



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium : applications aux cellules solaires photovoltaïques

Fabien Ehrhardt

► **To cite this version:**

Fabien Ehrhardt. Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium : applications aux cellules solaires photovoltaïques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAD029 . tel-01124229

HAL Id: tel-01124229

<https://theses.hal.science/tel-01124229>

Submitted on 6 Mar 2015

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 présentée par :

Fabien EHRHARDT

soutenue le : 20 décembre 2013

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Electronique et photonique / Matériaux

**Elaboration et caractérisation de
nanostructures de silicium dans une
matrice d'oxynitride de silicium :
applications aux cellules solaires
photovoltaïques**

THÈSE dirigée par :

M. SLAOUI Abdelilah

Directeur de Recherche, CNRS

Co-encadrant :

M FERBLANTIER Gérald

Maître de conférences, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme BERBEZIER Isabelle

Directrice de Recherche, CNRS

M GOURBILLEAU Fabrice

Directeur de Recherche, CNRS

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme BONAFOS Caroline

Directrice de Recherche, CNRS

M REHSPRINGER Jean Luc

Directeur de Recherche, CNRS

À Aurélia et Léo,

Remerciements

Je remercie en tout premier lieu M. Daniel Mathiot, directeur du département Electronique du Solide, Systèmes et Photonique du laboratoire ICube et ex-directeur de l'InESS, ainsi que M. Michel de Mathelin, actuel directeur de ICube, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

J'exprime ma gratitude à Isabelle Berbezier et Fabrice Gourbilleau pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Caroline Bonafos et Jean Luc Rehspringer pour l'apport de leur expertise et leur participation au jury de soutenance de ma thèse.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse Abdelilah Slaoui et mon co encadrant Gérald Ferblantier, pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant ces trois années, tant sur le point de vue scientifique que personnel. Merci également pour le temps passé à corriger cette thèse.

Merci également aux personnes des laboratoires avec lesquelles nous avons pu collaborer (Nancy, Toulouse, Strasbourg). Merci à Hervé Rinnert pour les échanges sur les expériences de photoluminescence et de spectroscopie Raman. Merci à Caroline Bonafos pour les discussions concernant la microscopie électronique en transmission ainsi que sur les théories de croissance de nanostructures.

Je tiens à remercier tout particulièrement Corinne Ulhaq-Bouillet de l'IPCMS, pour ces longues journées d'observation des nanoparticules au microscope électronique en transmission ainsi que pour tous les échanges scientifiques ou non durant ces manipulations. Elle a été d'une aide précieuse, aide sans laquelle ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Merci à toi.

Je remercie sincèrement Stéphane Roques, Sébastien Schmitt, Florent Dietrich, Claude Heitz, Nicolas Collin, Nicolas Zimmerman, Jérémie Bartinger, Frédéric Antoni, Yann Leroy, Thomas Heiser, Patrick Lévêque, Marina Urban pour avoir partagé leurs expériences du laboratoire, pour les formations multiples et pour leurs conseils avisés.

Je remercie particulièrement Yann Le Gall et Dominique Muller pour les expériences d'implantation, d'analyses par RBS et ERDA ainsi que pour leur sympathie.

Merci aussi à Marianne Amann de m'avoir appris à préparer des échantillons pour microscopie avant son départ en retraite.

Je suis heureux de remercier mes collègues Alexandru Focsa, Bhabani Sahu, Pathi Pratap, Amartya Chowdhury, Florian Delachat, Romain Bernard, Karim Derbouz Draoua, Rim Khelifi, Thomas Schutz-Kuchly, Thomas Fix, Karima Bouras pour leur amitié et les bons moments passés en leur compagnie.

De manière générale, je remercie toutes les personnes du laboratoire ou d'ailleurs ayant contribué de près ou de loin à ce travail.

Merci également à Denis Montaner et Sylvain Porret-Blanc, pour leur aide lors de mes activités d'enseignement.

Merci à ma famille et aux amis pour leurs aides et leur soutien moral constant qui m'ont permis de mener à bien ces travaux.

Merci enfin à ma femme Aurélia et à mon fils Léo de m'avoir supporté tout au long de cette thèse et particulièrement lors de l'écriture du manuscrit.

Table des matières

Introduction.....	7
Chapitre 1 : Nanoparticules de silicium : Etat de l'art	9
1.1. Le confinement quantique	9
1.1.1. Principe.....	9
1.1.2. Détermination expérimentale de l'énergie de gap	11
1.2. Théories de formations des nanoparticules.....	16
1.2.1. Croissance pure de nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique	16
1.2.2. Maturation d'Ostwald	18
1.3. Synthèse de nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique	23
1.3.1. Nanoparticules de silicium par implantation ionique	23
1.3.2. Nanoparticules de silicium par dépôt de films.....	24
1.3.3. Nanoparticules de silicium par l'approche multicouches	27
Conclusion du chapitre 1 :	28
Chapitre 2 : Elaboration de couches minces d'oxynitride de silicium	32
2.1. Réacteur CVD assisté par plasma utilisé	32
2.2. Dépôt d'oxynitride de silicium déposé avec le mélange gazeux $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$	34
2.3. Dépôt d'oxynitride de silicium riche en silicium avec le mélange gazeux $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$.	39
2.4. Conclusion du chapitre 2.....	43
Chapitre 3 : Contrôle de la matrice environnante des nanoparticules de silicium.....	45
3.1. Dépôt d'oxynitride de silicium riche en silicium avec un flux fixe de SiH_4	45
3.1.1. Modification du flux de N_2O dans le mélange gazeux $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$	45
3.1.2. Etude du recuit	52
3.2. Dépôt d'oxynitride de silicium riche en silicium avec un flux fixe de N_2O	55
3.2.1. Modification du flux de SiH_4 pour le mélange gazeux $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$	55
3.2.2. Etude du recuit	64
3.2.3. Propriétés des films de SiO_xN_y fabriqués à partir de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ et Ar.....	67
3.2.4. Propriétés des films de SiO_xN_y fabriqués à partir de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ et N_2	72
3.3. Bilan : Influence de la matrice	75
3.4. Extraction de paramètres de diffusion du silicium.....	80
3.5. Conclusion du chapitre 3.....	86

Chapitre 4 : Dopage des nanoparticules	89
4.1. Dopage des nanoparticules de silicium : Etat de l'art	89
4.1.1. Dopage par Bore.....	91
4.1.2. Dopage par Phosphore.....	93
4.1.3. Dopage par d'autres éléments	94
4.2. Démarche expérimentale.....	95
4.2.1. Préparation de la couche d'ONRS pour le dopage	95
4.2.2. Implantation ionique : Simulation TRIM	96
4.2.3. Condition d'implantation ionique et recuit.....	97
4.3. Propriétés structurales et optiques des couches ONRS dopées	98
4.3.1. Dopage des couches ONRS par l'Arsenic.....	99
4.3.2. Dopage des couches ONRS par le Phosphore	113
4.3.3. Dopage des couches ONRS par le Bore	122
4.3.4. Dopage des couches ONRS par le Gallium	128
4.3.5. Dopage des couches ONRS par l'Indium	134
4.4. Discussion autour des défauts d'implantation.....	141
4.4.1. Comparaison des résultats du dopage à très forte dose	141
4.4.2. Effet exclusif des défauts d'irradiation sur la formation des nanoparticules de Si.....	143
4.5. Dopage des nanoparticules après leur formation.....	148
4.6. Conclusion du chapitre 4.....	153
 Chapitre 5 : Propriétés optoélectroniques de nanocristaux dopés	 159
5.1. Propriétés optiques des couches ONRS	159
5.2. Propriétés électriques des couches ONRS dopées.....	162
5.3. Propriétés photovoltaïques des couches ONRS dopées	171
5.3.1. Nanoparticules semi-conductrices dans les cellules : Etat de l'art	171
5.3.2. Réalisation de Cellules PV à nanoparticules Si sur substrat silicium	176
5.3.3. Réalisation de Cellules PV à nanoparticules de Si sur substrat quartz.....	180
5.4. Conclusion du chapitre 5.....	183
 Conclusions et perspectives	 187
 Publications	 192
 A- Annexe : Microscopie électronique en transmission.....	 194

Introduction

La silice (oxyde de silicium) est un des minerais les plus abondants sur Terre. Elle est utilisée depuis longtemps sous forme de verre. La maîtrise de l'extraction du silicium à partir de la silice depuis le milieu du XX^e siècle a révolutionné les technologies, en particulier l'électronique. Par exemple, le germanium présent dans le premier transistor fabriqué en 1947 par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain a rapidement été remplacé par le silicium. Ce dernier est aujourd'hui présent dans quasiment toutes les puces électroniques permettant le fonctionnement des ordinateurs, téléphones, appareils photo... Afin d'améliorer les capacités des appareils et de réduire leur volume, les composants électroniques ont été miniaturisés permettant d'accroître de manière importante le nombre de transistor sur une puce. Cette miniaturisation poussée à l'extrême permet de réaliser des transistors d'à peine une dizaine de nanomètres. A ces tailles nanométriques, des phénomènes intéressants comme le confinement quantique commencent à prendre effet. Remplacer des couches nanométriques par des particules de taille nanométriques peut engendrer des propriétés supplémentaires au confinement quantique, et peut permettre d'envisager des composants avec des propriétés nouvelles. En effet, le grand rapport surface/volume, la forme de la nanoparticule, sa disposition dans un milieu ou un autre, la compatibilité avec d'autres composants tels que les nanotubes de carbone ou l'ADN... peuvent modifier les propriétés optiques, électroniques, biologiques des structures les contenant. Pour toutes ces raisons, les recherches sur les nanoparticules ont pris un essor important ces deux dernières décennies. Pour le cas du silicium, il est impératif de comprendre les mécanismes de la formation de ces nanoparticules Si, l'influence de leur environnement sur leur formation et propriétés et d'identifier l'une ou l'autre des applications.

Outre les transistors, les nanoparticules de silicium ouvrent la porte à de nombreuses autres applications : les mémoires, les composants pour l'optoélectronique ou encore le photovoltaïque. Dans le cas des mémoires l'information peut être stockée sur un domaine spatial très faible permettant une augmentation des capacités. Pour l'optoélectronique les nanoparticules offrent une possibilité de modification de la longueur d'onde d'émission et surtout une augmentation importante du rendement d'émission radiative. Pour le photovoltaïque, l'absorption de telle structure est grandement augmentée et il est possible de modifier la gamme de longueur d'onde absorbée.

Cette thèse porte sur la fabrication et la caractérisation de nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique dans le but de disposer *in fine* de films minces de différentes énergies de gap, films essentiellement à base de silicium. Le choix de la matrice diélectrique s'est porté sur l'oxynitride de silicium (SiO_xN_y), matrice hybride entre l'oxyde de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4).

Ce document comprend cinq chapitres. Le premier rapporte un état de l'art sur les nanoparticules imbriquées dans un diélectrique. Après avoir expliqué le confinement quantique, nous nous intéresserons particulièrement aux mécanismes de croissance des nanoparticules de silicium dans la matrice diélectrique. Enfin nous exposerons différentes méthodes de fabrication expérimentale de nanoparticules de silicium dans des matrices d'oxyde, de nitrure et d'oxynitride de silicium.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons la démarche expérimentale que nous avons utilisée pour fabriquer des couches d'oxynitride de silicium. Le système de dépôt utilisé est un bâti de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Nous montrons que les conditions de dépôt

permettent d'avoir un oxynitride présentant ou non un excès de silicium nécessaire à l'obtention de nanoparticules. Ce chapitre expose les conditions de traitement thermique nécessaire pour obtenir des nanoparticules de silicium dans nos films minces. Ces nanoparticules seront visualisées à l'aide de la technique de microscopie électronique en transmission.

Pour expliquer le rôle de la matrice hôte de nano particules et celui de la présence d'un excès de silicium sur les propriétés des nano particules, nous avons choisi une matrice SiO_xN_y hybride dont la composition se situe entre le SiO_2 et le Si_3N_4 . C'est dans le chapitre 3 que ces résultats sont discutés. Après l'obtention de nanoparticules de silicium dans différents types de matrices, allant du SiO_2 au Si_3N_4 , nous avons comparé les différentes propriétés optiques, structurales et morphologiques des nanoparticules. Ainsi les tailles des nanoparticules extraites des mesures de microscopie électronique en transmission, leur degré de cristallinité obtenu par spectroscopie Raman ou encore leur énergie de gap seront comparés. Nous avons de plus cherché à extraire des lois de croissance (croissance pure, maturation d'Ostwald prenant en compte ou non de l'interaction entre particules) les paramètres d'influence de la matrice sur la croissance des nanoparticules.

Le chapitre 4 traite de l'insertion d'éléments dopants dans les matrices SiO_xN_y contenant les nanoparticules. Le but étant d'augmenter la conductivité dans les films contenant les nps-Si, le choix des éléments à incorporer s'est porté sur les dopants traditionnels (B, As, Ga, P, In) du silicium massif pour la microélectronique. La faible dimensionnalité géométrique des nanoparticules, 5 à 10 nm de taille, aura forcément un effet sur les notions de dopage comparées au matériau massif, comme par exemple les phénomènes d'autopurification tendant à éjecter le dopant en dehors de la particule. Une des originalités de ce travail sur cette partie est certainement l'utilisation de l'implantation ionique comme outil d'incorporation des éléments car il permet un contrôle de la dose insérée des dopants et leur localisation dans la couche d'oxynitride de silicium. Une étude systématique des caractéristiques morphologique, structurale et optique des nanoparticules a été réalisée en fonction des dopants. L'autre particularité de ce travail est l'association de la microscopie électronique et des rayons X pour la localisation spatiale des dopants à l'échelle nanométrique.

Enfin, le chapitre 5 porte sur les caractéristiques optoélectroniques des films d'oxynitride de silicium contenant les nanoparticules Si, comprenant l'absorption optique et les propriétés de transport de charges. Ainsi des mesures courant-tension ont été réalisées sur des couches SiO_xN_y dopées et un modèle comportemental est proposé. Les premières propriétés photovoltaïques de ces nanostructures sont présentées et commentées.

Chapitre 1 : Nanoparticules de silicium : Etat de l'art

Ce chapitre va permettre de définir l'état actuel de la recherche sur les nanoparticules de silicium. Avec la diminution de la taille des amas de silicium à des tailles de 5 à 10 nm, de nouveaux phénomènes vont apparaître comme le confinement quantique. Ce chapitre se propose de rappeler brièvement les effets d'une diminution de la taille sur les propriétés physiques des nanostructures de silicium. La méthode de fabrication de nanoparticules de silicium tant sur le plan théorique avec les lois de croissance des nanoparticules que sur le plan expérimental avec les méthodes de fabrication des nanoparticules de silicium sera ensuite exposée.

1.1. Le confinement quantique

1.1.1. Principe

Le silicium est une des briques de base du photovoltaïque dont les rendements approchent la valeur limite de 25%¹ alors qu'il n'était que de 6% pour la première cellule solaire à base d'une jonction en silicium fabriquée par le BELL lab en 1954². Ceci permet à cette technologie maintenant bien mature de représenter près de 80% de la production mondiale d'énergie photovoltaïque. Néanmoins le silicium n'est pas le candidat idéal pour la réalisation de cellules photovoltaïques car son coefficient d'absorption est assez faible.

Les matériaux semiconducteurs peuvent se décomposer en deux grandes familles : les matériaux à bande interdite (noté gap dans le reste du texte) direct et les matériaux à gap indirect. Parmi les matériaux à gap direct, les plus connus sont les matériaux composites constitués des éléments III-V comme l'arséniure de gallium. Le plus connu des matériaux à gap indirect est certainement le silicium.

La différence entre ces deux types de matériau est que le maximum de la bande de valence ne correspond pas au minimum de la bande de conduction dans l'espace k du vecteur d'onde. Le diagramme de bande du silicium est donné en Figure 1.1. Du coup, le phénomène d'absorption d'un photon qui s'effectue à k constant, nécessite la participation d'au moins un phonon. Le rendement quantique associé est très faible de l'ordre de 10^{-6} rendant le processus assez improbable. Ceci explique la faible absorption d'un semiconducteur à gap indirect comparée à celle d'un gap direct. De ce fait, pour absorber autant de lumière, il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur de la couche. On peut également noter que par réciprocité, le rendement d'émission est très faible dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect. Ainsi la luminescence dans le silicium est très faible.

Cependant en 1990, Canham *et al.*⁴ ont montré la possibilité d'émettre de la lumière à partir de silicium. Afin de réussir ceci, il leur a fallu nanostructurer le silicium de manière à le rendre poreux. L'énergie et l'intensité de la photoluminescence dépendaient alors du traitement électrochimique et donc de la porosité du matériau. Ces pores de tailles variables influençaient l'émission. Ceci peut être expliqué par le confinement quantique, que l'on va brièvement décrire ci-dessous.

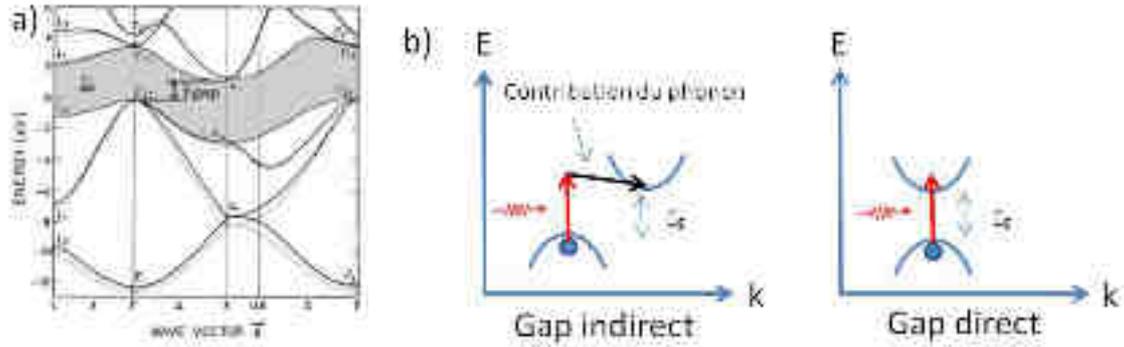


Figure 1.1 : (a) Diagramme de bande du silicium³ ; (b) Schéma du processus d'absorption d'un photon rouge dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect et direct.

Lorsqu'une paire électron-trou est créée, ces charges interagissent entre elle sur une certaine distance appelée rayon de Bohr excitonique. Cette valeur pour le silicium est de 4,9 nm⁵. Si les dimensions des nanostructures sont plus petites que cette distance, on dit que la paire électron trou est confinée. Ainsi l'énergie de la paire électron-trou créée est modifiée. Pour une boîte quantique l'énergie de confinement peut être modélisée par l'équation :

$$E_{gap}^{conf} = E_{gap}^{Si} + \frac{2\pi^2\hbar^2}{d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad 1-1$$

Avec \hbar la constante de Planck réduite et m_e^* et m_h^* les masses effectives des électrons et des trous dans le silicium. d est le diamètre des particules. E_{gap}^{Si} est l'énergie de gap du silicium massif d'où $E_{gap}^{Si} = 1,1 \text{ eV}$. Il est donc possible de modifier le gap du matériau silicium en jouant sur la taille de la nanoparticule.

Le confinement quantique conduit clairement à un élargissement du gap. Ces nanostructures étant par définition très petites, les charges restent proches l'une de l'autre. Du coup la probabilité de recombinaison est augmentée et la durée de vie radiative diminue⁶. Ceci augmente alors le rendement radiatif. De plus l'incertitude d'Heisenberg impose, puisque la position des charges est bien connue, un élargissement des fonctions d'onde dans l'espace des k . Ainsi la transition pourrait se faire à k constant induisant une modification du type de gap de notre matériau passant d'indirect à pseudo direct⁷. Un schéma de principe est donné en Figure 1.2.

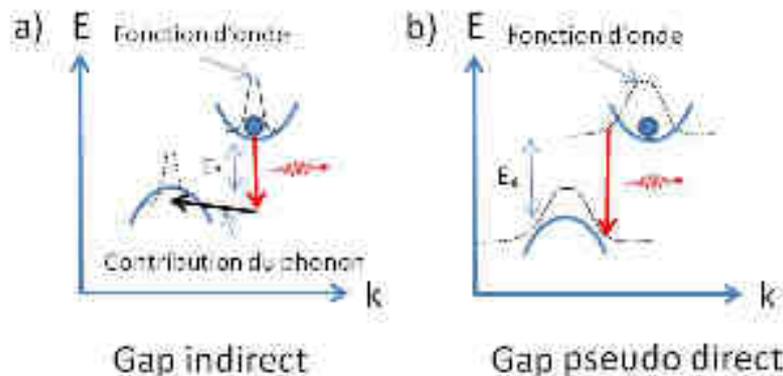


Figure 1.2 : Emission d'un photon : (a) dans le cas d'un gap indirect (silicium massif) ; (b) dans le cas d'un gap pseudo direct (nanoparticule).

Une approche semi empirique à l'aide de la combinaison linéaire des orbitales atomiques est exposée notamment par Delerue *et al.*⁸ La dépendance du gap vis-à-vis de la taille est alors modifiée et la variation du gap est alors en $d^{-1,39}$. Cette loi est plus proche des résultats expérimentaux comme indiqués au chapitre 1.1.2.

Ces informations succinctes sur le confinement quantique indiquent la possibilité d'obtenir des nanostructures luminescentes avec une énergie d'émission variable. Les propriétés de luminescence sont conditionnées par la taille des nanostructures. Le chapitre 1.1.2 ci après exposera des résultats expérimentaux de la littérature relatant la photoluminescence de structures Si de taille nanométrique.

1.1.2. Détermination expérimentale de l'énergie de gap

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'énergie de gap associée à des nanoparticules. On peut soit étudier l'absorption des couches, soit au contraire la luminescence des couches.

- **Détermination via l'absorption**

Pour déduire l'énergie de gap à partir de l'absorption, il est nécessaire d'utiliser un modèle comme la loi de Tauc par exemple. A partir des mesures de transmittance et de réflectance, il est possible de remonter à l'absorption dans la couche :

$$T = (1 - R)exp(-\alpha \cdot d) \tag{1-2}$$

D'où

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1 - R}{T} \right) \tag{1-3}$$

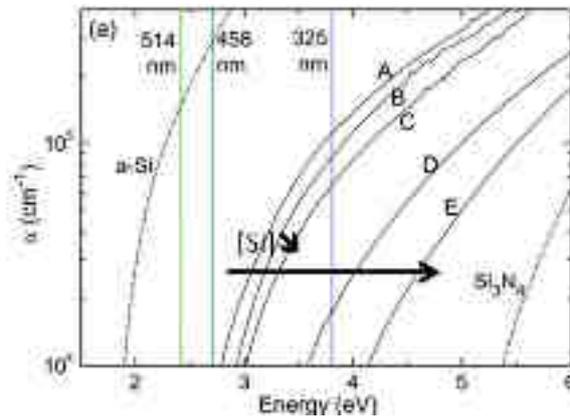


Figure 1.3 : Spectres d'absorption de couches de nitrure de silicium contenant des nanoparticules de silicium⁹.

Il est possible via la formule de Tauc de retrouver l'énergie de gap du matériau pour un gap indirect¹⁰:

$$\sqrt{\alpha E} = B(E - E_g^{Tauc}) \tag{1-4}$$

- **Détermination via la luminescence des nanostructures de Si**

La luminescence est un phénomène de désexcitation. Les charges peuvent notamment être excitées par des photons très énergétiques. Ce phénomène est appelé photoluminescence. Des exemples de spectres de photoluminescences sont donnés sur la Figure 1.4a,b. Différents chemins de désexcitation peuvent avoir lieu. Un schéma de principe est donné sur la Figure 1.4c. La désexcitation peut se faire soit de manière radiative, soit de manière non radiative. Nous rappellerons essentiellement des résultats pour des couches d'oxyde de silicium (SiO_x) ou de nitrure de silicium (SiN_x) contenant ou non des nanoparticules de Si (nps-Si) afin d'être au plus proche de l'objet de ce travail.

Le schéma de la Figure 1.4c indique que la matrice peut être elle-même à l'origine d'une part de la luminescence. La matrice peut être soit à gap direct (comme le Si₂N₂O) soit à gap indirect (comme

Si_3N_4 et SiO_2)¹¹. Ainsi la matrice peut également être émettrice de lumière et masquer celle d'autres éléments qu'elle contient. Ces matrices, souvent très défectueuses après synthèse, peuvent compter à la fois des défauts radiatifs et des défauts non radiatifs entraînant différents chemins de désexcitation. Dans la littérature, il existe différentes énergies d'émission dues à des défauts comme le résume le Tableau 1.1.

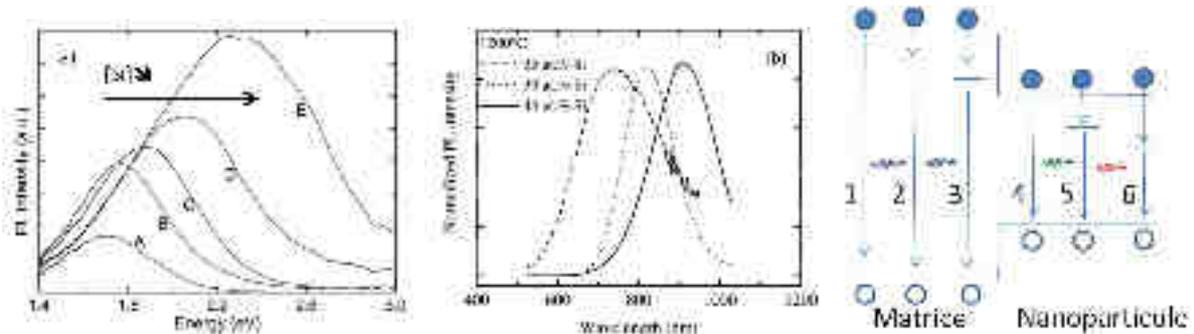


Figure 1.4 : Spectres de photoluminescence dans une matrice de nitrure⁹ (a) et d'oxyde¹² (b) de silicium contenant des nanoparticules de silicium ; (c) Principe de recombinaison dans un matériau contenant des nanoparticules: (1) Recombinaison bande à bande dans la matrice; (2) recombinaison via un défaut luminescent dans la matrice; (3) recombinaison via un défaut non radiatif dans la matrice; (4) Recombinaison bande à bande dans la nanoparticule; (5) recombinaison via un défaut luminescent dans la nanoparticule; (6) recombinaison via un défaut non radiatif dans la nanoparticule.

Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)	Défaut
390-410	3-3,2	Bande de conduction → défaut N doublement lié ^{13,14} Défaut N quadruplement lié → bande de valence ¹³
490-520	2,4-2,5	Centre K^0 (Si triplement lié à 3 azotes) ^{13,14}
280	4,4	Défaut dû à une lacune en oxygène (oxygen-deficient defect) ¹⁵
350	3,5	Défaut dû à un excès d'oxygène (oxygen-excess defect) ¹⁵
405	3	Défaut Oxygène neutre doublement vacant (NODV) ^{16,17}
505	2.45	Défaut oxygène neutre monovacant (NOMV) ¹⁶
520-570	2,2-2,4	Défaut dû à un excès d'oxygène (oxygen-excess defect) ^{15,18}
620	2	Atomes d'oxygènes non liés (NBOHC) ¹⁶

Tableau 1.1 : Différentes énergies de photoluminescence dues à des défauts.¹³⁻¹⁸

Puisque ces contributions peuvent être souvent déterminées, il est possible de se concentrer sur la luminescence liée aux nanoparticules. Afin de maximiser la luminescence liée aux nanoparticules, il faut minimiser les processus non radiatifs. Ces derniers peuvent être causés par des liaisons pendantes des nanoparticules de silicium entraînant des défauts P_b ^{8,19}, par des recombinaisons de type Auger²⁰, ... Un recuit de passivation avec un gaz contenant de l'hydrogène permet de minimiser les liaisons pendantes et ainsi augmenter considérablement la photoluminescence²¹. Les processus Auger sont d'autant plus importants que l'excitation source est importante. La constante de temps relative à ce processus est de l'ordre de la nanoseconde²⁰.

Cullis *et al.*⁵ ont résumé les différents phénomènes pouvant expliquer la luminescence dans les nanostructures de silicium. Ce résumé imagé est repris en Figure 1.5. Nous allons commenter chacun de ces phénomènes afin d'évaluer leurs importances et conséquences.

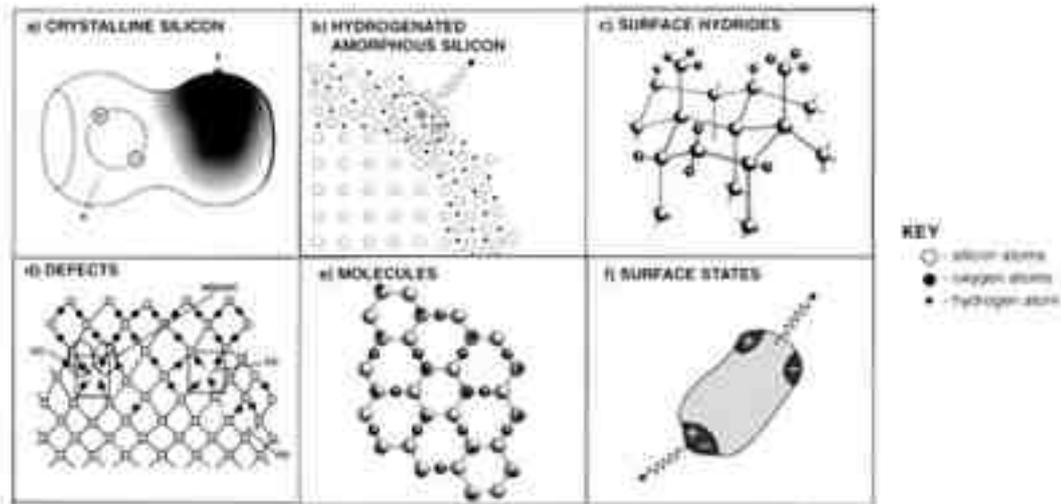


Figure 1.5 : La luminescence dans le silicium poreux a été expliquée de différentes manières et résumée par Cullis et al.⁵ Les différents procédés sont explicités dans la suite.

a- Effet de confinement quantique (Figure 1.5a)

Comme présenté au chapitre 1.1.1, la diminution de la taille des nanoparticules peut induire un effet de confinement. Le gap du matériau sera alors modifié. Cette thèse est souvent appuyée dans la littérature. Plusieurs lois modélisent cette variation d'énergie de gap. Typiquement, on retrouve une loi du type :

$$E_{gap}^{conf} = E_{gap}^{Si} + \frac{A}{d^n} \quad 1-5$$

avec E_{gap}^{Si} proche de l'énergie de gap du silicium massif et n une valeur inférieure à 2^8 . on retrouve alors des valeurs de n de $1,34^{29}$, $1,37^{30}$, $1,5^{12}$, voire 2^{31} ... n tend vers 2 pour des tailles plus importantes où l'approximation de masse effective devient valable.

De plus après avoir étudié les nanoparticules Si dans le vide, des chercheurs ont constaté une modification du gap suivant que les liaisons silicium soient hydrogénées ou non³². Ainsi l'intérêt de la matrice autour des nanoparticules a vu son intérêt croître³³. La composition de la matrice va donc induire une modification du gap de la nanostructure. Par exemple le gap d'une nanoparticule Si terminée par des atomes d'hydrogène aura un gap plus élevé qu'une nanoparticule passivée par de l'azote et encore plus élevé qu'une autre passivée par de l'oxygène. Ces effets sont d'autant plus importants que la nanoparticule est petite. Lors d'un recuit sous ambiance azote, le gap de nps-Si présents dans une matrice d'oxyde de silicium peut ainsi augmenter par rapport à un recuit sous un gaz neutre comme l'Argon³⁴ comme l'illustre la Figure 1.6. Le rôle de l'oxygène sur le gap des nanoparticules Si a été très étudié³⁵. Le gap des nanoparticules est fortement affecté par la présence d'oxygène^{36,37}. Si de plus cet atome est doublement lié au nanocristal, le gap diminue très fortement et ce dès le premier atome d'oxygène.

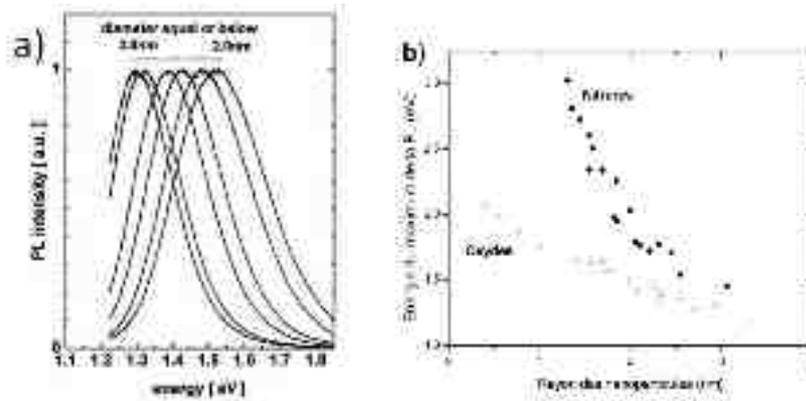


Figure 1.6 : (a) Photoluminescence pour différentes tailles de nanoparticules²² ; (b) Energie du maximum d'émission PL en fonction de la taille des particules. Les cercles pleins et vides de la figure b représente des résultats issus de la littérature pour respectivement des nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure^{23,24,25,26} et d'oxyde de silicium^{23,27,28}.

On peut également mentionner qu'un autre effet peut influencer sur la position du maximum d'émission PL des nps-Si et donc indirectement sur la grandeur de leur bande interdite. Cette énergie de gap dépend fortement de la nature cristalline ou amorphe de la nanoparticule. De plus la variation avec la taille n'est pas identique comme le montre la Figure 1.7.

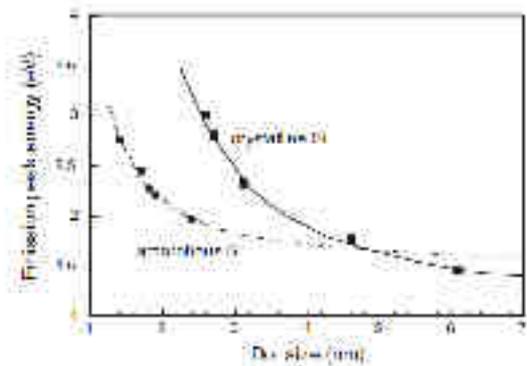


Figure 1.7 : Energie de gap en fonction de la taille des nanoparticules pour des particules amorphes ou cristallines³⁸.

b- Coquille d'amorphe (Figure 1.5b)

Les nanocristaux sont parfois modélisés comme un cœur cristallin et une coquille amorphe autour. Sachant que le gap du silicium amorphe est direct, on peut penser que les charges migrent jusqu'en surface pour se recombiner dans cette phase amorphe. Ce matériau est alors très désordonné. On peut aussi énoncer ici le phénomène de queue de bande qui correspond à des états discrets d'énergie.

Certains auteurs préfèrent utiliser l'hypothèse d'états localisés dans la bande interdite ou queue de bande. Le schéma de recombinaison est donné en Figure 1.8. Le phénomène de confinement quantique existe alors mais il existe en plus des états localisés¹².

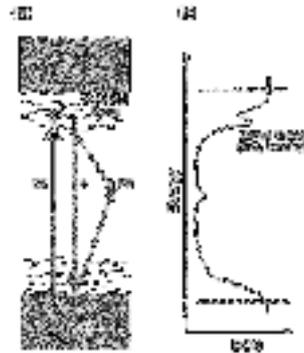


Figure 1.8 : Représentation schématique des états localisés ou queue de bande (a) avec densité d'état en fonction de l'énergie (b)³⁹.

c- Hybridation de la surface (Figure 1.5c)

Lors de la synthèse des structures, celles-ci peuvent être riches en atomes d'hydrogène. Ainsi, les molécules de Si-H, Si-H₂ ou Si-H₃ pourraient influencer sur les propriétés de luminescence de la structure étudiée. Cette hypothèse est supportée par le fait que lorsque la couche est fortement hydrogénée, on observe une forte photoluminescence. Néanmoins cette augmentation pourrait être tout simplement due à une bonne passivation des liaisons pendantes qui peuvent totalement annihiler la photoluminescence⁸.

d- Défauts de structure (Figure 1.5d)

Autour des nanoparticules enfuies dans une matrice telle que SiO₂ ou Si₃N₄ peuvent apparaître de nombreux défauts. Ce sont des défauts de la matrice mais présent proche de l'interface. Les liaisons pendantes (Pb) sont des défauts non radiatifs. Néanmoins d'autres défauts peuvent être radiatifs : des donneurs profond du à l'oxygène (SD), à des atomes d'oxygène non liés (NBOHC), à des atomes d'azote non liés (K⁰)¹³⁻¹⁸...

e- Molécules luminescentes (Figure 1.5e)

Des molécules formées notamment d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène peuvent être à l'origine de la luminescence comme le siloxène par exemple. Cette molécule émet autour de 2,6 et 3,3 eV⁴⁰.

f- Etats de surface (Figure 1.5f)

Tout comme la coquille de silicium amorphe, on peut avoir une coquille de SiO autour de la particule⁴¹. Les charges peuvent alors être localisées surtout si les états énergétiques le permettent. Ce phénomène est schématisé sur la Figure 1.9. La liaison Si=O permet de fortement localiser les charges⁴². Ceci peut par exemple expliquer la stabilisation de l'énergie d'émission lorsque la taille est inférieure à 3 nm¹⁷.

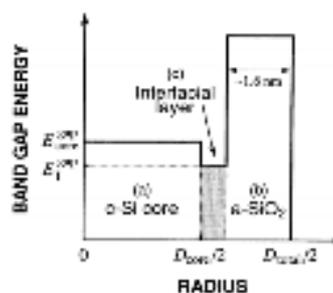


Figure 1.9 : Etats énergétiques pour la luminescence via la coquille de SiO⁴¹.

Résumé :

Dans cette partie, nous avons rappelé que la diminution de la taille des nanoparticules de silicium inférieure à une dizaine de nanomètre de diamètre induit de nouveaux phénomènes attribués au confinement quantique. Ainsi, L'énergie de gap de la np-Si augmente d'une manière significative par rapport à celle du Si massif. De plus les transitions radiatives sont de plus en plus probables à mesure que la taille diminue, ce qui a une conséquence directe sur la lumière émise par ces nanoparticules après excitation optique.

L'environnement de la nanoparticule Si est également très important. Nous avons rappelé des résultats de luminescence de nps-Si enfouies dans des matrices de SiO_x ou SiN_x . Bien que l'origine exacte de la luminescence de ces structures soit encore très controversée, les différentes hypothèses existantes ont été détaillées. Les transitions radiatives peuvent ainsi être dues : au confinement quantique, à la coquille d'amorphe, à des hydrides en surface, à des défauts de structure, à la formation de molécules luminescentes, à des états d'interface ou encore à des états localisés. Plusieurs de ces phénomènes peuvent co-exister.

