_x riche en Si (comprenant les états nitrurés intermédiaires Si¹⁺, Si²⁺ et Si³⁺). Les valeurs du courant dans le noir sont très faibles et ne sont pas représentées ici. En revanche, sous éclairage les caractéristiques I-V (Figure 6.10) présentent comme précédemment un phénomène d'hystérésis avec toutefois des valeurs de courant plus élevées que la couche de nitrure de silicium, mais moins élevées que la couche de Si polycristallin.

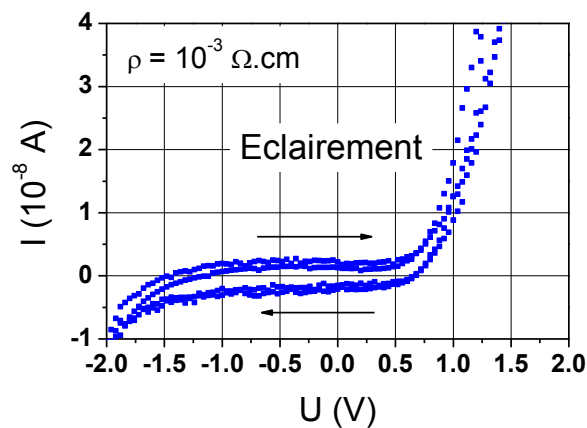


Figure 6.10 : caractéristique I-V sous éclairage pour des cycles de tension de -2 V à 2 V de l'échantillon $\gamma = 0,7$ non recuit.

La conduction des porteurs de charge dans le matériau est ici décrite à partir de deux contributions : le transport à travers les domaines de Si amorphe d'une part et le transport à travers la matrice a-SiN_x:H riche en Si d'autre part. Le premier aurait lieu principalement à partir de la bande de conduction du Si amorphe et des défauts de bord de bande, alors que le deuxième serait possible grâce au mécanisme d'effet tunnel assisté par les défauts, de façon similaire au nitrure de silicium décrit précédemment. Ces deux phases peuvent être vues comme des résistances R_1 et R_2 mises en série. En raison de leur différence de conductivité, on peut raisonnablement considérer que c'est la conduction à travers la matrice, c'est-à-dire l'effet tunnel assisté par les défauts, qui limite le courant. C'est pourquoi le courant mesuré est très faible dans le noir : les défauts de la matrice a-SiN_x:H ne sont pas activés et les charges piégées sont incapables de transiter de défauts en défauts dans la matrice faute d'énergie suffisante. En revanche, la conduction est favorisée sous éclairage par rapport au matériau stœchiométrique ($\gamma = 10$) car la matrice a-SiN_x:H est ici riche en Si.

Dans la continuité des résultats décrits jusqu'ici, le phénomène d'hystérésis indique que des charges sont créées dans le matériau. Les alliages a-SiN_x:H ainsi que le Si amorphe sont en effet connus pour être composés d'une grande densité de liaisons pendantes du Si [60]. Les défauts Si₃⁰ créés lors de l'illumination se chargent ainsi positivement ou négativement aux interfaces et induisent un écrantage des caractéristiques I-V.

6.3.5 Couches a-SiN_x riche en Si ($\gamma = 0,7$) après recuit

Les observations et discussions précédentes nous ont renseigné sur le rôle joué par les défauts sur les mécanismes de transport des porteurs de charge dans le volume du matériau ainsi que sur la création de charges fixes positives ou négatives selon la polarisation aux interfaces. Les liaisons pendantes du silicium sont les principaux défauts qui participent à la création de ces charges fixes, aussi bien pour le nitrure de silicium, le Si polycristallin ou la couche nanocomposite amorphe a-Si/a-SiN_x:H. Les mécanismes de transport sont expliqués à partir de l'effet tunnel assisté par les défauts pour le nitrure de silicium, le transport dans la bande de conduction pour le Si polycristallin, et un mélange de ces deux mécanismes pour la couche nanocomposite amorphe. Nous allons maintenant nous intéresser à la couche nanocomposite contenant des nc-Si ($\gamma = 0,7$ recuit, $d = 80$ nm). Comme l'ont montré les études structurales du chapitre 4, ce matériau est composé de nc-Si coalescés et encapsulés dans une matrice a-Si₃N₄. Des ponts Si₂-N-Si font la transition à l'interface nc-Si/matrice, et d'après les résultats de photoluminescence, il n'existe pas ou peu de liaisons pendantes du Si dans ce matériau recuit.

6.3.5.1 Mécanismes de transport à travers la couche nanocomposite

La Figure 6.11 présente les caractéristiques I-V de cet échantillon dans le noir et sous éclairage. Bien qu'on observe assez peu de différence entre les deux courbes (en échelle logarithmique en particulier), il faut toutefois prendre en compte un phénomène de photoconduction. Aucun effet d'hystérésis n'est observé : il n'y a donc pas création de charges fixes dans le matériau et toutes les charges injectées à partir des électrodes s'écoulent à travers la couche dans le sens du champ électrique. Comme le montrent Balberg *et al.* [205], la coalescence des nc-Si crée en effet des chemins de conduction à travers l'épaisseur de la couche mince qui participent de façon majoritaire au passage du courant. Autrement dit, les nc-Si forment un réseau continu et se comportent de façon analogue à une couche de Si polycristallin. On peut d'ailleurs observer que les courants mesurés sont du même ordre de grandeur que pour la couche de référence $\gamma = 0$, ce qui est en accord avec les travaux de Balberg *et al.* [205]. Ces derniers observent en effet plusieurs régimes de conduction selon la fraction volumique x de nc-Si. Jusqu'à une valeur $x = 38$ % qui est définie comme le seuil de percolation des nc-Si, seul le bruit de fond du système est mesuré. A partir de 38 % et jusqu'à 60 %, une augmentation rapide de la conductivité avec la fraction volumique de nc-Si est observée. Ce régime de conduction est décrit par la théorie

de la percolation qui prévoit une dépendance de la conductivité globale σ d'un matériau composite en fonction de x :

$$\sigma \propto (x - x_c)^t \quad (6.10)$$

où t est une constante, x la fraction volumique de nc-Si, et x_c la fraction volumique seuil de percolation. Au delà de 60 %, une saturation du courant est observée. Par ellipsométrie, nous avons déduit une fraction volumique de nc-Si de 57 % pour l'échantillon $\gamma = 0,7$. Nous sommes donc proches du régime de saturation du courant, et c'est pourquoi des courants similaires sont mesurés pour l'échantillon de Si polycristallin et l'échantillon nanocomposite.

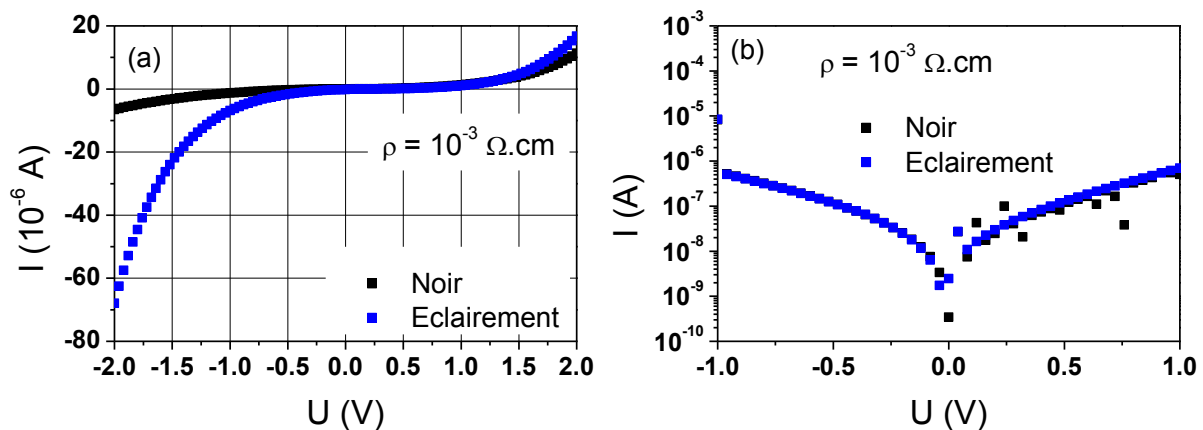


Figure 6.11 : caractéristiques I-V dans le noir et sous éclairage de l'échantillon $\gamma = 0,7$ recuit déposé sur un substrat Si fortement dopé ($\sigma = 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) représentées en échelle linéaire (a) et logarithmique (b).

6.3.5.2 Absence de chargement de la couche $\gamma = 0,7$

Pour l'échantillon $\gamma = 0,7$ recuit, l'absence d'hystérésis et donc d'effet de chargement semblent indiquer que ce matériau nanocomposite possède une faible quantité de liaisons pendantes du Si. Cela vient confirmer les résultats de PL : lors du recuit de la couche a-SiN_x:H riche en Si, le réarrangement chimique et la restructuration du matériau ont pour effet de « guérir » les liaisons pendantes du Si. Malgré la disparition de l'hydrogène et la rupture des liaisons hydrogénées Si-H, les atomes se réarrangent de façon à minimiser ces défauts profonds. Un nouveau matériau thermodynamiquement stable se forme, composé de deux phases nc-Si et a-Si₃N₄. Bien que la matrice a-Si₃N₄ contienne de nombreux défauts localisés dans les queues des bandes de conduction et de valence, et que l'interface nc-Si/matrice soit constituée de ponts Si₂-N-Si, ces défauts ne semblent pas jouer un rôle de piégeage de charge, ou alors ces charges sont rapidement évacuées en raison du caractère conducteur de la couche. Concernant l'effet de chargement de couches nanocomposites, Balberg montre là aussi deux régimes de fonctionnement [205]. Pour les couches proches du seuil de percolation $x \approx x_c$, il observe un phénomène d'hystérésis qui indique le stockage de charges dans le réseau. Des calculs basés sur le circuit de Wagner tendent à suggérer que ces charges

sont stockées dans les nc-Si isolés. Pour les couches possédant une fraction volumique de nc-Si très importante ($x \gg x_c$), le phénomène de chargement est en revanche absent car les particules isolées sont en très faible quantité voire inexistantes. Toutes les charges injectées peuvent alors circuler à travers le réseau. En résumé, l'absence d'hystérésis pour l'échantillon fortement percolé $\gamma = 0,7$ indique qu'aucune charge fixe n'est créée aux interfaces en raison de la faible quantité de liaisons pendantes du Si, et qu'aucune charge mobile n'est stockée au sein des nc-Si qui forment un réseau continu dépourvu de nc-Si isolé.