Les propriétés intéressantes de photoluminescence des nanoparticules Si dans des diélectriques SiO_x ou SiN_x ayant été rappelées, la suite de ce chapitre est dédiée à un état de l'art sur la synthèse des nanoparticules de Si dans ces matrices. Nous commencerons par évoquer les mécanismes régissant la formation des nanoparticules, puis nous focaliseront sur la fabrication pratique des ces nps-Si dans différentes matrices.

1.2. Théories de formations des nanoparticules

1.2.1. Croissance pure de nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique

Lorsque deux matériaux ne sont pas miscibles, ces matériaux ont tendances à se séparer totalement un peu comme l'huile et le vinaigre. Le silicium et l'oxyde de silicium ou le nitrure de silicium ne sont pas des phases miscibles. En effet, l'oxyde de silicium comme le nitrure de silicium, riches en silicium, ne sont pas des phases stables^{43,44}. Pour obtenir la formation de nanoparticules, il suffit donc d'avoir un excès de silicium dans la matrice diélectrique. Cet excès grâce à un apport d'énergie suffisant va pouvoir s'agglomérer et croître comme représenté schématiquement sur la Figure 1.10.

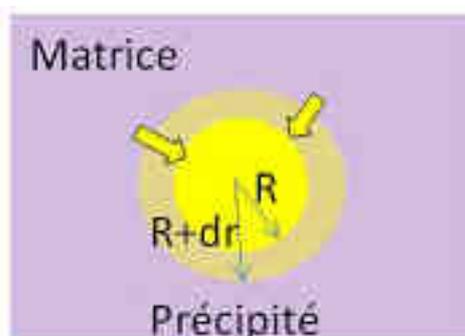


Figure 1.10 : Schéma de croissance d'un précipité dans le cadre d'une croissance pure.

Les espèces chimiques vont alors diffuser dans la couche étudiée. Il faut mentionner que ces mécanismes de diffusion sont encore source de débat. En effet certains auteurs estiment que la diffusion des espèces est régie par la diffusion du silicium⁴⁵, d'autres au contraire que c'est la diffusion de l'oxygène⁴⁶ et les derniers une combinaison des deux⁴⁷. Dans ces conditions, nous

définirons un coefficient de diffusion apparent que nous appellerons coefficient de diffusion apparent du silicium.

Pour mettre en équation ce phénomène, il est important de définir les différents paramètres le régissant. La matrice (SiO_x ou SiN_x) riche en silicium (MRS) présente une concentration d'atomes de silicium $C_{\text{Si,MRS}}$ dépendant de l'excès de silicium. A l'équilibre la matrice ne présente pas d'excès, et la concentration en atome de silicium est $C_{\text{Si,mat}}$. Enfin la concentration en silicium dans le nanoprecipité est $C_{\text{Si,nano}}$. On peut donc faire un bilan de masse.

Le nombre d'atomes consommés de la matrice pour faire croître le précipité d'un rayon r vers un rayon $r+dr$ est :

$$dn_{\text{Si}} = 4\pi r^2 dr (C_{\text{Si,nano}} - C_{\text{Si,mat}}) \quad 1-6$$

On peut utiliser le flux des atomes traversant la surface du précipité pour déterminer cette quantité d'atomes consommés :

$$dn_{\text{Si}} = 4\pi r^2 J_{\text{Si}} dt \quad 1-7$$

En utilisant ces deux équations il en sort :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{|J_{\text{Si}}|}{C_{\text{Si,nano}} - C_{\text{Si,mat}}} \quad 1-8$$

Ce flux d'atome peut être relié à la concentration grâce à la première loi de Fick en coordonnées sphériques en considérant une diffusivité apparente du silicium dans la matrice :

$$J_{\text{Si}} = -D_{\text{Si}} \frac{dC_{\text{Si}}}{dr} \quad 1-9$$

Enfin en écrivant l'équation de la diffusion en coordonnées sphériques et en se plaçant en régime stationnaire on obtient :

$$\frac{d}{dr} r^2 \frac{dC_{\text{Si}}}{dr} = 0 \quad 1-10$$

On suppose que loin du précipité, la concentration en silicium est celle de la matrice riche en silicium donc $C_{\text{Si}}(r = \infty) = C_{\text{Si,MRS}}$. De plus, à l'interface précipité matrice, tout l'excès de silicium est absorbé, donc $C_{\text{Si}}(r = R) = C_{\text{Si,mat}}$.

Un schéma représentant cette évolution de concentration est donné en Figure 1.11. On peut facilement déduire l'expression du flux :

$$|J_{\text{Si}}| = \frac{D_{\text{Si}}(C_{\text{Si,MRS}} - C_{\text{Si,mat}})}{R} \quad 1-11$$

En substituant cette expression dans l'équation (1-8) on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{\text{Si}}(C_{\text{Si,MRS}} - C_{\text{Si,mat}})}{R(C_{\text{Si,nano}} - C_{\text{Si,mat}})} \quad 1-12$$

Par intégration on obtient :

$$R^2 - R_0^2 = \frac{D_{\text{Si}}(C_{\text{Si,MRS}} - C_{\text{Si,mat}})}{(C_{\text{Si,nano}} - C_{\text{Si,mat}})}(t - t_0) \quad 1-13$$

L'évolution de la taille des nanoparticules avec le temps est donc en $t^{1/2}$. Ce modèle a nécessité plusieurs hypothèses :

- une densité de précipité faible (les précipités doivent être loin les uns des autres pour ne pas interagir)
- une concentration en silicium constante loin des précipités ($C_{\text{Si,MRS}}$ constant)
- une diffusion des atomes de silicium constante dans la matrice (D_{Si} constant)

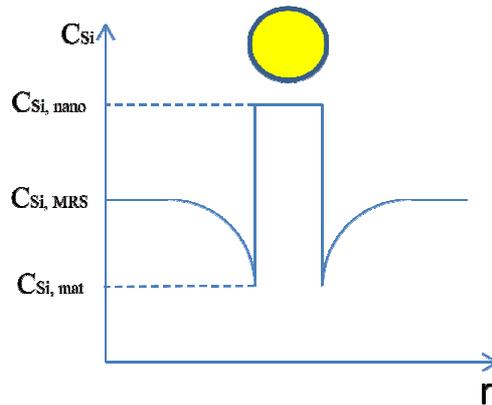


Figure 1.11 : Profil de concentration en silicium autour d'un précipité dans le cadre d'une croissance pure.

1.2.2. Maturation d'Ostwald

- **Modèle simple**

Le modèle de maturation d'Ostwald a été décrit par la théorie par Lifshitz, Slyozov et Wagner ce qui lui vaut aussi le nom de théorie LSW^{48,49}. Ce modèle initialement appliqué aux gouttes de liquide a été utilisé pour la première fois par Cowern⁵⁰ pour décrire la croissance d'amas d'interstitiel dans du Si. Le but de cet article était de connaître la concentration en interstitiel pour pouvoir déterminer la diffusion du bore. Ce dernier est directement proportionnel à ce nombre de défauts. La maturation d'Ostwald consiste à ce que les petites nanoparticules soient « absorbées » par des plus grandes de manière à réduire l'énergie d'interface par unité de volume⁴⁵. Un schéma de principe est donné en Figure 1.10.

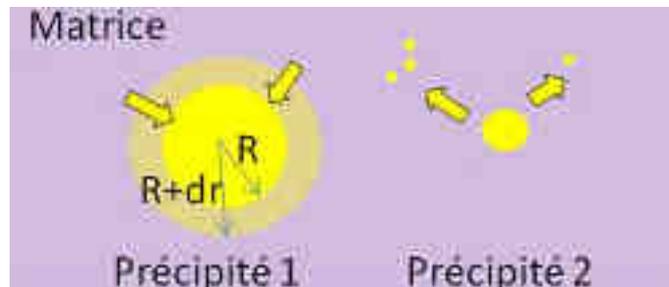


Figure 1.12 : Schéma de croissance d'un précipité 1 au détriment du précipité 2 dans le cadre d'une croissance par maturation d'Ostwald.

Il faut noter que la température de recuit a plus d'influence sur la taille que le temps de recuit⁴⁵. On peut utiliser ce modèle indifféremment pour des défauts ou des nanoparticules. Les paramètres très importants qui interviennent dans ce processus sont :⁵¹

- La température
- Le temps de recuit
- La position et la largeur de distribution des impuretés en sursaturation

Contrairement à la croissance pure, la concentration de silicium autour du précipité n'est plus constante et est égale à la concentration en silicium de la matrice sans excès mais dépend du rayon du précipité. Cet effet est connu sous le nom d'effet Gibbs Thomson. Si un précipité voit son volume se modifier, son énergie libre de Helmotz (dF) varie aussi :

$$dF = -P_{mat}dV_{mat} - P_{nano}dV_{nano} + \gamma dA \quad 1-14$$

Avec dV_{mat} et dV_{nano} respectivement les variations de volume de la matrice et du précipité, P_{mat} et P_{nano} les pressions dans la matrice et du précipité, dA la variation de la surface entre les deux phases et γ l'énergie d'interface. En se plaçant à l'équilibre on a $dF = 0$. En considérant le précipité sphérique, on a :

$$\frac{dA}{dV_{nano}} = \frac{2}{R} \quad 1-15$$

Enfin si on considère que les variations de volume sont identiques au signe près, il vient :

$$\Delta P = \gamma \frac{dA}{dV_{nano}} = \frac{2\gamma}{R} \quad 1-16$$

Cette variation de pression permet de déterminer la variation d'enthalpie libre, on trouve alors :

$$\Delta G = V\Delta P = \frac{2\gamma v_m}{R} \quad 1-17$$

Où v_m est le volume atomique du précipité.

La concentration à l'interface précipité / matrice est alors :

$$C_{Si,mat}(R) = C_{Si,mat}^{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma v_m/R}{kT}\right) \quad 1-18$$

En définissant le rayon critique R_c comme étant le rayon au dessus duquel les nanoparticules grossissent, on peut écrire :

$$C_{Si,MRS} = C_{Si,mat}^{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma v_m/R_c}{kT}\right) \quad 1-19$$

On constate donc que si $R < R_c$ on a $C_{Si,mat}(R) > C_{Si,MRS}$ et inversement pour $R > R_c$. Le schéma représentant la concentration en silicium peut donc être schématisé comme sur la Figure 1.13.

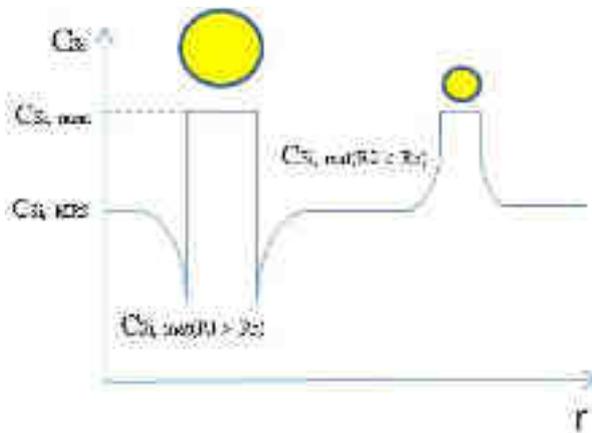


Figure 1.13 : Profil de concentration en silicium autour de précipités dans le cadre d'une croissance par maturation d'Ostwald.

En injectant (1-18) et (1-19) dans l'équation (1-12) on trouve :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{Si} C_{Si,mat}^{\infty}}{R} \frac{\exp\left(\frac{2\gamma v_m/R_c}{kT}\right) - \exp\left(\frac{2\gamma v_m/R}{kT}\right)}{C_{Si,nano} - C_{Si,mat}^{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma v_m/R}{kT}\right)} \quad 1-20$$

On constate bien que la taille des nanoparticules ayant un rayon plus petit que R_c décroît et qu'au contraire la taille des nanoparticules ayant un rayon plus grand que R_c augmente. En effectuant un développement limité des exponentielles, on trouve :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\gamma v_m D_{Si} C_{Si,mat}^{\infty}}{RkT} \frac{\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R}}{C_{Si,nano} - C_{Si,mat}^{\infty}} \quad 1-21$$

En supposant que le rayon de la plus grosse particule augmente aussi vite que le rayon moyen des particules, la solution de cette équation est alors :^{48,49}

$$R^3 - R_0^3 = \frac{8\gamma v_m D_{Si} C_{Si,mat}^\infty}{9kT(C_{Si,nano} - C_{Si,mat}^\infty)} (t - t_0) \quad 1-22$$

L'évolution de la taille des nanoparticules est donc en $t^{1/3}$. Ce modèle a nécessité les hypothèses :

- une sursaturation de la matrice faible (on suppose un matériau infiniment dilué).
- le rayon de la plus grosse particule augmente aussi vite que le rayon moyen des particules.
- une diffusion des atomes de silicium constante dans la matrice (D_{Si} constant).

Il faut noter que les interactions entre nanoparticules ne sont pas prises en compte ci-dessus. Dans la théorie LSW, l'hypothèse de faible fraction volumique n'est pas quantifiée. Lorsque la fraction volumique augmente, les chemins de diffusion entre les différents précipités sont réduits ce qui devrait augmenter la vitesse de croissance des nanoparticules⁵². De nombreux auteurs ont essayé d'intégrer la fraction volumique d'atome en excès dans leurs modèles^{52,53,54} et ont obtenu une augmentation de la vitesse de réaction tout en gardant le caractère en $t^{1/3}$ de l'évolution de la taille⁵⁵. Fan *et al.*⁵³ a ainsi simulé des résultats avec des fractions volumiques allant jusqu'à 75%. Dans ce cas il démontre l'existence d'un régime de coalescence et les nanoparticules ne sont plus forcément sphériques.

• Modèle prenant en compte les interactions entre nanoparticules

Cette étude est basée sur les travaux de Bonafos *et al.*^{45,56} Ce travail permet d'avoir de manière itérative la taille des différentes nanoparticules. Dans ce modèle, le paramètre n'est plus le rayon mais le nombre d'atomes en excès. Ceci permet de travailler avec des entiers naturels, ce qui est plus pratique pour des traitements informatiques. On peut ainsi remonter au rayon à l'aide de la relation :

$$r = \left(\frac{3v_m n}{4\pi} \right)^{1/3} \quad 1-23$$

Pour pouvoir utiliser le modèle, on fait l'hypothèse d'avoir au départ des amas formés d'au moins 2 atomes de Si. Ainsi tous les atomes de Si en excès sont liés entre eux. On suppose de plus que la croissance ou la décroissance de taille d'un atome se fait par l'intermédiaire d'un seul atome de silicium à la fois. Pour chaque précipité de taille n , on peut retrouver sa taille à l'instant $t+dt$ grâce à deux paramètres : F_n qui représente la vitesse de capture d'un atome pour un cluster de taille n et R_n qui représente l'émission d'un atome pour un cluster de taille n . Le nombre d'atomes (n) dans un cluster peut donc être modélisé par l'équation :⁵⁶

$$\frac{dn}{dt} = F_n - R_n \quad 1-24$$

R_n impose la concentration en atome de Si directement autour de la particule. Cette dernière dépend comme vu précédemment de la taille de la nanoparticule à cause de l'effet Gibbs Thomson. F_n dépend du nombre d'atome potentiellement assimilable par le précipité c'est-à-dire par le nombre d'atome émis par tous les précipités normalisés à la somme de tous les atomes de silicium en excès. Au final on peut écrire :⁵⁶

$$\frac{dn}{dt} = F_n - R_n = D_{Si} C_{Si,mat}^\infty A_n \left. \frac{dS}{dR} \right|_{R=r} = D_{Si} C_{Si,mat}^\infty \frac{A_n}{R_{eff}} (\bar{S} - S_n) \quad 1-25$$

$$S_n = \exp \left[\frac{E_f(n)}{kT} \right] \quad 1-26$$

$$\bar{S} = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} \beta_n R_n N_n}{D_{Si} C_{Si,mat}^\infty \sum_{n=2}^{\infty} (4\pi)^{2/3} (3v_m n)^{1/3} N_n} \quad 1-27$$

$D_{Si}C_{Si,mat}^{\infty}$ décrit le produit de la diffusivité de l'élément dans la matrice hôte fois sa solubilité limite. A_n/R_{eff} indique l'efficacité de capture d'un atome. S_n et \bar{S} représentent respectivement la sursaturation du silicium en équilibre dans le précipité contenant n atome et dans la matrice. $E_f(n)$ est l'énergie de formation ($=dE_{total}/dn$). β_n est le nombre d'atome de silicium libéré lors de la division d'un cluster de taille n. On a alors $\beta_2=2$ (le précipité est entièrement dissous) et $\beta_n = 1$ pour tous les autres n.

Dans le cas de nanoparticules sphériques avec r le rayon de la particule, on a $A_n/R_{eff} = 4\pi r$. De plus après un traitement thermique important, on peut supposer que la matrice s'est entièrement relaxée et que l'énergie de formation du précipité est égale à son énergie de surface d'où $E_f(n) = 2\gamma v_m/r$. On peut donc écrire les expressions de R_n et F_n :

$$R_n = (4\pi)^{2/3} (3v_m n)^{1/3} D_{Si} C_{Si,mat}^{\infty} \exp \left[\frac{2\gamma}{kT} \left(\frac{4\pi v_m^2}{3n} \right)^{1/3} \right] \quad 1-28$$

$$F_n = (4\pi)^{2/3} (3v_m n)^{1/3} D_{Si} C_{Si,mat}^{\infty} \bar{S} \quad 1-29$$

Les équations décrites ci-dessus sont valables pour chaque précipité de taille n. On peut alors écrire n équations décrivant le flux des atomes de silicium à partir de N_n , le nombre de cluster de taille n:

$$\frac{dN_n}{dt} = F_{n-1}N_{n-1} - F_n N_n + R_{n+1}N_{n+1} - R_n N_n \quad 1-30$$

La méthode de Runge Kutta d'ordre 1 permet alors la résolution de l'équation.

On constate ici que l'effet de la concentration initiale d'excès de silicium n'est pas pris en compte. En effet, la théorie LSW se base sur un milieu infiniment dilué pour ne pas avoir d'interaction entre les différents clusters. Pour des excès de silicium importants, Ardell⁵² a développé un facteur correctif à prendre en compte. Ce dernier a été adapté aux travaux de Bonafos *et al.*^{45,56} Les paramètres de capture et d'émission dépendent maintenant de la distance moyenne entre les précipités:⁵¹

$$F_n^* = F_n \left(1 + K \frac{r}{r_{moyen}} \right) \quad 1-31$$

$$R_n^* = R_n \left(1 + K \frac{r}{r_{moyen}} \right) \quad 1-32$$

Avec $K = 6\phi^{1/3}/e^{8\phi}\Gamma(1/3,8\phi)$, ϕ est la fraction volumique d'excès de silicium et Γ la fonction gamma incomplète.

Les équations étant posées, il convient maintenant de déterminer les valeurs expérimentales nécessaires à la simulation. On trouve dans la littérature des valeurs de tension de surface allant de 1,12 à 1,52 J/m² ^{57,58,59}. Evans *et al.*⁶⁰ prédisent une tension de surface de 6J/m² dans le Si₃N₄. Concernant le produit $D_i C_i^{\infty}$, on le supposera dans un premier temps égale à la valeur donnée par Bonafos *et al.*^{45,56} $D_i C_i^{\infty} = 4,5 \times 10^{13} \exp(-2,8/kT)$ en cm⁻¹s⁻¹. A 1100°C (qui est la température du recuit subie par les couches SiO_xN_y déposées), on obtient $D_i C_i^{\infty} = 2380$ cm⁻¹s⁻¹. De plus bien que la tension de surface peut dépendre de la taille de la nanoparticule⁶¹, nous la supposons constante.

La Figure 1.14 montre l'influence de la tension de surface sur la croissance des nanoparticules dans le cas d'un excès volumique de 20%. Plus la tension de surface est importante, plus la croissance est rapide. Nous imposons la tension de surface égale à 1,3 J/m² afin d'être en accord avec les travaux de Bonafos *et al.*⁵⁶

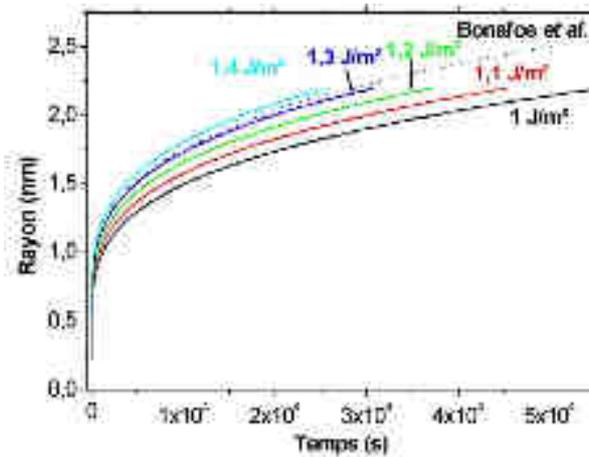


Figure 1.14 : Effet d'une modification de la tension de surface pour un échantillon présentant 20% d'excès de silicium. Comparaison avec les résultats de Bonafos et al.⁵⁶

La Figure 1.15a montre les valeurs du rayon des nanoparticules Si en fonction du temps pour des excès de la taille moyenne des nanoparticules variant de 5 à 50% dans une matrice d'oxyde de silicium. Le rayon moyen des nanoparticules augmente au cours du temps. De plus, on constate que l'excès de silicium a un rôle très important sur la taille moyenne des nanoparticules.

La Figure 1.15b donne le rayon moyen des nanoparticules de Si dans une matrice d'oxyde de silicium en fonction de l'excès de silicium pour un temps de recuit de 1h. On constate que plus l'excès de silicium est faible, moins cet excès a d'influence sur la taille des nanoparticules. Les nanoparticules ont donc de moins en moins d'influence entre elles.

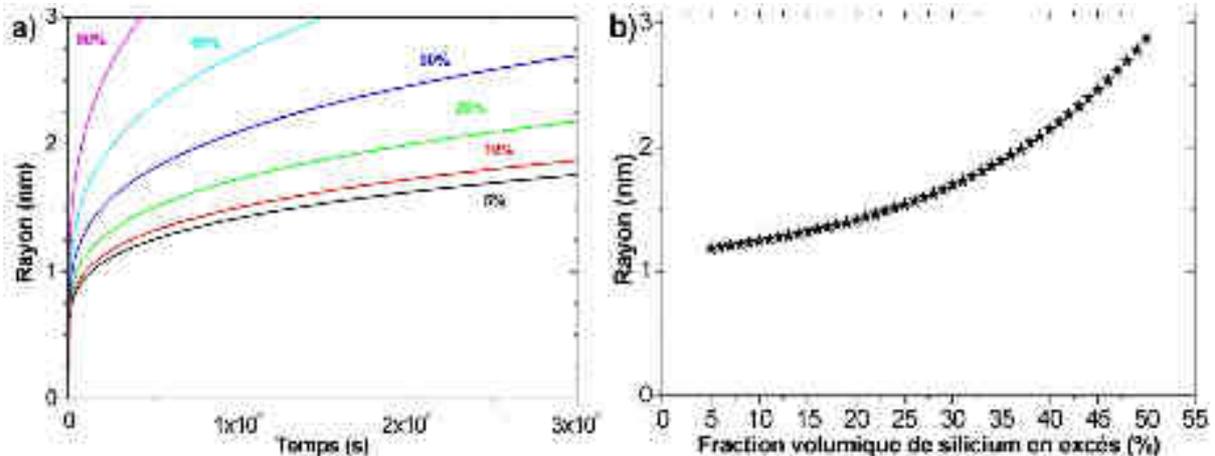


Figure 1.15 : (a) Rayon des nanoparticules en fonction du temps de recuit pour différent excès de Si ; (b) Rayon des nanoparticules après un recuit de 1h à 1100°C.

Résumé :

Un rappel des mécanismes de formation des nanoparticules Si dans une matrice a été exposé : la croissance pure et la croissance par maturation d'Ostwald. Nous avons détaillé un modèle numérique qui présente l'avantage de bien tenir compte de l'interaction entre nanoparticules. Il a été déterminé que l'excès de silicium dans la matrice supposée stœchiométrique joue un rôle important sur la taille finale des nanoparticules. En effet plus l'excès est élevé, plus la taille des nanoparticules attendue sera grande. Le temps de recuit intervient dans une moindre mesure sur la taille car la dépendance est en $t^{1/2}$ ou $t^{1/3}$.

Dans la suite, on décrira les différentes méthodes expérimentales de synthèse de nanoparticules de silicium dans des matrices d'oxyde ou de nitrure de silicium.

1.3. Synthèse de nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique

Ce qui fait la force du silicium, c'est son abondance sur Terre mais aussi la possibilité de faire très facilement un oxyde isolant. Avec la technologie MOS, l'oxyde de silicium a donc été très étudié. C'est tout naturellement que les scientifiques se sont intéressés à ce composé pour servir de matrice hôte aux nanoparticules de silicium. De plus, l'utilisation de ces nouveaux composés nanostructurés présentent un autre avantage non négligeable : une immédiate intégration dans la technologie silicium pour la réalisation de puces électroniques.

Néanmoins le gap de l'oxyde de silicium est très élevé (9 eV pour de l'oxyde stœchiométrique²³). Il peut être intéressant de réduire ce gap pour notamment les propriétés électriques (voir chapitre 5). L'élaboration de particules de silicium dans le nitrure de silicium (Si_3N_4) s'est donc développée. En effet, cette matrice présente l'avantage d'un gap plus faible (5,3 eV)²³.

Il existe de nombreuses méthodes de fabrications de couches diélectriques que ce soit oxyde ou nitrure de silicium contenant des nanoparticules de silicium. Nous avons choisis dans cette partie de n'en exposer que quelques unes à savoir : l'implantation ionique et les dépôts de couches minces.

1.3.1. Nanoparticules de silicium par implantation ionique

L'implantation ionique de silicium dans une couche d'oxyde de silicium suivie d'un recuit thermique permet la synthèse de nanoparticules de silicium⁴⁵. La Figure 1.16 schématise le principe de cette opération. Un oxyde thermique est d'abord réalisé par oxydation d'un substrat de silicium ; Puis une étape d'implantation permet d'implanter du silicium. Souvent un gaz de SiH_4 est utilisé comme précurseur. Un plasma permet d'ioniser ce gaz, puis à l'aide d'un spectromètre de masse, les ions Si^+ sont sélectionnés puis accélérés vers le substrat (SiO_2/Si). Un avantage inhérent à cette méthode est la possibilité d'implanter un seul isotope du silicium pour ainsi étudier des propriétés de diffusion notamment⁶². Cette méthode peut aussi permettre d'affirmer qu'après recuit, les nanoparticules sont formées à la fois d'atomes de silicium précédemment liés à la matrice et d'atomes de silicium implantés⁶³. Autre avantage de l'implantation est le contrôle de la dose, c'est-à-dire le nombre d'atome de silicium implanté.

En implantant du silicium dans une matrice de type SiO_x ou SiN_x , un matériau métastable est alors créé. En effet il n'existe pas de phase intermédiaire entre le silicium et l'oxyde⁴³ ou le nitrure de silicium⁴⁴. Un recuit thermique à haute température (entre 900 et 1200°C)⁶⁴ permet alors une démixtion de ce matériau en silicium (Si)⁴⁵ et en oxyde de silicium (SiO_2). Des travaux récents utilisant la sonde atomique ont permis de mesurer la composition de la matrice en fonction de différents recuits⁶⁴.

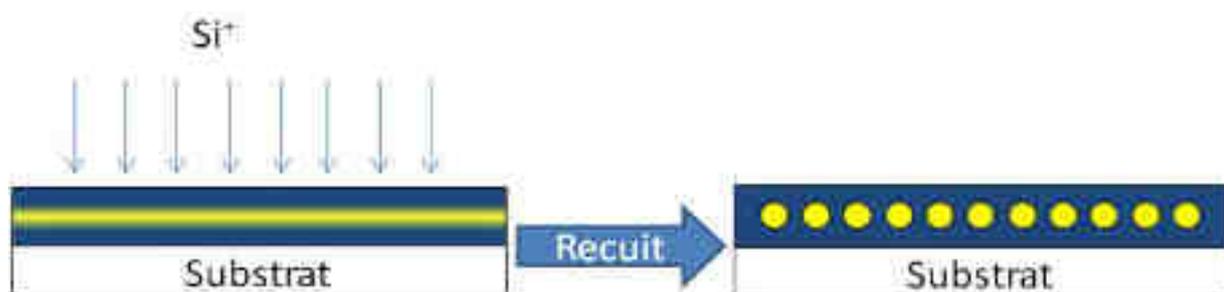


Figure 1.16 : Principe de synthèse par implantation.

Dans le cas de l'implantation, le nombre d'atomes de silicium susceptible de former des nanoparticules (silicium en excès) est entièrement déterminé par la dose de Si implantée. La taille moyenne finale des nanoparticules de silicium ainsi formées dépend de plusieurs paramètres : l'excès de silicium (donc la dose), la température de recuit et dans une moindre mesure du temps de recuit⁴⁵. Plus d'informations sont données dans le chapitre 1.2.

Le profil dû à l'implantation impose alors un profil pour les tailles de nanoparticules. Ceci peut être constaté à la Figure 1.17a. L'évolution de la taille moyenne des nanoparticules obtenues par implantation en fonction du temps de recuit et pour différents excès de silicium est montrée sur la Figure 1.17b. Alors que la variation de la taille moyenne est influencée par l'excès de silicium dans la matrice de SiO₂, la taille ne varie que faiblement entre 30 min et 16h de temps de recuit ! La dépendance de la taille des nanoparticules en fonction de la dose est illustrée sur la Figure 1.17b. En fait plus élevée est la dose de Si implanté, plus la distribution de taille des particules est importante et plus elle est centrée sur des valeurs plus grandes.

La technique d'implantation a également été utilisée pour la fabrication de nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure de silicium⁶⁵. Très souvent la couche de nitrure de silicium à implanter a été déposée par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD. Nous verrons cependant dans la partie 1.3.2 qu'il est possible de déposer directement le nitrure de silicium contenant du silicium en l'excès.

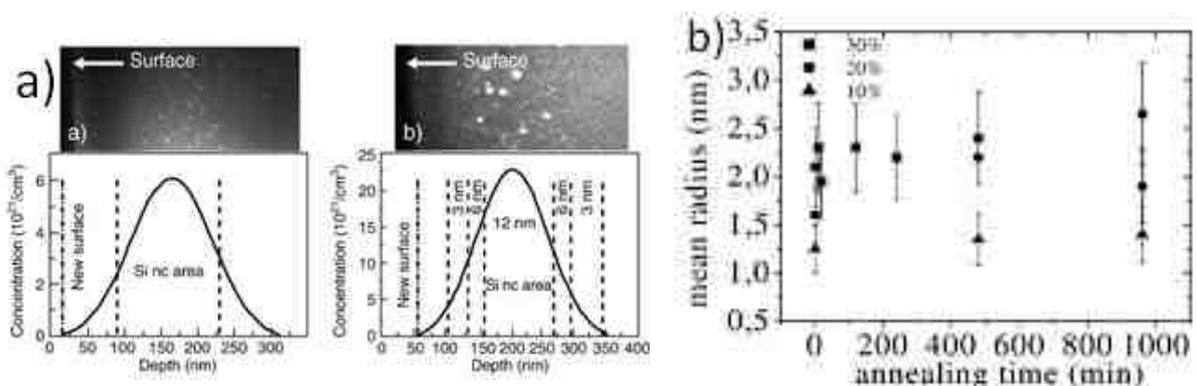


Figure 1.17 : (a) Profil simulé de concentration en Si implanté sous TRIM et image de microscopie électronique en transmission en champs sombre pour des doses de 8×10^{16} Si/cm² et 3×10^{17} Si/cm²⁶⁶; (b) Evolution du rayon moyen de nanoparticules de silicium en fonction du temps de recuit pour différents excès de silicium⁴⁵.

1.3.2. Nanoparticules de silicium par dépôt de films

La réalisation de nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique peut également se faire par dépôt direct d'une couche qui contient l'excès de silicium. Plusieurs méthodes de dépôt (évaporation, pulvérisation ablation, CVD) des films diélectriques SiO_x et SiN_x existent mais elles possèdent un dénominateur commun : la couche déposée n'est pas stable. Le diélectrique est sursaturé en silicium. Ces couches sont appelées oxyde de silicium riche en silicium (OSRS) ou bien nitrure de silicium riche en silicium (NSRS). Les formulations chimiques associées à ces matériaux sont respectivement SiO_x avec $x < 2$ et SiN_x avec $x < 4/3$.

L'avantage de ces méthodes de dépôt est la réalisation d'une couche homogène contenant un excès constant tout le long de la couche. Comme mentionné précédemment, le dépôt de cette couche peut se faire de différentes façons : par pulvérisation⁶⁷, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma^{68,69,70}, par d'autres techniques chimique en phase vapeur⁷¹, par évaporation de

silicium⁷²... De la même manière que pour le cas de l'implantation ionique, après un recuit thermique à haute température entre (700 et 1250°C),^{73,69} cet excès se rassemble et forme des nanoparticules de silicium. En supposant une démixtion totale, on obtient deux phases distinctes : du Si et la matrice stœchiométrique :

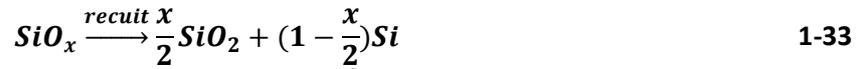


Figure 1.18 : Principe de synthèse par dépôt en couches minces.

La composition des éléments dans les couches déposées étant assez homogène, nous pouvons définir l'excès de silicium dans ces couches. Cet excès correspond au nombre maximum d'atomes de silicium disponibles pour la formation de nanoparticules de silicium. Dans une matrice SiO_2 , le silicium est uniquement lié à l'oxygène. On peut donc définir l'excès de silicium dans l'oxyde de silicium à l'aide de la valence de chacun des atomes par la formule :

$$[Si]_{excès} = \frac{1}{4}(4[Si] - 2[O]) = [Si] - \frac{1}{2}[O] \quad 1-35$$

Dans le cas d'une matrice Si_3N_4 , le silicium est uniquement lié à l'azote. L'excès de silicium dans le nitrure de silicium est alors calculé à l'aide de la valence de chacun des atomes par la formule :

$$[Si]_{excès} = \frac{1}{4}(4[Si] - 3[N]) = [Si] - \frac{3}{4}[N] \quad 1-36$$

Un recuit thermique permet ensuite la séparation de phase. La température mais aussi le temps de recuit influence la taille des nanoparticules. Plus le budget thermique est important, plus la taille est grande. Sur la Figure 1.19, on peut facilement constater l'influence de la température de recuit sur la taille des nanoparticules. Des températures de recuit d'au moins 900°C sont nécessaires à la nucléation des atomes de silicium^{64,74,75}.

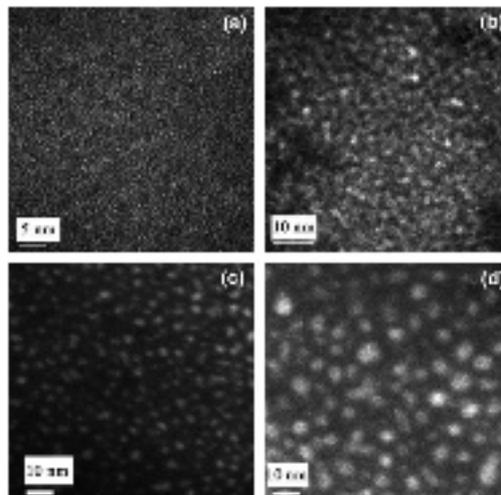


Figure 1.19 : Couche d'OSRS non recuit (a), recuit à 1000°C (b), 1100°C (c), 1250°C (d)⁶⁸.

A ce stade des descriptions des travaux de la littérature, on peut également mentionner les travaux de Kim *et al.*⁷⁶ qui ont fabriqué des couches de nitrure de silicium contenant des nanoparticules directement, sans devoir passer par une étape de traitement thermique (Figure 1.20).

Ces couches ont été déposées par PECVD dans certaines conditions de plasma à partir mélange de SiH_4 , N_2 et Ar et à une température de 250°C .

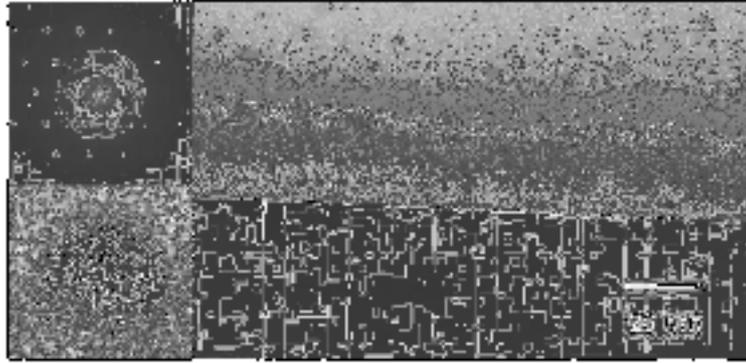


Figure 1.20 : Image de microscopie électronique en transmission haute résolution montrant des nanocristaux de silicium dans une matrice de nitrure de silicium obtenu sans recuit thermique.⁷⁶

Il est donc possible de réaliser des nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxyde ou de nitrure de silicium. Ces matrices diélectriques hôtes pour les nanoparticules de Si présentent chacune leurs avantages et inconvénients suivant les applications optiques ou électriques visées. Avec son grand gap, l'oxyde de silicium présente une barrière de potentiel plus élevée que le nitrure de silicium. Les nanoparticules doivent donc être plus proches pour permettre un transport tunnel efficace²³. Les phénomènes de transport seront traités plus en détail au chapitre 5. Inversement pour un meilleur piégeage des charges, l'utilisation d'un grand gap peut être privilégiée. Ceci peut être très important pour des mémoires à nanocristaux. Les nanocristaux permettront alors l'écriture d'un bit d'information⁷⁷.

L'inconvénient d'une matrice SiN_x cependant est que l'azote a des caractéristiques néfastes pour les nanoparticules. En effet il aurait tendance à stabiliser la structure en réduisant la diffusion du silicium de part son caractère triplement lié à la matière⁷⁸. De plus il pourrait aussi réduire la cristallinité de la couche⁷⁹.

Enfin, l'oxyde et le nitrure de silicium ont des indices optiques très différents. Il peut être intéressant d'optimiser les procédés pour obtenir l'indice de réfraction désiré. En effet, une des premières utilisations de l'oxynitrure de silicium a été les fibres optiques car il est possible de modifier l'indice de réfraction du SiO_xN_y en modifiant sa composition⁸⁰. L'autre intérêt était la réalisation de films isolants à forte constante diélectrique car l'ajout de nitrure permet une augmentation de la constante diélectrique. C'est entre autre intéressant pour décroître l'amplitude des pulses d'information pour les mémoires⁷⁷.

Afin de permettre un compromis entre les avantages du SiO_2 et du Si_3N_4 , il peut être avantageux d'utiliser plutôt une matrice hybride SiO_xN_y . La structure d'oxynitrure de silicium riche en silicium (ONRS) n'est pas non plus stable⁸¹. L'excès de silicium sera à nouveau défini selon la valence de chacun des atomes, en supposant que le nombre de liaisons O-O, N-N et O-N soit négligeable dû à leur forte énergie de liaison^{82,83}.

$$[\text{Si}]_{\text{excès}} = \frac{1}{4}(4[\text{Si}] - 2[\text{O}] - 3[\text{N}]) \quad \mathbf{1-37}$$

D'un point de vue synthèse, les dépôts de couche minces d'oxynitrure de silicium ont été réalisés à l'aide notamment de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. L'utilisation conjointe de deux gaz SiH_4 et N_2O permet de disposer des atomes nécessaires à la formation d'oxynitrure de silicium⁸⁴. En dépit de ce mélange de gaz, certaines couches formées

pourront être des oxydes de silicium riches en silicium car la proportion d'azote est négligée. En effet des conditions opératoires telles que la pression des gaz permettent de réduire de manière importante la proportion d'azote dans la couche. Pour les travaux de Iacona *et al.*⁸⁴ par exemple, il y a moins de 12% atomique d'azote dans la couche. Pour augmenter la quantité d'azote dans le film SiO_xN_y , il peut être nécessaire d'utiliser une source additionnelle d'azote comme de l'ammoniac (NH_3)⁸² ou tout simplement de l'azote (N_2)⁸⁵.

La taille des nanoparticules est d'autant plus grande que le bilan thermique et que l'excès sont importants (Figure 1.21).

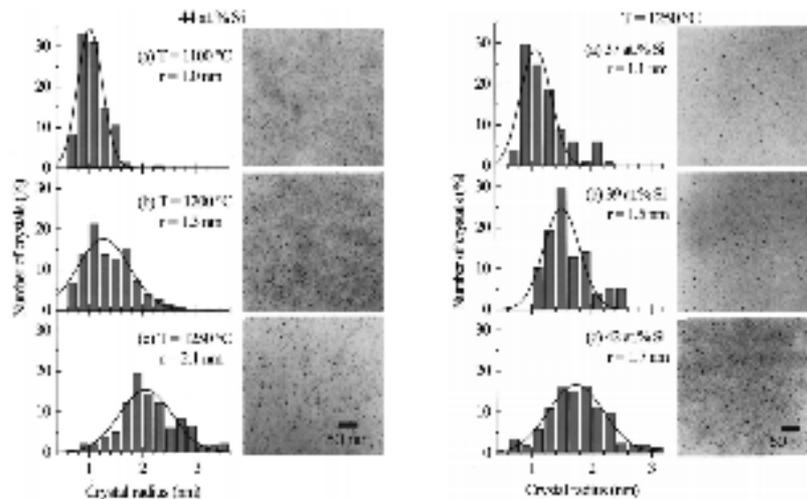


Figure 1.21 : Image MET d'oxynitride de silicium contenant des nanocristaux de silicium pour différentes proportions de silicium et pour différents recuits. Les histogrammes donne une statistique de la dispersion en taille⁸⁴.

1.3.3. Nanoparticules de silicium par l'approche multicouches

Le dépôt d'une couche unique et épaisse de la matrice diélectrique riche en silicium impose une distribution de taille assez large, d'autant plus importante que la taille moyenne des nanoparticules est grande. Dans ce cas, il n'est pas possible de découpler la densité et la taille des nanoparticules. Un moyen de mieux contrôler la taille est de la contraindre spatialement. Ceci peut être fait au moins partiellement dans une direction par l'utilisation de l'approche «multicouches» ou super-réseaux. Cette technique développée par Zacharias *et al.*²² consiste à déposer alternativement une couche avec un excès de silicium et une couche stœchiométrique. Cette dernière va servir de couche barrière à la diffusion de silicium lors de recuit de formation des nanoparticules. Les nanoparticules ne peuvent alors croître que dans la couche non stœchiométrique.

L'excès de silicium va conditionner la taille finale et la densité des nanoparticules. L'utilisation d'une couche de silicium amorphe au lieu de la couche riche en silicium a également été testée^{22,86}. Des systèmes multicouches avec des nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure de silicium^{87,88} ou dans une matrice d'oxynitride de silicium⁸⁹ ont également été étudiés. La combinaison des diélectriques pour la barrière et pour la couche à nanoparticules est également possible par cette méthode. Delachat *et al.* ont par exemple fabriqué un super-réseau SiO_2/SRN comme le montre la Figure 1.23a,b. Il est alors plus facile de choisir la barrière la plus intéressante⁸⁸ et de contrôler la taille des nps-Si comme le suggère la Figure 1.23c.

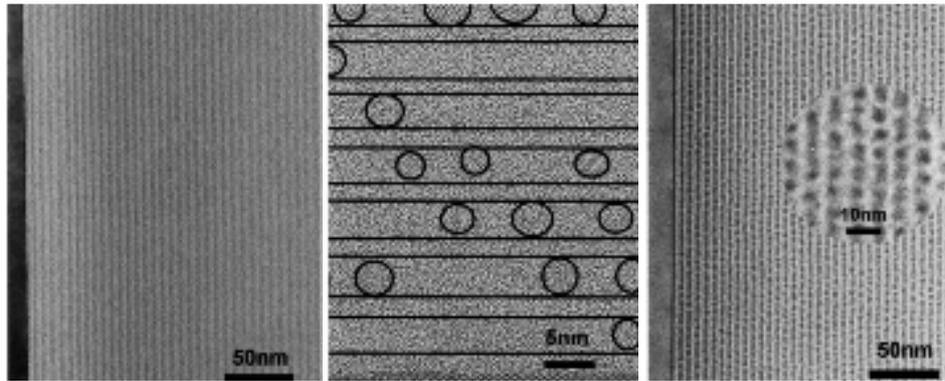


Figure 1.22 : Image TEM de la section transverse non recuite et image HRTEM et TEM de la section transverse recuite 1100°C 1h²².

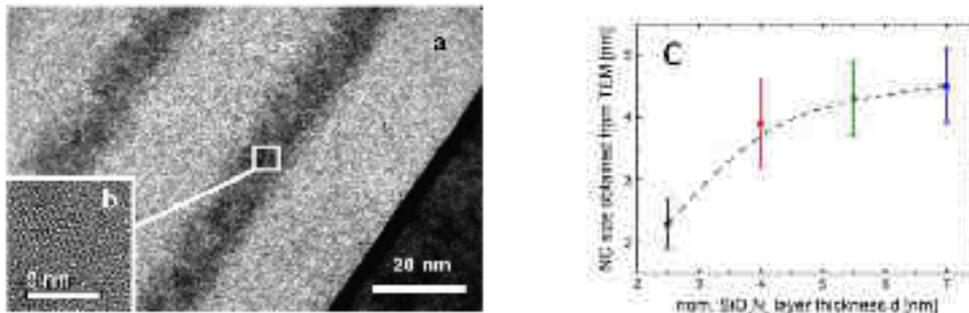


Figure 1.23 : (a) Image MET en section transverse d'un multi couche SiN_x/SiO₂; (b) zoom sur un nanocrystal⁸⁷; (c) Diamètre des nanocristaux obtenus dans une matrice de SiO_{1.1}N_{0.25} en fonction de l'épaisseur de cette couche⁸⁹.

Résumé :

Nous avons rappelé les méthodes les plus usuelles permettant la synthèse de nanoparticules de silicium enterrées dans une matrice diélectrique. Dans la littérature, les matrices les plus étudiées sont l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium. Nous avons vu que l'implantation ionique du silicium dans ces matrices préalablement préparées permettait un très bon contrôle de l'excès de silicium via la dose implantée mais que la taille finale était difficilement contrôlable sauf en changeant l'ambiance du recuit. D'un autre côté, le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD présente l'avantage de former simultanément la matrice et l'excès de silicium susceptible de former les nanoparticules de Si. La taille des nps-Si peut être contrôlée par plusieurs paramètres opératoires du procédé CVD. L'approche « multicouche » consistant à fabriquer un super-réseau composé de couches de compositions chimiques différentes donne un degré supplémentaire pour le contrôle de la taille des nanoparticules.

Conclusion du chapitre 1 :

Ce chapitre introductif permet de poser les bases aux travaux et études réalisés au cours de cette thèse. Nous avons rappelé que l'intérêt majeur des nanoparticules de silicium dans les domaines de l'optoélectronique est le confinement quantique. Il est ainsi possible de modifier le gap des nanoparticules de silicium à des valeurs bien supérieures à celle du silicium massif. Il s'avère que la matrice environnant les nanoparticules joue un rôle important également sur la bande interdite apparente des nanoparticules de silicium. Dans ces matériaux composés où les matrices diélectriques possèdent des grands gaps (5,3 eV pour Si₃N₄ et 9 eV pour SiO₂), l'absorption effective du matériau devient conditionnée par le gap des nanostructures de silicium. Le gap effectif du composé est donc proche de celui des nanostructures. En modifiant les caractéristiques des nanostructures comme la taille, le degré de cristallinité ou la matrice passivant leur interface, il est possible de modifier le gap des nanostructures. Ainsi il est possible de modifier le gap effectif du matériau.

Différentes lois de croissance ont été développées dans la littérature. Nous avons la croissance pure, où les nanoparticules n'interagissent qu'avec le silicium autour de la nanoparticule sans se soucier des autres nanoparticules. La maturation d'Ostwald classique suggère que tout l'excès de silicium est absorbé dans les nanoparticules de silicium. Les plus petites particules vont alors libérer du silicium au profit des plus grosses. Néanmoins l'interaction entre les nanoparticules n'est modélisée que dans un dernier modèle de maturation d'Ostwald.

Alors que la littérature regorge d'étude des nanoparticules de silicium dans des matrices conventionnelles de type SiO_2 ou Si_3N_4 , obtenue de différentes méthodes (implantation ionique, pulvérisation, évaporation, dépôt plasma, ...) peu d'études se sont intéressées à l'oxynitride de silicium. Le chapitre 2 porte sur l'élaboration de matrices d'oxynitrides de silicium grâce à un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Des conditions permettant de fabriquer un film contenant un excès ou non sont décrites. Dans le cas d'oxynitride de silicium riche en silicium, le recuit thermique suivant le dépôt permet alors l'obtention des nanoparticules de silicium.

Références du chapitre 1

- ¹ National Renewable Energy Laboratory, [Http://www.nrel.gov/](http://www.nrel.gov/) (n.d.).
- ² D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson, *Journal of Applied Physics* **25**, 676 (1954).
- ³ J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **10**, 5095 (1974).
- ⁴ L.T. Canham, *Applied Physics Letters* **57**, 1046 (1990).
- ⁵ A.G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott, *Journal of Applied Physics* **82**, 909 (1997).
- ⁶ M.S. Hybertsen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1514 (1994).
- ⁷ D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Poliski, M. Schwartzkopff, and F. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2803 (1998).
- ⁸ C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993).
- ⁹ L.V. Mercaldo, E.M. Esposito, P.D. Veneri, B. Rezgui, A. Sibai, and G. Bremond, *Journal of Applied Physics* **109**, 093512 (2011).
- ¹⁰ X. Jia, D. Di, H. Xia, L. Wu, Z. Lin, and G. Conibeer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **362**, 169 (2013).
- ¹¹ Y.-N. Xu and W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 17379 (1995).
- ¹² F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *Journal of Applied Physics* **87**, 1295 (2000).
- ¹³ S. Jou, I.-C. Liaw, Y.-C. Cheng, and C.-H. Li, *Journal of Luminescence* **134**, 853 (2013).
- ¹⁴ M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, and D. Que, *Applied Physics Letters* **90**, 131903 (2007).
- ¹⁵ S. Kohli, J.A. Theil, P.C. Dippo, K.M. Jones, M.M. Al-Jassim, R.K. Ahrenkiel, C.D. Rithner, and P.K. Dorhout, *Nanotechnology* **15**, 1831 (2004).
- ¹⁶ A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, V.A. Burdov, O.N. Gorshkov, A.I. Belov, D.A. Kambarov, V.A. Belyakov, V.K. Vasiliev, A.I. Kovalev, and D.M. Gaponova, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8**, 780 (2008).
- ¹⁷ de Boer W. D. A. M., Timmerman D., Dohnalova K., Yassievich I. N., Zhang H., Buma W. J., and Gregorkiewicz T., *Nat Nano* **5**, 878 (2010).
- ¹⁸ M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, and A. Sa'ar, *Phys. Rev. B* **69**, 155311 (2004).
- ¹⁹ D. Hiller, M. Jivanescu, A. Stesmans, and M. Zacharias, *Journal of Applied Physics* **107**, 084309 (2010).
- ²⁰ C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J.C. Vial, R. Romestain, F. Muller, and A. Biesy, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2228 (1995).
- ²¹ S. Cheylan and R.G. Elliman, *Applied Physics Letters* **78**, 1225 (2001).
- ²² M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, *Applied Physics Letters* **80**, 661 (2002).
- ²³ G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Mansfield, *Thin Solid Films* **516**, 6748 (2008).
- ²⁴ Y. Kanemitsu, *Journal of Luminescence* **70**, 333 (1996).
- ²⁵ H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, *Applied Physics Letters* **56**, 2379 (1990).

- ²⁶ S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, *Phys. Rev. B* **62**, 16820 (2000).
- ²⁷ T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G.Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and C.-J. Choi, *Applied Physics Letters* **85**, 5355 (2004).
- ²⁸ T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, and S.-J. Park, *Applied Physics Letters* **88**, 123102 (2006).
- ²⁹ L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, and S. Giorgio, *Journal of Applied Physics* **87**, 3829 (2000).
- ³⁰ A. Zunger and L.-W. Wang, *Applied Surface Science* **102**, 350 (1996).
- ³¹ D. Di, I. Perez-Wurfl, G. Conibeer, and M.A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 2238 (2010).
- ³² G. Allan, C. Delerue, and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3161 (1997).
- ³³ D. König, J. Rudd, M.A. Green, and G. Conibeer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 753 (2009).
- ³⁴ D. Hiller, S. Goetze, F. Munnik, M. Jivanescu, J.W. Gerlach, J. Vogt, E. Pippel, N. Zakharov, A. Stesmans, and M. Zacharias, *Phys. Rev. B* **82**, 195401 (2010).
- ³⁵ M. Nishida, *Journal of Applied Physics* **98**, 023705 (2005).
- ³⁶ M. Luppi and S. Ossicini, *Phys. Rev. B* **71**, 035340 (2005).
- ³⁷ T.J. Pennycook, G. Hadjisavvas, J.C. Idrobo, P.C. Kelires, and S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **82**, 125310 (2010).
- ³⁸ G. Hodes, *Advanced Materials* **19**, 639 (2007).
- ³⁹ B.H. Augustine, Y.Z. Hu, E.A. Irene, and L.E. McNeil, *Applied Physics Letters* **67**, 3694 (1995).
- ⁴⁰ P. Deák, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, and M.S. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2531 (1992).
- ⁴¹ Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, and K. Takeda, *Phys. Rev. B* **48**, 4883 (1993).
- ⁴² H.L. Hao and W.Z. Shen, *Nanotechnology* **19**, 455704 (2008).
- ⁴³ S.M. Schnurre, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **336**, 1 (2004).
- ⁴⁴ X. Ma, C. Li, F. Wang, and W. Zhang, *Calphad* **27**, 383 (2003).
- ⁴⁵ C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, and A. Claverie, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **178**, 17 (2001).
- ⁴⁶ D. Yu, G.S. Hwang, T.A. Kirichenko, and S.K. Banerjee, *Phys. Rev. B* **72**, 205204 (2005).
- ⁴⁷ S. Orlandini, S. Meloni, M. Ippolito, and L. Colombo, *Phys. Rev. B* **81**, 014203 (2010).
- ⁴⁸ I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**, 35 (1961).
- ⁴⁹ C. Wagner, *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie* **65**, 581 (1961).
- ⁵⁰ N.E.B. Cowern, G. Mannino, P.A. Stolk, F. Roozeboom, H.G.A. Huizing, J.G.M. van Berkum, F. Cristiano, A. Claverie, and M. Jaraíz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4460 (1999).
- ⁵¹ N.A. Cherkashin, A. Claverie, C. Bonafos, V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, and P. Werner, *Journal of Applied Physics* **102**, 023520 (2007).
- ⁵² A. Ardell, *Acta Metallurgica* **20**, 61 (1972).
- ⁵³ D. Fan, S.P. Chen, L.-Q. Chen, and P.W. Voorhees, *Acta Materialia* **50**, 1895 (2002).
- ⁵⁴ F. Gruy and M. Cournil, *Acta Materialia* **44**, 2537 (1996).
- ⁵⁵ J.H. Yao, K.R. Elder, H. Guo, and M. Grant, *Phys. Rev. B* **47**, 14110 (1993).
- ⁵⁶ C. Bonafos, B. Colombeau, M. Carrada, A. Altibelli, and A. Claverie, *Materials Science and Engineering: B* **88**, 112 (2002).
- ⁵⁷ J. Du and P. Kroll, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 2448 (2010).
- ⁵⁸ F. Djurabekova and K. Nordlund, *Phys. Rev. B* **77**, 115325 (2008).
- ⁵⁹ Y.Q. Wang, R. Smirani, G.G. Ross, and F. Schiettekatte, *Phys. Rev. B* **71**, 161310 (2005).
- ⁶⁰ A.G. Evans and R.W. Davidge, *J Mater Sci* **5**, 314 (1970).
- ⁶¹ I.F. Crowe, M.P. Halsall, O. Hulko, A.P. Knights, R.M. Gwilliam, M. Wojdak, and A.J. Kenyon, *Journal of Applied Physics* **109**, 083534 (2011).
- ⁶² D. Mathiot, J.P. Schunck, M. Perego, M. Fanciulli, P. Normand, C. Tsamis, and D. Tsoukalas, *Journal of Applied Physics* **94**, 2136 (2003).
- ⁶³ E. Talbot, M. Roussel, S. Duguay, L. Khomenkova, Prathiba Nalini, F. Goubilleau, and P. Pareige, *workshop Nacre*, 3-5 april, Cabourg, (2013).

- ⁶⁴ M. Roussel, E. Talbot, P. Pareige, and F. Gourbilleau, *Journal of Applied Physics* **113**, 063519 (2013).
- ⁶⁵ Z.H. Cen, T.P. Chen, L. Ding, Y. Liu, J.I. Wong, M. Yang, Z. Liu, W.P. Goh, F.R. Zhu, and S. Fung, *Journal of Applied Physics* **105**, 123101 (2009).
- ⁶⁶ V. Levitcharsky, R.G. Saint-Jacques, Y.Q. Wang, L. Nikolova, R. Smirani, and G.G. Ross, *Surface and Coatings Technology* **201**, 8547 (2007).
- ⁶⁷ P. Aliberti, S.K. Shrestha, R. Li, M.A. Green, and G.J. Conibeer, *Journal of Crystal Growth* **327**, 84 (2011).
- ⁶⁸ A. Irrera, F. Iacona, G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, M. Miritello, C. Spinella, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, and F. Priolo, *Optical Materials* **27**, 1031 (2005).
- ⁶⁹ M. Carrada, A. Zerga, M. Amann, J.J. Grob, J.P. Stoquert, A. Slaoui, C. Bonafos, and S. Schamm, *Materials Science and Engineering: B* **147**, 218 (2008).
- ⁷⁰ L.V. Mercaldo, E.M. Esposito, P.D. Veneri, G. Fameli, S. Mirabella, and G. Nicotra, *Applied Physics Letters* **97**, 153112 (2010).
- ⁷¹ A.K. Panchal, D.K. Rai, M. Mathew, and C.S. Solanki, *Nano* **04**, 265 (2009).
- ⁷² H. Rinnert, O. Jambois, M. Vergnat, and M. Molinari, *Optical Materials* **27**, 983 (2005).
- ⁷³ L.A. Nesbit, *Applied Physics Letters* **46**, 38 (1985).
- ⁷⁴ F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo, *Journal of Applied Physics* **95**, 3723 (2004).
- ⁷⁵ G. Scardera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, and G. Conibeer, *Journal of Crystal Growth* **310**, 3680 (2008).
- ⁷⁶ T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G.Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and C.-J. Choi, *Applied Physics Letters* **85**, 5355 (2004).
- ⁷⁷ Z.J. Horváth, *Current Applied Physics* **6**, 145 (2006).
- ⁷⁸ B.H. Augustine, E.A. Irene, Y.J. He, K.J. Price, L.E. McNeil, K.N. Christensen, and D.M. Maher, *Journal of Applied Physics* **78**, 4020 (1995).
- ⁷⁹ M. Morgano, I. Perez-Wurfl, and S. Binetti, *Science of Advanced Materials* **3**, 388 (2011).
- ⁸⁰ F. Bruno, M. del Giudice, R. Recca, and F. Testa, *Appl. Opt.* **30**, 4560 (1991).
- ⁸¹ M. Hillert, S. Jonsson, and B. Sundman, *Zeitschrift Fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques* **83**, 648 (1992).
- ⁸² C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, J.B. Oude Elferink, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, and M. Hendriks, *Journal of Applied Physics* **60**, 2536 (1986).
- ⁸³ M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, *Thin Solid Films* **515**, 3779 (2007).
- ⁸⁴ F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *Journal of Applied Physics* **87**, 1295 (2000).
- ⁸⁵ D. Criado, I. Pereyra, and M.I. Alayo, *Materials Characterization* **50**, 167 (2003).
- ⁸⁶ R. Rölver, B. Berghoff, D. BÄtzner, B. Spangenberg, H. Kurz, M. Schmidt, and B. Stegemann, *Thin Solid Films* **516**, 6763 (2008).
- ⁸⁷ F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, A. Slaoui, C. Bonafos, S. Schamm, and H. Rinnert, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **41**, 994 (2009).
- ⁸⁸ F. Delachat, *Elaboration et Caracterisation de Nanoparticules de Silicium Dans Une Matrice de Niture de Silicium En Vue D'applications Photovoltaïques*, Université de Strasbourg, 2010.
- ⁸⁹ A.M. Hartel, D. Hiller, S. Gutsch, P. Löper, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, and M. Zacharias, *Thin Solid Films* **520**, 121 (2011).

Chapitre 2 : Elaboration de couches minces d'oxynitride de silicium

2.1. Réacteur CVD assisté par plasma utilisé

Dans la partie introductive nous avons exposé une méthode permettant de réaliser des nanostructures de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium, à partir de la technique PECVD qui met en œuvre des gaz réactifs grâce à l'ionisation plasma. L'avantage du plasma par rapport à une technique d'activation thermique réside dans la réduction de la température de dépôt de manière significative (inférieure à 500°C au lieu de 800°C¹).

Le plasma est composé de différentes espèces qui peuvent être neutres, chargées positivement (ions) ou chargées négativement (électrons). Ces différentes espèces s'entrechoquent et génèrent différents radicaux. C'est une onde électromagnétique qui permet l'amorçage du plasma. Il est alors important que l'énergie électrique apportée soit supérieure aux pertes pour que le plasma soit entretenu.

Les mécanismes exacts d'excitation et de désexcitation des gaz sont méconnus. Néanmoins, de nombreux travaux tendent à déterminer les différents produits qui en résultent. Ces produits dépendent des gaz utilisés qui vont réagir avec la surface du substrat pour créer une couche uniforme.

Le système utilisé au laboratoire est un équipement de dépôt PECVD Roth & Rau (Figure 2.1). Il est composé d'une chambre de dépôt qui reste sous vide (environ 10⁻⁷ bar quand il n'y a pas de dépôt) et d'un sas d'introduction. Six lignes de gaz sont connectées au bâti de dépôt permettant l'utilisation de six gaz différents à savoir de l'hydrogène (H₂), du silane (SiH₄), de l'ammoniac (NH₃), du protoxyde d'azote (N₂O), de l'argon (Ar) et enfin de l'azote (N₂). Le contrôle des flux de gaz se fait par le biais de débitmètres massiques en *standard cubic centimeter per minute* (sccm) (en français: centimètre cube par minute standard c'est à dire à 0°C sous 1 bar).

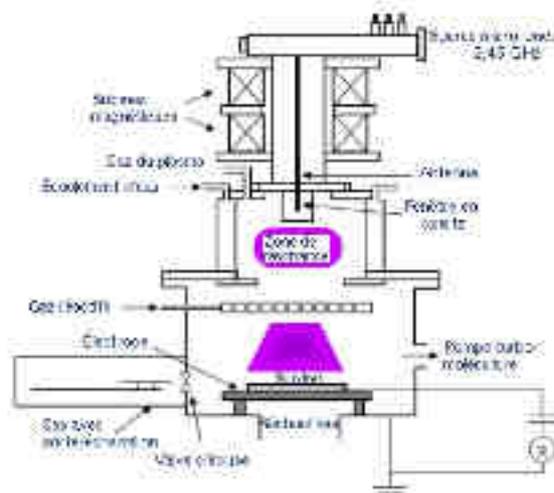


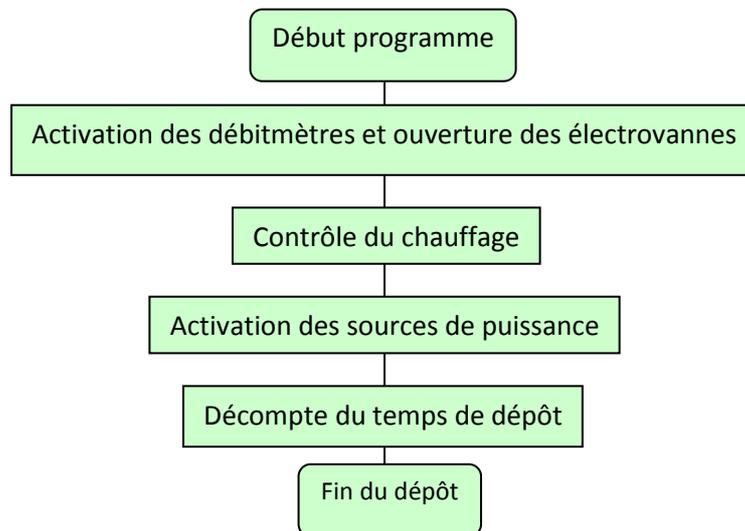
Figure 2.1 : Schéma du système de dépôt par PECVD.

Dans notre cas, le plasma est amorcé par une énergie de type micro-onde générée par une antenne à $f = 2,45$ GHz. Le substrat est polarisé par une source de puissance radiofréquence de fréquence $f = 13,56$ MHz dont la tension maximale peut atteindre 600 V. La puissance s'adapte automatiquement en fonction de l'impédance du mélange gazeux ionisé, afin de garantir une tension de polarisation stable. La température du porte substrat peut être ajustée entre 50°C et 500°C.

Cet équipement permet l'accès aux paramètres de dépôt suivants :

- La puissance micro onde
- La puissance radio fréquence maximale admissible
- La tension de polarisation
- Le choix des gaz
- Le flux du gaz
- La température et le temps de dépôt

Le système est piloté par un automate de contrôle programmable qui peut exécuter des dépôts de nature différentes pour former des multicouches. Le synoptique d'un programme type est le suivant :



Sur l'ensemble des dépôts réalisés au cours de cette thèse, quatre paramètres sont restés inchangés:

- la puissance micro-onde : $P_{MW} = 500$ W.
- la puissance radio fréquence maximale admissible : $P_{RF} = 30$ W.
- la tension de polarisation du substrat: $V_{bias} = 70$ V.
- la température de dépôt : $T_{dep} = 400$ °C.

Chaque dépôt de couche mince sur silicium est précédé d'un nettoyage chimique qui consiste à immerger les substrats dans différentes solutions et dont la procédure est décrite ci-dessous :

- Mélange HF/H₂O ; 2 minutes.
- Eau désionisée ; 2 minutes.
- Mélange H₂O₂ /H₂SO₄ à 80°C, 10 minutes.
- Eau désionisée à 50°C ; 1 minute.
- Eau désionisée ; 1 minutes.
- Mélange HF/H₂O ; 2 minutes.
- Eau désionisée ; 2 minutes.
- Séchage par flux d'azote.

2.2. Dépôt d'oxynitride de silicium déposé avec le mélange gazeux $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$

Lorsque les nanostructures de silicium sont réalisées dans une matrice d'oxyde de silicium ou de nitride de silicium, la stabilité chimique de la matrice tend en général vers des phases bien connues : le SiO_2 et le Si_3N_4 . Dans notre cas, l'oxynitride de silicium est un matériau ternaire dont la stabilité existe pour plusieurs structures chimiques dépendant du nombre d'atome d'oxygène par rapport au nombre d'atome d'azote. L'oxynitride de silicium a cependant été beaucoup étudié pour son application dans le domaine des fibres optiques². En effet le taux d'oxygène par rapport à celui d'azote peut contrôler l'indice de réfraction du matériau. De plus grâce à son gap élevé, ce matériau absorbe peu les longueurs d'onde élevées.

Cette première partie porte sur l'étude des oxynitrides de silicium ne contenant pas de nanoparticules. La source de silicium est le gaz silane (SiH_4), celle de l'oxygène et de l'azote est le protoxyde d'azote (N_2O) et enfin une autre source d'azote est le gaz ammoniac (NH_3). Le protoxyde d'azote aurait été suffisant pour déposer des couches d'oxynitride de silicium, mais l'utilisation de NH_3 permet d'avoir un degré de liberté supplémentaire sur la composition des couches en augmentant la quantité d'azote présent dans le plasma.

Pour ne pas avoir d'excès de silicium dans les couches, on préconise un mélange gazeux plus riche en azote et oxygène par rapport au silane. Ce choix sera conforté par une mesure de la composition. La condition issue des travaux de Delachat³ indique une composition proche du Si_3N_4 dans le cas d'un dépôt réalisé avec du SiH_4 et du NH_3 . Les conditions de dépôt sont données dans le Tableau 2.1. Les flux de N_2O et de NH_3 sont imposés de manière à ce que la somme des deux soit constante et égale à 28 sccm. Un dernier échantillon a été déposé avec un flux de 56 sccm de N_2O pour avoir plus d'oxygène dans la couche et tendre vers une matrice d'oxyde de silicium. Cette série d'échantillon est notée SiON-1.

Temps de dépôt (min)	Flux de SiH_4 (sccm)	Flux de N_2O (sccm)	Flux de NH_3 (sccm)
10	14	0-28	28-0
10	14	56	0

Tableau 2.1 : Conditions expérimentales pour les dépôts de SiON-1.

- **Composition des couches SiON-1**

L'analyse chimique des couches de SiO_xN_y après recuit a été réalisée par les techniques à faisceaux d'ions telles que l'analyse par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) et l'analyse par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). En utilisant un logiciel de simulation il est possible de remonter à la composition chimique élémentaire pour chacun des flux donnés. Les résultats sont reportés sur la Figure 2.2. Nous rappelons ici la formule obtenue au chapitre 1 pour la détermination de l'excès de silicium :

$$Si_{excès} = \frac{1}{4} (4 \times Si - 2 \times O - 3 \times N) \quad 2-1$$

Pour la suite de cette thèse, nous appellerons SiON un oxynitride de silicium sans excès de silicium alors que les autres seront nommés ONRS (oxynitride de silicium riche en silicium).

Le calcul de l'excès de silicium par la relation (2-1) indique la présence d'un excès de Si très faible (<4 at.%). Ces couches ont quasiment des structures de type SiON. La composition dépend du flux de N_2O et varie d'une structure proche du Si_3N_4 à une structure proche du SiO_2 . Le pourcentage

atomique de silicium contenu dans les couches, décroît de 44 at.% à 33 at.%. Etant donné que nous avons utilisé du protoxyde d'azote lors des dépôts, on observe toujours des traces d'azote dans les couches. Pour obtenir une matrice la plus proche possible du SiO_2 , il faudrait augmenter encore le flux de N_2O .

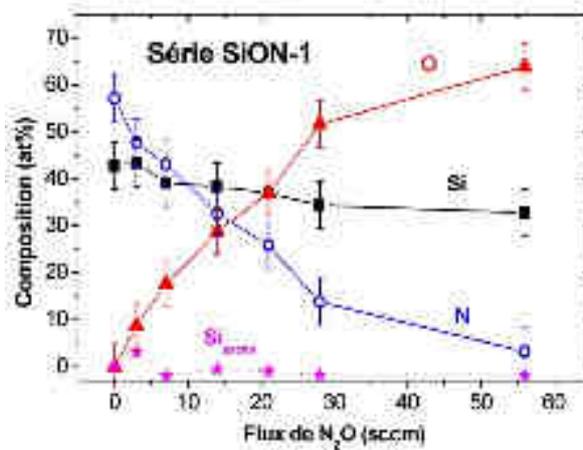


Figure 2.2 : Composition chimique des couches d'oxynitride de silicium.

Différentes théories de lois de mélange ont été définies dans la littérature. Elles se basent soit sur un modèle très local, soit sur un modèle global. Nous avons choisi de qualifier nos couches en utilisant la théorie des diélectriques hétérogènes⁴ dite encore loi de mélange de Bruggeman qui permet de supposer que l'oxynitride de silicium riche en silicium peut être considéré comme une combinaison physique de trois phases distinctes : du silicium (Si), de l'oxyde de silicium (SiO_2) et du nitrure de silicium (Si_3N_4) comme représenté sur la Figure 2.3. L'avantage de cette approximation est de pouvoir utiliser les propriétés macroscopiques des trois éléments constituants. Le diagramme de phase du SiO_xN_y ⁵ indique que le SiO_xN_y n'est pas stable à très haute température et à haute pression et qu'il se décompose en SiO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, Si_3N_4 et Si. Néanmoins la phase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ étant assez peu étudiée, nous utiliserons uniquement les phases Si, SiO_2 et Si_3N_4 (cf. Figure 2.3). On peut alors définir leur fraction volumique par la lettre f (f_{Si} , f_{SiO_2} et $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$).

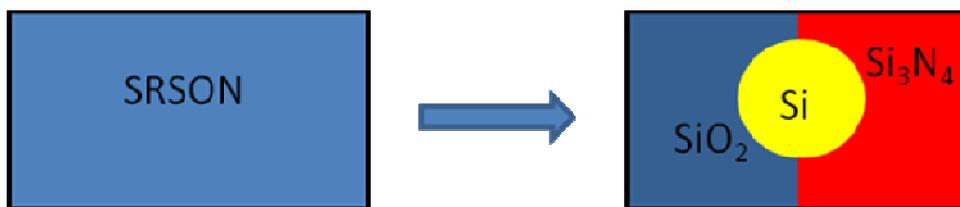


Figure 2.3 : Représentation du mélange de Bruggeman d'un oxynitride de silicium.

Grâce aux propriétés macroscopiques des trois dernières phases, on détermine une approximation des propriétés de l'oxynitride de silicium. La part de silicium correspond aux atomes de silicium disponibles pour la formation des nanoparticules de silicium. Les fractions volumiques pour un oxynitride de silicium avec la formule SiO_xN_y peuvent être calculées avec les formules:

$$f_{Si_3N_4} = \frac{y \frac{[Si]_S}{[N]_N}}{1 + x \frac{([Si]_S - [Si]_O)}{[O]_O} + y \frac{([Si]_S - [Si]_N)}{[N]_N}} \quad 2-2$$

$$f_{SiO_2} = \frac{x \frac{[Si]_S}{[O]_O}}{1 + x \frac{([Si]_S - [Si]_O)}{[O]_O} + y \frac{([Si]_S - [Si]_N)}{[N]_N}} \quad 2-3$$

$$f_{Si} = \frac{1 - x \frac{[Si]_O}{[O]_O} - y \frac{[Si]_N}{[N]_N}}{1 + x \frac{([Si]_S - [Si]_O)}{[O]_O} + y \frac{([Si]_S - [Si]_N)}{[N]_N}} \quad 2-4$$

Où $[Si]_S$, $[Si]_O$, $[Si]_N$, $[O]_O$, $[N]_N$ sont respectivement les concentrations en Si dans le silicium cristallin (5×10^{22} at./cm³), l'oxyde de silicium ($2,25 \times 10^{22}$ at./cm³), le nitrure de silicium ($3,6 \times 10^{22}$ at./cm³), les concentrations en oxygène dans l'oxyde de silicium ($4,5 \times 10^{22}$ at./cm³) et d'azote dans le nitrure de silicium ($4,8 \times 10^{22}$ at./cm³)⁴.

Pour un oxynitride de silicium sans excès de silicium (SiON) le mélange se composera uniquement d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium. Dans la littérature, on trouve souvent le nom d'oxynitride de silicium stœchiométrique⁶ ; cependant on ne peut parler de stœchiométrie en tant que telle. Le silicium dans un SiON est lié uniquement à des atomes d'oxygène ou d'azote. La formule chimique d'un SiON peut s'écrire sous la forme $SiO_xN_{(4/3-2x/3)}$ avec x variant de 0 à 2. Le paramètre F qui caractérise la fraction volumique de SiO₂ dans le SiON peut être défini par la formule :

$$F = \frac{f_{SiO_2}}{f_{SiO_2} + f_{Si_3N_4}} \quad 2-5$$

Pour F = 1, le SiON est considéré comme de l'oxyde de silicium. Au contraire Pour F = 0, le SiON est considéré comme du nitrure de silicium. Dans le cas présent, F varie de 0 à 0,95 tout en gardant une fraction volumique de silicium proche de zéro.

L'analyse par faisceaux d'ions (RBS et ERDA) permet d'obtenir la composition atomique mais n'informe pas sur les liaisons entre les différents atomes. La spectroscopie infrarouge (IR) est une analyse complémentaire qui permet l'analyse des liaisons atomiques. Un rayonnement IR excite le matériau et en fonction de sa longueur d'onde, on observe une absorption qui dépend de la nature des liaisons. Ceci permet par exemple de déterminer la présence des liaisons Si-O et Si-N. Un résumé recensant les différents pics est donné dans le Tableau 2.2.

Type de liaison	Type de mouvement	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Références
Si-O	Balancement	450-470	8,9,10
Si-H	Balancement	650	8,11
Si-O	Cisaillement	800	8,10,12
Si-N	Elongation	830-870	8,9,11,12,13
Si-O	Elongation	1000-1080	8,9,10,11,12
N-H	Pliage	1150-1200	8
Si-O	En dehors de phase	1100-1250	10,13
Si-H	Elongation	2000-2400	8,13,14
N-H	Elongation	3200-3400	8,11
O-H	Elongation	3600	15

Tableau 2.2 : Recensement des différentes bandes d'absorption infrarouge du SiON.