On observe enfin que les courbes I-V ne montrent pas un comportement rectificateur contrairement à la couche de Si polycristallin. Cet effet peut s'expliquer par la présence des nombreux défauts de bord de bande dans la matrice de nitrure qui permettraient aux charges de traverser la barrière énergétique à l'interface ITO/couche et donneraient à la structure un caractère ohmique. Toutefois, peu d'informations existent sur le diagramme de bande des matériaux nanocomposites et des études plus approfondies seront nécessaires afin de déterminer le diagramme de bande de la structure élaborée.

6.3.5.3 Influence du substrat

L'objectif de ces mesures courant-tension était d'une part d'éclaircir les mécanismes de transport dans les couches nanocomposites, et d'autre part de mettre en évidence ou non un effet photovoltaïque au sein des nc-Si. Le principe de fonctionnement d'une cellule PV a été brièvement introduit dans le chapitre 1 : les photons incidents génèrent des paires électron-trou après avoir été absorbés dans la couche active. Dans la zone de charge d'espace créée par la mise en contact d'une jonction pn, les porteurs photogénérés sont séparés par le champ électrique et donnent naissance à un photocourant de génération. La caractéristique d'une photodiode sous éclairage est représentée sur la Figure 6.12. Dans la pratique, on mesure le photocourant débité par la diode, aussi appelé courant de court-circuit I_{sc} , et le photovoltage qui apparaît aux bornes de la diode, c'est-à-dire la tension en circuit ouvert V_{oc} .

Pour les mesures précédentes, un substrat de Si fortement dopé a été utilisé. Celui-ci se comporte donc comme une électrode métallique. Pour la couche contenant des nc-Si ($\gamma = 0,7$), on observe sur les caractéristiques I-V (Figure 6.11) une légère augmentation du courant mesuré sous éclairage qui peut être dû à un phénomène de photoconduction. Celui-ci ne peut pas provenir du substrat puisque ce dernier est dégénéré et se comporte comme un métal. L'hypothèse la plus probable est donc la création de paires électron-trou dans les nc-Si qui participent à la conduction dans le matériau. En revanche, le courant de court-circuit à 0 V est nul ce qui met en évidence l'absence de zone de charge d'espace et donc de champ électrique au sein de la structure. Les porteurs créés au sein des nc-Si se recombineraient ainsi sans être captés par le circuit électrique extérieur.

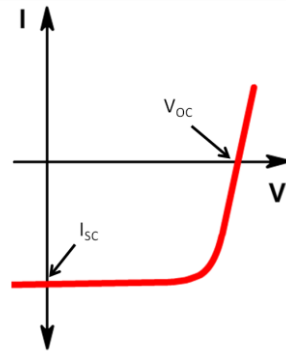
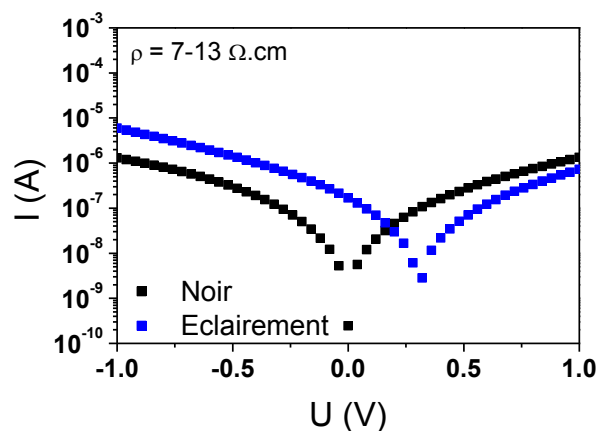


Figure 6.12 : caractéristique I-V d'une photodiode sous éclairage.

Lorsqu'on utilise un substrat faiblement dopé, on observe sur la Figure 6.13 un décalage de la caractéristique sous illumination. On mesure alors un courant de court-circuit $I_{sc} = 17 \mu\text{A}$, ce qui correspond à une densité de courant $J_{sc} = 135 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, et à une tension en circuit ouvert $V_{oc} = 320 \text{ mV}$. Toutefois, dans ce cas, il est très probable que le photocourant généré provienne en majorité du substrat. L'utilisation d'un substrat plus faiblement dopé permet en effet de créer une zone de charge d'espace à l'interface avec la couche déposée et de séparer de cette façon les paires électron-trou générées dans le substrat. Il est donc difficile de cette façon de déterminer la contribution de la couche nanocomposite, comme l'ont par ailleurs mentionné plusieurs auteurs [206][39].

Figure 6.13 : caractéristiques I-V dans le noir et sous éclairage de la couche $\gamma = 0,7$ recuite déposée sur un substrat faiblement dopé ($\rho = 7-13 \Omega\cdot\text{cm}$).

6.3.6 Multicouches

Pour finir, un empilement composé de couches a-SiN_x riches en Si ($\gamma = 0,7$) et de couches barrières proches de la stœchiométrie ($\gamma = 10$) a été réalisé. L'utilisation de couches barrières pour séparer des couches ultra-minces contenant un excès de silicium permettrait de mieux contrôler la taille des nc-Si formés [55]. Le procédé PECVD offre l'avantage de déposer aisément des films de composition variable *in situ*. Ainsi, 15 bicouches ont été successivement déposées puis recuites à 1100°C pendant 1 h. Les épaisseurs mesurées en

ellipsométrie à partir des indices optiques trouvés précédemment (cf. chapitre 4) sont de $2,0 \pm 0,4$ nm et $2,1 \pm 0,5$ nm pour les couches contenant des nc-Si et les couches barrières respectivement. L'accès à la microscopie électronique étant limité, nous n'avons pas pu obtenir d'image TEM de cet échantillon et vérifier ces valeurs d'épaisseur. Celles-ci nous semblent toutefois raisonnables pour les temps de dépôt de 40 s et 60 s utilisés.

Les caractéristiques courant-tension mesurées dans le noir et sous éclairage sont représentées sur la Figure 6.14. Ces caractéristiques sont similaires à l'échantillon $\gamma = 0,7$ en couche mince seule (« single layer »). Seul le niveau de courant est plus faible pour la multicouche ce qui s'explique par la présence des couches barrières qui jouent le rôle de résistance [207]. Dans le noir ou sous éclairage, l'échantillon ne présente aucun phénomène de chargement. Nous avons pourtant mis en évidence le rôle des liaisons pendantes du silicium au sein des couches de référence $\gamma = 10$ recuites sur le piégeage de charges négatives et positives, qui mène à un écrantage des caractéristiques I-V. Dans le cas de la multicouche, on devrait logiquement retrouver l'influence de ces défauts au niveau de la couche barrière, ce qui n'est pas le cas. Le piégeage de charge n'est ici pas actif car l'épaisseur des couches barrières est suffisamment faible ($2,1 \pm 0,5$ nm) pour laisser passer les charges par effet tunnel direct. Cela suggère que dans le cas d'une couche nanocomposite contenant des nc-Si isolés, une barrière de nitrure d'environ 2 nm est adéquate pour permettre le passage du courant par effet tunnel direct de particules en particules.

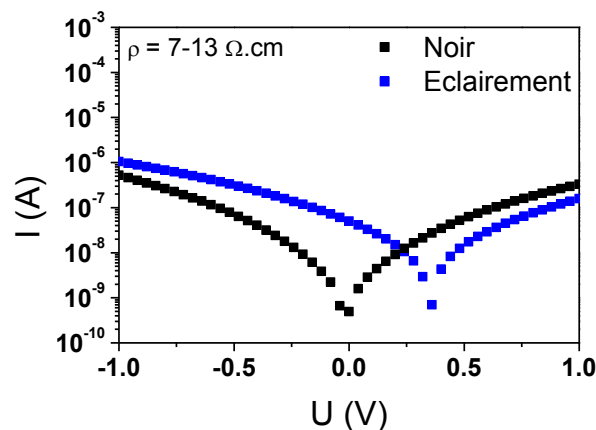


Figure 6.14 : caractéristiques I-V dans le noir et sous éclairage d'un empilement de 15 bicouches composées de couches a-SiN_x riches en Si ($\gamma = 0,7$) et de couches barrières ($\gamma = 10$).

6.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons décrit à partir des caractéristiques courant-tension les mécanismes de transport et de chargement possibles des échantillons nanocomposites qui ont été l'objet des études structurales et optiques précédentes. Cette étude nous a permis de mettre en avant quelques propriétés électriques intéressantes et ouvre la voie à des caractérisations futures plus approfondies.

Les échantillons de référence que sont le nitrure de silicium et le Si polycristallin montrent des phénomènes de chargement que l'on peut attribuer aux liaisons pendantes du Si. Le caractère amphotère des défauts neutres Si₃⁰ permet la création de charges positives ou négatives aux interfaces dont la conséquence est un écrantage des caractéristiques I-V. Ces charges sont évacuées plus ou moins rapidement selon la conductivité du matériau. En revanche, l'échantillon composé d'un réseau de nc-Si percolés ne se charge pas car aucun phénomène d'hystérésis n'a été observé. On peut donc faire l'hypothèse que la couche contient une faible quantité de liaisons pendantes du Si dans ce cas, ce qui rejoint les conclusions des mesures de photoluminescence précédentes. Le traitement thermique aurait ainsi pour effet de réarranger le matériau et de « guérir » les liaisons pendantes du Si présentes dans l'échantillon non recuit. De plus, les nc-Si étant fortement percolés, le phénomène de stockage de charge au sein de nc-Si isolés n'est pas observé.

Deux mécanismes peuvent expliquer le transport des porteurs de charge dans le nitrure de silicium amorphe : la génération de paires électron-trou à partir des défauts Si₃⁰ et l'effet tunnel assisté par les défauts (en l'occurrence les liaisons pendantes du Si). L'illumination de la couche permet d'activer ces défauts, c'est-à-dire d'apporter l'énergie nécessaire aux charges pour transiter à travers le matériau. En ce qui concerne la couche contenant les nc-Si, les charges circulent librement à travers la bande de conduction du Si en raison du caractère fortement percolé de la couche nanocomposite. Les courants mesurés sont du même ordre de grandeur que pour la couche de Si polycristallin car le régime de saturation du courant est atteint.

Enfin, un effet photovoltaïque a été démontré lorsque la couche nanocomposite est déposée sur un substrat faiblement dopé. Toutefois, il est très probable que la majorité du rayonnement lumineux soit alors absorbé dans le substrat qui contribue au photocourant généré par la zone de charge d'espace. Le phénomène de photoconduction observé pour la couche déposée sur un substrat fortement dopé pourrait cependant indiquer la génération de paires électron-trou au sein des nc-Si.

Ces résultats préliminaires constituent la base d'une étude approfondie et offrent des perspectives encourageantes. Des mesures en température ainsi que des mesures capacité-tension seront nécessaires afin de connaître plus précisément le rôle et la nature des défauts. Il sera de plus primordial de régler les problèmes liés à la disparité des mesures afin d'étudier et de comparer de façon fiable les échantillons contenant différentes fractions volumiques de nc-Si. En particulier, il sera intéressant d'étendre ces mesures à des couches moins percolées afin d'éclaircir le rôle de la matrice Si₃N₄ et l'influence de la microstructure. Enfin, une structure comprenant un substrat isolant pourra être fabriquée pour l'étude des propriétés photovoltaïques. Dans ce cas, il sera indispensable de doper la couche nanocomposite afin de créer une zone de charge d'espace et de séparer les éventuelles paires électron-trou créées dans la couche.

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire s'est intéressé à la fabrication et l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques de matériaux composites à base de nanocristaux de silicium contenus dans des matrices amorphes de carbure et nitrure de silicium. De par leurs propriétés nouvelles, ces matériaux suscitent un intérêt grandissant pour les nombreuses applications envisagées dans les domaines de la micro-optoélectronique et du photovoltaïque. L'objectif de ce travail était d'élaborer et de caractériser des couches minces nanocomposites à partir de deux approches différentes. La première consiste à faire nucléer et croître des nc-Si par LPCVD sur une surface de carbure de silicium, la deuxième est basée sur le dépôt d'une couche de nitrure de silicium riche en Si suivi d'un recuit à haute température. Dans le travail réalisé, nous avons particulièrement mis l'accent sur deux aspects des systèmes à base de nc-Si souvent négligés dans la littérature : les effets de surface/interface et le rôle de la matrice. Avec la réduction de la taille des particules et l'augmentation du rapport surface-sur-volume, les interfaces influencent de manière critique les propriétés du matériau nanocomposite. Par ailleurs, les matériaux amorphes sont connus pour contenir une concentration importante de défauts dont le rôle sur les propriétés des matériaux n'est pas clair. C'est pourquoi, afin d'interpréter les résultats observés et d'identifier les phénomènes à l'origine des propriétés mesurées, nous avons systématiquement pris en compte l'influence des interfaces et de la matrice. Les principaux résultats de ce travail de thèse et les analyses qui en découlent vont être synthétisés dans ce qui suit.

L'étude bibliographique préliminaire a montré l'intérêt que présentent les nc-Si pour les domaines d'application envisagés, en particulier pour les mémoires non volatiles à nc-Si et les cellules PV multijonctions à nc-Si qui sont les systèmes les plus avancés et les plus prometteurs. Cette mise au point souligne le rôle des nc-Si mais montre aussi l'importance de la matrice hôte. Afin d'interpréter correctement les résultats des chapitres concernant le nitrure de silicium, nous avons ensuite fait un bilan des résultats bibliographiques concernant les interfaces nc-Si/matrice et les défauts du nitrure de silicium amorphe. Les principaux défauts sont les liaisons pendantes du Si situées près du milieu du gap, et les défauts de bord de bande, qui gouvernent la luminescence et les propriétés électriques du nitrure de silicium amorphe. Les travaux concernant les interfaces planes c-Si/a-Si₃N₄ indiquent une interface abrupte composée des différents états nitrurés du Si (Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺). Toutefois, aucune étude n'a été répertoriée concernant la structure et la composition des interfaces nc-Si/nitrure.

Le chapitre 3 concerne les résultats obtenus avec le dépôt de nc-Si par LPCVD sur un alliage de carbure de silicium amorphe. Contrairement aux surfaces de SiO₂, Si₃N₄ et SiO_xN_y, la nucléation sur une surface a-SiC_x n'a pas de précédent parmi les résultats de la littérature. Le

dépôt de l'alliage $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ par PECVD, séparé du dépôt de $nc\text{-Si}$, nous a permis de contrôler étroitement la composition et les propriétés optiques de la couche de carbure. En particulier, un gap compris entre 2 et 3,3 eV a été obtenu sur ces matériaux, ce qui pourrait conduire à une conductivité électrique compatible avec une collection raisonnable de porteurs. Le traitement thermique à 700°C lié au dépôt de $nc\text{-Si}$ sur ces couches entraîne un réarrangement structural suite à la dissociation des liaisons hydrogénées, mais aucune cristallisation de la couche $a\text{-SiC}_x$ n'est observée. Lors de la nucléation de $nc\text{-Si}$ sur des couches $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$, la variation de la pression partielle de silane et du temps de dépôt nous a permis de contrôler finement les densités et les tailles de $nc\text{-Si}$ déposés. Des densités de $nc\text{-Si}$ supérieures à $10^{12} \text{ nc-Si.cm}^{-2}$ ont ainsi été atteintes. Même si une cristallisation partielle est observée à 600°C, il est nécessaire d'utiliser une température de substrat de 700°C afin d'obtenir des particules entièrement cristallines. Enfin, comparée à des surface de SiO_2 , la nucléation du Si est favorisée sur un couche mince $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ en raison de la concentration en Si plus élevée. La nucléation des $nc\text{-Si}$ se situe alors entre le mode de nucléation Franck-van der Merwe et le mode de nucléation Volmer-Weber, tout en étant différent du mode de croissance Stranski-Krastanov.

Ce procédé d'élaboration à partir de deux réacteurs distincts, même s'il permet un bon contrôle des propriétés de la matrice et des $nc\text{-Si}$, est toutefois limité en raison des nombreux allers-retours nécessaires pour la fabrication de multicouches ainsi que du vieillissement des films à chaque remise à l'air. C'est pourquoi nous avons étudié dans un deuxième temps un procédé de fabrication plus classique consistant à déposer par PPECVD une couche $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ riche en Si suivi d'un recuit à haute température afin de précipiter et de cristalliser le silicium en excès. Des couches minces allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres peuvent être élaborées par ce procédé, ce qui permet de plus amples caractérisations structurales, optiques et électriques.

Dans le chapitre 4, l'analyse des propriétés physico-chimiques des films tels que déposés nous a permis de déterminer les paramètres de dépôt permettant d'obtenir des couches $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ contenant un excès de silicium par rapport à la stœchiométrie. Dans ce cas, la déconvolution des spectres XPS en lien avec les mesures de spectroscopie Raman indiquent que des domaines de Si amorphes sont formés directement pendant le dépôt plasma et incorporés aux films en croissance. Après un recuit à 1100°C pendant 1 h, plusieurs techniques (DRX, HRTEM, Raman) mettent en évidence la présence de $nc\text{-Si}$ dans ces couches. La modélisation des spectres Raman nous a permis d'estimer la taille moyenne des $nc\text{-Si}$. Celle-ci ne diminue que légèrement de 4,6 nm et 3,8 nm lorsque l'excès de silicium dans les couches telles que déposées passe de 44 % à 17 %. Il est donc difficile par cette méthode d'obtenir un large intervalle de tailles. L'épaule observé sur les spectres Raman vers 494 cm^{-1} a été attribué à un effet de la surface des $nc\text{-Si}$ plutôt qu'à un résidu de Si amorphe. Enfin, l'étude approfondie des spectres XPS nous a permis de comprendre le processus de formation des $nc\text{-Si}$: les atomes de Si en excès dans la matrice sont incorporés aux nanoparticules de Si préexistantes, en cours de cristallisation, jusqu'à obtenir un

matériau biphasé stable composé de nc-Si dans une matrice Si_3N_4 . Nous proposons un modèle pour la structure des interfaces nc-Si/a- Si_3N_4 . Celles-ci seraient composées de ponts azotés $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ permettant une transition abrupte de la phase cristalline à la phase amorphe. Cette architecture est suggérée par les spectres XPS qui montrent la présence d'états nitrurés intermédiaires Si^{2+} en forte densité aux interfaces.