Les spectres d'absorption infrarouge FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) sont donnés sur la Figure 2.4a. La large bande entre 700 et 1300 cm^{-1} résulte de nombreuses contributions des liaisons Si-O et Si-N. Le maximum d'absorption infrarouge est donné sur la Figure 2.4b. L'augmentation du flux de protoxyde d'azote entraîne un décalage de la bande présente à 840 cm^{-1} (position du Si_3N_4) vers la longueur d'onde 1050 cm^{-1} (position du SiO_2). On constate que ces résultats sont en accord avec les mesures de composition réalisées par la méthode RBS. On note également une modification de la position de ces bandes lorsque les échantillons ont été recuits, indiquant une réorganisation structurale de la matrice. Ceci est en accord avec un faible excès de silicium. Ce décalage est encore plus remarquable lorsqu'il y a un excès de silicium et une vraie séparation de phase. Après un traitement thermique, on observe que la bande se déplace vers la phase majoritaire, c'est-à-dire vers le SiO_2 pour les échantillons contenant une part importante d'oxygène. En effet la bande se déplace vers le Si_3N_4 pour un flux de gaz faible (<14 sccm) ou vers le SiO_2 pour des flux de gaz plus élevés (>14 sccm). Ce léger déplacement est dû à une relaxation des contraintes dans la couche avec l'apport d'énergie thermique⁷.

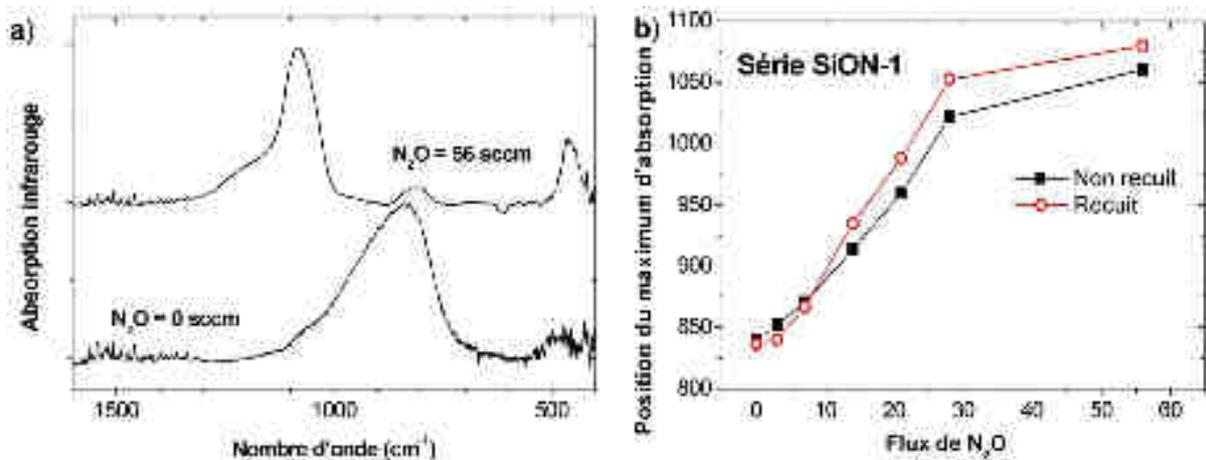


Figure 2.4 : (a) Spectres d'absorption infrarouge pour les échantillons déposés avec un flux de 0 et 56 sccm de N_2O ; (b) Position du maximum d'absorption avant et après recuit.

- **Propriétés optiques des couches SiON-1**

Le but ici est d'obtenir des couches minces ayant des propriétés optiques différentes. L'énergie de gap n'est pas mesurable en spectroscopie UV-Visible ce qui indique un niveau de gap élevé et donc une structure peu absorbante. Il est toutefois possible d'obtenir un matériau dont l'indice de réfraction se situe entre celui de l'oxyde de silicium et celui du nitrure de silicium¹. La détermination des indices optiques se fera par le biais de spectroscopie ellipsométrique en y associant de la modélisation. Le modèle utilisé pour la simulation est composé d'un substrat en Si, d'une couche de SiO_xN_y et d'une couche SiO_xN_y poreuse à 50% pour tenir en compte de la rugosité (cf. Figure 2.5a). Le modèle utilisé pour le SiO_xN_y a été développé lors de cette thèse et optimisé en permanence pour avoir le meilleur accord entre la mesure et la modélisation. Ce modèle est basé sur celui de matériau amorphe du logiciel Delta Psy®. Les indices optiques sont relevés à une longueur d'onde autour de 600 nm qui est souvent utilisée pour caractériser un matériau¹⁶. Les indices de réfraction n de nos couches sont donnés sur la Figure 2.5b. On constate que ses variations en fonctions de N_2O correspondent à un matériau dont l'indice n se situe entre celui du Si_3N_4 et du SiO_2 . Les coefficients d'extinction sont très faibles et indiquent que la couche absorbe extrêmement peu ou pas. Ceci est en accord avec les résultats obtenus en spectroscopie UV-Visible.

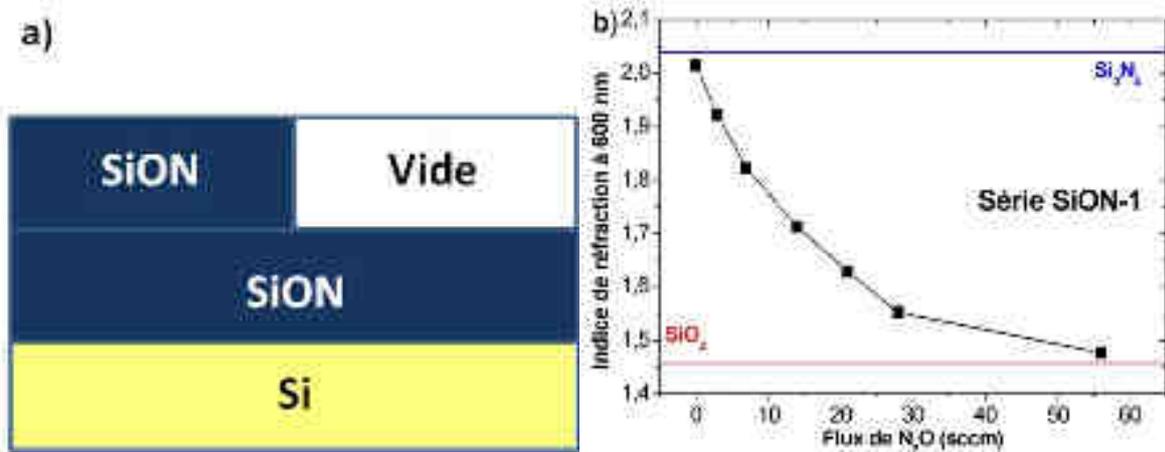


Figure 2.5 : (a) Modèle ellipsométrique ; (b) Variation de l'indice de réfraction à $\lambda = 600$ nm.

- Propriétés de photoluminescence des couches SiON-1

La photoluminescence des couches a aussi été étudiée. La source d'excitation utilisée est un laser YAG de 100 mW émettant à 355 nm dont la longueur d'onde est absorbée par le matériau. La lumière absorbée est réémise à une longueur d'onde plus élevée. Comme indiqué dans le chapitre 1, la luminescence de ce type de couches peut être due à de nombreuses causes que ce soit des défauts radiatifs^{12,17}, du confinement quantique dans les nanoparticules^{12,18}, des recombinaisons en surface des nanoparticules¹⁸ ou encore des recombinaisons radiatives dans les queues de bandes^{12, 19}...

Dans cette étude, la photoluminescence des couches a été mesurée avant et après recuit. Etant donné qu'il n'y a pas de nanoparticules dans ces couches, on suppose que la photoluminescence est due à la présence de défauts radiatifs. Les spectres de photoluminescence avant et après recuit sont donnés dans la Figure 2.6. Avant le traitement thermique des couches, la spectroscopie de photoluminescence montre une bande située aux alentours de 400 nm. Celle-ci a déjà été observée pour des couches présentant un faible excès de silicium. Après le traitement thermique, plusieurs bandes d'émission sont observées. Pour les échantillons riches en oxygène c'est-à-dire ceux dont la composition s'approche d'un SiO₂, la principale émission radiative est due à des défauts liés à l'oxygène émettant autour de 400 nm^{17,20}. Pour les échantillons contenant plus d'azote, on observe des bandes d'émissions autour de 500 et 700 nm. Suivant la littérature, ces dernières sont liées à des défauts de l'azote. Le défaut radiatif K⁰ dû aux liaisons pendantes dans le SiN peut émettre à 410 et 520 nm et pourrait expliquer la présence de la bande d'émission à 500 nm²¹.

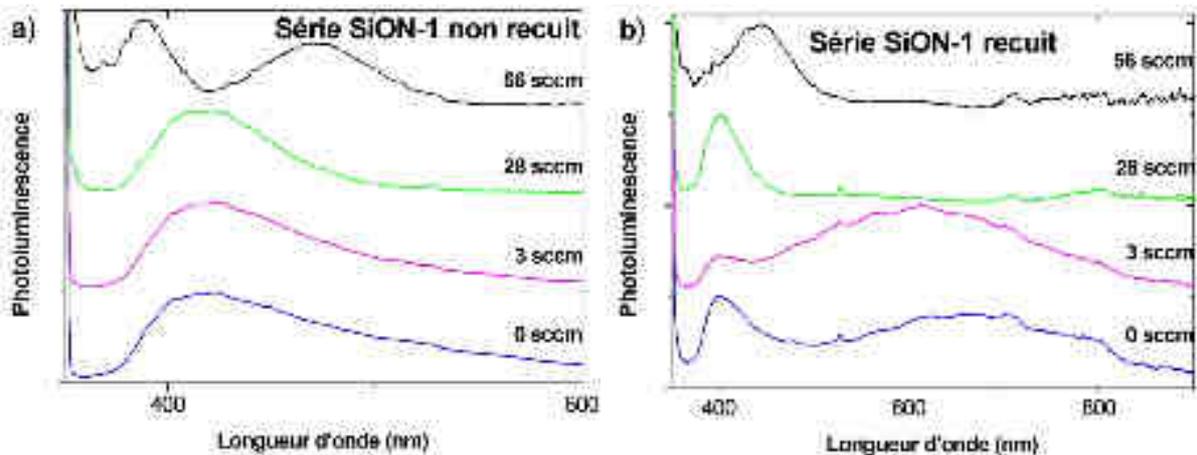


Figure 2.6 : Photoluminescence des couches non recuites (a) et des couches recuites (b) en fonction du flux de N₂O.

Résumé

La réalisation de couches d'oxynitride de silicium sans excès de silicium a été étudiée dans cette partie. Des couches dont la composition varie de l'oxyde de silicium au nitrure de silicium ont été obtenues. Nous démontrons la possibilité de déposer des couches minces de SiON ayant des propriétés optiques différentes, qui peuvent être très intéressantes pour des applications aux guides d'onde optique². On a observé que les valeurs de l'indice de réfraction relevées à $\lambda = 600$ nm, décroissent à mesure que la quantité d'oxygène augmente. La photoluminescence due à des défauts radiatifs a confirmé la présence de bandes d'émission vers 400, 500 et 700 nm. L'ajout d'un gaz à base d'azote uniquement a permis d'augmenter la quantité d'azote dans la couche d'oxynitride de silicium. Ceci peut avoir des avantages comme la réalisation d'oxyde à haute permittivité²².

2.3. Dépôt d'oxynitride de silicium riche en silicium avec le mélange gazeux $\text{SiH}_4 / \text{N}_2\text{O} / \text{NH}_3$

Dans le chapitre précédent, des couches d'oxynitride de silicium avec très peu de silicium en excès ont été obtenues. Afin de synthétiser des nanoparticules de silicium dans ces matrices, il est primordial d'avoir des couches présentant un excès de silicium. C'est cet excès qui servira à former les nanoparticules de silicium. Il est donc important d'avoir un plasma riche en silane lors du dépôt. Dans cette partie, trois conditions de dépôt sont étudiées (Tableau 2.3). Le rapport entre les flux de gaz N_2O et NH_3 est contrôlé de sorte qu'il y ait très peu d'oxygène dans la chambre de croissance mais suffisamment pour obtenir une structure de type SiO_xN_y . Ce contrôle sur la stœchiométrie est largement détaillé dans la littérature¹⁵. Dans cette étude, les échantillons seront notés ONRS-N.

- **Composition chimique des couches ONRS-N**

Temps de dépôt (min)	Flux de N_2O (sccm)	Flux de NH_3 (sccm)	Flux de SiH_4 (sccm)	Si (at.%)	O (at.%)	N (at.%)	$\text{Si}_{\text{excès}}$ (at.%)
10	3	15	20	52,6	7,9	39,5	19
10	3	15	25	62,5	6,2	31,3	36
10	3	15	30	87	4,3	8,7	78

• **Tableau 2.3** : Conditions de dépôt des échantillons ONRS-N.

La composition chimique mesurée par analyse RBS est reportée dans le Tableau 2.3. Un excès de silicium important dans une matrice d'oxynitride de silicium contenant peu d'oxygène est obtenue. La fraction volumique de SiO_2 dans la matrice est de 18 %, le reste étant essentiellement composé de nitrure de silicium.

Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons recuits sont donnés par la Figure 2.7. Le maximum de la bande d'absorption est proche de 870 cm^{-1} indiquant une matrice riche en azote. On observe l'apparition d'un épaulement de plus en plus prononcé avec l'augmentation de l'excès de silicium, autour de 1070 cm^{-1} . Cela peut indiquer une augmentation du nombre de nanoparticules de silicium²³ comme l'indique certaines littératures. Mais de toute évidence, il ne s'agit pas d'une augmentation de l'oxygène car ce dernier diminue lorsque l'excès de silicium augmente.

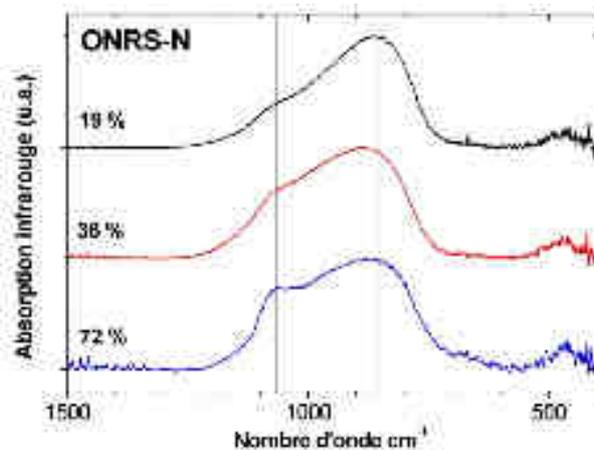


Figure 2.7 : Spectres d'absorption infrarouge pour différents excès dans une matrice riche en azote.

- **Propriétés structurales des couches SiON**

Une fois le recuit de formation des nanoparticules réalisé, les échantillons sont observés par microscopie électronique en transmission (MET) qui atteste des différentes séparations de phase possibles. La technique de microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) permet d'imager uniquement des nanoparticules cristallines ; de ce fait, seule une petite part des particules présentes dans la couche est détectée. Des exemples d'images en haute résolution seront présentés dans les chapitres suivants. Pour être observable, le nanocrystal doit être bien orienté par rapport au faisceau d'électrons de façon à diffracter²⁴. Une autre contrainte d'imagerie est le contraste. En effet, en imagerie la distinction des éléments se fait par des niveaux de contraste et comme nous avons des nanoparticules de Si dans une matrice de SiON le contraste de masse est faible.

La technique de microscopie électronique en énergie filtrée (EFTEM) permet d'imager toutes les nanoparticules²⁴ cristallines ou amorphes, bien orientées ou non. Le contraste est ici un contraste chimique. Lorsque le faisceau d'électrons traverse la matière, celui-ci échange de l'énergie avec la matière. La perte d'énergie est alors liée à la matière traversée. Le silicium sous forme de liaison Si-Si absorbe une énergie autour de 17 eV avec un pic bien résolu. D'un autre côté, la structure SiO₂ et le Si₃N₄ possèdent un pic étendu d'absorptions autour de 23 eV.

Par ce principe, lorsqu'on est en présence de silicium, seuls les électrons ayant perdu 17 eV à plus ou moins 2 eV sont détectés et on forme une image en contraste chimique sur le silicium²⁴. La contrainte ici se situe au niveau de la limite d'épaisseur de la couche analysée. Plus la couche est épaisse plus il y aura des recouvrements de nanoparticules de silicium et donc plus d'interactions multiples avec la matière. L'épaisseur qui peut être analysée sans être trop affectée par ces multiples interactions dépend du libre parcours moyen (λ) de l'électron dans matière sondée. Dans le cas du silicium ou du SiO₂, cette distance est de l'ordre de 130-160 nm pour un faisceau d'électron à 200 keV^{25,26}. On obtient une erreur inférieure à 10 % entre une simple et une double interaction dans le cas d'un $t/\lambda < 0,2$. Nous garderons ce critère pour la détermination des tailles des nanoparticules.

Les images EFTEM autour de 17 eV de pertes de deux échantillons déposés avec des excès de silicium de 19 et 36 at.% sont données dans la Figure 2.8. En blanc apparaît le silicium du substrat. Les nanoparticules de Si apparaissent en gris clair et la matrice d'oxynitride de silicium en gris foncé. Les zones noires correspondent au vide. Afin de satisfaire le critère $t/\lambda < 0,2$, des cartes d'épaisseurs, définies par le rapport entre une image faite avec les électrons élastiques et une image faite avec les

électrons élastiques et inélastiques, ont été réalisées près du bord de l'échantillon. Les images de la Figure 2.8 attestent de la présence de nanoparticules de silicium dans la matrice après recuit et de l'augmentation de leur taille en fonction de l'excès de silicium.

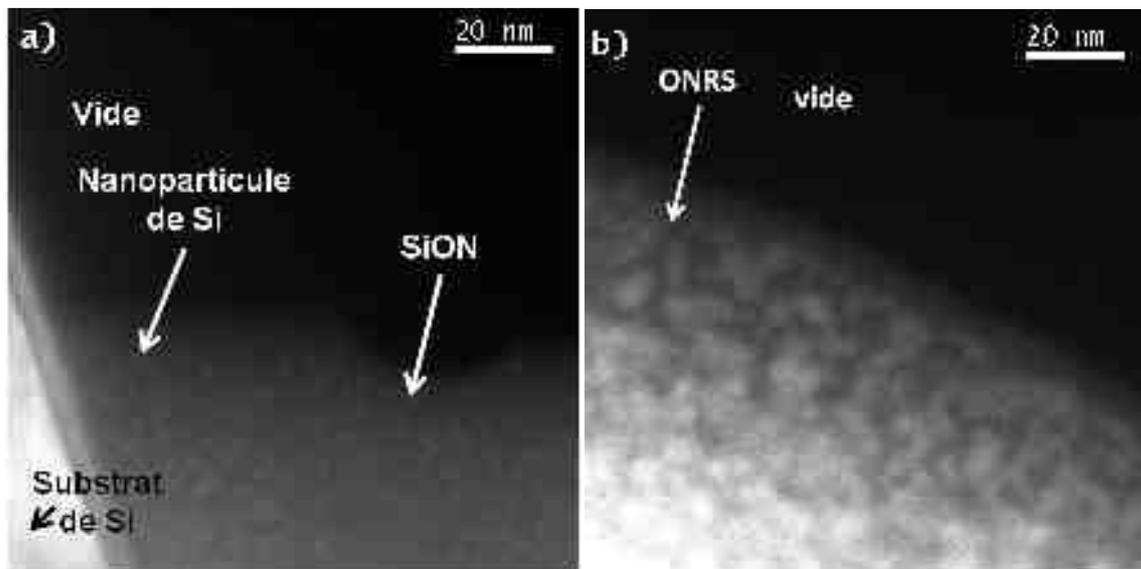


Figure 2.8 : Image EFTEM pour des échantillons contenant des excès de 19 at.% (a) et 36 at.% (b) dans une matrice riche en azote.

Puisque l'analyse HRTEM ne permet d'observer que les nanocristaux bien orientés par rapport au faisceau d'électron, s'il y a peu de nanocristaux, il est difficile de les observer. Afin de connaître la proportion des nanoparticules de silicium cristallisées, une analyse complémentaire a été effectuée : la spectroscopie Raman. Pour réaliser cette mesure, on utilise un rayon laser de $\lambda = 532$ nm, focalisé sur l'échantillon. Par précaution et pour éviter des artefacts, il est important de contrôler la puissance du laser car si elle est trop élevée, il y a un risque d'échauffement local de l'échantillon analysé. Cet apport thermique va déplacer le pic d'émission vers les faibles nombres d'onde²⁷. Ce phénomène est réversible. Par ailleurs, si la température est trop importante, on observe alors une structuration localisée de l'échantillon et ce phénomène n'est pas réversible. Pour s'affranchir de ces problèmes, les mesures Raman ont été effectuées avec une puissance du laser égale à 0,9 mW.

Les spectres Raman obtenus sur des échantillons de SiO_xN_y recuits sur des substrats de quartz sont donnés sur la Figure 2.9. L'émission large est due à de nombreuses contributions localisées à 300 cm^{-1} , 380 cm^{-1} et 480 cm^{-1} et correspondant respectivement aux modes longitudinal acoustique (LA), longitudinal optique (LO) et transverse optique (TO) du silicium amorphe (a-Si)²⁸. Le mode transverse optique du silicium cristallin (c-Si) émettant autour de $510\text{-}520\text{ cm}^{-1}$, dépend généralement de la taille du nanocristal²⁸.

Afin de déconvoluer le spectre Raman de la Figure 2.9, une Lorentzienne pour la composante c-Si et 4 Gaussiennes ont été utilisées correspondant aux trois pics du a-Si et un dernier pic à environ 500 cm^{-1} . Certains auteurs de la littérature attribuent ce pic à des structures de silicium plus ordonnées que de l'amorphe mais moins ordonnées que du silicium cristallin. Il peut être identifié à une phase intermédiaire du silicium²⁹, à des joints de grains³⁰ et/ou à de très petits nanocristaux de taille inférieure à 1 nm ³¹.

A mesure que l'excès de silicium augmente, la contribution du mode TO du silicium cristallin est de plus en plus prononcée par rapport aux autres modes. Afin d'évaluer le rapport entre le silicium cristallin et le silicium amorphe, les intégrales des pics dus à la contribution TO de l'amorphe (I_a) et du

cristallin (I_c) ont été calculées. Les sections efficaces pour chacune des deux espèces sont également prises en compte. La fraction cristalline, notée X_c , est définie comme :

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + yI_a} \quad 2-6$$

Où y est le rapport des sections efficaces. Ce rapport des sections efficaces dépend de la taille des cristallites comme le décrit la formule :³²

$$y(D) = 0.1 + \exp\left(-\frac{D}{25}\right) \quad 2-7$$

Cette relation est valable uniquement pour des nanocristaux de diamètre supérieur à 3 nm. Nous avons choisi cependant de garder la valeur de y à 0,88 qui est une valeur couramment imposée étant donné que la taille varie³¹. La Figure 2.9b donne ainsi les valeurs de la fraction cristalline en fonction de l'excès de silicium dans la couche. La fraction cristalline augmente d'une manière significative avec l'excès de silicium. Notre résultat est en accord avec celui de Hernandez *et al.*³³ qui montre que les particules de tailles importantes cristallisent plus facilement que celles de plus petites tailles pour des températures jusqu'à 1100°C. La cristallinité semble fortement influencée par le nombre d'atomes de silicium disponibles pour la formation des nanoparticules.

Il est aussi possible de déterminer la proportion des atomes de silicium sous forme « intermédiaire ». La formule utilisée est :³⁰

$$X_{ip} = \frac{I_{ip}}{I_{ip} + I_c + yI_a} \quad 2-8$$

Avec I_{ip} l'intégrale du pic du à la phase intermédiaire. Le résultat de ce calcul est aussi tracé pour la Figure 2.9b. La fraction intermédiaire semble aussi augmenter lorsque l'excès de silicium augmente. Néanmoins cette augmentation est moins importante que celle de X_c .

Dans le travail de Yue *et al.*³⁰ portant sur la cristallisation du silicium amorphe, la fraction de phase intermédiaire (X_{ip}) diminue à mesure que la fraction cristalline augmente. Dans notre expérience, les tailles de nanoparticules augmentent avec l'excès de silicium. Or en augmentant la taille des particules, certaines particules pourraient coalescer et former des nanoparticules multicristallines. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de X_{ip} avec $Si_{excès}$.

Entre 36 et 78 at.%, la fraction de phase cristalline évolue très peu (+2%). Ceci se remarque aussi sur les deux spectres Raman qui sont très proches. A 19 at.%, à peine 6% de silicium est sous la forme de silicium cristallin. Ainsi il est fort probable d'avoir des nanoparticules de silicium amorphe puisqu'il y a beaucoup de nanoparticules présentes sur l'image EFTEM. La fraction de phase intermédiaire augmente avec l'excès de silicium.

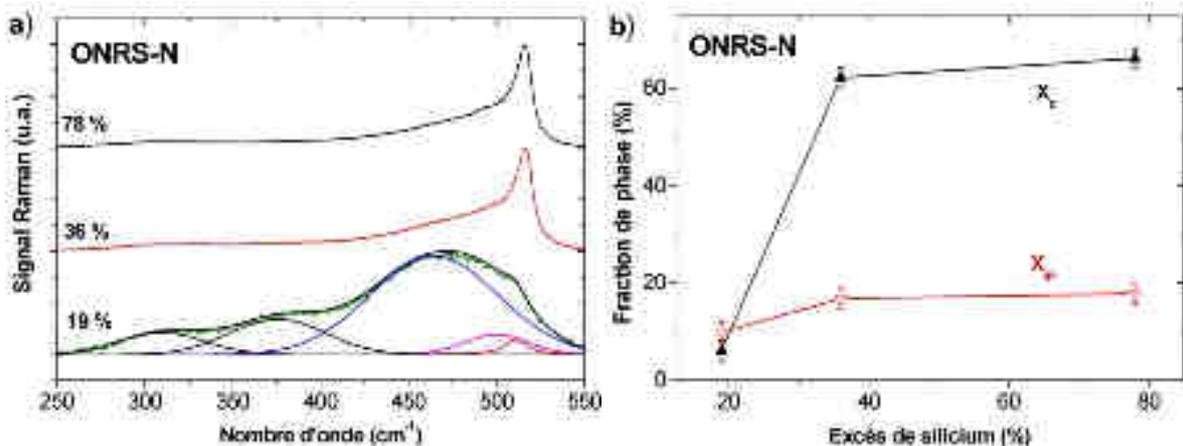


Figure 2.9 : (a) Spectres Raman pour différents excès dans une matrice riche en azote ; (b) Fraction de phase cristalline et amorphe en fonction de l'excès de silicium.

Résumé

Les couches d'oxynitride de silicium riche en silicium déposées dans cette partie permettent après un recuit thermique d'obtenir des nanoparticules de 3 à 6 nm de diamètre. La matrice autour des particules est riche en nitrure de silicium (environ 82%). Enfin l'analyse en spectroscopie Raman indique une faible cristallinité des nanoparticules mesurant environ 3 nm de diamètre.

2.4. Conclusion du chapitre 2

Ce deuxième chapitre expose la méthode expérimentale utilisée pour la réalisation de couche d'oxynitride de silicium riche ou non en silicium à l'aide d'un dépôt par la méthode PECVD suivi d'un traitement thermique. En fonction des conditions de dépôt, il est possible de totalement modifier la composition de la couche entre le SiO₂ et le Si₃N₄. De plus, nous pouvons inclure du silicium en excès qui permettra la formation de nanoparticules après le recuit.

Dans ce chapitre, des nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium riche en azote ont été obtenue. Le prochain chapitre exposera une étude plus approfondie des propriétés des couches comportant des nanoparticules. Il abordera l'influence du traitement thermique et celle de la matrice sur les propriétés des couches et plus particulièrement sur les propriétés des nanoparticules.

Références du chapitre 2

- ¹ M. Modreanu, N. Tomozeiu, P. Cosmin, and M. Gartner, *Thin Solid Films* **337**, 82 (1999).
- ² F. Ay and A. Aydinli, *Opt. Mater.* **26**, 33 (2004).
- ³ F. Delachat, *Elaboration et Caractérisation de Nanoparticules de Silicium Dans Une Matrice de Nitrure de Silicium En Vue D'applications Photovoltaïques*, Université de Strasbourg, 2010.
- ⁴ E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J.J. Pedroviejo, and E. Scheid, *Thin Solid Films* **266**, 14 (1995).
- ⁵ M. Hillert, S. Jonsson, and B. Sundman, *Z. Fuer Met. Res. Adv. Tech.* **83**, 648 (1992).
- ⁶ M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, *Thin Solid Films* **515**, 3779 (2007).
- ⁷ M.S. Haque, H.A. Naseem, and W.D. Brown, *J. Appl. Phys.* **82**, 2922 (1997).
- ⁸ F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, A. Slaoui, C. Bonafos, S. Schamm, and H. Rinnert, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **41**, 994 (2009).
- ⁹ K.J. Price, L.E. McNeil, A. Suvkanov, E.A. Irene, P.J. MacFarlane, and M.E. Zvanut, *J. Appl. Phys.* **86**, 2628 (1999).
- ¹⁰ P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surfaces Films* **4**, 689 (1986).
- ¹¹ I. Pereyra, M.C.A. Fantini, M.I. Alayo, R.A.R. Oliveira, M. Ribeiro, and W.L. Scopel, *Mater. Sci. Eng. B* **112**, 116 (2004).
- ¹² B.H. Augustine, E.A. Irene, Y.J. He, K.J. Price, L.E. McNeil, K.N. Christensen, and D.M. Maher, *J. Appl. Phys.* **78**, 4020 (1995).
- ¹³ D. Criado, I. Pereyra, and M.I. Alayo, *Mater. Charact.* **50**, 167 (2003).
- ¹⁴ C.-S. Yang, C.-J. Lin, P.-Y. Kuei, S.-F. Horng, C.C.-H. Hsu, and M.-C. Liaw, *Appl. Surf. Sci.* **113–114**, 116 (1997).
- ¹⁵ C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, J.B. Oude Elferink, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, and M. Hendriks, *J. Appl. Phys.* **60**, 2536 (1986).
- ¹⁶ J.A. Moreno, B. Garrido, P. Pellegrino, C. Garcia, J. Arbiol, J.R. Morante, P. Marie, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **98**, 013523 (2005).
- ¹⁷ A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, V.A. Burdov, O.N. Gorshkov, A.I. Belov, D.A. Kambarov, V.A. Belyakov, V.K. Vasiliev, A.I. Kovalev, and D.M. Gaponova, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 780 (2008).
- ¹⁸ Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, and K. Takeda, *Phys. Rev. B* **48**, 4883 (1993).
- ¹⁹ M.S. YANG, J.H. SHIN, and K.J. KIM, *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 1291 (2006).

- ²⁰ de Boer W. D. A. M., Timmerman D., Dohnalova K., Yassievich I. N., Zhang H., Buma W. J., and Gregorkiewicz T., *Nat Nano* **5**, 878 (2010).
- ²¹ M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, and D. Que, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131903 (2007).
- ²² N. Konofaos, E.K. Evangelou, X. Aslanoglou, M. Kokkoris, and R. Vlastou, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 50 (2004).
- ²³ G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, and M.A. Green, *J. Appl. Phys.* **104**, 104310 (2008).
- ²⁴ S. Schamm, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Tencé, and C. Colliex, *Ultramicroscopy* **108**, 346 (2008).
- ²⁵ S. Boninelli, F. Iacona, G. Franzò, C. Bongiorno, C. Spinella, and F. Priolo, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 225003 (2007).
- ²⁶ C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, and A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3962 (2000).
- ²⁷ G. Faraci, S. Gibilisco, and A.R. Pennisi, *Phys. Rev. B* **80**, 193410 (2009).
- ²⁸ Y. Duan, J.F. Kong, and W.Z. Shen, *J. Raman Spectrosc.* **43**, (2011).
- ²⁹ P.G. Han, Z.Y. Ma, Z.Y. Xia, D.Y. Chen, D.Y. Wei, B. Qian, W. Li, J. Xu, X.F. Huang, K.J. Chen, and D. Feng, *Nanotechnology* **18**, 255703 (2007).
- ³⁰ G. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, D. Han, and Q. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 492 (1999).
- ³¹ Y. Sui, X. Huang, Z. Ma, W. Li, F. Qiao, K. Chen, and K. Chen, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 5793 (2003).
- ³² E. Bustarret, M.A. Hachicha, and M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1675 (1988).
- ³³ S. Hernández, A. Martínez, P. Pellegrino, Y. Lebour, B. Garrido, E. Jordana, and J.M. Fedeli, *J. Appl. Phys.* **104**, 044304 (2008).

Chapitre 3 : Contrôle de la matrice environnante des nanoparticules de silicium

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer des couches d'oxynitride de silicium sans excès de silicium avec des propriétés variant de l'oxyde de silicium au nitride de silicium. Dans la deuxième partie nous avons trouvé des conditions permettant de fabriquer des nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium.

Ce chapitre porte sur l'étude de l'élaboration de nanoparticules de silicium dans un oxynitride de silicium et plus particulièrement sur l'influence de la matrice environnante. Ainsi nous avons modifié les conditions expérimentales de manière à obtenir une matrice de SiON proche d'un nitride, intermédiaire et proche d'un oxyde. Pour ce faire, les flux des différents gaz précurseurs ont été modifiés.

Les différentes propriétés optiques et structurales des différents échantillons seront alors comparées dans une partie bilan. La croissance des nanoparticules de silicium a fait l'objet d'une étude toute particulière où nous avons tenté de déterminer les paramètres prépondérants.

3.1. Dépôt d'oxynitride de silicium riche en silicium avec un flux fixe de SiH₄

Différents paramètres influencent le dépôt comme nous l'avons énoncé dans le chapitre 2. Dans cette première partie, nous avons choisi de fixer un flux de gaz et de ne modifier qu'un seul flux : celui du N₂O. Dans un premier temps nous nous focaliserons sur le dépôt PECVD en gardant un recuit thermique « classique » de 1h à 1100°C. Nous utiliserons ensuite une des conditions pour étudier le recuit thermique.

3.1.1. Modification du flux de N₂O dans le mélange gazeux SiH₄/N₂O

L'objectif de cette partie est d'élaborer un ONRS avec une composition différente de celles obtenues dans le chapitre précédent. Afin d'augmenter la teneur en oxygène dans la couche, nous avons supprimé le NH₃. Cette solution simple et bien adaptée à notre système de dépôt, permet d'obtenir un oxynitride de silicium en utilisant deux gaz : le protoxyde d'azote (N₂O) et le silane (SiH₄). On définit alors un paramètre R dont on va suivre l'évolution dans toute cette étude. Ce paramètre clé représente le rapport des flux de gaz réactifs :

$$R = \frac{N_2O}{SiH_4} \quad 3-1$$

C'est lui qui conditionne la composition de la couche. Il est possible d'utiliser différents moyens pour modifier ce paramètre dont voici deux méthodes :

- Faire varier le flux de protoxyde d'azote en conservant le flux de silane constant; dans ce cas on modifie l'apport en azote et en oxygène.
- Faire varier le flux de silane en conservant le flux de protoxyde d'azote constant ; dans ce cas on modifie l'apport en silicium.

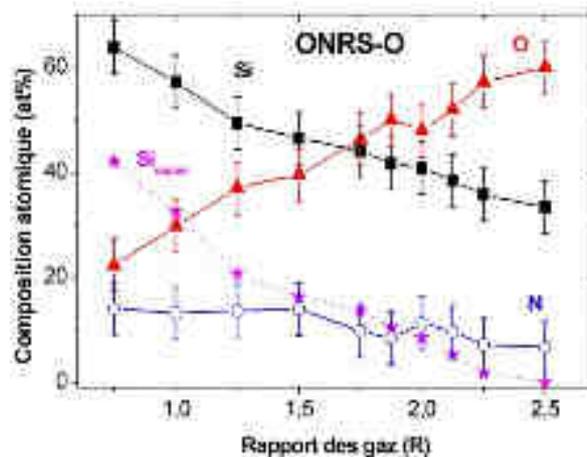
Le flux total du N₂O avec le SiH₄ influence directement la pression dans la chambre de dépôt qui suit ces variations. Afin d'augmenter le rapport des gaz en gardant une pression de dépôt importante, le flux de SiH₄ est maintenu constant et le flux de N₂O est augmenté. Les conditions de dépôt sont données dans le Tableau 3.1. Cette série d'échantillons sera notée ONRS-O.

Temps de dépôt (min)	Débit de SiH ₄ (sccm)	Débit de N ₂ O (sccm)	Rapport des gaz R
5	40	20-100	0,5-2,5

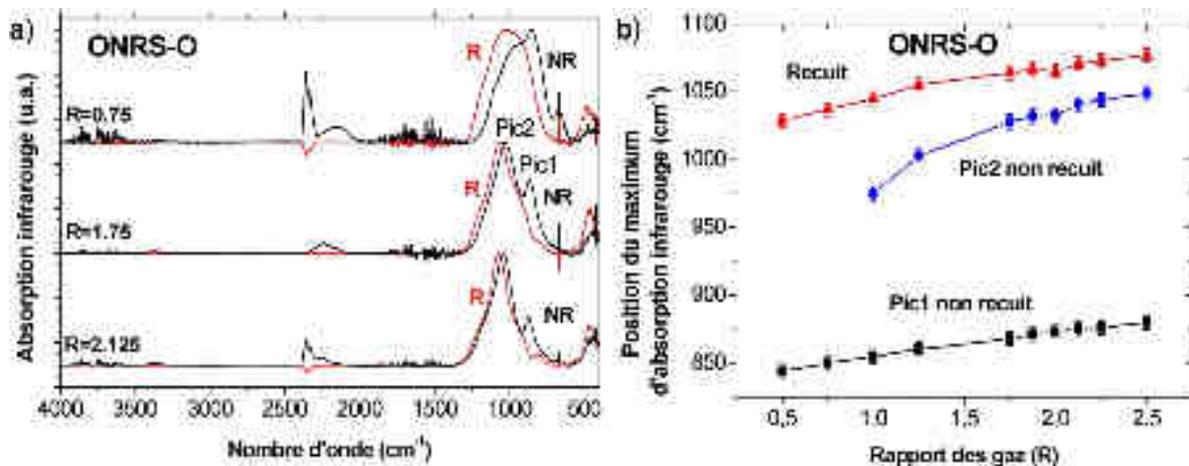
Tableau 3.1 : Conditions de dépôt des échantillons ONRS-O.

- **Composition des couches ONRS-O**

La composition des couches de SiO_xN_y après recuit est donnée dans la Figure 3.1. On constate que la teneur en silicium dans les couches diminue alors que celle de l'oxygène augmente avec l'augmentation de R. L'azote décroît légèrement avec l'augmentation de R. En résultante, on observe une diminution de l'excès de silicium lorsque R augmente. Pour R > 2,2, une couche d'oxynitride sans excès de silicium est quasiment obtenue. Les fractions volumiques de SiO₂ dans la matrice varient de 55 à 90 %.


Figure 3.1 : Composition des couches après recuit.

Les spectres d'absorption IR des films ONRS-O avant recuit sont donnés sur la Figure 3.2 et présentent plusieurs bandes : la bande autour de 860 cm⁻¹ peut être attribuée à la liaison Si-N et celle autour de 1000 cm⁻¹ à la liaison Si-O. Lorsque R augmente, l'excès de silicium diminue, ces bandes se déplacent vers les nombres d'onde élevés de 850 cm⁻¹ à 875 cm⁻¹. Les intensités relatives des deux bandes diminuent avec R, preuve que les couches possèdent de plus en plus de liaison Si-O par rapport aux liaisons Si-N. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec les mesures de rétrodiffusion.


Figure 3.2 : (a) Spectres d'absorption infrarouge pour différents rapports de gaz d'échantillon non recuit (NR) et recuit (R); (b) Position des différents bandes d'absorption infrarouge.

Les spectres d'absorption IR ne montrent pas d'absorption liée aux liaisons N-H et O-H à respectivement à 3300 et 3600 cm^{-1} . Par contre les liaisons Si-H sont présentes dans les échantillons sans recuit. La bande de la liaison Si-H est décalée vers les grands nombres d'onde, ce qui indique la présence de plus en plus de radicaux $\text{O}_3\text{-Si-H}^1$. En effet, en fonction de l'environnement autour du silicium, la position d'absorption des liaisons Si-H est modifiée.

Après recuit, la position de la bande est systématiquement autour de 1050 cm^{-1} quelque soit le rapport. Ce résultat suggère la présence d'une part très importante d'oxyde de silicium dans la matrice de SiON.

- **Observation des nanoparticules de silicium dans les films ONRS-O**

Pour observer des nps de Si en microscope électronique en transmission (MET), nous avons préparé des échantillons pour cinq « teneurs » de silicium en excès. De part le principe HREM basé sur le contraste de masse, il est délicat de distinguer les nps de Si dans une matrice à base de Si. Dans notre cas, il s'agit d'une matrice de SiO. Nous nous accordons à dire que dans ce cas, cette technique ne permet pas de déterminer la taille des nps avec précision. De ce fait nous avons réalisé des images en énergie filtrée sur l'énergie du plasmon du silicium (Figure 3.3) pour les couches ONRS-O contenant des excès de silicium de 8,5, 10, 16, 20 et 32 at.%. A partir de 8,5 at.% d'excès de Si, les images ont permis une évaluation des tailles de particules observables. La taille a été évaluée à partir des clichés et les valeurs sont données dans la Figure 3.3f. Le diamètre des particules augmente de 2,5 à 6,5 nm, avec des incertitudes propres données sur la Figure 3.3f, avec l'excès de silicium, comme le prédit la théorie d'Ostwald modifiée².

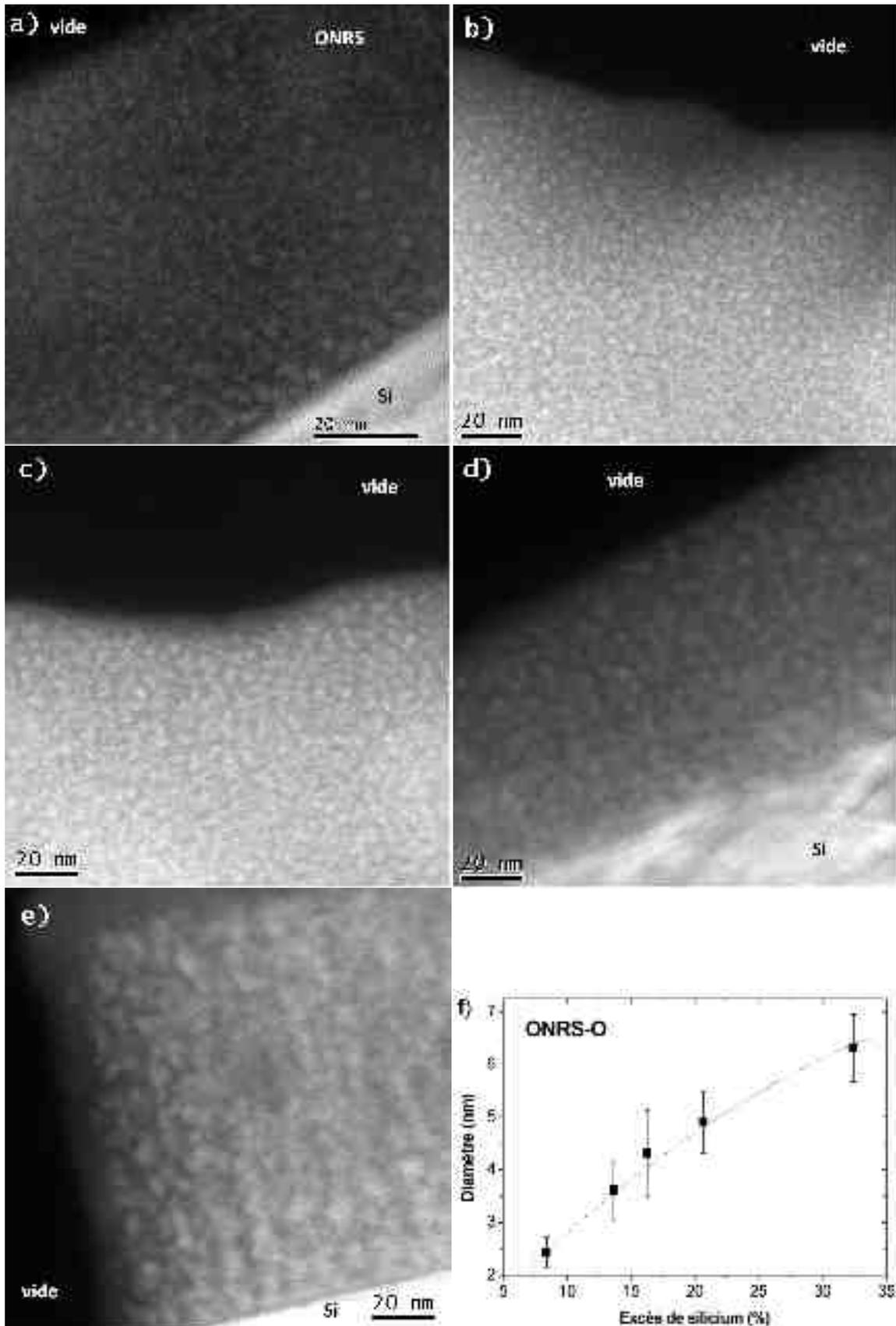


Figure 3.3 : Image EFTEM obtenue sur un échantillon présentant un excès de 8,5 (a), 10 (b), 16 (c), 20 (d), 32 at.% (e) ; (f) diamètre des nanoparticules en fonction de l'excès de silicium.

- **Cristallinité des nanoparticules de silicium dans les films ONRS-O**

La cristallinité des nanoparticules présentes dans les films ONRS-O a été déterminée par spectroscopie Raman (Figure 3.4). La bande correspondant à la contribution cristalline du silicium apparaît à 520 cm^{-1} et se démarque de plus en plus de la phase amorphe quand l'excès de silicium augmente. Pour étudier cette contribution, la fraction cristalline X_c a été calculée grâce à la formule (2-6). X_c augmente de façon significative de 0 à 60 %. A fort excès de silicium (supérieur à 30 at.%), la fraction cristalline semble saturer. La contribution de la phase intermédiaire X_{ip} est loin d'être négligeable (entre 20 et 35 %). Néanmoins, aucune augmentation de cette phase avec l'excès de silicium n'a été détectée comme c'était le cas dans le chapitre 2.3.

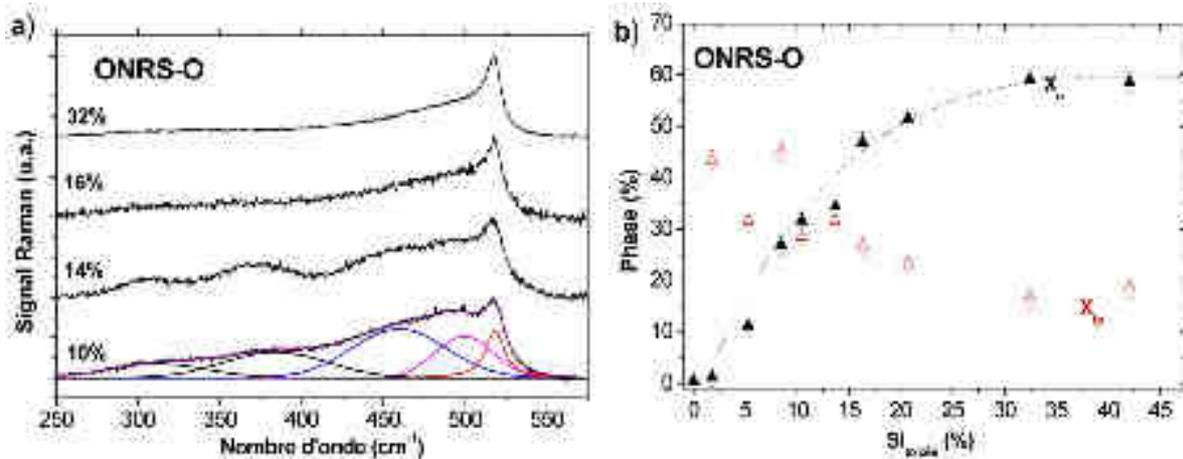


Figure 3.4 : (a) Spectres Raman pour différents excès de silicium ; (b) Fraction cristalline et de phase intermédiaire pour différents excès de silicium

- **Propriétés optiques des couches ONRS-O**

Les spectres de réflexion et transmission ont été obtenus par spectroscopie UV-visible dans l'intervalle 200 - 1200 nm. Ces analyses permettent de connaître le domaine spectral où le matériau absorbe et où il réfléchit la lumière. Les couches analysées ont été déposées sur des substrats de quartz. Les mesures sont faites en transmission mais on peut également remonter à l'absorption indirectement par la méthode décrite au chapitre 1 (Figure 3.5a). L'absorption de notre matériau à chaque longueur d'onde peut donc être mesurée de manière indirecte. Les résultats d'absorbance seront donnés au chapitre 5. A mesure que le taux de silicium en excès augmente dans la couche, l'absorbance augmente aussi et absorbe à des énergies de plus en plus faibles.

L'énergie de gap déterminée à l'aide de la formule de Tauc est celle du matériau dans son ensemble. Les valeurs des énergies de gap effectif sont données dans la Figure 3.5b. Une diminution importante du gap effectif du matériau avec l'excès de silicium de 2,6 eV à 0 at.% d'excès à 1,5 eV à 50 at.% d'excès apparaît. Notre couche finale est constituée de nanoparticules de silicium enfouies dans une matrice diélectrique (SiON). L'énergie de gap de la matrice est en théorie comprise entre celle du nitrure de silicium (5,3 eV) et celle de l'oxyde de silicium (9 eV). Les nanoparticules ont une taille suffisamment élevée pour avoir un gap plus faible que 5,3 eV. Nous pouvons donc supposer que le gap du matériau est proche du gap des nanoparticules. A mesure que l'excès de silicium augmente, la taille des particules augmente. Or le confinement quantique impose une diminution du gap lorsque la taille augmente. Du coup la décroissance du gap effectif du matériau peut être expliquée par la diminution du gap des nanoparticules.

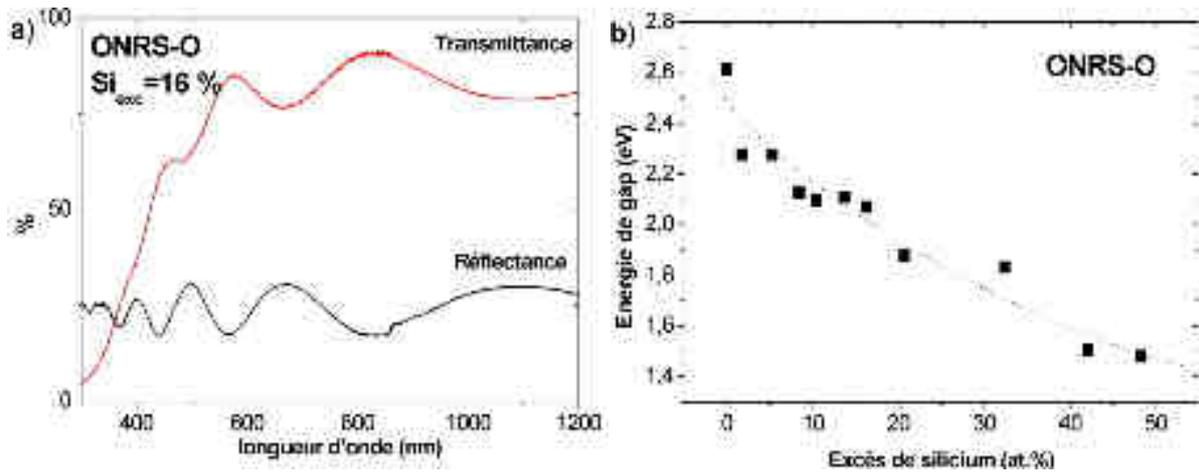


Figure 3.5 : (a) Réflectance et transmittance en fonction de la longueur d'onde pour un rapport 1,5 ; (b) Energie de gap en fonction de l'excès de silicium d'après la formule de Tauc.

Les indices optiques obtenus par ellipsométrie sont donnés dans la Figure 3.6. L'indice de réfraction augmente avec l'excès de silicium de 1,5 à 3. L'indice de réfraction n du Si amorphe est de 3,9 - 4, celui du silicium cristallin est d'environ 4,2. Qu'il soit amorphe ou cristallin, l'indice du silicium est donc supérieur à celui du nitrure de silicium (≈ 2) et à celui de l'oxyde de silicium ($\approx 1,5$). L'augmentation de l'indice optique est donc liée à une part plus importante du silicium dans la couche. Dans le cas d'une matrice en nitrure de silicium, il est possible de remonter à l'excès de silicium grâce à l'indice optique. Notre structure étant ternaire, il n'est pas possible de déduire aussi facilement l'excès de silicium. Néanmoins la connaissance de deux paramètres (n et k) doit permettre en théorie de remonter à la composition du matériau. L'utilisation de table permet donc d'avoir une estimation de la composition des couches mais n'est pas parfaite^{3,4}.

Le coefficient d'extinction augmente aussi avec l'excès de silicium. Cependant il n'y a pas de croissance linéaire entre k et l'excès de silicium comme indiqué chez Tompkins *et al.*⁵ Ceci peut être dû à l'excès qui est trop important.

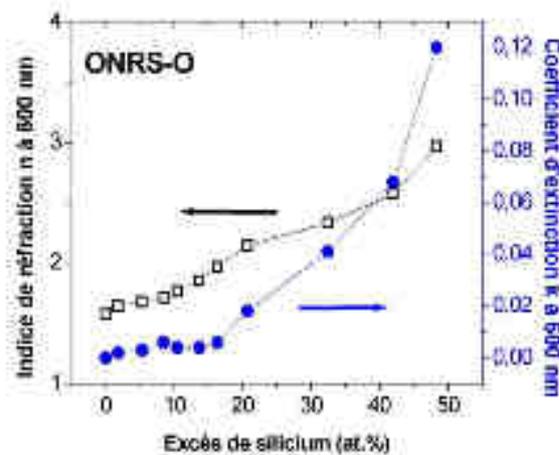


Figure 3.6 : Indices optiques en fonction de l'excès de silicium.

- **Photoluminescence des couches ONRS-O**

La Figure 3.7a présente les spectres de photoluminescence des échantillons ONRS-O excités à 355 nm. Un décalage de la bande de photoluminescence vers le rouge (de 700 à 900 nm) est observé pour des excès de 8 à 16 at.%. Ceci est en accord avec le phénomène de confinement quantique. Pour des excès plus important, la photoluminescence se décale à nouveau vers le bleu mais

l'intensité est beaucoup moins intense. Le phénomène de confinement quantique avec un décalage vers le rouge pour les grosses nanoparticules a été observé. A noter que les oscillations apparaissant sur les spectres sont dues à un artefact de mesure. En effet le filtre placé devant la fibre optique présente les mêmes oscillations dans son spectre de transmission.

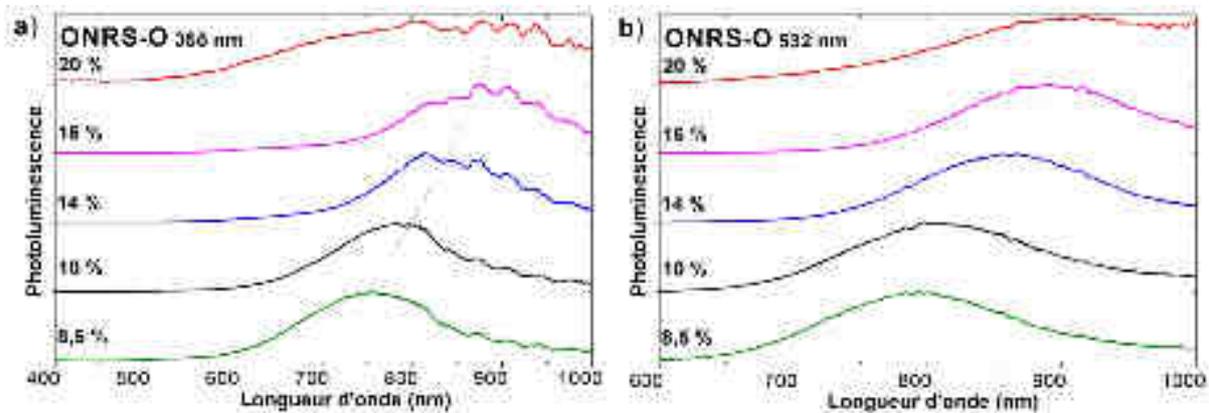


Figure 3.7 : Spectres de photoluminescence pour différents excès obtenus sous excitation à 355 nm (a) et 532 nm (b).

Des mesures effectuées avec un laser d'excitation émettant à 532 nm ont été réalisées sur les mêmes échantillons. Les spectres obtenus sont tracés sur la Figure 3.7b. Dans ce cas un filtre coloré orange est utilisé présentant un spectre de transparence beaucoup plus régulier. Le même comportement que pour les mesures faites à 355 nm est observé. Un décalage des pics plus ou moins important selon l'échantillon est constaté et observé sur la Figure 3.8. Ceci indique qu'en modifiant la longueur d'onde d'excitation, des niveaux différents peuvent être excités. Dans tous les cas le spectre de photoluminescence est décalé vers les grandes longueurs d'onde avec l'utilisation d'un laser émettant à longueurs d'onde plus élevées. L'échantillon déposé avec un excès de 32 at.% possède un spectre de photoluminescence plus décalé vers le rouge que celui déposé avec un excès de 16 at.% si il est excité avec un laser 532 nm alors qu'avec un laser à 355 nm, sa réponse est décalée vers le bleu.

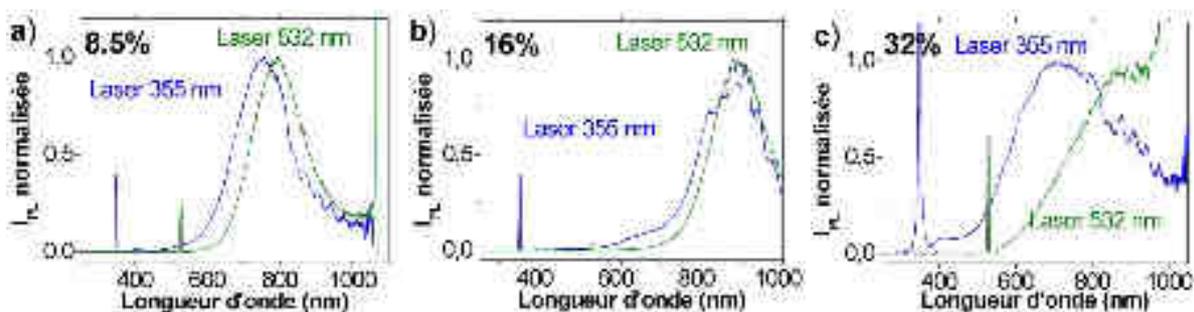


Figure 3.8 : Comparaison des spectres pour un même excès de silicium obtenu à 355 et à 532 nm.

Par ailleurs, la limite de sensibilité du détecteur se situe au delà de 1000 nm. Les spectres de photoluminescence des échantillons possédant un excès supérieur à 30 at.% sont donc peut être mal détectés. La Figure 3.9 donne la position du maximum de l'intensité de la photoluminescence en fonction de l'excès de silicium. Plus l'excès de silicium augmente plus la position du maximum d'intensité de la photoluminescence est décalée vers le rouge. Ce phénomène est bien en accord avec le confinement quantique. La photoluminescence pourrait donc être attribuée aux nanoparticules de silicium. A fort excès de silicium (supérieur à 20 at.%) le pic de photoluminescence se décale à nouveau vers les faibles longueurs d'onde. Le processus de désexcitation radiative doit

alors être différent. Le rendement quantique d'émission des nanoparticules étant plus faible à mesure que la taille augmente, une autre voie de désexcitation doit être possible.

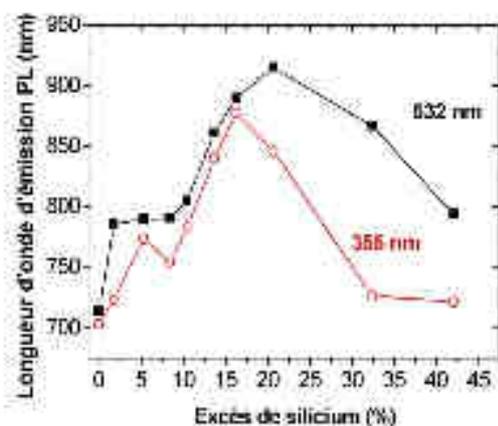


Figure 3.9 : Position du maximum d'émission de photoluminescence en fonction de l'excès de silicium.

Résumé

Dans cette partie, des nanoparticules de diamètre variant de 2,4 et 7 nm ont été obtenues dans une matrice d'oxynitride de silicium riche en oxygène. La fraction volumique d'oxyde de silicium varie de 54 à 90 %. Ces nanoparticules possèdent une meilleure cristallinité que les nanoparticules obtenues au chapitre 2.3.

Les propriétés optiques de ces couches peuvent être bien corrélées avec la composition de la couche. Enfin la photoluminescence se situe entre 700 et 900 nm. Le pic de photoluminescence peut être attribué à la présence de nanoparticules de silicium et son déplacement au confinement quantique pour des excès de silicium jusqu'à 20 at.%. Au-delà une autre voie de désexcitation doit être présente.

Des ONRS avec une matrice riche en azote ou riche en oxygène ayant été réalisées, la partie 3.2 présentera l'étude d'échantillons ayant une matrice présentant des fractions volumiques comparables d'oxyde et de nitrure de silicium.

3.1.2. Etude du recuit

Pour obtenir la séparation de phase, il est nécessaire de recuire l'échantillon. Dans cette partie, l'influence de la température et du temps de recuit sur les propriétés de notre couche sera étudiée. L'échantillon étudié a été déposé avec des flux de SiH_4 et de N_2O de 40 et 60 sccm respectivement. Cet échantillon nommé EO en référence à la série ONRS-O présente un excès de silicium de 16 at.% et des nanoparticules de 4,3 nm de diamètre après un recuit à 1100°C pendant 1 h. Ces couches d'oxynitride de silicium ont ensuite été recuites à différentes températures et pendant différents temps. Toutes les conditions sont résumées dans le Tableau 3.2.

Température	Temps
800-1100°C	60 min
1100°C	15-240 min

Tableau 3.2 : Conditions de recuit pour l'étude bilan thermique.

- **Composition des couches EO après recuit**

L'analyse RBS-ERDA renseigne sur la composition globale des couches. Cette analyse n'a montré aucune variation de composition des couches hormis l'exodiffusion de l'hydrogène et ce dès 800°C. Des études de passivation ont montré une désorption plus importante de l'hydrogène que l'absorption pour une température supérieure à 500°C⁶. Une analyse en spectroscopie infrarouge permet l'étude plus fine des liaisons.

Le pic à 2000 cm⁻¹ indiquant de la présence d'hydrogène dans nos couches n'est présent que dans l'échantillon non recuit. Ceci est clairement en accord avec l'analyse ERDA. La Figure 3.10a donne ainsi le spectre d'absorption infrarouge pour des échantillons recuits à différentes températures. La liaison Si-O absorbe vers 450 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ et le mode de déformation asymétrique vers 1050 cm⁻¹^{7,8}. L'épaule vers 1150 cm⁻¹ est dû au mode de déformation asymétrique en dehors de phase⁷. La bande des modes d'élongation asymétrique de la liaison Si-N se situe vers 850 cm⁻¹⁸. La convolution de toutes ces absorptions forme une large bande d'absorption entre 700 et 1300 cm⁻¹. Un déplacement du maximum de cette bande vers les longueurs d'onde élevées est observé. Ceci peut s'expliquer par la séparation de phase que subit le matériau et par la relaxation des contraintes⁹. En effet, la position de ce maximum dépend du degré d'oxydation du silicium. Plus il est oxydé, plus le maximum se rapproche de 1050 cm⁻¹ qui correspond à la position d'une bande de vibration de la liaison Si-O. Sur la Figure 3.10, la contribution du Si-N vers 860 cm⁻¹ semble totalement disparaître. L'analyse RBS n'ayant montré aucune perte d'azote, cet atome est incorporé dans la matrice qui voit alors son nombre d'onde augmenter.

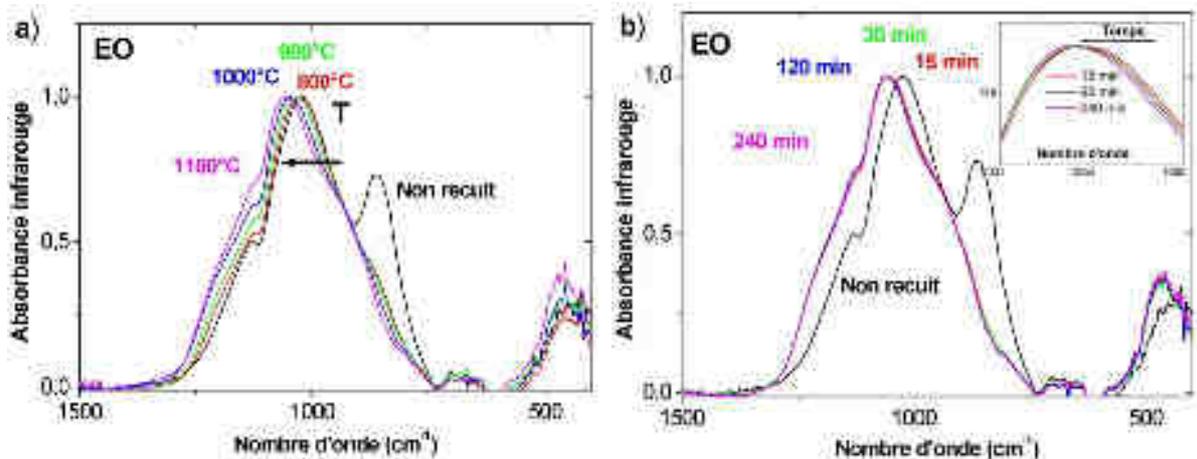


Figure 3.10 : Spectres d'absorption infrarouge pour l'échantillon EO recuit : (a) à différentes températures et (b) à différents temps à 1100°C.

La Figure 3.10b montre des spectres d'absorption infrarouge pour une température de 1100°C et de différents temps de recuit. Peu de variation du spectre entre 15 min et 240 min est constatée. Ces analyses mettent en évidence l'importance de la température de recuit sur la structure du matériau devant le temps de recuit. En regardant attentivement l'insert de la Figure 3.10b, il existe un très léger décalage vers les longueurs d'onde élevées à mesure que le temps de recuit augmente, mais ce décalage est moins flagrant que lorsque la température varie. Toutefois il permet de conclure sur le fait qu'à 15 minutes la séparation de phase n'est pas totalement terminée.

- **Propriétés structurales des couches EO après recuit**

La présence de nanoparticules pour un recuit à 1100°C pendant 1h a été observée dans la partie 3.1.1. La cristallinité de ces particules et son évolution sont analysées en fonction du bilan thermique.

Les spectres Raman sont donnés dans la Figure 3.11. Pour l'échantillon EO, la contribution TO du silicium cristallin n'est pas distinguable pour une température de recuit inférieure à 1100°C. Il apparaît lors de la déconvolution pour un recuit à 1000°C mais est d'intensité très faible.

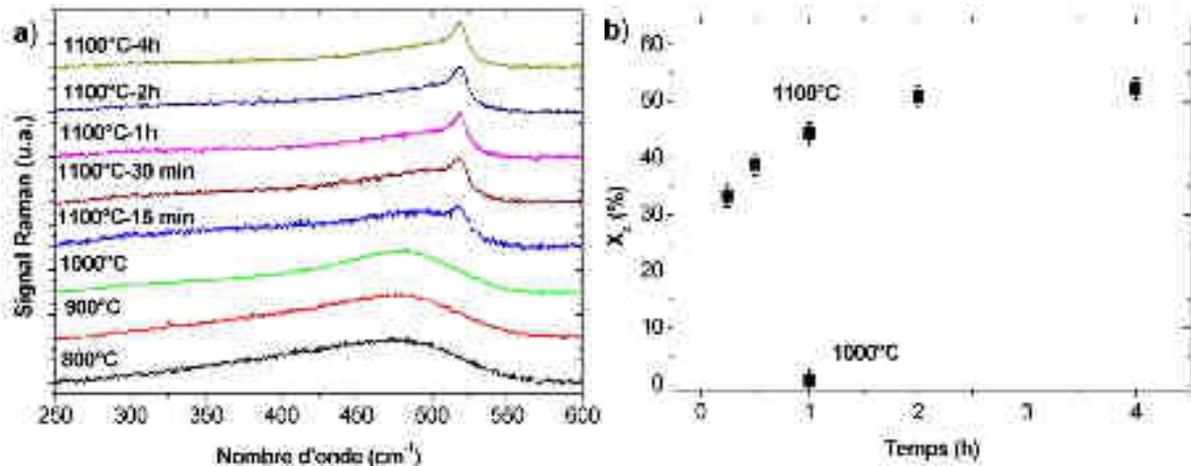


Figure 3.11 : Spectres Raman pour l'échantillon EO (a). Les fractions cristallines correspondantes des échantillons EO sont calculées en (b).

Ainsi des échantillons d'ONRS recuit à 800°C ou 900°C ne permettent pas d'avoir des nanocristaux. Il faut un recuit à une température minimum de 1000°C pour espérer en voir apparaître. La spectroscopie Raman n'indique par contre pas s'il y a des nanoparticules amorphes. Des clusters sont visibles dès 900°C dans une matrice riche en oxygène^{10,11}. Scardera *et al.*¹² observe un signal dès 900°C dans une matrice de nitrure. Néanmoins une température inférieure ne permet pas l'obtention de nanoparticules.

La part cristalline augmente avec le temps de recuit. La Figure 3.11 donne la fraction cristalline X_c calculée grâce à l'équation 2-6. Ce paramètre augmente avec le temps de recuit. X_c augmente de 30 à 50 % entre 15 min et 4 h. De plus une saturation de la cristallisation apparaît à partir de 2 h de recuit.

En augmentant le temps de recuit, la théorie d'Ostwald prévoit une croissance de la taille des particules. Or puisqu'il est plus aisé de cristalliser des grosses particules¹³, ceci peut expliquer l'augmentation de la fraction cristalline. De plus l'augmentation du temps de recuit permet une meilleure guérison des défauts¹⁴.

- **Photoluminescence des couches EO après recuit**

Les spectres de photoluminescence des échantillons EO pour différentes températures de recuit sont donnés sur la Figure 3.12a. A cause de la position différente de la bande de photoluminescence, deux lasers ont dû être utilisés, celui à 355 nm pour des températures inférieures à 1000°C et celui à 532 nm pour des températures supérieures ou égale à 1000°C. Du coup les intensités ne sont pas comparables entre les échantillons mesurés avec différent laser. Pour l'échantillon non recuit, il n'y a pas de nanoparticules. La photoluminescence est donc due uniquement à l'émission de défauts radiatifs ou à des états en queue de bande¹⁵. Le recuit est lui connu pour permettre la guérison de défaut et la relaxation du matériau⁹. Le décalage vers les grandes longueurs d'onde pourrait être dû à cette relaxation.

La formation de nanoparticules se produit à partir de 1000°C. Ceci peut expliquer la forme de la photoluminescence. Pour un recuit d'une heure à 1100°C, l'intensité augmente d'un facteur d'au moins 5 par rapport à celle à 1000°C. Un nombre plus important de nanoparticules mais aussi leur caractère cristallin clairement plus important peuvent en être la cause. X_c augmente de 3 à 45%. Le

décalage du spectre vers le rouge est en accord avec les phénomènes de croissance des nanoparticules (plus la particule est grosse plus le gap est élevé).

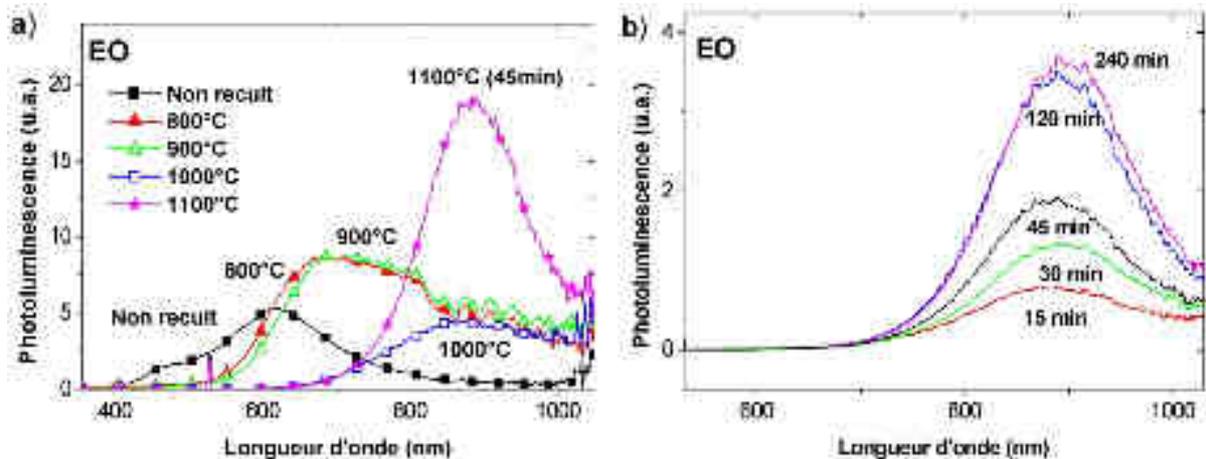


Figure 3.12 : Spectres de photoluminescence pour l'échantillon EO recuit à différentes températures pendant 1 h (a) et pendant différents temps à 1100°C (b).

La Figure 3.12b montre la photoluminescence des échantillons recuits à 1100°C. Le déplacement du spectre vers les longueurs d'onde élevées est lui assez faible. Ceci indique que la taille ne doit pas varier beaucoup. L'intensité de la photoluminescence augmente avec le temps de recuit. Elle peut être due aux phénomènes conjoints de guérison des défauts et d'augmentation du nombre de nanoparticules¹⁴.

Résumé

Le recuit de couche d'oxynitride de silicium riche en silicium a été étudié dans cette partie. Une modification de la couche apparaît dès 800°C avec une réorganisation de la couche et l'exodiffusion de l'hydrogène. De plus, plus le bilan thermique est élevé, plus l'absorption infrarouge de la matrice est décalée vers les hauts nombres d'onde.

Pour avoir la présence de nanocristaux, un recuit d'au moins 1000°C pendant une heure est nécessaire. Néanmoins la présence de nanoparticules amorphes pourrait être obtenue dès 900°C¹⁰⁻¹². En augmentant le temps de recuit, il est possible d'augmenter la cristallinité des couches.

Enfin la photoluminescence indique une diminution des défauts dans la couche pour un recuit plus long. De plus le léger décalage pourrait être dû à une légère augmentation de la taille des nanoparticules pour l'échantillon EO.

3.2. Dépôt d'oxynitride de silicium riche en silicium avec un flux fixe de N₂O

3.2.1. Modification du flux de SiH₄ pour le mélange gazeux SiH₄/N₂O

Dans la partie précédente, des films SiO_xN_y ont été fabriqués en variant le flux de N₂O dans le rapport $R = \text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$, et en maintenant le flux de N₂O constant. Le rapport R varie de 0,5 à 2,5 et a permis de réaliser des films ONRS avec des excès de silicium variant de 0 à 50 at.%.

Dans la partie qui suit, les films SiO_xN_y sont préparés en gardant le flux de N₂O fixe à 10 sccm et en variant le débit de SiH₄ de 10 à 22 sccm (voir Tableau 3.3). Avec ces conditions opératoires, le flux de gaz total va fortement diminuer (de 32 à 20 sccm), ce qui signifie une faible pression dans la chambre de réaction. Or la pression lors du dépôt joue un rôle très important sur la composition¹⁶. Les liaisons

Si-O ne seront plus autant privilégiées et une teneur moins négligeable de liaison Si-N va apparaître. Cette série d'échantillon sera appelé ONRS-ON.

Temps de dépôt (min)	Débit de N ₂ O (sccm)	Débit de SiH ₄ (sccm)	Rapport des gaz R
20	10	22-10	0,45-1

Tableau 3.3 : Conditions expérimentales pour les dépôts ONRS-ON.

- **Composition des couches ONRS-ON**

La composition avant recuit déterminée par une analyse conjointe par RBS et ERDA est donnée sur la Figure 3.13. Le silicium et l'hydrogène dans la couche diminue lorsque le rapport des gaz augmente et la teneur tend à saturer vers 33 at.% pour Si et 5-7 at.% pour H. Nous rappelons que dans ce cas, augmenter R signifie réduire le flux de SiH₄. La tendance observée est donc en accord avec la diminution du flux de silane et donc du nombre de radicaux Si et H présents dans le plasma. Les atomes d'oxygène sont de plus en plus présents dans la couche passant de 17 à 33 at.%. Ceci est expliqué par une augmentation relative du nombre de radicaux O dans le plasma due à l'augmentation de R. Enfin le comportement de l'azote n'est pas monotone. En effet ce dernier augmente pour un rapport des gaz compris entre 0,45 et 0,67 et atteint un optimum à 36 at.% pour R ≈ 0,7, puis diminue à nouveau.