Les propriétés optiques des couches nanocomposites à base de nitrure de silicium ont ensuite été analysées. Outre l'estimation des fractions volumiques de nc-Si, l'ellipsométrie spectroscopique nous a permis de déterminer les constantes diélectriques du Si confiné dans une matrice a- Si_3N_4 à partir de la loi de dispersion de Tauc-Lorentz. Nous observons une influence importante de la taille sur ces constantes, en particulier un lissage et un décalage vers les faibles énergies de la fonction diélectrique complexe avec la diminution de la taille des nc-Si. Cette évolution est expliquée par une forte interaction électron-phonon due à la rigidité de la matrice a- Si_3N_4 . Le phénomène de confinement des électrons au sein des nc-Si et de l'ouverture du gap est également mis en évidence par l'évolution du paramètre E_g déterminé par la loi de Tauc-Lorentz, ainsi que par la mesure du coefficient d'absorption. Celui-ci indique une augmentation de la force d'oscillateur du Si confiné dans la partie de faible énergie. Enfin, des mesures de photoluminescence résolue en temps nous ont permis de conclure que l'utilisation d'une matrice de nitrure de silicium est peu appropriée à l'étude de l'émission optique des nc-Si, en raison des nombreux défauts radiatifs et non radiatifs présents dans le nitrure et aux interfaces. La luminescence des couches contenant des nc-Si a été attribuée aux états localisés de bord de bande de la matrice amorphe et aux ponts $\text{Si}_2\text{-N-Si}$ d'interface. Lors du recuit et du réarrangement chimique de la couche, les liaisons pendantes du Si disparaissent comme le montre le déclin rapide de la luminescence dans ce cas.

Dans le dernier chapitre, une étude prospective sur les propriétés électriques des couches nanocomposites a été réalisée à partir de caractéristiques courant-tension. Les couches de nitrure de silicium et de Si polycristallin ne contenant pas de nc-Si possèdent des propriétés de chargement électrique qui peuvent s'expliquer par la présence de liaisons pendantes du Si. Ces dernières se comportent comme des pièges amphotères qui permettent la création de charges fixes positives ou négatives. Dans le cas du nitrure, elles autorisent également le transport des porteurs de charge par effet tunnel assisté par les défauts sous illumination. Concernant la couche contenant des nc-Si fortement percolés, ce phénomène de chargement disparaît car le matériau est relativement conducteur et possède peu de liaisons pendantes du Si. Les mécanismes de conduction sont alors analogues à une couche de Si polycristallin en raison de la concentration élevée de silicium. Enfin, la caractéristique I-V d'une structure multicouche ne montre que peu de différence par rapport à la caractéristique I-V d'une couche mince, si ce n'est un niveau de courant moindre qui peut s'expliquer par la présence de couches barrières de nitrure de silicium d'environ 2 nm.

Les différents résultats obtenus lors de cette thèse offrent des perspectives de travail intéressantes :

- Il sera nécessaire de résoudre les défauts de fabrication qui entraînent une faible reproductibilité des mesures électriques. La mesure des caractéristiques I-V de couches nanocomposites non percolées pourra permettre d'étudier plus précisément le rôle de la matrice $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ sur le transport des porteurs de charge et les phénomènes de chargement au sein des nc-Si.
- Pour des applications photovoltaïques, la structure de test devra être améliorée afin de mettre en évidence les propriétés photovoltaïques des nc-Si : choix du substrat (quartz, Si), choix des électrodes (Al, Au), dopage de la couche nanocomposite, épaisseur de dépôt.
- Des mesures en température ainsi que des mesures capacité-tension pourront nous apporter des renseignements supplémentaires sur le rôle et la nature des défauts présents dans la matrice et aux interfaces.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E.M. Esposito
Thèse de doctorat, *Università Degli Studi Di Napoli Federico II* (2008).
- [2] M. Wolkin, J. Jorne, P. Fauchet et al.
Phy. Rev. Lett. **82**, 197–200 (1999).
- [3] B. Garrido Fernandez, M. López, C. García et al.
J. Appl. Phys. **91**, 798 (2002).
- [4] Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otobe et al.
Phys. Rev. B **55**, 7375 (1997).
- [5] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken et al.
Appl. Phys. Lett. **80**, 4834 (2002).
- [6] T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim et al.
Appl. Phys. Lett. **85**, 5355 (2004).
- [7] L. Pavesi
Silicon Nanocrystals, *Wiley-VCH* (2010)
- [8] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi et al.
Appl. Phys. Lett. **68**, 1377 (1996).
- [9] M. Shalchian, J. Grisolia, G. Ben Assayag et al.
Appl. Phys. Lett. **86**, 163111 (2005).
- [10] S. Jacob, B. De Salvo, L. Perniola et al.
Solid-State Electronics **52**, 1452–1459 (2008).
- [11] Y. C. King, T. J. King, and C. Hu
Proceedings of the IEEE Electron Devices Meeting, p. 115 (1998)
- [12] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan et al.
IEEE Transactions on Electron Devices **49**, 1614–1622 (2002).
- [13] K. Yano, I. Tomoyuki, T. Hashimoto et al.
IEEE Transactions on Electron Devices **41**, 1628-1638 (1994).
- [14] L. Guo, E. Leobandung, S.Y. Chou
Science **275**, 649–651 (1997).
- [15] A. Nakajima, T. Futatsugi, K. Kosemura et al.
Appl. Phys. Lett. **70**, 1742 (1997).
- [16] S. Banerjee, S. Huang, T. Yamanaka et al.
J.Vac. Sci. Tech. B: Microelectronics and Nanometer Structures **20**, 1135 (2002).

-
- [17] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott
J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
- [18] L. T. Canham
Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [19] S. Cheylan and R. G. Elliman
Appl. Phys. Lett. **78**, 1225 (2001).
- [20] M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat
J. Appl. Phys. **101**, 123532 (2007).
- [21] F. L. Bregolin, M. Behar, U. S. Sias, and E. C. Moreira
J. of Luminescence **131**, 2377–2381 (2011).
- [22] C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino et al.
Appl. Phys. Lett. **82**, 1595 (2003).
- [23] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo
Phys. Rev. B **48**, 11024–11036 (1993).
- [24] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang et al.
Appl. Phys. Lett. **69**, 2033 (1996).
- [25] Y. Kanemitsu
Phys. Rev. B **53**, 13515–13520 (1996).
- [26] L. C. Kimerling
Appl. Surf. Science **159–160**, 8–13 (2000).
- [27] P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. D. Negro et al.
J. of Physics: Condensed Matter **14**, 8253–8281 (2002).
- [28] P. Pellegrino, B. Garrido, C. Garcia et al.
J. Appl. Phys. **97**, 074312 (2005).
- [29] W. Shockley and H. J. Queisser
J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- [30] M. A. Green,
Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion, *Springer* (2003).
- [31] A. Marti, N. Lopez, E. Antolin et al.
Thin Solid Films **511–512**, 638–644 (2006).
- [32] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu et al.
Nano letters **7**, 2506–12 (2007).
- [33] G. Conibeer
Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 156 (2008).

- [34] G. Conibeer, M. Green, E. Cho et al.
Thin Sol. Films **516**, 6748–6756 (2008).
- [35] M. A. Green, G. Conibeer, E. C. Cho et al.
Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 1 (2008).
- [36] Y. Kurokawa, S. Yamada, S. Miyajima et al.
Current Applied Physics **10**, 435–438 (2010).
- [37] I. Perez-Wurfl, L. Ma, D. Lin et al.
Sol. Ener. Mat. Sol. Cells **100**, 2–5 (2011).
- [38] P. Löper, D. Stüwe, M. Künle et al.
Advanced materials **24**, 3124–3129 (2012).
- [39] D. Song, E.-C. Cho, G. Conibeer et al.
Sol. Ener. Mat. Sol. Cells **92**, 474–481 (2008).
- [40] X. Hao, E. Cho, C. Flynn et al.
Sol. Ener. Mat. Sol. Cells **93**, 273–279 (2009).
- [41] S.-K. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim
Appl. Phys. Lett. **95**, 143120 (2009).
- [42] M. Frédéric
Thèse de Doctorat, *Université Joseph Fourier, Grenoble* (2003).
- [43] A. Nakajima, Y. Sugita, K. Kawamura et al.
jpn. J. Appl. Phys **35**, 189–191 (1996).
- [44] T. Baron, F. Martin, P. Mur et al.
J. Crystal Growth **209**, 1004–1008 (2000).
- [45] F. Mazen, T. Baron, G. Brémond et al.
J. Electrochem. Soc. **150**, 243 (2003).
- [46] S. Miyazaki, Y. Hamamoto, E. Yoshida et al.
Thin Sol Films **369**, 55–59 (2000).
- [47] Y. Kurokawa, S. Miyajima, A. Yamada and M. Konagai
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 1064 (2006).
- [48] M. Künle, T. Kaltenbach, P. Löper et al.
Thin Sol. Films **519**, 151–157 (2010).
- [49] S. Perret-Tran-Van, K. Makasheva, B. Despax et al.
Nanotechnology **21**, 285605 (2010).
- [50] C. Song, Y. Rui, Q. Wang
J. Alloys Compd. **509**, 3963–3966 (2011).