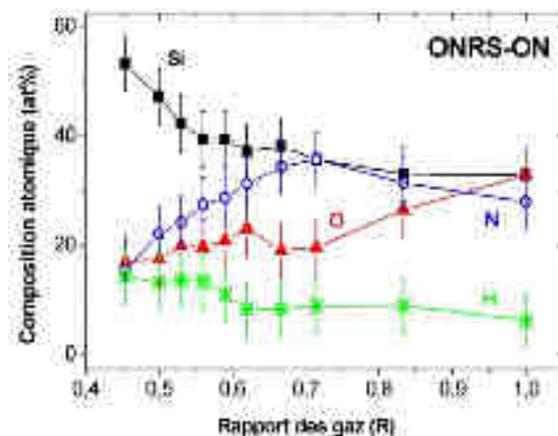


Figure 3.13 : Composition des couches d'oxynitride de silicium avant recuit.

La croissance est due à une augmentation des radicaux N dans la composition du gaz durant le dépôt. En augmentant encore le rapport des gaz, il y a de moins en moins de silicium présent dans le plasma pour un nombre d'atomes d'oxygène et d'azote de plus en plus important. Comme l'énergie de liaison de Si-O est plus importante que celle du Si-N¹⁷, le silicium se lie plus facilement à l'oxygène qu'à l'azote. Ceci entraîne une diminution du nombre d'atome d'azote dans le film déposé et le film tendrait vers une structure très riche en oxygène pour de très grandes valeurs de rapport des gaz. Cette étude montre une modification de la composition de la couche en variant simplement le rapport des gaz.

Les spectres d'absorption infrarouge d'échantillons non recuit sont donnés sur la Figure 3.14. Quatre grandes bandes d'absorption sont visibles autour de 450 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹ et 3300 cm⁻¹. Le maximum d'absorption dans cette région reste à une valeur constante autour de 860 cm⁻¹ pour des rapports de gaz jusqu'à environ 0,59 puis augmente brusquement pour atteindre 952 cm⁻¹ pour R=1 (Figure 3.14b). L'augmentation de la position du maximum peut être due à l'augmentation du nombre de liaisons Si-O et de la décroissance du nombre de liaisons Si-N. Ceci est en bon accord avec les résultats par RBS montrés précédemment.

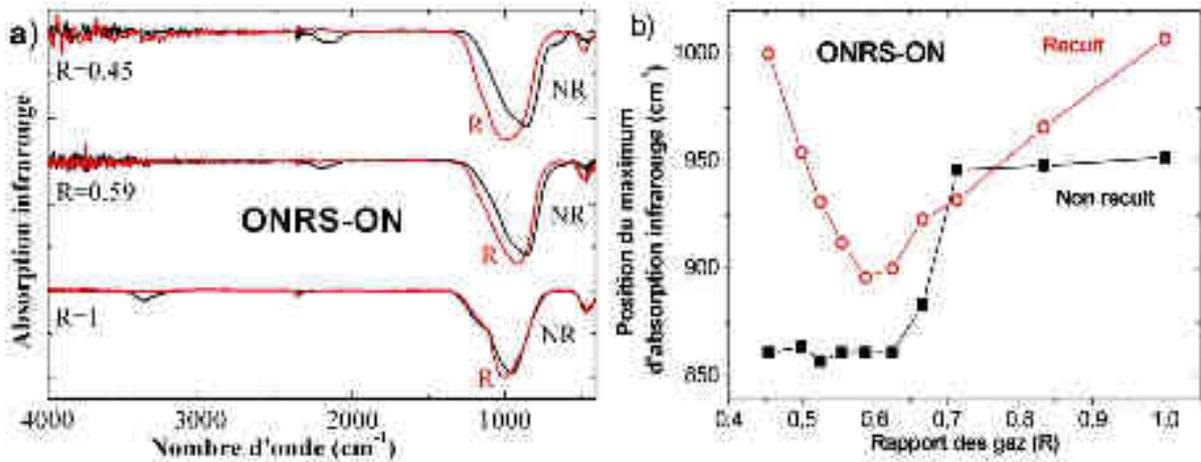


Figure 3.14 : (a) Spectres d'absorption infrarouge pour différentes conditions de dépôts avant recuit (NR) et après recuit (R) ; (b) Position du maximum d'absorption en fonction du rapport des gaz.

L'excès de silicium impacte directement sur la position de ce maximum dans le cas de silicium dans une matrice d'oxyde de silicium. En effet, plus l'excès de silicium augmente, plus la position du maximum est déplacé vers les faibles longueurs d'onde⁷. Ceci permet d'obtenir très facilement la composition dans un oxyde de silicium. Il n'est néanmoins pas possible d'utiliser la même méthode pour l'oxynitride de silicium riche en silicium car le SiO_xN_y est un composé ternaire et la position du pic est due à la part des différents éléments. De plus le large pic vers 900 cm^{-1} est dû à la convolution des pics de Si-O et Si-N.

La Figure 3.14 montre des bandes d'absorption autour de 3400 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} des liaisons N-H et Si-H⁸. Ces bandes sont uniquement dues à ces contributions, il n'y a pas d'autres molécules qui absorbent dans les mêmes nombres d'onde. Par ailleurs, comme pour les travaux de Denisse *et al.*¹⁸ aucune liaison O-H autour de 3600 cm^{-1} n'est détectée. L'hydrogène sera considéré comme lié uniquement à l'azote (N-H) et au silicium (Si-H). La Figure 3.14 montre que l'intensité de la bande de Si-H diminue avec l'augmentation de R au contraire de la bande N-H.

Selon la formule de Lanford *et al.*¹⁹ pour le $\text{SiN}_x\text{:H}$, le nombre total d'hydrogène est proportionnel à l'aire d'absorption de Si-H + 1,4 fois l'aire de la bande de N-H. En utilisant cette formule, il est possible de connaître à quoi est lié préférentiellement l'hydrogène. Les résultats sont donnés sur la Figure 3.15. A mesure que le rapport des gaz augmente, l'hydrogène est de plus en plus lié à l'azote. Le point d'inversion se situe autour de $R = 0,6$.

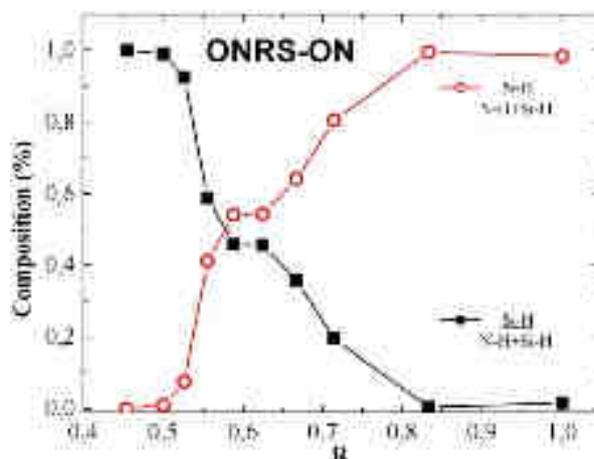


Figure 3.15 : Proportion des liaisons Si-H et N-H.

Ces films SiO_xN_y ont subi ensuite un recuit thermique à 1100°C pendant 1h pour réaliser la séparation de phase entre le silicium en excès et la matrice. Une étude exhaustive de l'effet du recuit sera réalisée dans la partie 3.2.2. La composition chimique dans la couche après recuit a été mesurée par RBS et ERDA et les données sont sur la Figure 3.16. Les tendances générales sont conservées. Aucune trace d'hydrogène n'est détectée dans la couche. Pour les rapports de gaz élevé ($R > 0,67$) la quantité d'azote dans la couche est plus faible par rapport à celle avant recuit.

Au cours du recuit, la structure se réorganise. Il y a l'exodiffusion de l'hydrogène de la couche²⁰. Ce phénomène s'effectue selon les trois réactions suivantes et qui a d'autres conséquences:



La réaction 3-2 indique qu'une liaison Si-H est une source potentielle de silicium en excès (Si-Si) pour les nanoparticules. Au contraire, une liaison N-H a tendance à consommer une liaison silicium (réaction 3-3). Pour de fortes valeurs de R, le nombre de liaisons Si-H est inférieur au nombre de liaisons N-H. Des liaisons N-H réagissent peut être ensemble et forment de l'azote moléculaire qui peut alors quitter le film et induire ainsi une perte d'azote après le recuit (réaction 3-4).

L'excès de silicium varie de 0 à 35 at.% pour les différentes valeurs de R étudiées. Le nombre d'atomes de silicium disponibles pour la formation des nanoparticules de silicium peut donc être contrôlé via le rapport R. Pour des valeurs de R supérieure à 0,8 par exemple, l'excès de silicium est quasi nul. Pour $R = 1$, l'excès de silicium est nul alors que pour le même rapport dans la série ONRS-O un excès de 35 at.% était obtenu (cf. Figure 3.16b). Le rapport des gaz n'est donc pas suffisant pour contrôler l'excès de silicium.

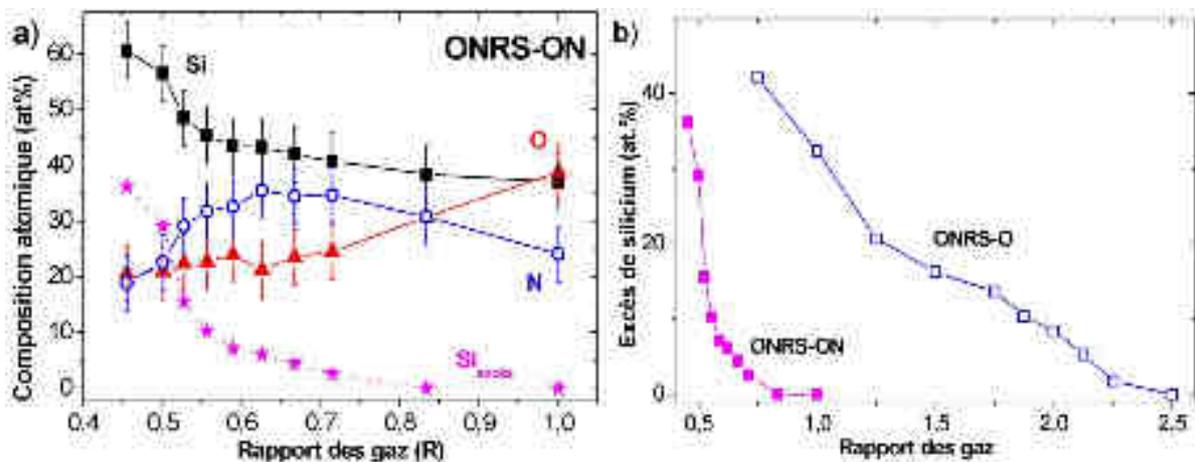


Figure 3.16 : (a) Composition chimique dans la couche d'ONRS-ON après recuit ; (b) Excès de silicium en fonction du rapport des gaz pour les séries ONRS-ON et ONRS-O.

Pour compléter l'analyse de la composition et des liaisons chimiques, les couches SiO_xN_y recuites ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge. La Figure 3.14a indique un déplacement de la bande d'absorption principale vers les grands nombres d'onde. Pour un rapport de 0,45, une bande est détectée autour de 1000 cm^{-1} et donc proche de celle de la liaison Si-O. Pour un rapport de 0,59, la bande est plus proche de la bande de la liaison Si-N. Pour un rapport de 1, la bande est à nouveau autour de 1000 cm^{-1} mais elle est moins large que celle obtenue à $R=0,45$ due à une teneur en silicium plus importante. Ces modifications de la position sont en accord avec la composition mesurée par RBS.

Les différences entre les mesures obtenues avant et après recuit sont dues à la réorganisation de la matrice et à la relaxation des contraintes mécaniques. Cette modification peut également correspondre à une séparation de phase. En effet tout comme le SiO_x et le SiN_x , l'oxynitride de silicium riche en silicium n'est pas stable thermiquement²¹ ce qui implique une ségrégation du silicium pour former des nanoparticules de Si et une matrice hôte de SiON.

- **Observation des nanoparticules de silicium dans les couches ONRS-ON**

La Figure 3.17 présente les images EFTEM de couches de SiO_xN_y pour des excès de Si supérieurs à 4 at. %.

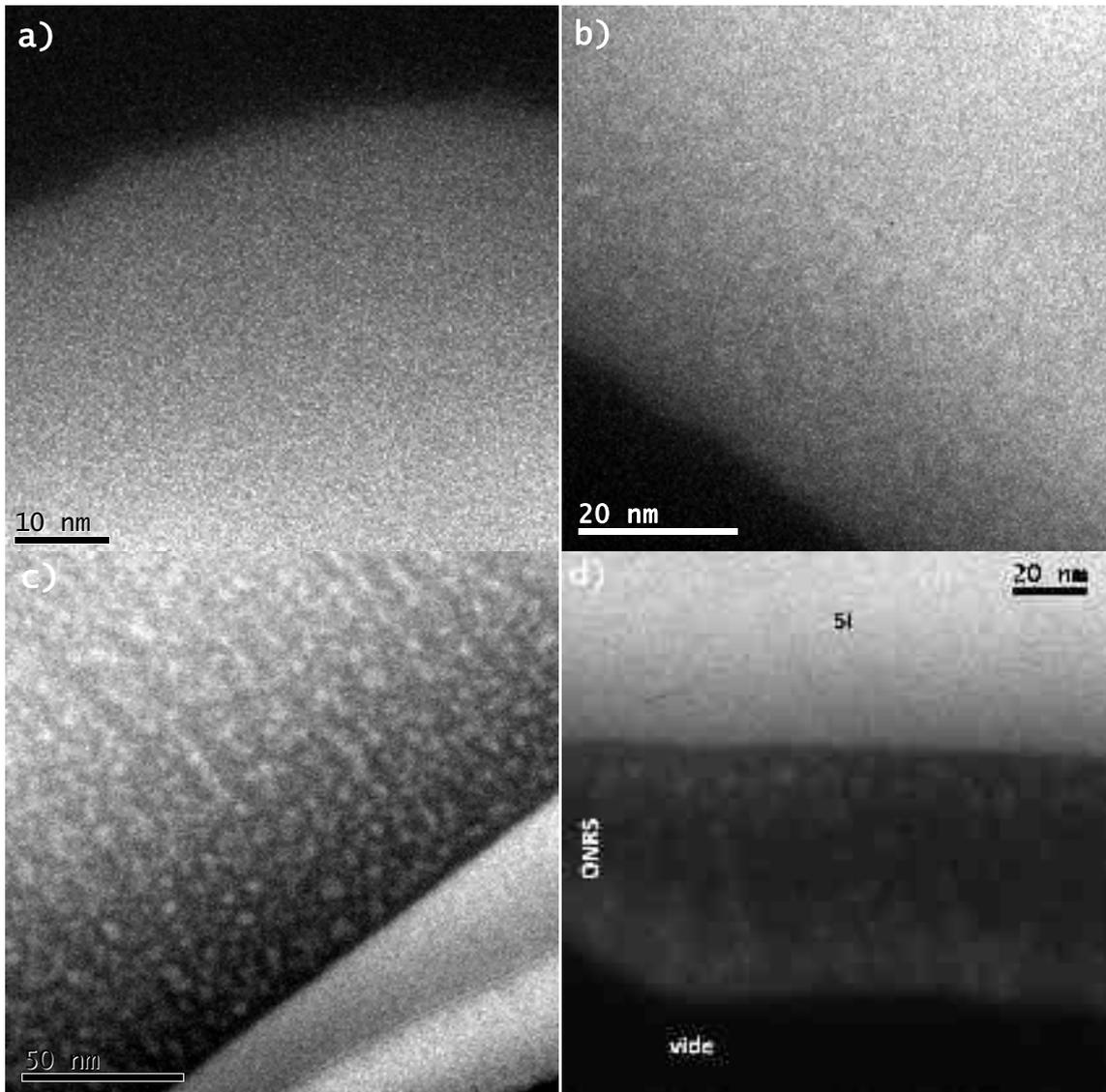


Figure 3.17 : Image EFTEM sur le plasmon du silicium pour un excès de 4(a), 7(b), 10(c), 15 at.%(d).

Entre 4 et 6 at. % de Si en excès, l'analyse EFTEM ne montre pas de nanoparticules. En tout cas, si elles existent, leur taille est probablement inférieure à 1,5 nm²². A partir de 7 at.%, on peut observer des nps (Figure 3.17) dont le diamètre augmente avec l'excès de silicium (Figure 3.18). Ce qui est normal puisque le mélange gazeux du plasma contient de plus en plus de Si pour augmenter la quantité de Si en excès. Par ailleurs, lors de la croissance des nps de Si, la composition de la matrice hôte change. A ce moment là, pour des rapports de gaz compris entre 0,45 et 0,63 soit des excès de Si compris entre 35 et 6 at.%, il y a de plus en plus d'azote comparé à l'oxygène dans la couche (Figure 3.16). Or l'azote est connu pour stabiliser la matrice et réduire la diffusion du silicium⁸. En

conséquence en augmentant R, ce sont ces deux phénomènes qui diminuent la croissance des nanoparticules. Nous verrons l'effet de la matrice de manière plus détaillée dans le chapitre 3.3.

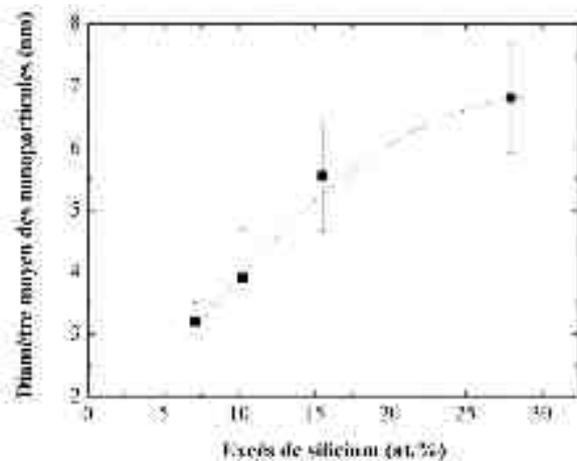


Figure 3.18 : *Diamètre des nanoparticules en fonction de l'excès de silicium.*

Les images EFTEM ne donnent aucune indication sur la cristallinité des nps. Pour cela il est nécessaire de faire des analyses par HRTEM (MET en haute résolution). Le microscope Jeol dont nous disposons à l'IPCMS, permet d'observer des ncs de diamètre inférieur à 1,5 nm. Concernant nos observations, nous avons pu obtenir des images en HR à partir de $Si_{exc} = 7$ at.%. Néanmoins il faut rappeler que pour pouvoir observer des nanocristaux, ces derniers doivent être bien orientés par rapport au faisceau d'électron²³. De ce fait s'il y a peu de nanocristaux, il est difficile de les observer. L'image de la Figure 3.19a montre des nanocristaux avec un contraste faible et dont il est difficile d'estimer la taille. D'où l'intérêt de l'imagerie par EFTEM (Figure 3.19b) où on distingue mieux une grande proportion de Si.

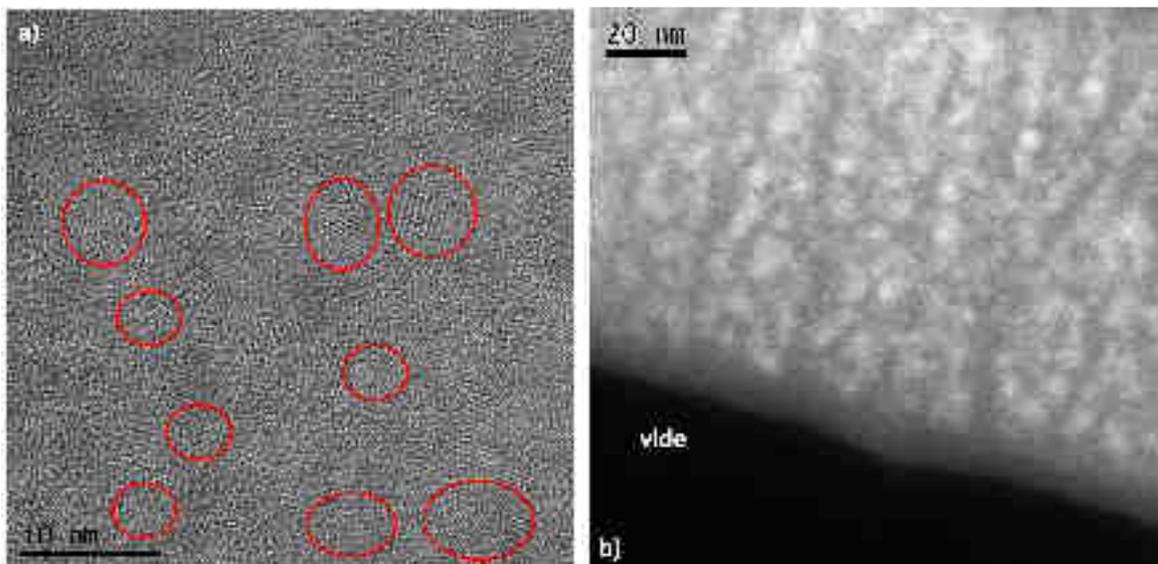


Figure 3.19 : (a) HRTEM et (b) EFTEM à -17 eV de l'échantillon avec 30 at.% d'excès de silicium.

- **Cristallinité des nanoparticules de silicium dans les couches ONRS-ON**

La Figure 3.20 montre les spectres Raman des échantillons recuits d'ONRS sur quartz. Pour des excès inférieurs à 4 at.%, aucune trace de silicium amorphe n'a été détectée. Pour $Si_{exc} = 4$ at.%, on constate que les trois phases du silicium amorphe présentes à 300, 380 et 480 cm^{-1} se superposent au spectre du Qz. Le spectre montre la présence de Si amorphe uniquement.

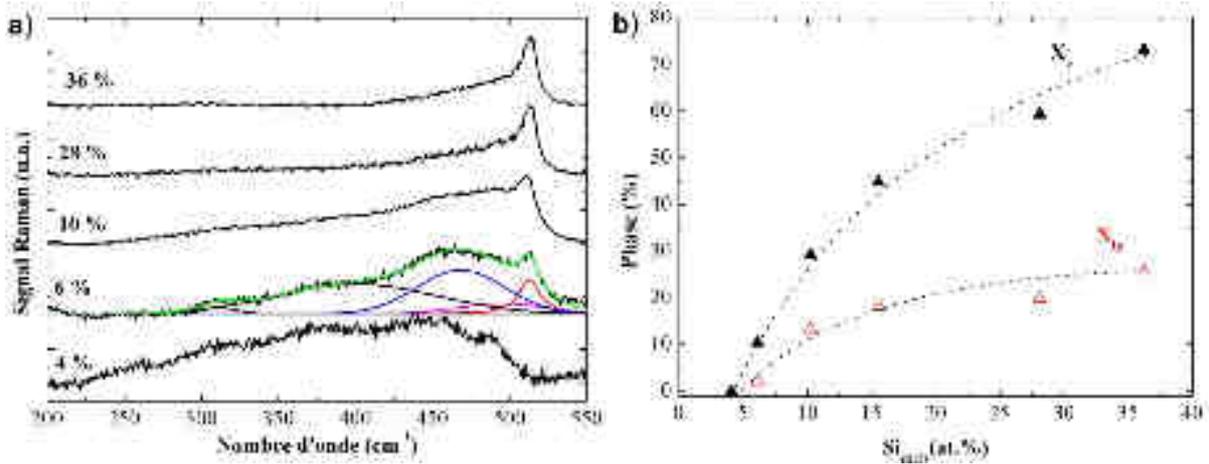


Figure 3.20 : (a) Spectre Raman en fonction de l'excès de silicium ; (b) fraction cristalline et de phase intermédiaire en fonction de l'excès de silicium.

A partir de $Si_{exc} = 6$ at.%, on observe une bande centrée à 513 cm^{-1} et qui correspond à la phase cristalline du Si. De part les limites de résolution de microscope (1,5-2 nm), pour ce même échantillon nous n'avons pas pu obtenir d'images nps. Il est possible que la taille des nps et ncs soit inférieure à la résolution de l'appareil.

Pour les couches contenant un excès de silicium supérieur à 10 at.%, la contribution du mode TO du silicium cristallin est de plus en plus prononcée par rapport aux autres. La Figure 3.20b donne ainsi la fraction cristalline en fonction de l'excès de silicium dans la couche. La fraction cristalline (X_c) augmente ainsi avec l'excès de silicium. A nouveau, les grosses particules cristallisent plus facilement que les petites pour des températures de recuit de 1100°C .

Comme au chapitre 2.3, la fraction de forme intermédiaire (X_{ip}) augmente avec l'excès de silicium (Figure 3.20b). En augmentant la taille des particules, certaines particules pourraient coalescer (ce qui expliquerait la forme de moins en moins sphérique) et former des nanoparticules multicristallines. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de X_{ip} avec $Si_{excès}$.

- **Propriétés optiques des couches ONRS-ON**

Les spectres de réflexion et transmission obtenus par spectroscopie UV-visible et proche infrarouge ont permis d'extraire les spectres d'absorption et le gap effectif du matériau à l'aide de la formule de Tauc. Le gap effectif pour les différents excès est donné sur la Figure 3.21. Celui-ci varie de 1,8 eV à plus de 3,5 eV pour un excès de silicium de 4 at.%. Pour un excès plus faible, le gap effectif est plus important mais n'a pas pu être déterminé de cette manière. Pour les autres échantillons, les nanoparticules ont une taille suffisamment élevée pour avoir un gap plus faible que 5,3 eV. Le gap du matériau est donc proche du gap des nanoparticules. A mesure que l'excès de silicium augmente, la taille augmente imposant une diminution du gap. Du coup la décroissance du gap effectif du matériau peut être expliquée par la diminution du gap des nanoparticules.

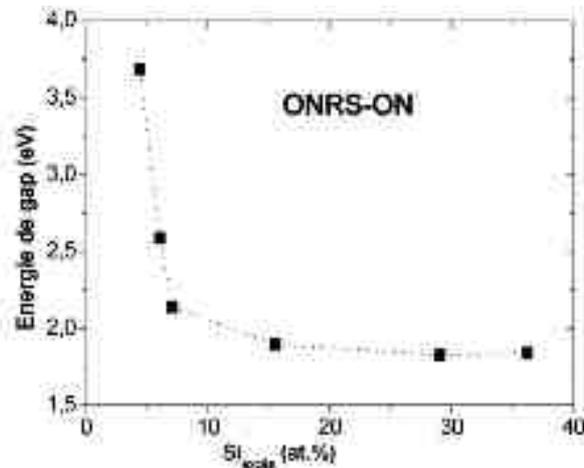


Figure 3.21 : Energie de gap en fonction de l'excès de silicium d'après la formule de Tauc.

Les indices optiques ont été mesurés par spectroscopie ellipsométrique. Les résultats relevés à 600 nm sont donnés sur la Figure 3.22. Plus l'excès de silicium augmente, plus le coefficient d'extinction (k) augmente. Ceci est en accord avec les mesures d'absorption. De plus ceci est en accord avec d'autres travaux dans lequel le nombre de liaison Si-Si est proportionnel à k^5 .

L'indice de réfraction (n) augmente avec l'excès de silicium de 1,6 à 2,5 dû à l'augmentation de la teneur en silicium présentant un indice élevé.

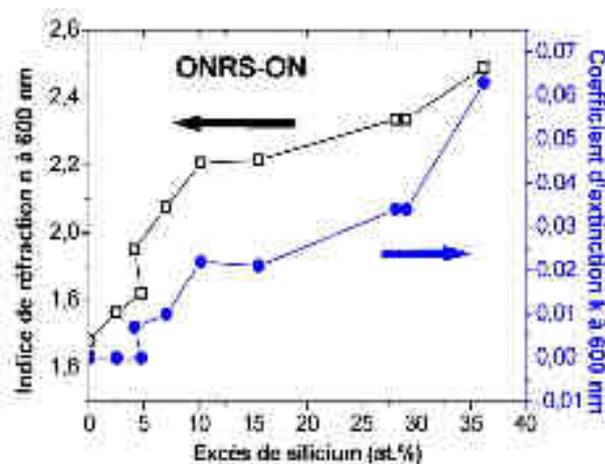


Figure 3.22 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction obtenus grâce au modèle ellipsométrique à 600 nm.

- **Propriétés de photoluminescence des couches ONRS-ON**

Nous avons étudié la photoluminescence des couches en les excitant par un laser de $\lambda = 355$ nm. (Figure 3.23). On observe une intensité de luminescence plus faible que pour la série ONRS-O et qui peut être attribuée à une mauvaise passivation des nanocristaux de la série ONRS-ON.

La bande de photoluminescence très étroite à 400 nm est due à des défauts dans l'oxyde. Cette bande a déjà été observée pour des nanocristaux de faibles dimensions ou des oxydes de silicium très défectueux²⁴. Ces défauts peuvent être dus à un manque d'oxygène comme Mikhaylov²⁵ l'a argumenté.

Pour l'échantillon avec un excès de silicium de 4 at.%, il y a une bande vers 540 nm différente de celle des défauts à 400 nm. Cette bande pourrait être due à des défauts dans l'oxyde de silicium^{26,27}

émettant généralement autour de 570 nm mais aussi à de très petites nanoparticules. Pour les échantillons dont l'excès est égal ou supérieur à 6 at.%, deux contributions composent la large bande d'émission: une première autour de 500 - 650 nm et une seconde autour de 700 - 850 nm. D'autres travaux s'accordent à dire que la première bande peut être attribuée aux défauts de l'oxyde et la deuxième à une émission due aux nanoparticules. En augmentant l'excès de silicium à 10 at.%, la photoluminescence se déplace vers les longueurs d'onde élevées et décroît en intensité. L'effet du confinement quantique pourrait expliquer ce phénomène puisque la taille des nps augmente avec l'excès de silicium.

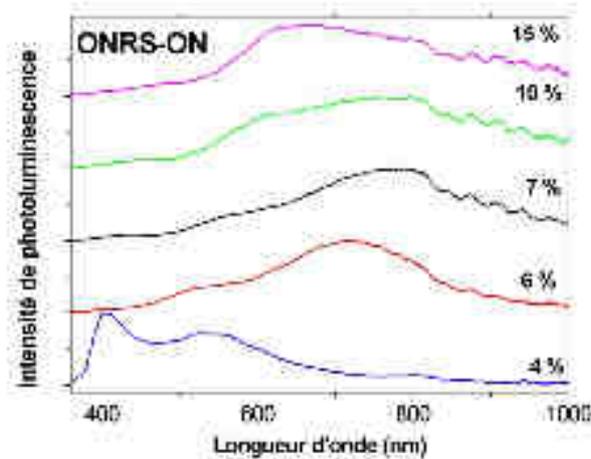


Figure 3.23 : Spectres de photoluminescence pour différents excès de silicium.

Au delà de 15 at.%, le spectre de photoluminescence se déplace à nouveau vers les faibles longueurs d'onde. Mais ce comportement n'est pas en adéquation avec le critère du confinement quantique. Cependant, l'environnement et la forme des nps sont des paramètres critiques pour cette loi.

Par exemple, si les nanoparticules ne sont plus sphériques alors la longueur d'onde de PL peut changer pour la même quantité de Si_{exc} . L'influence de la matrice a été étudiée par simulation *ab initio* sur le gap des nanoparticules²⁸. Dans cette étude, les auteurs montrent les effets des atomes en liaisons avec les nps. Pour une même taille, des nanoparticules passivées par de l'hydrogène ou l'azote ou encore l'oxygène n'auront pas la même énergie de gap. Le résultat est particulièrement flagrant avec l'ajout d'atomes d'oxygène autour des nps de $Si^{29,30}$. De plus, si l'oxygène est doublement lié au silicium de périphérie, l'énergie de gap est encore plus réduite²⁹. Yang *et al.*³¹ ont démontré que la passivation de surface par l'oxygène et l'azote des couches de SiN_x et de SiO_x contenant des nps de Si modifie les longueurs d'onde d'émission des nanoparticules. Cette explication rejoint les résultats de PL pour nos couches de SiO_xN_y .

L'émission dans le visible pourrait être attribuée aux différentes phases décrites précédemment lors des analyses par spectroscopie Raman³². Ces phases intermédiaires ou particules de taille inférieure à 1 nm sont des éléments dont la quantité augmente avec l'excès de silicium et dont l'énergie de gap est plus importante que le silicium amorphe. Comme la taille des nanoparticules augmente avec l'excès de silicium, le rendement radiatif des nanoparticules a tendance à diminuer. De ce fait la photoluminescence induite par ces objets peut devenir prépondérante pour des excès supérieurs à 15 at.%.

Résumé

Dans cette partie, nous avons démontré la possibilité de fabriquer des nanoparticules de silicium dont la taille varie entre 3 et 6,2 nm dans une matrice de SiON dont on contrôle l'excès de silicium. La cristallinité des nanoparticules augmente avec l'excès de silicium disponible. L'énergie du gap optique du matériau est fortement influencée par cet excès et est en accord avec l'effet de confinement quantique. De plus les propriétés d'absorption et de réflexion peuvent être contrôlées par la composition du film. Enfin les couches d'oxy-nitruure de silicium riches en silicium photoexcitées, émettent une luminescence dans la gamme 600 - 800 nm.

Dans cette partie, la matrice hôte des nanoparticules présente une teneur en SiO₂ de 40 à 55 %.

3.2.2. Etude du recuit

Comme décrit dans les chapitres précédents, la matrice influe, notamment, sur les propriétés optiques et de photoluminescence du matériau. Ici nous proposons une étude de l'influence d'un traitement thermique sur un échantillon de la série ONRS-ON. L'échantillon analysé et nommé EON a été déposé avec des flux de SiH₄ = 20 sccm et de N₂O = 10 sccm. L'excès de silicium est aussi plus important que dans le cas des échantillons EO du chapitre 3.1.2 avec un excès de 30 at.%. Les conditions de recuit identiques à la partie 3.1.2 sont résumées dans le Tableau 3.4.

Température	Temps
800-1100°C	60 min
1100°C	15-240 min

Tableau 3.4 : Conditions de recuit pour l'étude bilan thermique.

- **Composition des couches EON après recuit**

L'analyse par RBS et par ERDA indique une exo-diffusion de l'hydrogène dès 800°C sans modifier le reste de la composition. La Figure 3.24 donne le spectre d'absorption infrarouge pour des échantillons recuits à différentes températures. On observe un décalage des spectres vers les nombres d'onde élevés. La Figure 3.24b montre des spectres d'absorption infrarouge pour une température fixe de 1100°C à différents temps de recuit. Peu de variation du spectre apparaissent pour les durées de recuit entre 15 min et 240 min. Sur les spectres de la Figure 3.24b, on peut voir un léger décalage vers les longueurs d'onde élevées lorsque la durée de recuit augmente. Ce décalage est plus important que dans le cas de l'échantillon EO indiquant une structure moins flexible due à la présence de plus d'azote⁸ nécessitant un recuit plus long. Par ailleurs, lors du recuit les nanoparticules de silicium peuvent absorber d'autres atomes de silicium de la matrice qui présente alors un léger déficit de silicium. Ce dernier se visualise sur les spectres IR, par un épaulement vers 1100 cm⁻¹³³.

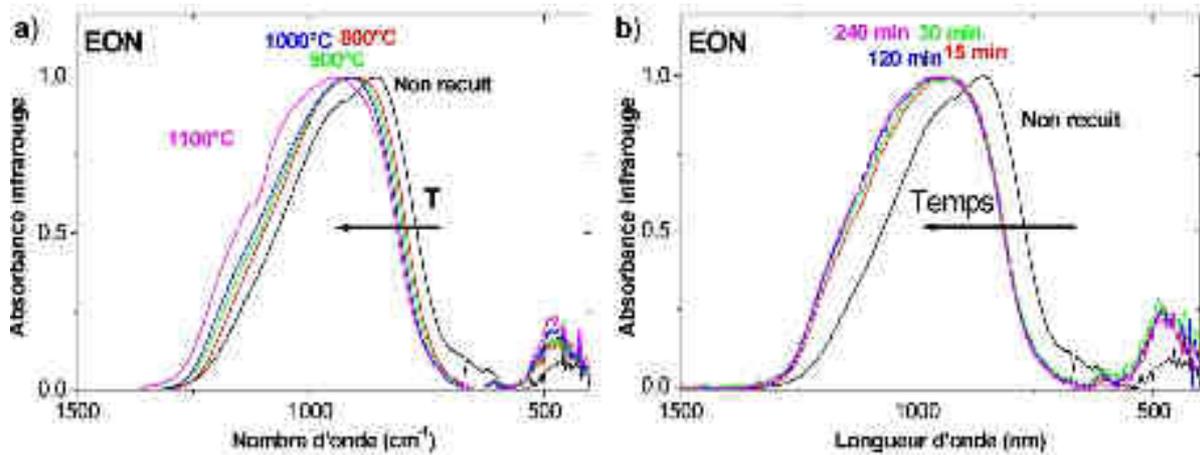


Figure 3.24 : Spectres d'absorption infrarouge pour l'échantillon EON recuit : (a) à différentes températures et (b) pour différents temps à 1100°C.

- **Propriétés structurales des couches EON après recuit**

Dans la partie 3.2.1, nous avons démontré la nucléation de nanoparticules de diamètre 6,2 nm après un recuit de 1h à 1100°C. Les spectres Raman sont donnés sur la Figure 3.25. Pour l'échantillon EON, la bande attribuée à la phase cristalline apparaît dès 1000°C. Pour l'échantillon EO cette bande n'était pas détectée et ceci est simplement dû à la différence d'excès de silicium (30 at.% pour EON contre 16 at.% pour EO). Plus il y a de silicium dans la matrice et plus facile est la cristallisation³⁴.

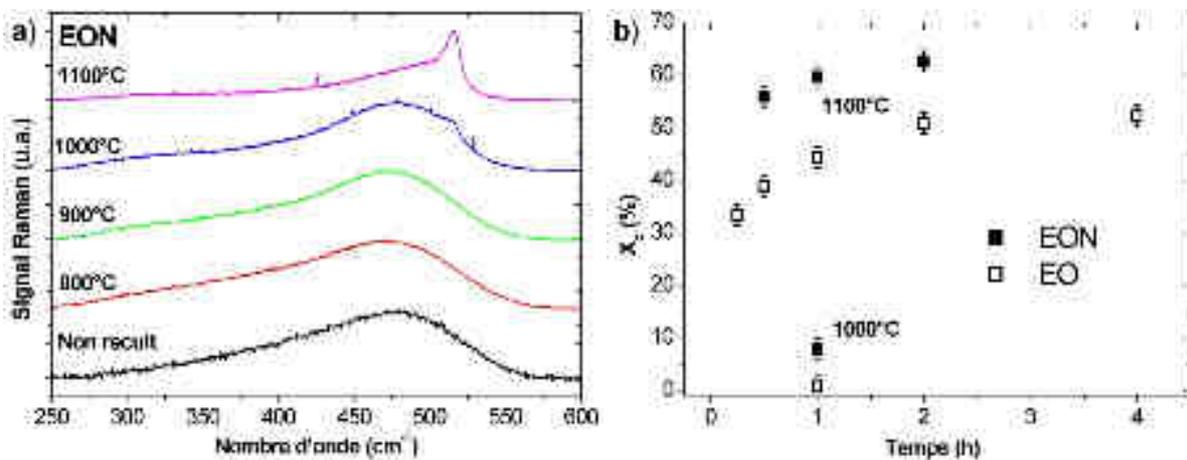


Figure 3.25 : (a) Spectres Raman pour l'échantillon EON ; (b) Les fractions cristallines correspondantes des échantillons EO et EON.