- [51] E.-C. Cho, S. Park, X. Hao et al.
Nanotechnology **19**, 245201 (2008).
- [52] O. Debieu, R. P. Nalini, J. Cardin et al.
Nanoscale research letters **8**, 31 (2013).
- [53] E. Talbot, M. Roussel, L. Khomenkova et al.
Mat. Sci. Eng. B **177**, 717–720 (2012).
- [54] A. En Naciri, M. Mansour, L. Johann et al.
Thin Sol. Films **455–456**, 486–490 (2004).
- [55] R. P. Nalini, C. Dufour, J. Cardin et al.
Nano. Res. Lett. **6**, 156 (2011).
- [56] T. Fangsuwannarak
Thèse de doctorat, *University of New South Wales, Sydney* (2007).
- [57] S. Perraud, E. Quesnel, S. Parola et al.
Phys. Stat. Sol. (a) **210**, 649 (2012).
- [58] R. D. Tilley, J. H. Warner, K. Yamamoto et al.
Chemical communications **14**, 1833–5 (2005).
- [59] J. Robertson and M. J. Powell
Appl. Phys. Lett. **44**, 415 (1984).
- [60] J. Robertson
Phil. Mag. B **69**, 307–326 (1994).
- [61] D. Jousse, J. Kanicki, and J. H. Stathis
Appl. Phys. Lett. **54**, 1043 (1989).
- [62] G. Dupont
Thèse de doctorat, *université Paul Sabatier, Toulouse* (1996).
- [63] V. J. Kapoor, R.S. Bailey, H.J. Stein
J. Vac. Sci. Tech. A **1**, 600 (1983).
- [64] Y. C. Park, W. B. Jackson, D. L. Smith, and N. M. Johnson
J. Appl. Phys. **74**, 381 (1993).
- [65] H. Yan, M. Kumeda, N. Ishii, and T. Shimizu
Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 876–886 (1993).
- [66] L. Gier, A. Scharmann, and D. Schalch
phys. stat. sol. (a) **98**, 605–610 (1986).
- [67] M. Higuchi, S. Sugawa, E. Ikenaga et al.
Appl. Phys. Lett. **90**, 123114 (2007).

- [68] G. M. Ingo, N. Zacchetti, D. DeliaSala, and C. Coluzza
J. vac. sci. tech. **7**, 3048–3055 (1989).
- [69] T. Aratani, M. Higuchi, S. Sugawa et al.
J. Appl. Phys. **104**, 114112 (2008).
- [70] C. H. F. Peden, J. W. Rogers, N. D. Shinn et al.
Phys. Rev. B **47**, 622–629 (1993).
- [71] A. G. Aberle
Crystalline Silicon Solar Cells, *Springer* (1999).
- [72] J. R. Elmiger and M. Kunst
Appl. Phys. Lett. **69**, 517 (1996).
- [73] H. Mäckel and R. Lüdemann
J. Appl. Phys. **92**, 2602 (2002).
- [74] A. Fissel, K. Pfennighaus, and W. Richter
Appl. Phys. Lett. **71**, 2981 (1997).
- [75] J. Kistner, X. Chen, Y. Weng et al.
J. Appl. Phys. **110**, 023520 (2011).
- [76] D. J. Dunstan
Solid State Communications **43**, 341–344 (1982).
- [77] F. Giorgis, C. Pirri, C. Vinegoni, and L. Pavesi
Phys. Rev. B **60**, 11572–11576 (1999).
- [78] F. Giorgis, G. Ambrosone, U. Coscia, et al.
Appl. Surf. Sci. **184**, 204–208 (2001).
- [79] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown, and S. C. Rand
J. Appl. Phys. **77**, 6534 (1995).
- [80] K. S. Seol, T. Futami, T. Watanabe et al.
J. Appl. Phys. **85**, 6746 (1999).
- [81] G. Scardera
Thèse de doctorat, *university of new south wales, Sydney* (2008).
- [82] K. Seol, T. Watanabe, M. Fujimaki et al.
Phys. Rev. B **62**, 1532–1535 (2000).
- [83] N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park
Appl. Phys. Lett. **78**, 2575 (2001).
- [84] B.-H. Kim, C.-H. Cho, T.-W. Kim et al.
Appl. Phys. Lett. **86**, 091908 (2005).

- [85] A. Benami, G. Santana, B. M. Monroy et al.
Physica E **38**, 148–151 (2007).
- [86] L. Dal Negro, J. H. Yi, L. C. Kimerling et al.
Appl. Phys. Lett. **88**, 183103 (2006).
- [87] W. Yu, J. Y. Zhang, W. G. Ding, and G. S. Fu
The European Physical Journal B **57**, 53–56 (2007).
- [88] M.L. Hitchman and K.F. Jensen
Chemical vapor deposition, principles and application, *Academic Press* (1993).
- [89] J. A. Venables
Introduction to Surface and Thin Film Processes, *Cambridge* (2000).
- [90] <http://2011.igem.org/Team:KULeuven/Thermodynamics>.
- [91] S.M. Gates, C.M. Greenlief, S.K. Kulkarni, H.H. Sawin
J. Vac. Sci. Tech. A: Vacuum, Surfaces and Films **8**, 2965 (1990).
- [92] R. Dhanasekaran and P. Ramasamy
Bull. Mat. Sci. **7**, 411–417 (1985).
- [93] R.J. Buss, P. Ho, W.G. Breiland, and M.E. Coltrin
J. Appl. Phys. **63**, 2808 (1988).
- [94] A. V. Vasin, A. V. Rusavsky, V.S. Lysenko, and A.N. Nazarov
Semiconductors **39**, 572–576 (2005).
- [95] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon and J. Jolly
Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4303–4307 (1994).
- [96] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon, and J. Jolly
Plasma Sources Science and Technology **4**, 250–259 (1995).
- [97] I. Pereyra, M.N.P. Carren, M.H. Tabacniks, R.J. Prado, and M.C.A. Fantini,
J. Appl. Phys. **84**, 2371 (1998).
- [98] I. Solomon and M.P. Schmidt
Phys. Rev. **38**, 9895–9901 (1988).
- [99] R. Hong, J. Huang, X. Chen, Y. Zhou, D. Liu, and Z. Wu
Spectroscopy Letters **43**, 298–305 (2010).
- [100] C. Iliescu and D.P. Poenar,
Physic and technology of silicon carbide devices, *InTech* (2013).
- [101] R. S. Sussmann and R. Ogden
Phil. Mag. B **44**, 137–158 (1981).
- [102] H. Caquineau, G. Dupont, B. Despax and J. P. Couderc
J. Vac. Sci. Tech. A: Vacuum, Surfaces, and Films **14**, 2071 (1996).

- [103] D. L. Smith, A. S. Alimonda, C. C. Chen
J. Electrochem. Soc. **137**, 614–623 (1990).
- [104] M. Carrada, A. Zerga, M. Amann et al.
Materials Science and Engineering: B **147**, 218–221 (2008).
- [105] J. F. Lelièvre et al.
Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 1554–1559 (2007).
- [106] I.K. Han, Y.J. Lee, J.W. Jo, J.I. Lee, and K.N. Kang
Appl. Surf. Sci. **48-49**, 104–110 (1991).
- [107] S.E. Hicks and R.A.G. Gibson
Plasma Chemistry and Plasma Processing **11**, 455–472 (1991).
- [108] J.N. Chiang and D.W. Hess
J Appl. Phys. **67**, 6851 (1990).
- [109] R. Kärcher, L. Ley, and R. Johnson
Phys. Rev. B **30**, 1896 (1984)
- [110] F. Bernoux
Ellipsométrie, extrait de la collection techniques de l'ingénieur.
- [111] A.R. Forouhi and I. Bloomer
Phys. Rev. B **34**, 7018 (1986)
- [112] A.R. Forouhi
Phys. Rev. B **38**, 1865 (1988)
- [113] G.E. Jellison and F.A. Modine
Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).
- [114] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken,
J. Appl. Phys. **93**, 4173 (2003).
- [115] Z.H. Cen, T. P. Chen, L. Ding et al.
Appl. Phys. Lett. **93**, 023122 (2008).
- [116] W. A. P. Claassen and J. Bloem
J. Electrochem. Soc. **128**, 1353–1359 (1980).
- [117] G. Ambrosone, U. Coscia, S. Ferrero et al.
Phil. Mag. B **82**, 35–46 (2002).
- [118] B. Akaoglu, K. Sel, I. Atilgan, and B. Katircioglu
Optical Materials **30**, 1257–1267 (2008).
- [119] A. Matsuda, K. Nomoto, O. Takeuchi et al.
Surf. Sci. **227**, 50–56 (1990).

- [120] I. Pereyra and M.N.P Carreno
J. Non-Cryst. Sol. **201**, 110–118 (1996).
- [121] A. Desalvo, F. Giorgis, C. F. Pirri et al.
Carbon **81**, 7973–7980 (1997).
- [122] J. Robertson
Phi. Mag. B **66**, 615–638 (1992).
- [123] C. Summonte, R. Rizzoli, M. Bianconi et al.
J. Appl. Phys. **96**, 3987 (2004).
- [124] C. Partha and D.U. Kumar
jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1426–1429 (1997).
- [125] A. I. Jelenak, J. V Jovanovic, S. A. Bzenic et al.
Diamond and Related Materials **4**, 1103–1112 (1995).
- [126] E.C. Cho, M. A. Green, G. Conibeer et al.
Advances in OptoElectronics **2007**, 1–12 (2007).
- [127] O. Teresa
Journal of the Korean Physical Society **56**, 1150 (2010).
- [128] A. M. Hartel, M. Künle, P. Löper et al.
Sol. Ener. Mater. Sol. Cells **94**, 1942–1946 (2010).
- [129] M. A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean et al.
J. Appl. Phys. **74**, 2834–2840 (1993).
- [130] R. Dutta, P. K. Banerjee, and S. S. Mitra
phys. stat. sol. (b) **113**, 277–284 (1982).
- [131] T. Rajagopalan, X. Wang, B. Lahlouh et al.
J. Appl. Phys. **94**, 5252 (2003).
- [132] J. O. Akinnifesi
thèse de doctorat, *université Paul Sabatier, Toulouse* (1992).
- [133] J. Barbé, L. Xie, K. Leifer et al.
Thin Solid Films **522**, 136–144 (2012).
- [134] W. K. Choi, T. Y. Ong, L. S. Tan et al.
J. Appl. Phys. **83**, 4968 (1998).
- [135] C. Basa and E. A. Irene
J. Vac. Sci. Tech. A: Vacuum, Surfaces, and Films **17**, 817 (1999).
- [136] I. Zahi, P. Mur, P. Blaise et al.
Thin Solid Films **519**, 7650–7658 (2011).

- [137] E. Bauer
Zeitschrift für Kristallographie **110**, 372–394 (1958).
- [138] F. Mazen, T. Baron, A. M. Papon et al.
Appl. Surf. Sci. **214**, 359–363 (2003).
- [139] M. Bedjaoui and B. Despax
Thin Solid Films **518**, 4142–4149 (2010).
- [140] G. E. Jellison, M. F. Chisholm, and S. M. Gorbalkin
Appl. Phys. Lett. **62**, 3348 (1993).
- [141] G. Dupont, H. Caquineau, B. Despax et al.
J. Phys. D: Applied Physics **30**, 1064–1076 (1997).
- [142] E. Bustarret, M. Bensouda, M. Habrard et al.
Phys. Rev. B **38**, 8171–8184 (1988).
- [143] J. J. Mei, H. Chen, W. Z. Shen, and H. F. W. Dekkers
J. Appl. Phys. **100**, 073516 (2006).
- [144] S. Hasegawa, H. Anbutsu, and Y. Kurata
Phil. Mag. B **59**, 365–375 (1989).
- [145] K. C. Lin and S. C. Lee
J. Appl. Phys. **72**, 5474 (1992).
- [146] W. A. Lanford and M. J. Rand
J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).
- [147] T. Lauinger
Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **16**, 530 (1998).
- [148] L. V. Mercaldo, E. M. Esposito, P. D. Veneri et al.
Appl. Phys. Lett. **97**, 153112 (2010).
- [149] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, and M. A. Green
J. Appl. Phys. **104**, 104310 (2008).
- [150] G. Sasaki, M. Kondo, S. Fujita, and A. Sasaki
Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1394–1399 (1982).
- [151] S. Habermehl
J. Appl. Phys. **83**, 4672 (1998).
- [152] M. Spooner
Thèse de doctorat, *The Australian National University, Australia* (2005).
- [153] Q. Cheng, E. Tam, S. Xu, and K. K. Ostrikov
Nanoscale **2**, 594–600 (2010).

- [154] B. Sain and D. Das
Science of Advanced Materials **5**, 188–198 (2013).
- [155] H. Xia, Y. L. He, L. C. Wang et al.
J. Appl. Phys. **78**, 6705 (1995).
- [156] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley
Solid State Communications **39**, 625–629 (1981).
- [157] J. Zi, H. Büscher, C. Falter et al.
Appl. Phys. Lett. **69**, 200 (1996).
- [158] V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna et al.
J. Appl. Phys. **86**, 1921 (1999).
- [159] M. N. Islam, A. Pradhan, and S. Kumar
J. Appl. Phys. **98**, 024309 (2005).
- [160] D. Barba, F. Martin, and G. G. Ross
Nanotechnology **19**, 115707 (2008).
- [161] D. Raha and D. Das
Sol. Ener. Mater. Sol. Cells **95**, 3181–3188 (2011).
- [162] R. Soulairol and F. Cleri
Solid State Sciences **12**, 163–171 (2010).
- [163] G. Hadjisavvas and P. Kelires
Phys. Rev. Lett. **93**, 226104 (2004).
- [164] S. Kim, M. C. Kim, S. H. Choi et al.
Appl. Phys. Lett. **91**, 103113 (2007).
- [165] D. Briggs
Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Wiley* (1996).
- [166] M. Alonso, I. Marcus, M. Garriga et al.
Phys. Rev. B **82**, 1–8 (2010).
- [167] X. J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn et al.
Nanotechnology **19**, 424019 (2008).
- [168] E.-C. Cho, M. A. Green, J. Xia et al.
Appl. Phys. Lett. **84**, 2286 (2004).
- [170] G. E. Jellison, F. A. Modine, P. Doshi and A. Rohatgi
Thin Solid Films **313-314**, 193–197 (1998).
- [171] G. M. Samuelson
J. Electrochem. Soc. **129**, 1773 (1982).

- [172] A. Zanatta and I. Chambouleyron
Phys. rev. B, Condensed matter **53**, 3833–3836 (1996).
- [173] J. Robertson
Phil. Mag. B **63**, 47–77 (1991).
- [174] E. Lioudakis, A. Othonos and G. C. Hadjisavvas
Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **38**, 128–134 (2007).
- [175] A. En Naciri, P. Miska, A. S. Keita et al.
Journal of Nanoparticle Research **15**, 1538 (2013).
- [176] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto et al.
Appl. Phys. Lett. **82**, 2993 (2003).
- [177] J. Wei, J. Price, T. Wang et al.
J. Vac. Sci. & Techno. B: Microelectronics and Nanometer Structures **29**, 112 (2011).
- [178] B. Gallas, I. Stenger, C. C. Kao et al.
Phys. Rev. B **72**, 1–10 (2005).
- [179] A. S. Keita and A. En Naciri
Phys. Rev. B **84**, 125436 (2011).
- [180] A. S. KEITA
Thèse de doctorat, *Université de Lorraine, Nancy* (2012).
- [181] Y. H. So, A. Gentle, S. Huang et al.
J. Appl. Phys. **109**, 064302 (2011).
- [182] P. Basa, P. Petrik, M. Fried et al.
Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **38**, 76–79 (2007).
- [183] V. K. Kamineni and A. C. Diebold
Appl. Phys. Lett. **99**, 151903 (2011).
- [184] N. M. Park, C. J. Choi, T. Y. Seong and S. J. Park
Phys. Rev. Lett. **86**, 1355–1357 (2001).
- [185] T. W. Kim, C. H. Cho, B. H. Kim and S. J. Park
Appl. Phys. Lett. **88**, 123102 (2006).
- [186] Y. Wang and N. Herron
J. Phys. Chem. **95**, 525–532 (1991).
- [187] R. Kumar Bommali, S. Preet Singh, S. Rai et al.
J. Appl. Phys. **112**, 123518 (2012).
- [188] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang and D. Que
Appl. Phys. Lett. **90**, 131903 (2007).

- [189] M. Molinari, H. Rinnert and M. Vergnat
Appl. Phys. Lett. **77**, 3499 (2000).
- [190] J. Martin, F. Cichos, F. Huisken and C. von Borczyskowski
Nano letters **8**, 656–660 (2008).
- [191] D. Monroe
Phys. Rev. Lett. **54**, 146–149 (1985).
- [192] H. Kato, N. Kashio, Y. Ohki et al.
J. Appl. Phys. **93**, 239 (2003).
- [193] T. Burr, A. Seraphin, E. Werwa and K. Kolenbrander
Phys. Rev. B **56**, 4818–4824 (1997).
- [194] T. Baron, P. Gentile, N. Magnea, and P. Mur
Appl. Phys. Lett. **79**, 1175 (2001).
- [195] S. V. Gaponenko
Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, *Cambridge studies* (1998).
- [196] E. Jacques, L. Pichon, O. Debieu, and F. Gourbilleau
Nano. Res. Lett. **6**, 170 (2011).
- [197] David Vaufrey
Thèse de doctorat, *école centrale de Lyon, Lyon* (2003).
- [198] J. Pelletier
Plasma Phys. Control. Fusion **42**, 227 (2000).
- [199] C. Hollenstein
Plasma Phys. Control. Fusion **42**, 93 (2000).
- [200] M. Bedjaoui
Thèse de doctorat, *université Paul Sabatier, Toulouse* (2006).
- [201] W. L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson et al.
J. Appl. Phys. **74**, 4034 (1993).
- [202] K. Kobayashi and K. Ishikawa
Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 031501 (2011).
- [203] T. I. Kamins
J. Appl. Phys. **42**, 4357 (1971).
- [204] I. Balberg, J. Jedrzejewski, and E. Savir
Phys. Rev. B **83**, 035318 (2011).
- [205] I. Balberg
J. Appl. Phys. **110**, 061301 (2011).

- [206] Y. Kurokawa, S. Yamada, S. Miyajima et al.
Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 2748 (2010).
- [207] B. Dridi Rezgui, F. Gourbilleau, D. Maestre et al.
J. Appl. Phys. **112**, 024324 (2012).

BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE

Publications

1. Jérémy Barbé, Ling Xie, Klaus Leifer, Pascal Faucherand, Christine Morin, Dario Rapisarda, Eric De Vito, Kremena Makasheva, Bernard Despax, Simon Perraud « Silicon nanocrystals on amorphous silicon carbide alloy thin films: control of film properties and nanocrystals growth » *Thin Solid Films* **522**, 136-144 (2012).
2. Simon Perraud, Etienne Quesnel, Stéphanie Parola, Jérémy Barbé, Viviane Muffato, Pascal Faucherand, Christine Morin, Karol Jarolimek, René A. C. M. M. Van Swaij, Miro Zeman, Stephen Richards, Andrew Kingsley, Hugh Doyle, Keith Linehan, Shane O'Brien, Ian M. Povey, Martyn E. Pemble, Ling Xie, Klaus Leifer, Kremena Makasheva, and Bernard Despax « Silicon nanocrystals: novel synthesis routes for photovoltaic applications » *Physica Status Solidi A*, **210**, 649-657 (2013).