La part cristalline (X_c) augmente avec le temps de recuit (Figure 3.25b). Ceci est valable pour les échantillons EO et EON. L'augmentation de X_c avec le temps de recuit est cependant moins significative que pour l'échantillon EO.

- **Photoluminescence des couches EON après recuit**

Les spectres de photoluminescence des échantillons EON excités avec un laser à 355 nm sont donnés sur la Figure 3.26. L'échantillon non recuit ne contient pas de nanoparticules et sa photoluminescence est due uniquement aux défauts radiatifs et à des états en queue de bande¹⁵. A partir de 800°C, l'intensité de photoluminescence décroît très fortement et peut s'expliquer par la combinaison de deux phénomènes. D'abord l'hydrogène présent dans la couche exodiffuse hors de la couche. Or l'hydrogène passive certains défauts non radiatifs et favorise la photoluminescence¹⁴. Le décalage spectral vers les longueurs d'onde rouges pourrait être dû à la relaxation et à la guérison

des défauts induits par le recuit. La diminution très importante de l'intensité de PL pourrait également être due à la guérison de défauts radiatifs. On note un décalage de la bande de photoluminescence à 1000°C qui peut être dû à la nucléation du silicium. Ce résultat est en accord avec la faible cristallinité de la couche. Entre 800 et 1000°C, l'intensité de la PL n'évolue pas beaucoup alors qu'entre 1000°C et 1100°C, elle augmente d'un ordre de grandeur. Ceci peut s'expliquer par un nombre plus important de nanoparticules mais aussi par leur caractère cristallin clairement plus important (X_c augmente de 8 à 60%). Notons aussi le décalage du spectre vers le bleu, ce qui est en contradiction avec les phénomènes de croissance des nanoparticules (plus la particule est grosse plus l'énergie de gap est élevée). Certains auteurs expliquent cette augmentation par la présence de nps cristallisées ayant des tailles inférieures 4,5 nm pour lesquelles l'énergie de gap est plus supérieure à celle d'une particule amorphe^{14,35}.

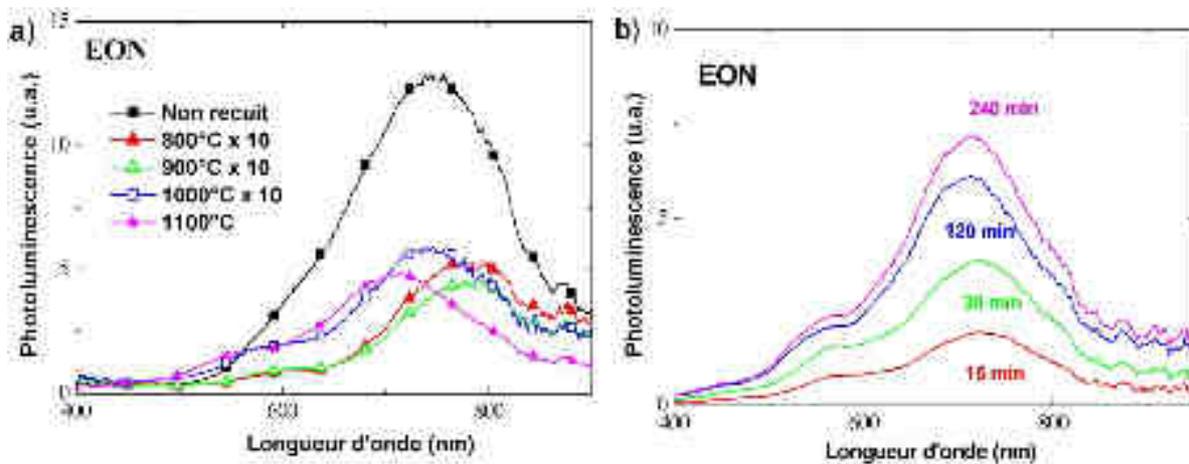


Figure 3.26 : (a) Spectres de photoluminescence pour l'échantillon EON recuit à différentes températures pendant 1 h et (b) à 1100°C pendant différents temps.

La Figure 3.26b montre que la photoluminescence de l'échantillon EON se compose de 2 contributions : la première est centrée à 570 nm et la deuxième à 730 nm. Avec l'augmentation du temps de recuit, l'intensité de la bande à 730 nm augmente plus rapidement en comparaison avec celle qui est à 570 nm. Cette dernière est souvent révélatrice de la présence de défauts^{26,27}. La diminution de son intensité peut donc être attribuée à la guérison d'une partie de ces défauts. L'origine de la bande à 730 nm n'est pas déterminée mais il semblerait que ce ne soit pas des défauts pouvant être guéris par un recuit thermique puisque son intensité augmente avec le temps de recuit.

Résumé

Cette étude a montré la possibilité d'obtenir des nanocristaux à partir d'une température de recuit de 1000°C. Le bilan thermique permet une réorganisation de la matrice et la PL des particules cristallines n'apparaît que pour des températures supérieures ou égales à 1000°C. Néanmoins, la faible cristallinité, la présence de nombreux défauts, induisent de nombreux chemins non radiatifs expliquant la faible intensité de photoluminescence.

Une augmentation significative de cette intensité a été observée pour des recuits à 1100°C et a été corrélée à une forte diminution du nombre de défauts. Le spectre de PL peut être déconvolué par deux principales contributions situées à 570 et 730 nm. L'origine de la bande à 730 nm fait encore l'objet de nombreux débats dans la communauté.

3.2.3. Propriétés des films de SiO_xN_y fabriqués à partir de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ et Ar

Nous avons déjà démontré que les propriétés structurales, optiques et de photoluminescence des films de SiO_xN_y que nous avons réalisés, sont fortement influencées par le rapport des flux de gaz réactifs SiH_4 et N_2O et la pression partielle pendant la phase de dépôt. La composition des couches en est modifiée et indirectement, la teneur en excès de silicium, la taille des nanoparticules de silicium formées et la nature de la matrice hôte.

Dans cette partie nous étudions l'effet produit par l'ajout d'argon aux gaz réactifs, sur les propriétés des couches de SiO_xN_y . L'injection d'argon dans le réacteur modifie la chimie du plasma et donc la composition des films. C'est aussi, pour nous, un moyen d'agir finement sur la pression de dépôt. Différentes caractéristiques des couches vont être modifiées, de la cinétique de dépôt à la taille et la forme des nanoparticules de silicium.

- **Conditions expérimentales et cinétique de dépôt**

Pour cette étude $R = 0,5$ et les flux de silane et de protoxyde d'azote sont respectivement fixés à 20 sccm et 10 sccm. On injecte des flux d'argon de différentes valeurs de 0 à 40 sccm. Les conditions de dépôt sont rappelées dans le Tableau 3.5. Les films de SiO_xN_y ont été traités thermiquement à 1100°C pendant 1h pour obtenir la séparation de phase. Dans la suite, cette série d'échantillons sera noté ONRS-Ar.

Débit de SiH_4 (sccm)	Débit de N_2O (sccm)	Débit d'Ar (sccm)	Temps de dépôt (min)
20	10	0 à 40	5

Tableau 3.5 : Conditions expérimentales pour les dépôts des films ONRS-Ar.

L'épaisseur des films recuits a été déterminée lors de l'analyse MET. Les données sont reportées sur la Figure 3.27 qui montre une augmentation linéaire de l'épaisseur avec le flux d'argon. Ceci traduit une augmentation de la vitesse de réaction avec l'augmentation du flux d'argon. Lorsqu'il n'y a pas d'argon la vitesse de dépôt est 15 nm/s et atteint 43 nm/s pour un flux d'argon de 40 sccm. Ce résultat est en contradiction avec certains travaux de la littérature qui ont montré que l'utilisation d'un gaz diluant a tendance à diminuer la vitesse de dépôt^{36,37}. Simplement dans ce réacteur ECR-PECVD, les espèces présentes dans notre plasma ne sont pas toutes réactives. En ajoutant l'argon, il y a une amélioration de la dissociation du silane et du protoxyde d'azote. Aux réactions entre le SiH_4 et le N_2O et leurs différents radicaux¹⁷, s'ajoutent de nouvelles réactions d'échange d'énergie avec le gaz neutre. Des auteurs se sont intéressés à la dilution du silane et du protoxyde d'azote séparément dans de l'hélium³⁸. Dans notre cas, la chimie est un peu plus complexe car on a un mélange des deux gaz réactifs dans la chambre qui vont aussi interagir entre eux. Les conditions de dépôt font que le plasma est composé de plus de silane que de protoxyde d'azote. Or le SiH_4 est plus facilement ionisable que le N_2O ¹⁷. On peut donc supposer que la dissociation du N_2O limite la vitesse de réaction mais peut être améliorée par l'ajout d'argon.

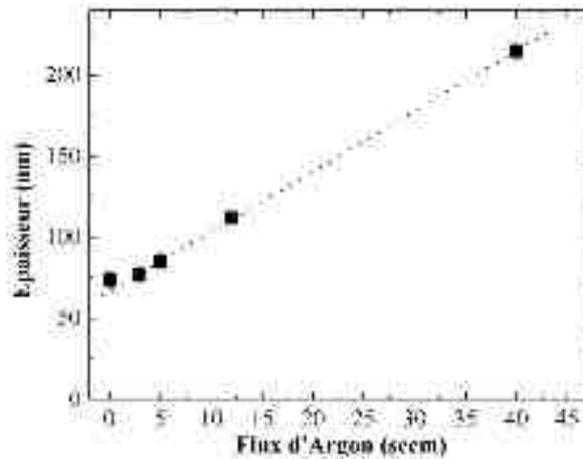


Figure 3.27 : Influence du flux d'argon sur l'épaisseur déposée.

- **Composition chimique des couches ONRS-Ar**

Une analyse par RBS a permis d'établir la composition chimique élémentaire des couches ONRS-Ar après recuit. Les données sont montrées dans la Figure 3.28. Une modification de la composition avec le flux d'argon est observée pour certains éléments. La part de silicium est quasi constante autour de 55 at.%. La teneur en oxygène augmente de 20 à 26 at.% avec l'augmentation de l'argon, alors que celle de l'azote diminue.

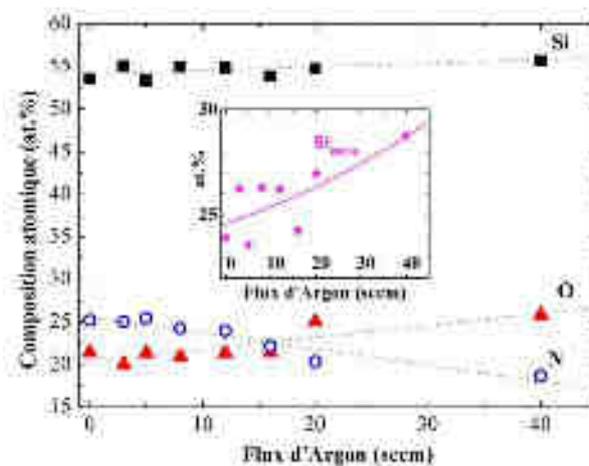


Figure 3.28 : Modification de la composition de la couche d'oxynitride de silicium en fonction du flux d'argon.

Ici nous rappelons que la liaison Si-N est moins stable que la liaison Si-O. Lorsque la pression augmente, les liaisons les plus stables sont favorisées d'où l'augmentation du nombre de liaison Si-O sur les spectres d'absorption IR. Les liaisons Si-Si, bien que moins stables que Si-N, sont obtenues par manque de radicaux -N ou -O disponibles dans le plasma. Puisque le rapport des gaz est faible ($R = 0,5$), le gaz électronique contient plus de silane que de protoxyde d'azote. La faible augmentation de l'excès de silicium (environ 5 at.%) peut être expliquée par la teneur plus importante en oxygène à silicium constant lors de l'augmentation du flux d'argon et à la valence de l'oxygène (2) qui est plus faible que celle de l'azote (3).

Pour confirmer les résultats obtenus par mesures par RBS, une étude par absorption IR a été réalisée avec une focalisation sur la bande autour de 1000 cm^{-1} (cf. Figure 3.29). Pour rappel, les liaisons Si-O et Si-N absorbent respectivement à environ 1080 et 860 cm^{-1} . La Figure 3.29 montre que le maximum d'absorption se décale de 880 cm^{-1} à 1050 cm^{-1} indiquant une augmentation du nombre

de liaison Si-O au détriment de la liaison Si-N. Cette analyse est en accord avec les résultats obtenus par RBS. L'ajout d'argon améliore l'obtention de la séparation de phase³⁷ et ceci entraîne une meilleure résolution des bandes Si-N et Si-O sur les spectres d'absorption IR.

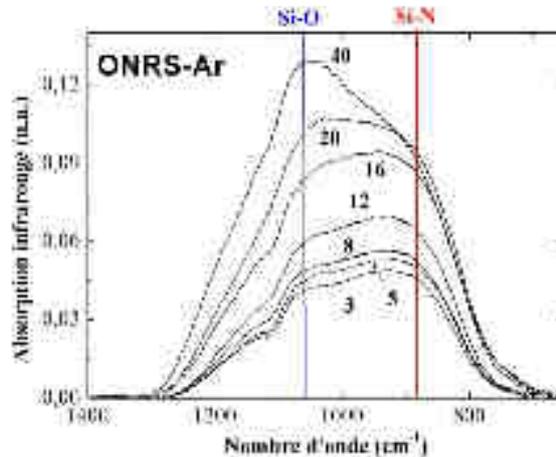


Figure 3.29 : Spectres d'absorption infrarouge en fonction du flux d'argon.

- **Formation des nps-Si dans les couches ONRS-Ar**

La morphologie des couches ONRS-Ar a été observée par MET en énergie filtrée. L'échantillon déposé avec un rapport de 0,5 mais sans argon, analysé au chapitre 3.2.1, contient des nanoparticules sphériques de taille 6,2 nm de diamètre. Dans cette étude nous avons réalisé des images EFTEM pour des flux d'argon de 3, 5, 12 et 40 sccm (Figure 3.30). Pour ces flux d'argon, on observe un grand changement de la morphologie et de la taille des nanostructures de Si. Pour un flux de 3 sccm, on visualise des nanoagrégats de taille moyenne de 6,8 nm. Quand le flux augmente, les nanoparticules se modifient et s'allongent dans la direction perpendiculaire au substrat.

Dans ce cas, la croissance des nanoparticules ne s'effectue pas selon un modèle de maturation d'Ostwald. En fait, cette dernière n'est valable que lorsque la fraction volumique de silicium en excès n'est pas trop importante dépendant des conditions de fabrication. Au-delà d'une certaine quantité, la croissance s'effectue par décomposition spinodale où des îlots de silicium se connectent latéralement^{39,40}. Ce phénomène a déjà été observé pour des excès de silicium très élevés dans le nitrure de silicium²² ou dans l'oxyde de silicium⁴¹. Pour les flux de 12 et 40 sccm, on observe des nanostructures de silicium colonnaires. Ces structures peuvent être intéressantes pour le transport de charge car les porteurs pourraient se déplacer le long d'une nanostructure sans avoir besoin de traverser de diélectrique par effet tunnel. Le courant ainsi généré pourrait être plus élevé.

L'analyse chimique a montré que l'excès de silicium, déjà très élevé, augmente de 5 at.%. On observe une forte modification de l'arrangement des atomes de silicium et de la morphologie qui en résulte. Ceci dit, la matrice de SiON est également modifiée. Dans le chapitre 3.3 nous montrerons que cette dernière a une influence considérable sur la croissance des particules. Une matrice riche en oxygène favorise la diffusion plus rapide du silicium et la formation d'agrégats de différentes structures. Cependant il faut souligner que ce processus a été identifié pour une croissance du type maturation d'Ostwald. L'incorporation de l'argon dans le plasma facilite certainement la dissociation des gaz réactifs générant un plus grand nombre d'espèces silicium qui se déposent sur le substrat. Mais il peut aussi, accélérer la séparation de phase³⁷ grâce aux ions Ar qui bombardent le film pendant le dépôt.

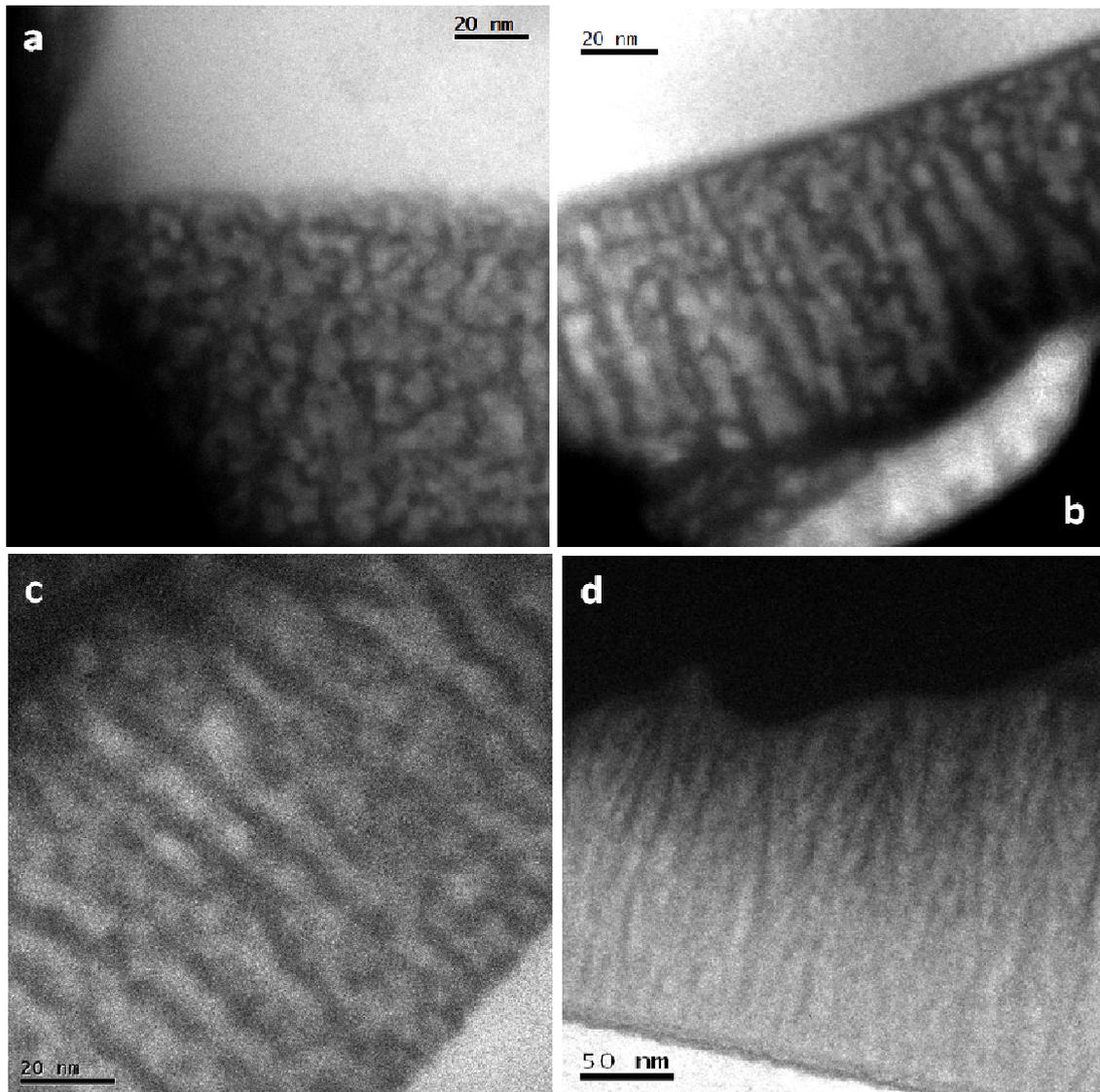


Figure 3.30 : Image de EFTEM pour 3sccm d'Ar (a), 5sccm d'Ar (b), 12sccm d'Ar (c), 40 sccm d'Ar (d).

- **Cristallinité des nps-Si dans les couches ONRS-Ar**

La Figure 3.31 montre des images TEM en haute résolution des films ONRS-Ar fabriqués sans argon (a) et avec 40 sccm d'Ar (b). On peut éventuellement évoquer une légère augmentation de la densité de nanocristaux présents sur l'image pour la couche avec argon. Ceci n'est cependant pas une mesure fiable puisque les nanocristaux visibles sur l'image ne sont que ceux qui sont bien orientés par rapport au faisceau d'électron. Une analyse par spectroscopie Raman est donc nécessaire.

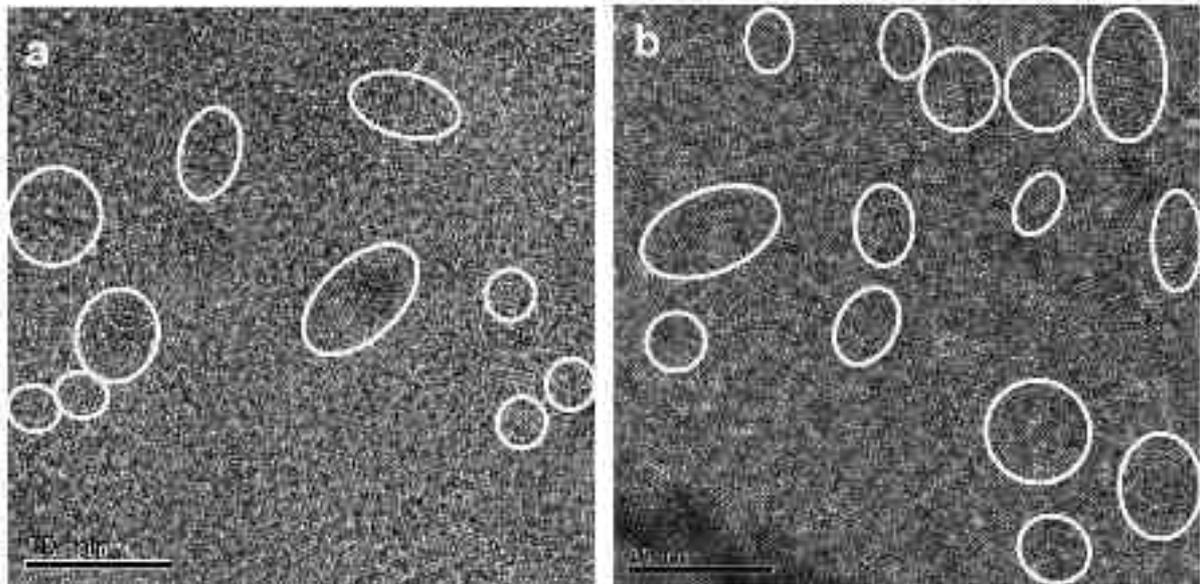


Figure 3.31 : Image haute résolution de microscopie électronique en transmission pour 0 (a) et 40 sccm d'Ar (b).

Grâce à la méthode définie au paragraphe 2.3, nous avons déterminé les fractions des phases cristallines et intermédiaires des échantillons ONRS-Ar (Figure 3.32). Une augmentation de la fraction cristalline, bien que modérée est observée. Ceci peut être dû à la croissance des nanostructures qui de part leur taille de plus en plus importante cristallisent mieux. Rappelons que l'échantillon ONRS-Ar sans argon contient des nanoparticules de silicium de taille 6,2 nm. Par ailleurs, la fraction de silicium en phase intermédiaire diminue de 12% dès l'ajout de l'argon et reste quasi constant avec l'augmentation de son flux. A l'opposé, la part cristalline X_c augmente de 8% avec l'augmentation du flux d'argon. On peut ainsi supposer qu'une part du silicium sous forme intermédiaire cristallise dans l'intervalle 0-20 sccm.

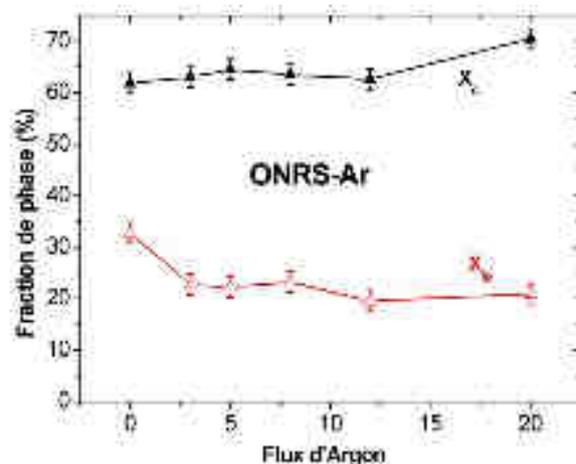


Figure 3.32 : Fraction de phase cristalline (X_c) et intermédiaire (X_{ip}).

Résumé

Dans cette étude, nous avons montré que l'incorporation de l'argon dans un plasma de N_2O et de SiH_4 , change la composition chimique des films de SiO_xN_y . In-fine, les propriétés des nanoparticules de silicium et de la matrice d'accueil en sont affectées. On observe alors une augmentation de la vitesse de dépôt. La composition des films déposés avec l'argon, présentent une teneur de plus en plus élevée en oxygène et s'appauvrissant en azote lorsque le flux d'argon augmente. Ceci entraîne une légère augmentation de l'excès de silicium. Dès lors, les images obtenues par TEM montrent des

nanostructures dont la taille et la forme changent radicalement. En augmentant le flux d'argon, on observe d'abord des nps distinctes puis des structures colonnaires perpendiculaires à la surface du substrat et s'élargissant. Elles présentent aussi un caractère de plus en plus cristallin qui traduit une augmentation de la cristallinité pour des « grandes » nanostructures et une cristallisation du silicium de la forme intermédiaire.

3.2.4. Propriétés des films de SiO_xN_y fabriquées à partir de $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ et N_2

Le but de cette étude est d'élaborer des nanoparticules dans une matrice d'oxy-nitride de silicium enrichie en azote (passivée avec de l'azote). Pour synthétiser ces couches, on conserve $R = 0,5$ c'est-à-dire des flux de 10 sccm et de 20 sccm respectivement pour le protoxyde d'azote et le silane et on injecte de l'azote dont le flux varie de 0 à 40 sccm. Au chapitre 3.2.1, nous avons vu que pour les mêmes conditions et sans azote, on obtient des nanoparticules de taille de 6,2 nm. Pour cette série les échantillons sont notés ONRS-N2 et les conditions de dépôt sont résumées dans le Tableau 3.6.

Débit de SiH_4 (sccm)	Débit de N_2O (sccm)	Débit de N_2 (sccm)	Temps de dépôt (min)
20	10	0-40	5

Tableau 3.6 : Conditions expérimentales pour les dépôts des films ONRS-N2.

Ici on espère obtenir des nps de tailles réduites (inférieures à 6,2 nm). Le principe serait qu'en augmentant le flux de N_2 dans le mélange réactif initial, on obtienne plus de liaisons Si-N au dépens des liaisons Si-Si⁴². Cela devrait être favorable à la formation de nanoparticules de silicium de plus petites tailles en comparaison à celles obtenues au chapitre 3.2.1.

- **Composition chimique des couches ONRS-N2**

La composition des couches ONRS-N2 après un recuit à 1100°C pendant 1h est donnée sur la Figure 3.33. Les résultats montrent une augmentation de la teneur en atomes d'azote dans la couche ; la quantité d'oxygène diminue très faiblement. Il en résulte donc que c'est principalement le silicium qui diminue au profit de l'azote. L'augmentation de la part d'azote combinée à la diminution du silicium entraîne une diminution de l'excès de silicium comme le montre les points en étoile de la Figure 3.33. Cela permet de diminuer la taille des particules selon la théorie d'Ostwald modifiée. Lorsque le flux de N_2 augmente, on note également que la fraction volumique de SiO_2 diminue de 46 à 29 %.

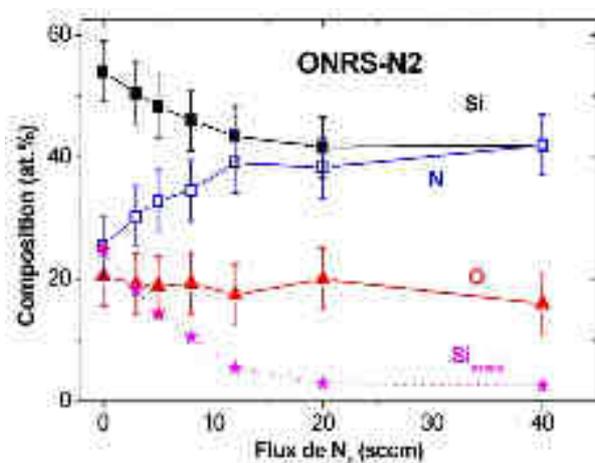


Figure 3.33 : Composition de la couche de ONRS après recuit en fonction du flux d'azote.

L'analyse des spectres infrarouges donnés dans la Figure 3.34 permet de confirmer les résultats des mesures par RBS.

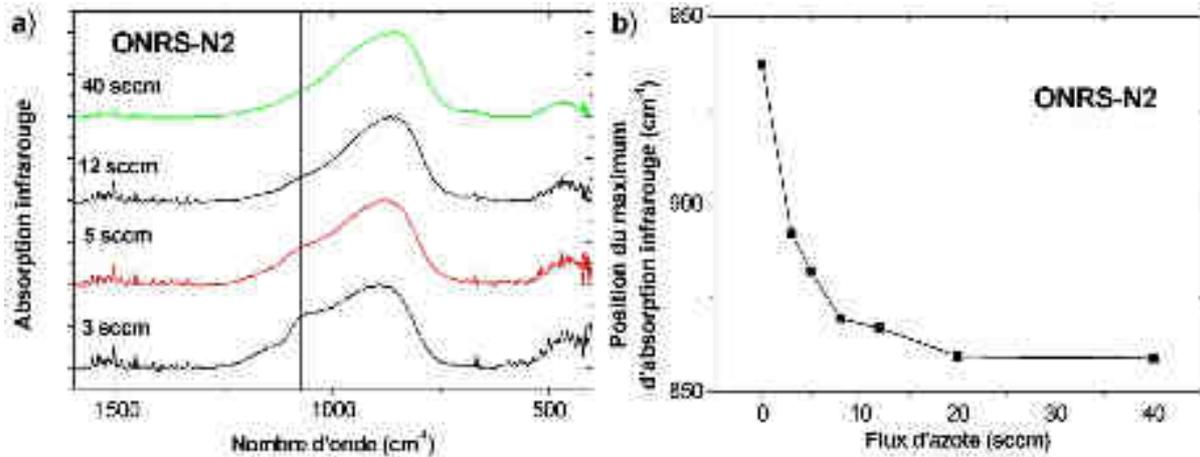


Figure 3.34 : (a) Spectre d'absorption infrarouge; (b) Position du maximum de la principale bande d'absorption en fonction du flux de N₂.

On constate qu'avec l'augmentation du flux d'azote, la matrice tend vers une structure SiN_x puisque le maximum de la principale bande s'approche de 860 cm⁻¹²². Pour les flux d'azote 3 et 5 sccm, les spectres présentent un épaulement vers 1080 cm⁻¹. Cet épaulement pourrait être dû à la partie d'oxyde de silicium (liaison Si-O) présente dans la matrice. Dans une matrice de nitrure de silicium, Scardera *et al.*³³ attribuent cet épaulement à la présence d'un nitrure de silicium sur-stœchiométrique directement autour des nanoparticules. Par ailleurs, la diminution de cet épaulement est bien corrélée avec la diminution de l'excès de silicium et donc la diminution du nombre de particules.

- **Cristallinité des nanoparticules de Si dans les couches ONRS-N2**

Les spectres Raman des couches ONRS-N2 sont montrés sur la Figure 3.35a. A partir de 5 sccm de flux d'azote, on a plus que Si_{exc}=14 at.% et sur les spectres par Raman on ne distingue plus le signal du silicium cristallin mais on observe une large bande correspondant à la phase amorphe de Si.

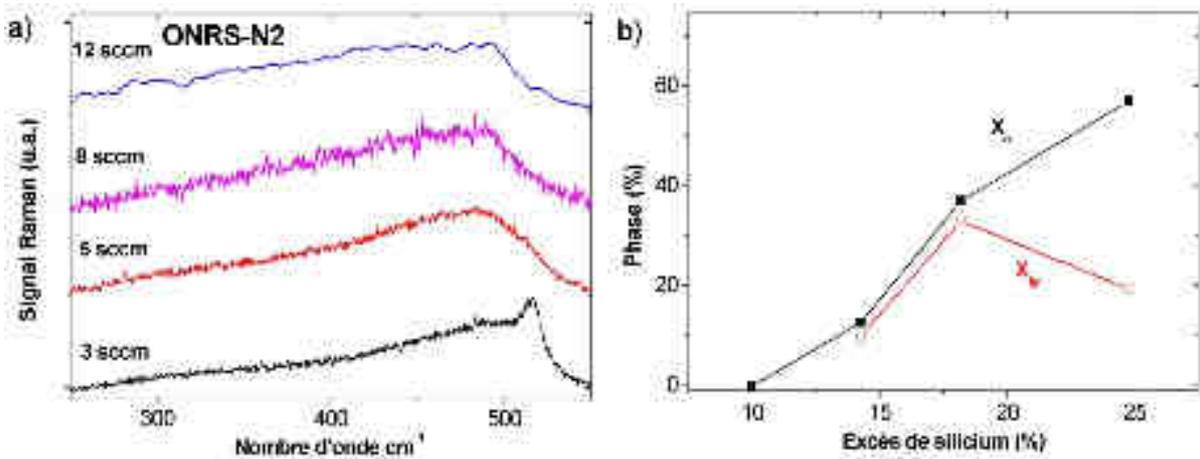


Figure 3.35 : (a) Spectre Raman ; (b) Fraction des phases cristalline et intermédiaire en fonction de l'excès de silicium.

Seule une déconvolution permet de mettre en évidence la présence de silicium cristallin. Pour un flux de N₂ supérieur à 5 sccm, les spectres de la Figure 3.34a ne présentent pas d'épaulement à 1080

cm^{-1} et les films contiennent une fraction d'oxyde de silicium. Tout ceci est en parfait accord avec les résultats de Scardera *et al.*³³ et il semble que la présence de cet épaulement soit due à celle des nanocristaux. Les valeurs des fractions X_c et X_{ip} pour cette série sont reportées sur la Figure 3.35b. L'analyse par Raman indique une très rapide perte du signal du silicium cristallin lorsque l'excès de silicium diminue. Pour des valeurs inférieures à 10 at.% de silicium, aucun signal du silicium cristallin n'est détecté.

- Propriétés optiques des couches ONRS-N2**

La Figure 3.36 présente les indices optiques des films ONRS-N2. L'excès de silicium augmente l'indice de réfraction dû à l'accroissement de la phase de silicium d'indice plus élevé que le nitrure de silicium. Le coefficient d'extinction augmente aussi sous l'influence de l'accroissement de l'excès de silicium.

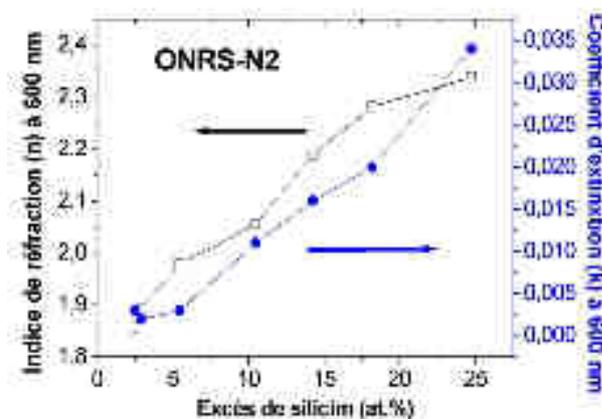


Figure 3.36 : Indices optiques des couches ONRS-N2.

- Photoluminescence des couches ONRS-N2**

Comme dans les chapitres précédents, la photoluminescence des échantillons a été mesurée avec un laser de 355 nm (cf. Figure 3.37). L'étude a été faite avant et après un traitement thermique des films. Avant le recuit, nous savons qu'il n'y a pas de nanoparticules et on observe un décalage de la bande de PL vers le bleu. Ce phénomène a été mesuré et reporté dans la thèse de Delachat. Ce décalage est principalement imputable à des états énergétiques dans la bande interdite. Après le recuit à 1100°C pendant 1h, il y a toujours le décalage vers le bleu et les échantillons ne contenant pas de nanocristaux présentent l'émission de PL la plus intense. En effet à partir d'un flux de gaz de 8 sccm, le signal du mode TO du silicium cristallin n'est plus détecté en micro-Raman. Ce qui signifie que les films contiennent des nanoparticules amorphes ou que la séparation de phase n'a pas lieu car l'azote fige (stabilise) la structure⁸. La photoluminescence peut donc être attribuée à des défauts. Notez que pour ces mesures, un filtre a été utilisé pour supprimer la raie du laser mais il a l'inconvénient d'absorber l'émission un peu avant 400 nm, la rendant inexploitable. Le spectre de photoluminescence est néanmoins fortement décalé vers les faibles longueurs d'onde pour les échantillons riches en azote.

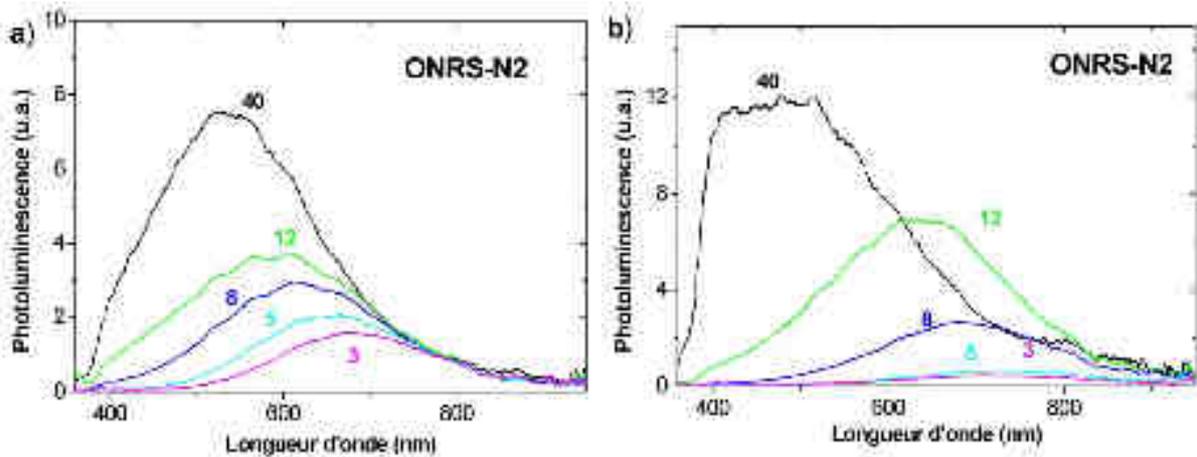


Figure 3.37 : Photoluminescence : (a) avant recuit et (b) après recuit.