Conférences nationales et internationales

3. J. Barbé, K. Makasheva, S. Perraud, M. Carrada and B. Despax « Si nanocrystals embedded in an amorphous SiN_x matrix: evidences of partial crystallization and limited phase separation after high temperature annealing » MRS Spring Meeting, April 1–5, 2013, San Francisco, CA, USA.
4. J. Barbé, K. Makasheva, S. Perraud, M. Carrada, and B. Despax "Fabrication and characterization of silicon nanocrystals in silicon nitride matrix: study of the interface states and structure" Réunion plénière "Workshop PHOTOVOLTAIQUE 2013", April 3–5, 2013, Cabourg, France.
5. L. Xie, S. Rubino, J. Barbé, P. Faucherand, C. Morin, K. Makasheva, S. Perraud and K. Leifer « The visualization of Silicon nanoparticles by 3D electron tomography: use of mass-thickness contrast bright field imaging » 15th European Microscopy Congress, September 16–21, 2012,
6. J. Barbé, K. Makasheva, B. Despax « Microstructural and optical characterization of silicon nitride alloy thin films aiming at an optimization of the matrix properties for tandem cells » PTVC 2012 – Photovoltaic Technical Conference 2012, June 6–8, 2012, Aix en Provence, France.
7. J. Barbé, L. Xie, K. Leifer, P. Faucherand, C. Morin, D. Rapisarda, E. De Vito, K. Makasheva, B. Despax, S. Perraud « Silicon nanocrystals grown on amorphous silicon carbide alloy thin films for third generation photovoltaics » PTVC 2012 – Photovoltaic Technical Conference 2012, June 6–8, 2012, Aix en Provence, France.
8. J. Barbé, K. Makasheva, S. Perraud et B. Despax « Caractérisation par spectroscopie Raman de nanocristaux de silicium encapsulés dans des couches minces de SiN_x » Réunion plénière "Workshop NACRE 2012", Octobre 8–12, 2012, CEMES, Toulouse, France.
9. J. Barbé, K. Makasheva, S. Perraud et B. Despax « Elaboration par PPECVD de couches minces de SiN_x contenant des nanocristaux de silicium : estimation de la taille et de la dispersion en taille des cristallites par spectroscopie Raman » 13èmes journées de la matière condensée, Août 27–31, 2012, Montpellier, France.

ANNEXE

Synthèse bibliographique des sections efficaces de dissociation, d'ionisation et d'excitation des principaux gaz utilisés (Ar, CH₄, SiH₄ et NH₃).

Nous faisons ici une synthèse bibliographique des sections efficaces de dissociation, d'ionisation et d'excitation des principaux gaz utilisés. La section efficace de collision décrit une surface fictive entourant un atome ou une molécule neutre. Une particule (électron, ion) se trouvant dans ce disque a une grande probabilité d'interagir avec cette espèce neutre. Pour une collision électron-neutre, la section efficace dépend principalement de l'énergie de l'électron considéré.

▪ Sections efficaces de l'argon

A l'état fondamental, la configuration électronique de l'argon de numéro atomique $Z = 18$ est $3s^2 3p^6$. Les états excités de l'argon peuvent être décrits à partir de huit niveaux énergétiques :

- Deux niveaux métastables ($4s^2$ et $4s^4$) de temps de vie longs (50 s)
- Deux niveaux radiatifs ($4s^3$ et $4s^5$) de temps de vie court (10 ns)
- Deux niveaux 4p et 5p qui entraînent des désexcitations vers les niveaux 4s
- Un niveau Ar^{**} 3d + 5s qui entraîne des désexcitations vers les niveaux 4p
- Les niveaux Ar^{***} (> 5p)

Les seuils d'excitation de l'argon pour les états radiatifs et métastables se situent autour de 11,65 eV. Le seuil d'ionisation se situe quant à lui à 15,76 eV.

▪ Sections efficaces du méthane

Winters [A.1] montre une variation linéaire de la section efficace de dissociation totale du méthane près du seuil de dissociation à 10 eV (Figure A1.1).

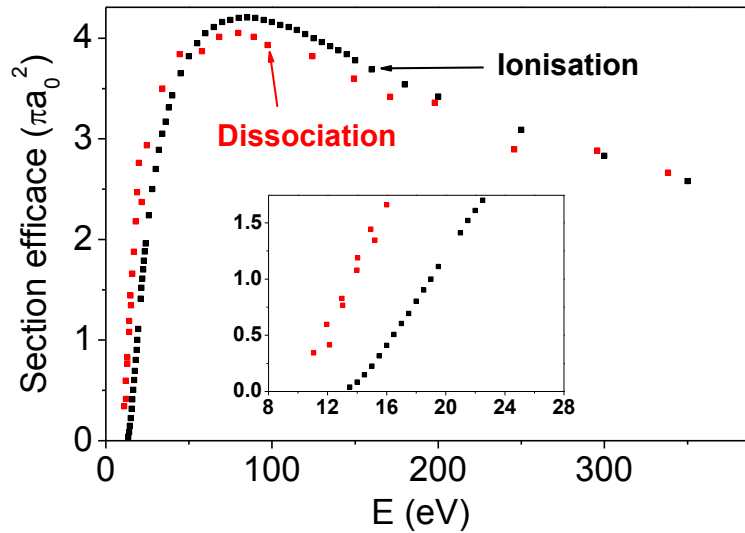
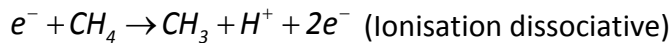
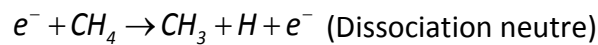


Figure A.1 : sections efficaces totales de dissociation et d'ionisation de CH_4 mesurées par Winters [A1.1].

Les sections efficaces pour la production de CH_3 à partir des dissociations neutres et des ionisations dissociatives de CH_4 sont données par Motlagh et Moore [A1.2]. Motlagh considère que la production des autres espèces neutres ($\text{CH}_{m \leq 2}$) est négligeable comparée à CH_3 qui peut être produit *via* les réactions :



Les sections efficaces de dissociation de CH_4 en CH_3 et CH_2 ont également été mesurées par Nakano *et al.* [A1.3] qui trouvent des seuils de dissociation à 9 eV et 14 eV pour la formation de CH_3 et CH_2 respectivement.

Le seuil d'ionisation de CH_4 est observé pour une énergie de 13,5 eV environ par Winters *et al.* [A1.1], Chatham *et al.* [A1.4] ainsi que Rapp *et al.* [A1.5]. CH_4^+ est le principal cation. Straub montre des résultats similaires mais avec un seuil d'ionisation situé légèrement plus haut en énergie (15 eV) [A1.6].

- Sections efficaces du silane

Perrin *et al.* fait une revue des processus d'excitation, de dissociation, d'ionisation et d'attachement liés aux collisions électron-molécule dans un plasma de silane [A1.7]. Les sections efficaces de ces processus sont représentées sur la Figure A.2.

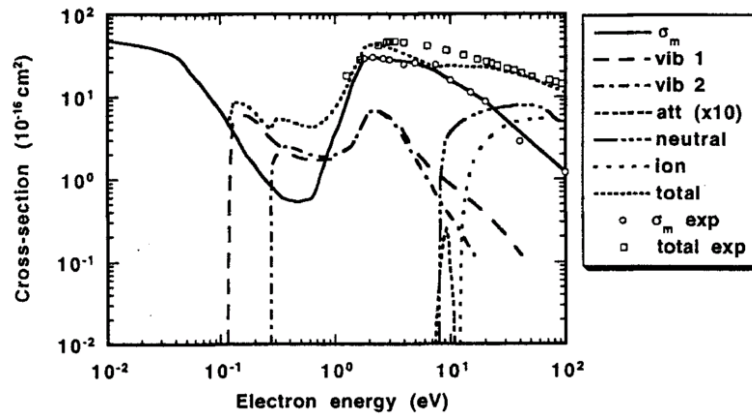


Figure A.2 : sections efficaces de SiH_4 par impact électronique (d'après Perrin [A1.7]).

Tous les états excités de SiH_4 sont instables et entraînent la dissociation de SiH_4 . Perrin a mesuré la section efficace totale de dissociation de SiH_4 (menant à la création d'espèces neutres ou ioniques) pour laquelle il trouve un seuil de dissociation à 8,1 eV. Les sections efficaces partielles de dissociation de SiH_4 qui sont les sections efficaces des réactions menant à la formation des différents radicaux $\text{SiH}_{m \leq 3}$ ne sont pas connues. Toutefois, SiH_3 et dans une moindre mesure SiH_2 sont généralement retenus comme étant les deux produits de dissociation majoritaires.

La section efficace totale d'ionisation est maximale à 65 eV. Les espèces SiH_4^+ sont instables et les ions dominants sont SiH_2^+ suivi de SiH_3^+ , SiH^+ et Si^+ [A1.7]. Le seuil d'ionisation pour les espèces SiH_2^+ est de 11,6 eV.

- Sections efficaces de l'ammoniac

Les produits de dissociation formés dans les décharges d'ammoniac ont été étudiés par Müller *et al.* [A1.8]. Parmi les produits principaux des réactions de dissociation figurent NH_2 (A^2A_1), NH ($C^1\pi$) et NH ($A^3\pi$). Les sections efficaces des processus d'interaction électron-gaz en fonction de l'énergie de l'électron sont données par Hayashi sur la Figure A.3 [A1.9].

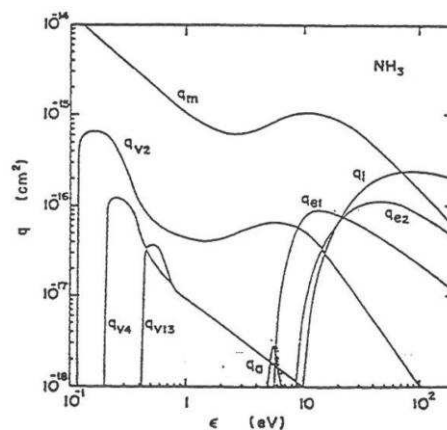
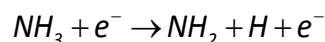
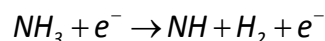


Figure A.3 : sections efficaces de NH_3 par impact électronique (d'après Hayashi [A1.9]).

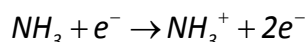
Les courbes correspondant aux réactions de dissociation sont indiquées par q_{e1} et q_{e2} . Dollet [A1.10] attribue la première dissociation q_{e1} à la réaction :



dont le seuil se trouve à 5,6 eV. La deuxième dissociation q_{e2} est due à la réaction :



avec un seuil à 8,6 eV. La section efficace d'ionisation est également indiquée sur la Figure A.3. D'après Märk *et al.* [A1.11], le seuil d'ionisation se situerait à 10,4 eV pour la réaction :



- Synthèse des seuils d'excitation, dissociation et ionisation des principaux gaz utilisés

Les seuils d'excitation, de dissociation et d'ionisation de Ar, CH₄, SiH₄ et NH₃ répertoriés dans la littérature sont résumés dans le Tableau A.1.

	Excitation (eV)	Dissociation (eV)	Ionisation (eV)
Ar	11,55 (Ar 4s ₅)	-	15,76 (Ar ⁺)
CH ₄	-	10 (CH ₃)	13,5 (CH ₄ ⁺)
SiH ₄	-	6-8,1 (SiH _m)	11,6 (SiH ₂ ⁺)
NH ₃	-	5,6 (NH ₂)	10,4 (NH ₃ ⁺)

Tableau A.1 : seuils énergétiques pour l'excitation, la dissociation ou l'ionisation de Ar, CH₄, SiH₄ et NH₃.

[A1.1] H. F. Winters
J. Chem. Phys. **63**, 3462 (1975).

[A1.7] J. Perrin, O. Leroy, and M. C. Bordage
contrib. Plasma Phys. **36**, 3–49 (1996).

[A1.2] S. Motlagh and J. H. Moore
J. Chem. Phys. **109**, 432 (1998).

[A1.8] U. Müller and G. Schulz
J. Chem. Phys. **96**, 5924 (1992).

[A1.3] T. Nakano, H. Toyoda, and H. Sugai
Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2912–2915 (1991).

[A1.9] M. Capitelli
Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases, Springer (1990)

[A1.4] H. Chatham, D. Hils, R. Robertson et al.
J. Chem. Phys. **81**, 1770 (1984).

[A1.10] A. Dollet
Thèse de doctorat, *Université Paul Sabatier, Toulouse* (1993).

[A1.5] D. Rapp and P. Englander-Golden
J. Chem. Phys. **43**, 1464 (1965).

[A1.11] T. D. Märk, F. Egger, and M. Cheret
J. Chem. Phys. **67**, 3795 (1977).

[A1.6] H. C. Straub, D. Lin, B. G. Lindsay et al.
J. Chem. Phys. **106**, 4430 (1997).

AUTHOR : Jérémy BARBÉ

TITLE : fabrication and characterization of silicon nanocrystals embedded in amorphous silicon-based matrix: influence of the interfaces and matrix on the structural, optical and electrical properties.

Due to their specific properties, silicon nanocrystals (Si-nc) embedded in dielectric matrix have recently attracted much interest for their use in silicon-based devices. The fabrication of these nanostructures is fully compatible with the existing technologies. However, in order to develop efficient devices, the properties of the Si-nc and their host matrix have to be strictly controlled. In this work, Si-nc embedded in silicon carbide or silicon nitride matrix have been fabricated and characterized to provide a better understanding of the structural, optical and electrical properties. These two matrices received our attention because of their intermediate gap between silicon and silicon dioxide which is expected to give improved properties for electrical components. Two synthesis techniques have been used: the nucleation/growth of Si-nc on a-Si_{0,8}C_{0,2} thin films by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD), and the deposition by pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition (PPECVD) of Si-rich a-SiN_x alloys followed by high temperature annealing. During the results interpretation, a particular attention was paid to the surface/interface effects as well as the influence of the matrix.

After analyzing and controlling the deposition parameters of a-SiC_x:H alloys by PECVD, we showed that the nucleation/growth of Si-nc on a-Si_{0,8}C_{0,2} surface by LPCVD is appropriate because of the high Si content in the carbide matrix. We obtained Si-nc densities higher than 10¹² cm⁻², even for low growth time or SiH₄ flow rates. These results show the feasibility of such structure. A detailed study of the Si-nc/silicon nitride couple was then realized using a large range of diagnostics. First, it was shown that the size of Si-nc can be estimated by Raman spectroscopy. We also explained the process of Si-nc formation during annealing and suggested a model for the structure of Si-nc/a-Si₃N₄ interfaces from the deconvolution of the XPS spectra. Then, the optical properties of Si-nc were determined by spectroscopic ellipsometry and UV-Vis spectroscopy. The increase of the gap, broadening and weakening of the dielectric constants, and increase of the absorption coefficient at low energy suggest a confinement effect in the Si-nc. Time-resolved photoluminescence measurements indicated that the use of a nitride matrix would not be appropriate to the study of Si-nc optical emission, due to the large number of radiative and non-radiative defects in the matrix and at the interfaces. Finally, charge carriers transport mechanisms through the nanocomposite layer were determined through current-voltage measurements. Because the percolation threshold is reached, the film embedding Si-nc behaves as polycrystalline Si with a low amount of Si dangling bonds. A photoconduction effect is observed which gives interesting works in sight.

KEYWORDS : silicon nanocrystals, LPCVD, PECVD, silicon nitride, silicon carbide, photovoltaics.

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie
Université Toulouse III – CNRS UMR 5213
118, route de Narbonne – Bât. 3R3
31062 Toulouse CEDEX 9

CEA/DRT/DTNM/LCRE
17, rue des Martyrs
38054 Grenoble CEDEX 9

AUTEUR : Jérémy BARBÉ

TITRE : fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

DIRECTEUR DE THESE : Kremena MAKASHEVA

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, le 26 septembre 2013

En raison de leurs propriétés nouvelles, les matériaux composites à base de nanocristaux de silicium (nc-Si) contenus dans des matrices siliciées amorphes suscitent un intérêt grandissant pour les nombreuses applications envisagées dans les domaines de l'électronique et du photovoltaïque. La fabrication de ces nanostructures est parfaitement compatible avec les technologies existantes. Toutefois, afin d'être intégrés avec succès dans ces dispositifs, les nc-Si et leur environnement doivent avoir des propriétés maîtrisées. Dans ce contexte, le travail de thèse a consisté en l'élaboration et la caractérisation de couches de carbure et nitrure de silicium contenant des nc-Si. Ces deux matrices ont retenu notre attention en raison de leur gap intermédiaire entre la silice et le silicium qui permettrait d'obtenir des propriétés améliorées pour les composants électriques. Deux techniques de fabrication ont été étudiées : la nucléation/croissance de nc-Si sur des couches minces a-SiC_x par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), et le dépôt par CVD assisté par plasma pulsé (PPECVD) d'alliages a-SiN_x riches en Si, suivi d'un recuit à haute température. Lors de l'interprétation des résultats, une attention particulière a été portée aux effets de surface/interface et au rôle de la matrice sur les propriétés mesurées.

Après avoir étudié et maîtrisé les conditions de dépôt d'alliages a-SiC_x:H par PECVD, nous montrons que la nucléation/croissance de nc-Si sur une surface a-Si_{0,8}C_{0,2} par LPCVD est favorisée en raison de la concentration en Si élevée de la matrice. Des densités surfaciques de nc-Si supérieures à 10¹² cm⁻² ont ainsi été atteintes, même pour des temps de dépôt courts ou des débits de silane faibles. Ces premiers résultats indiquent la faisabilité de ce type de structure. Une étude approfondie sur le couple nc-Si/nitrure de silicium a ensuite été menée. Les propriétés structurales, optiques et électriques de couches de nitrure contenant des nc-Si ont été caractérisées à partir d'un large éventail de techniques. Après avoir estimé la taille des nc-Si par spectroscopie Raman, la déconvolution des spectres XPS nous a permis d'expliquer les processus de formation des nc-Si lors du recuit et de proposer un modèle pour décrire la structure des interfaces nc-Si/a-Si₃N₄. Les propriétés optiques des nc-Si ont ensuite été déterminées par ellipsométrie spectroscopique et spectrophotométrie UV-Vis. L'élargissement du gap, le lissage des constantes diélectriques et l'augmentation du coefficient d'absorption aux faibles énergies avec la diminution de la taille des particules suggèrent un effet de confinement quantique au sein des nc-Si. Des mesures de photoluminescence résolue en temps nous ont permis de conclure que l'utilisation d'une matrice de nitrure est peu appropriée à l'étude de l'émission optique des nc-Si en raison des nombreux défauts radiatifs et non radiatifs présents dans la matrice et aux interfaces. Enfin, les mécanismes de transport des porteurs de charge à travers la couche nanocomposite ont été étudiés à partir de mesures courant-tension. En raison de son caractère percolé, la couche se comporte de façon analogue à une couche de Si polycristallin avec une faible concentration de liaisons pendantes du Si. Un effet de photoconduction attribué aux nc-Si est observé, ce qui offre des perspectives de travail intéressantes.

MOTS-CLES : nanocristaux de silicium, LPCVD, PECVD, nitrure de silicium, carbure de silicium, photovoltaïque.

DISCIPLINE : microélectroniques et microsystèmes.