Résumé

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence du gaz diazote lors de dépôts de films d'oxynitride de silicium. En effet, il permet d'augmenter la part d'azote dans la couche. De ce fait l'excès de silicium diminue très vite et la perte du signal Raman des nanocristaux est rapidement observée. Cette méthode de fabrication est donc adaptée à l'obtention de petites nanoparticules de silicium dans une matrice riche en azote. L'utilisation d'azote permet en outre d'augmenter l'intensité de la PL peut être due à une meilleure passivation des défauts.

3.3. Bilan : Influence de la matrice

La première partie de travail a consisté à déposer des couches d'oxynitride de silicium riche en silicium et d'observer leurs nombreuses propriétés. Ce paragraphe a pour objectif d'étudier l'influence de la matrice sur les différentes propriétés des films précédemment étudiés. La nomenclature des échantillons est donnée dans le Tableau 3.7. Tous les échantillons ont été recuits à 1100°C pendant 1h. La série ONRS-Ar n'a pas été reportée car la morphologie des nanoparticules de silicium est différente à cause de la décomposition spinodale induisant des propriétés différentes.

Série	Gaz utilisés	Variables	Fraction volumique de silicium	Fraction volumique de SiO ₂ dans la matrice	Chapitre	Couleur
SION-1	SiH ₄ , N ₂ O, NH ₃	N ₂ O, NH ₃	0	0 – 95 %	2.2	■
ONRS-N	SiH ₄ , N ₂ O, NH ₃	SiH ₄	28 – 85 %	18 – 35%	2.3	■
ONRS-O	SiH ₄ , N ₂ O	N ₂ O	2 – 58 %	55 – 95 %	3.1.1	■
ONRS-ON	SiH ₄ , N ₂ O	SiH ₄	0 – 46 %	40 – 63 %	3.2.1	■
ONRS-N2	SiH ₄ , N ₂ O, N ₂	N ₂	4 – 33 %	28 – 46 %	3.2.4	■

Tableau 3.7 : Nomenclature des échantillons.

- **Composition des couches**

Nous avons déposé des couches d'oxynitride de silicium de composition variable et contenant des nanoparticules de Si. Sur la Figure 3.38 on visualise les variations de la position du maximum de la bande principale d'absorption en IR entre 840 et 1100 cm⁻¹. La Figure 3.38b compare nos résultats à ceux de la littérature^{42,43} et montre des matrices dont la composition se rapproche d'un nitrure de silicium avec peu d'oxygène à un oxyde de silicium avec peu d'azote. De plus cette évolution n'est que faiblement modifiée par la présence ou non de nanoparticules comme l'atteste la courbe noire des échantillons sans excès de Si.

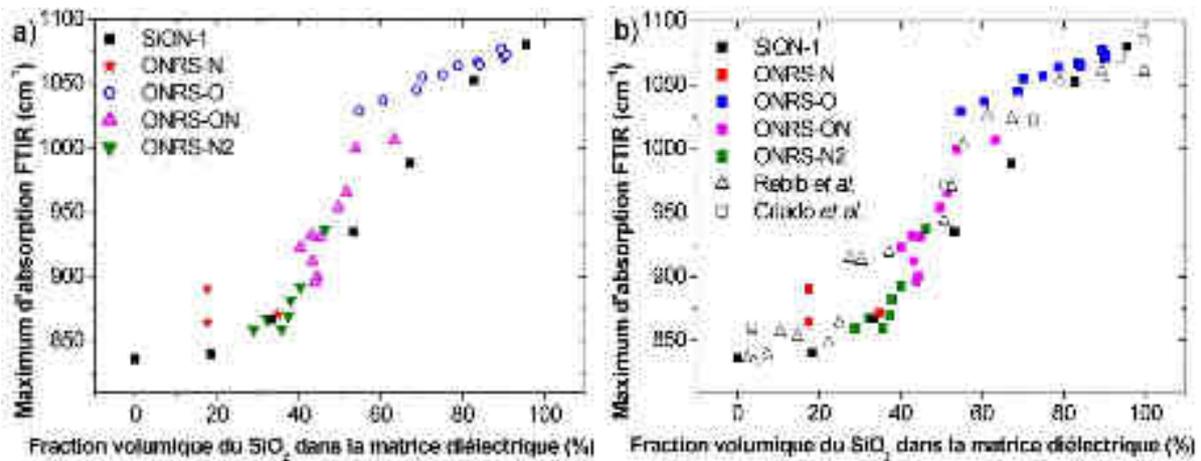


Figure 3.38 : Evolution du maximum d'absorption infrarouge en fonction de la fraction volumique du SiO_2 dans la matrice.

- **Observation des nanoparticules de silicium**

Pour la comparaison de ces différentes couches, l'excès de silicium n'est pas un critère adéquat. En effet, la densité des films varie en fonction de leur teneur en SiN_x ou SiO_x . Dans cette partie le paramètre judicieux est la fraction volumique de silicium en excès. Baron *et al.*⁴⁴ avaient déjà mis en évidence l'influence d'un substrat sur la nucléation des particules. La Figure 3.39 indique la taille déterminée par microscopie électronique en transmission en fonction de la fraction volumique de silicium en excès.

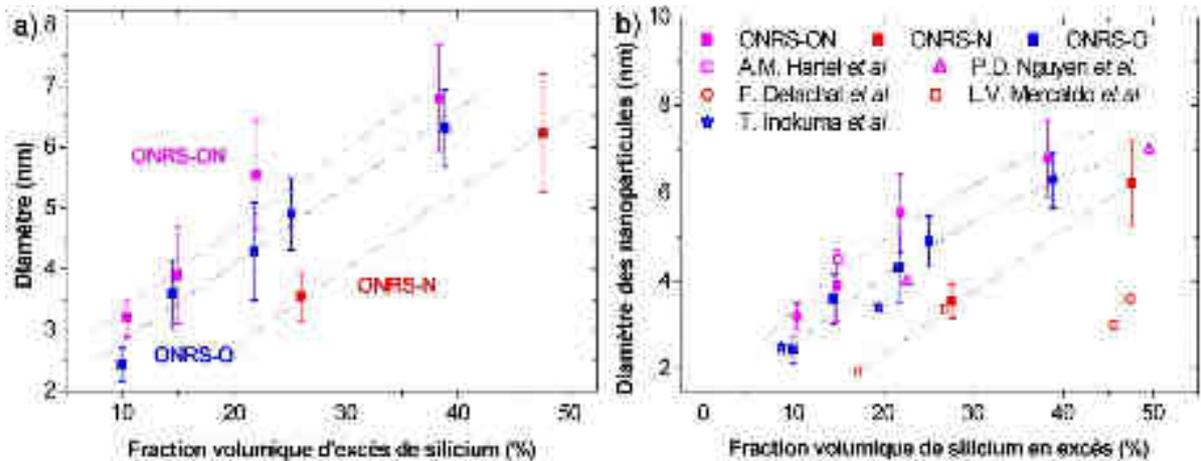


Figure 3.39 : Evolution de la taille en fonction de la fraction volumique de silicium en excès.^{22,45-49}

La Figure 3.39b présente une superposition de nos résultats à des données de la littérature obtenues sur des échantillons ayant eu un traitement thermique similaire aux nôtres et dont les tailles de nps ont été mesurées par EFTEM. Le code couleur est conservé : bleu pour des matrices de type oxyde, rouge pour des matrices de type nitrure et violet pour des matrices intermédiaires. On constate que pour un même excès de silicium, on obtient des tailles de nps différentes en fonction de la matrice. Pour les trois types de matrices de la Figure 3.39a et pour une fraction volumique fixe, la taille la plus importante est obtenue pour les échantillons de type ONRS-ON. Cette matrice est composée à la fois de SiO_x et de SiN_x dans des proportions comparables. Les matrices plus proches du SiO_2 (ONRS-O) ou du Si_3N_4 (ONRS-N) présentent des tailles plus faibles.

La diffusion du silicium est souvent considérée comme un paramètre clé pour la formation et la croissance de ses nanoparticules. On peut supposer que la valeur du coefficient de diffusion du silicium dans une matrice de SiON est en première approximation une valeur intermédiaire entre

celle du silicium dans le SiO_2 et dans le Si_3N_4 . Dans ce cas, puisque le silicium diffuse plus rapidement dans l'oxyde de silicium que dans le nitrure^{50,51}, les nanoparticules devraient être plus grosses dans l'oxyde que dans un oxynitrure de silicium que dans le nitrure de silicium ce qui n'est pas observé expérimentalement. Un paramètre supplémentaire doit donc affecter la croissance des nanoparticules et ceci sera abordé dans le chapitre 3.4.

- **Cristallinité des nanoparticules de silicium**

La cristallinité des nanoparticules a aussi été étudiée. Sur la Figure 3.40 on observe que les particules cristallisent mieux dans une matrice de type oxyde de silicium que dans une matrice de type nitrure de silicium pour des excès faibles (inférieurs à 21%). Cette propriété bien que supposée dans la thèse de Delachat⁴⁵ n'a jamais été montrée à ma connaissance dans la littérature. Plusieurs paramètres entrent en jeu : la matrice peut influencer sur les nanoparticules en ajoutant des contraintes. L'azote étant triplement lié entraîne moins de flexibilité dans la matrice que l'oxygène⁸. Ceci pourrait induire des contraintes limitant la cristallisation dans les ONRS-N, ONRS-ON et ONRS-N2.

L'excès de silicium mais aussi la matrice influent sur la taille des nanocristaux. La Figure 3.40b présente alors la cristallinité en fonction de la taille des particules. Quelque soit la matrice, la fraction cristalline des particules augmente avec leur taille¹³. Néanmoins ceci n'est pas le seul paramètre agissant sur la cristallinité. En effet la matrice autour des particules impacte également sur la cristallisation. Plus il y a de l'azote dans la couche plus le silicium cristallise difficilement.

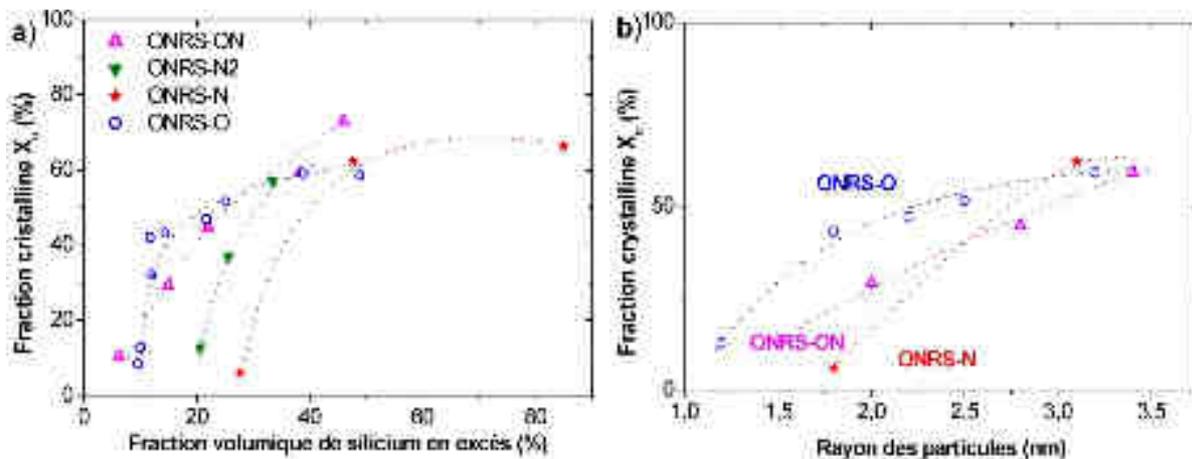


Figure 3.40 : Evolution de la cristallinité en fonction : (a) de la fraction volumique de silicium en excès et (b) de la taille des particules.

- **Propriétés optiques des couches de SiO_xN_y**

L'indice de réfraction déterminé par spectroscopie ellipsométrique est donné sur la Figure 3.41. Il correspond à l'indice effectif de la couche de SiON avec les nanoparticules. L'augmentation de l'indice est tout à fait cohérente avec les lois de mélange de Bruggeman. Sa valeur peut varier d'une part, par la teneur en silicium en excès des films et d'autre part par la composition de la matrice elle-même. Dans cette étude pour un SiON, la valeur n est minimale lorsque le matériau se rapproche de l'oxyde de silicium et elle est maximale lorsque le matériau est proche de la structure d'un nitrure de silicium. La série SiON-1, en noir sur la Figure 3.41b, correspond à la limite basse de l'indice. La Figure 3.41c met en évidence pour des tailles de particules fixes la possibilité d'avoir un indice optique ajustable par la matrice. Ceci peut être intéressant en vue d'une application de type couche antireflet pour les cellules solaire.

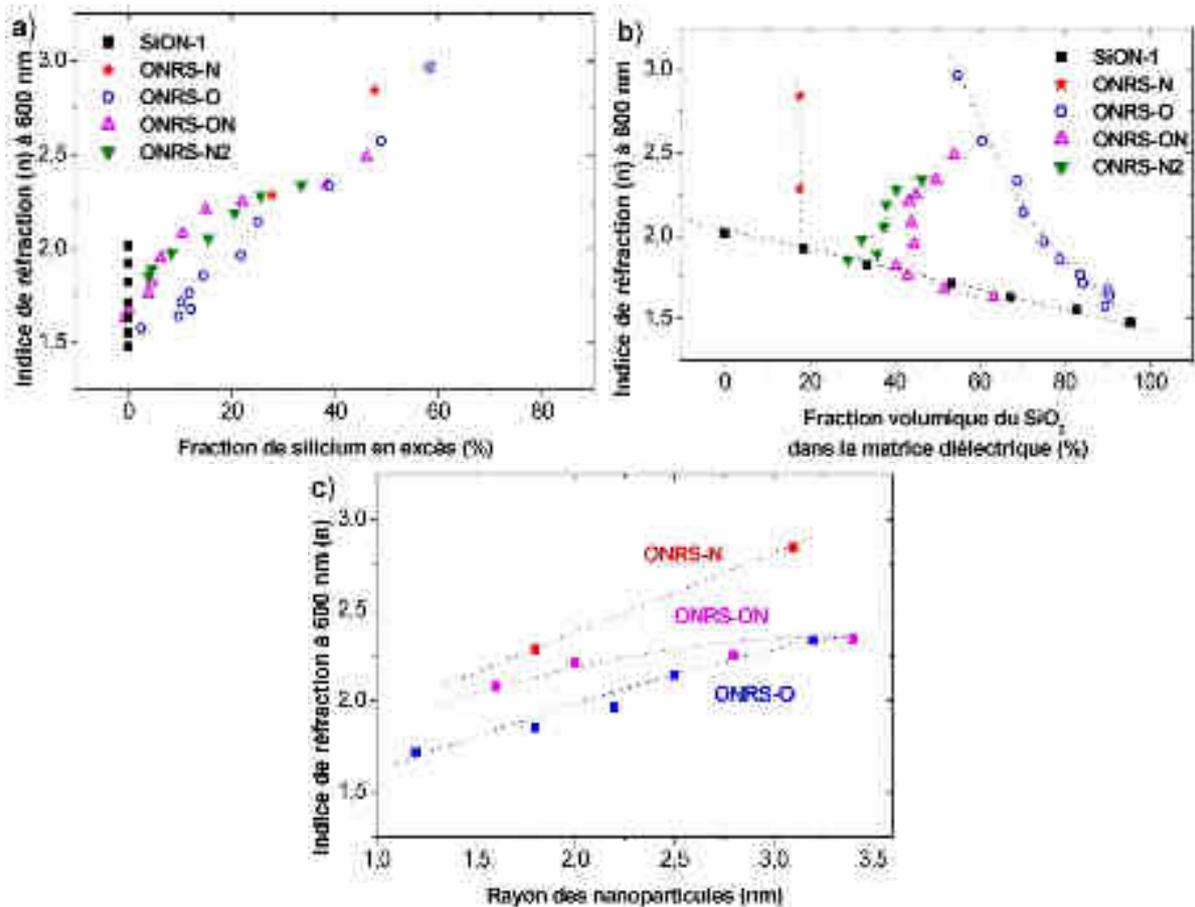


Figure 3.41 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction : (a) de la fraction volumique de silicium en excès, (b) de la matrice et (c) de la taille des particules.

Une autre propriété importante de ces films est l'énergie de gap effectif du matériau qui a été déterminée par la méthode de Tauc et présentée sur la Figure 3.42a. On constate que cette énergie décroît avec l'augmentation de la fraction volumique du silicium en excès mais nous ne pouvons pas conclure sur l'influence de la matrice.

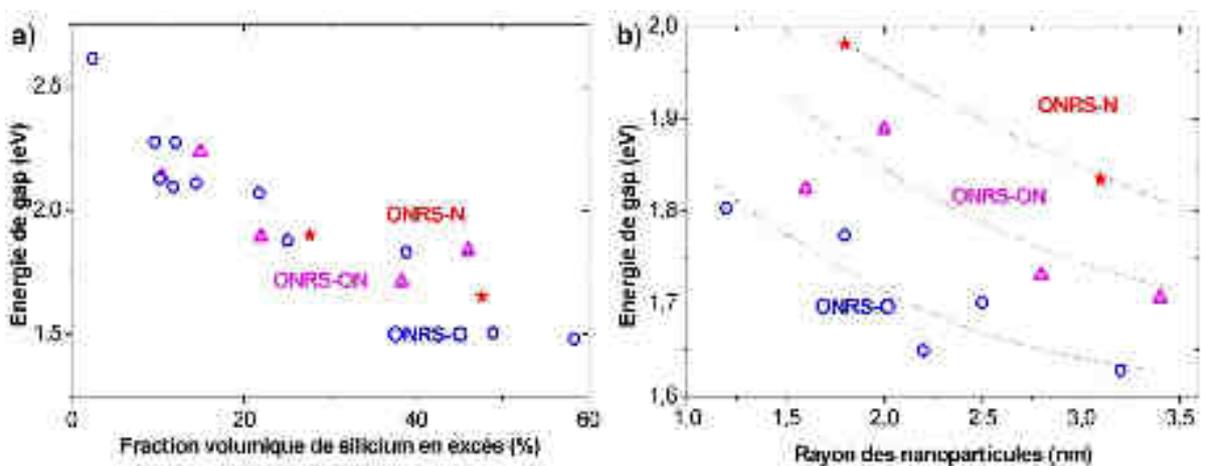


Figure 3.42 : (a) Evolution du gap du matériau en fonction de la fraction volumique de silicium en excès pour une loi en racine; (b) Evolution du gap du matériau en fonction de la taille selon la loi utilisée par Jia et al.⁵²

En théorie l'énergie de gap devrait être d'autant plus élevée que la matrice est riche en nitrure⁵³. Les variations de E_g en fonction de la taille des nps avec une loi en racine carré n'est pas tracée ici car l'influence de la matrice n'est pas visible. De plus les valeurs mesurées sont un peu élevées comparées à celles issues de la littérature. Il se peut que la technique d'extraction avec une loi en racine carrée n'est pas correcte et qu'il faille utiliser une racine cubique pour extraire l'énergie du gap de Tauc⁵². Afin de vérifier l'influence de la matrice sur les nanoparticules, les énergies de gap ont été extraites à partir de la loi cubique. A taille équivalente, le gap est alors plus faible dans une matrice contenant un plus grand nombre d'atomes d'oxygène en accord avec la littérature⁵³.

- **Photoluminescence des couches de SiO_xN_y**

Il est possible d'estimer l'énergie de gap des nanoparticules à l'aide de la photoluminescence. La condition *sine qua non* est que la photoluminescence soit due à l'émission des nanoparticules et non à des défauts. La Figure 3.43a représente le maximum de l'intensité de photoluminescence en fonction de Si_{exc} et de la taille des particules (Figure 3.43b). Au chapitre 3.1.1 nous avons vu que la position du maximum de l'intensité de la photoluminescence pouvait dépendre de la longueur d'onde excitatrice. Sur la Figure 3.43b, certaines bandes de PL sont dues à des défauts, c'est le cas des films ONRS-ON qui ont pour de faibles excès de Si, des énergies de gap autour de 3 eV et pas de nanoparticules observables au microscope. Pour des excès de Si supérieurs à 6%, l'augmentation de l'intensité de PL peut être due à l'addition de l'émission des particules et des défauts énoncés dans la partie 3.2.1. Il est nécessaire d'utiliser le laser vert de $\lambda = 532$ nm pour exciter les couches. En comparant ces résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs⁵⁴⁻⁵⁹, il apparaît que nos échantillons d'oxynitride se comportent plus comme des oxydes que comme des nitrures. Ceci peut être dû au fait qu'il suffit de quelques atomes d'oxygène autour de la nps pour diminuer fortement leur énergie de gap^{29,30}.

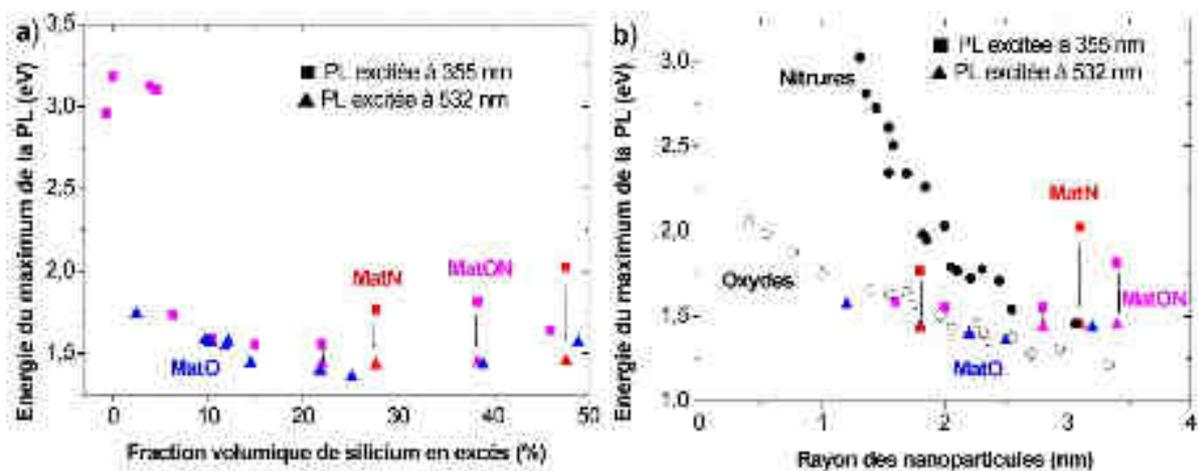


Figure 3.43 : (a) Variation de E_g ; (b) Position du maximum de l'intensité de PL de la taille des particules. Les cercles pleins et vides de la figure b représente des résultats issus de la littérature pour respectivement des nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure^{54,55,56,57} et d'oxyde^{54,58,59}.

Résumé

Dans cette partie, nous avons mis en évidence l'influence de la matrice sur les propriétés des nanoparticules de silicium. La composition de la matrice a été affinée par des mesures en spectroscopie infrarouge qui montre une forte adéquation avec la position de la bande d'absorption du SiON et ce quelque soit l'excès de silicium. Pour modéliser les films d'oxynitrides de silicium, l'approche de Bruggeman a été utilisée permettant de modéliser le SiON comme une combinaison linéaire du nitrure de silicium et de l'oxyde de silicium.

Nous montrons également que la matrice joue un rôle important sur la croissance des nano particules dont les tailles ont été comparées. Ainsi, pour un même excès de silicium (20-25%) dans différentes matrices, la taille des nps varie de 3,5 à 5,5 nm. On a déterminé l'existence d'un optimum pour les échantillons ayant une composition proche de 50% de SiO_2 et de 50% de Si_3N_4 . Ce type de film contient alors des nps de plus grande taille que les échantillons ayant plus d'oxygène ou plus d'azote. La matrice influence aussi la cristallisation des nps, si bien qu'un film qui contient plus d'oxygène aura une plus grande teneur en silicium cristallisé.

La matrice permet aussi de modifier l'indice effectif n du matériau. En effet en augmentant la quantité de nitrure dans la matrice diélectrique autour des particules, il est possible d'augmenter l'indice optique. Enfin l'énergie de gap est aussi modifiée avec une variation moyenne de $\Delta E_g = 0,4$ eV et la réponse en PL montre des films qui ont un comportement proche des oxydes. Ceci est attribué à l'oxygène des couches qui même s'il n'est présent qu'en faible quantité comme pour les ONRS-N par exemple, a suffisamment d'influence pour diminuer fortement l'énergie de gap des nanoparticules.

3.4. Extraction de paramètres de diffusion du silicium

Dans le chapitre 3.3, l'influence de la matrice sur la taille des particules a été exposée. Différentes lois de croissances analytiques des nps peuvent être utilisées pour extraire les coefficients de diffusion apparent car il est difficile, sans connaître la concentration de Si résiduelle dans la matrice, de savoir si l'on est en régime de croissance pure ou en maturation d'Ostwald^{60,61}. Nous envisagerons donc les 2 possibilités. L'interaction entre particule sera étudiée dans un dernier modèle⁶².

La diffusion du Si dans le SiO_2 et dans le Si_3N_4 a été étudiée mais présente des valeurs très différentes selon les matériaux et les techniques de caractérisation utilisées. De nombreux paramètres peuvent modifier sa valeur : la viscosité, le nombre d'interstitiel⁶³, l'influence de l'hydrogène, les effets de contraintes⁶⁴ ... Dans l'oxyde de silicium, les coefficients de diffusion pour le Si prennent des valeurs comprises entre $6,6 \times 10^{-20}$ cm^2/s ⁶⁵ et $1,3 \times 10^{-16}$ cm^2/s ⁶⁶. Le nitrure de silicium a été beaucoup moins étudié, mais une valeur entre 1 et $2,7 \times 10^{-20}$ cm^2/s a été recensée⁵¹. Ainsi il semblerait que la diffusion du silicium dans le SiO_2 est plus importante que dans le Si_3N_4 . Dans cette partie, nous allons estimer le coefficient de diffusion apparent du silicium dans le SiON.

Les échantillons utilisés pour cette étude sont listés dans le Tableau 3.8.

Nom	$\text{Si}_{\text{excès}}$	Fraction volumique de SiO_2 dans la matrice	Fraction volumique de Si	Rayon (nm)	Couleur
ONRS-ON1	7,1%	43,9%	10,5%	1,6	
ONRS-ON2	10,2%	43,2%	14,9%	2	
ONRS-ON3	15,5%	45,0%	22,0%	2,8	
ONRS-ON4	29,1%	49,7%	38,4%	3,4	
ONRS-O1	7,5%	84,2%	10,2%	1,2	
ONRS-O2	10,6%	78,9%	14,5%	1,8	
ONRS-O3	16,3%	75,1%	21,8%	2,2	
ONRS-O4	18,8%	70,2%	25,1%	2,5	
ONRS-O5	30,5%	68,9%	38,9%	3,2	
ONRS-N1	19,1%	17,6%	27,7%	1,8	
ONRS-N2	35,9%	17,6%	47,6%	3,1	

Tableau 3.8 : Résumé des valeurs expérimentales.

Les matrices autour des nanoparticules présentent différentes fractions volumiques de SiO_2 . Rappelons que tous ces échantillons ont été recuits pendant 1h à 1100°C . Les coefficients de diffusion seront donc des coefficients moyens.

- **Modèle de croissance pure**

Dans ce régime qui suit celui de la nucléation (germination), les précipités se nourrissent directement de l'excès de soluté, encore très élevé, présent dans la matrice. Selon Roussel *et al.*¹¹, le régime de croissance pure décrit parfaitement l'évolution expérimentale de nanocristaux de Si élaborés par pulvérisation dans la silice et ce, jusqu'à des bilans thermiques pouvant être très élevés (1 recuit à 900°C 1h puis un recuit à 1000°C 1h). Cependant, le bilan thermique nécessaire pour atteindre ce régime peut varier suivant le mode de croissance des couches et le type de matrice. C'est pour cette raison que nous envisagerons aussi l'hypothèse d'une maturation d'Ostwald. Dans le régime de croissance pure, la formule donnant le coefficient de diffusion apparent est alors¹¹:

$$D_{Si} = \frac{(C_{Si,nano} - C_{Si,mat}) (R^2 - R_0^2)}{2(C_{Si,MRS} - C_{Si,mat}) (t - t_0)} \quad 3-5$$

Où $C_{Si,nano}$, $C_{Si,mat}$ et $C_{Si,MRS}$ correspondent respectivement à la concentration en silicium dans le silicium cristallin, dans la matrice à l'équilibre et dans la matrice en tenant compte de l'excès de silicium. R et R_0 correspondent au rayon des nanoparticules à l'instant t et à t_0 .

On suppose que les nanoparticules ne sont pas formées à $t_0=0$. Les coefficients de diffusion sont alors donnés sur la Figure 3.44 et on constate qu'ils dépendent de la stœchiométrie de la matrice. En particulier il est d'autant plus grand que l'excès de Si dans la matrice est élevé (Figure 3.44a), et ce, quelle que soit la matrice considérée et son taux d'azote (ou de silice). La prise en compte des barres d'erreur sur la mesure du rayon relative cependant l'amplitude de cette tendance. Cette évolution de la diffusivité « apparente » du Si en fonction de l'excès de Si introduit dans la matrice est en bon accord avec les travaux de Mathiot *et al.*⁶⁴ et plus récemment ceux de Roussel¹¹ dans le cas de matrices de silice enrichie en Si. Ce coefficient de diffusion apparent est par ailleurs plus élevé (quelques 10^{-17} cm^2/s) que celui observé dans cette référence pour de la silice riche en silicium (SRSO). Il semble enfin plus élevé pour des matrices riches en SiO_2 (i. e., pauvre en azote) par rapport à celui dans le Si_3N_4 comme on le voit sur la Figure 3.44b. L'azote peut diminuer la diffusion du silicium comme c'est le cas pour le bore dans une matrice de SiO_2 contenant de l'azote⁶⁷.

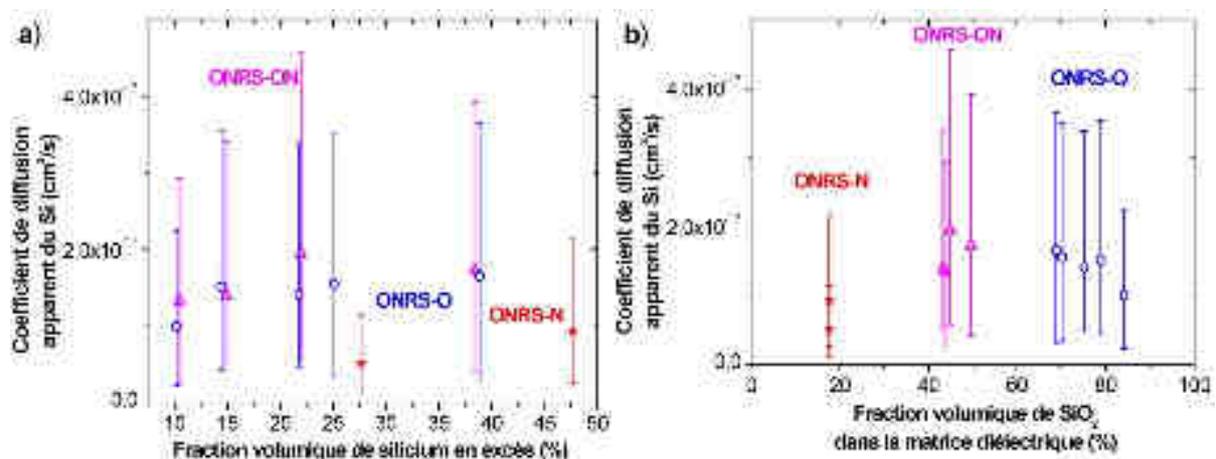


Figure 3.44 : Coefficient de diffusion apparent du silicium extrait pour une croissance pure en fonction : (a) de l'excès de silicium et (b) de la fraction volumique du SiO_2 dans le SiON.

- **Modèle de maturation d'Ostwald**

C'est la loi de Gibbs-Thomson (GT) qui régit ce processus (variation de la concentration de soluté en équilibre avec un précipité en fonction de sa taille). La conséquence de la loi de GT est un gradient de matière des petits précipités vers les plus gros ce qui fait que les petits se dissolvent au profit des plus gros. Dans ce régime, la sursaturation dans la matrice est résiduelle (très faible).

Le coefficient de diffusion extrait de la théorie LSW qui décrit la maturation d'Ostwald d'un système très dilué, est donné par la relation¹¹:

$$D_{Si} = \frac{9kT(C_{Si,nano} - C_{Si,mat}^{\infty})(R^3 - R_0^3)}{8\gamma v_m C_{Si,mat}^{\infty} (t - t_0)} \quad 3-6$$

$C_{Si,mat}^{\infty}$ étant la concentration en silicium à l'équilibre thermodynamique dans la matrice de SiON. Cette concentration varie de la concentration du silicium dans un oxyde de silicium ($2,25 \times 10^{22}$ at./cm³) à la concentration du silicium dans un nitrure de silicium l'oxyde de silicium ($3,6 \times 10^{22}$ at./cm³)⁶⁸. R_0 est le rayon initial des nanoparticules et est pris égal à 0 ici aussi.

La Figure 3.45 donne le coefficient de diffusion apparent en fonction de la fraction volumique de silicium en excès (a) et de l'oxyde dans le SiON (b). On obtient des valeurs de coefficient de diffusion dans la même gamme qu'en utilisant le modèle de croissance pure (autour de 2×10^{-17} cm²/s). Sur la Figure 3.45a, on peut voir deux tendances. Une première pour les matrices de ONRS-O et ONRS-ON et une deuxième pour les matrices de ONRS-N. M. Roussel⁶⁹ avait utilisé différents modèles pour prendre en compte l'excès de silicium. C'est finalement un modèle en exponentiel qui permettait le meilleur ajustement. La Figure 3.45a indique que le modèle a un comportement de type exponentiel. Il est alors possible d'approximer le coefficient de diffusion du silicium pour ONRS-O et ONRS-ON par l'équation :

$$D_{Si} = 5,51 \times 10^{-18} \exp(6,34 \times Si_{excvol})$$

et pour ONRS-N l'équation :

$$D_{Si} = 5,98 \times 10^{-19} \exp(8,46 \times Si_{excvol})$$

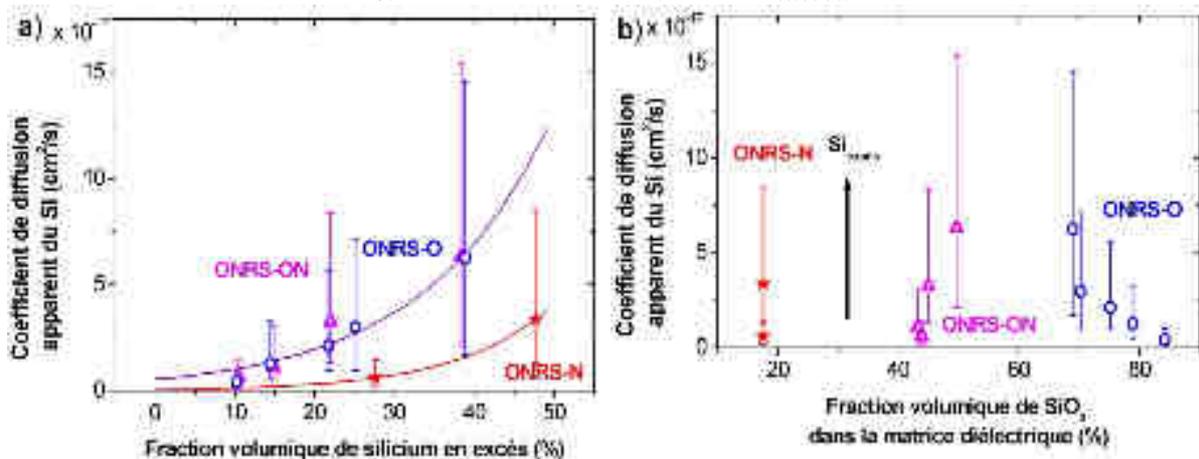


Figure 3.45 : Coefficient de diffusion apparent du silicium extrait pour une croissance de type maturation d'Ostwald en fonction : (a) de l'excès de silicium et (b) de la fraction volumique du SiO₂ dans le SiON.

Dans la littérature, Tsoukalas *et al.*⁵⁰ mesurent une valeur de coefficient de diffusion du silicium dans un oxyde de silicium à 1100°C de $5,7 \times 10^{-18}$ cm²/s. Cette valeur a été obtenue pour un oxyde de silicium avec peu d'excès de silicium. Dans le cas d'un régime de croissance pure à 900°C, Roussel *et al.*¹¹ trouvent aussi, à faible excès de Si, les mêmes valeurs que ces auteurs. Le coefficient de diffusion dans ONRS-N possède un terme pré exponentiel dix fois plus faible et indiquant une

diffusion plus lente du silicium dans le nitrure de silicium. Néanmoins cette valeur est supérieure d'au moins un facteur 10 à celle trouvée dans la littérature (entre 1 et $2,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}^{51}$) et semble plus proche des valeurs du coefficient de diffusion de l'azote dans le nitrure de silicium (entre $1,2-6,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}^{70,71}$). Le terme de croissance de l'exponentielle reste assez proche dans les deux cas.

Le coefficient de diffusion est donc influencé par l'excès de silicium. Ceci peut notamment être lié à une modification des espèces diffusantes lors de la croissance des nanoparticules et dépendant de l'excès de silicium⁷². En effet, la diffusion seule du silicium dans le SiO_2 n'explique pas les coefficients de diffusion importants déduits de la croissance des nanoparticules⁷³. La codiffusion du silicium et de l'oxygène pourrait expliquer ce phénomène⁷³. Il faut de plus mentionner que l'influence de l'hydrogène, les effets de contraintes ne sont pas non plus pris en compte. Dans le prochain modèle, nous tiendrons compte de l'interaction entre les particules.

- **Modèle de maturation d'Ostwald pour un système non dilué**

La théorie de LSW est valable pour un système très dilué dans lequel les précipités ne se « voient » pas entre eux mais ressentent juste l'influence d'un « champ moyen » (sursaturation de soluté dans la matrice). Afin d'avoir un modèle plus complexe prenant en compte ces effets, un troisième modèle développé notamment par Bonafos *et al.*⁶² prenant en compte l'interaction entre les particules à travers le recouvrement de leur champ de diffusion, a été utilisé. La Figure 3.46 montre les tailles moyennes des nanoparticules prédites par le modèle dans le cas de nanocristaux de Si du SiO_2 . Les points expérimentaux correspondant à ce travail ont été ajoutés.

Les résultats de la Figure 3.46 montrent que la taille des nanoparticules est supérieure à celle prédite par le modèle. Le produit $D_i C_i^\infty$ utilisé dans le modèle n'est donc pas adapté par à notre système. Ce qui n'est pas étonnant puisque l'on vient de montrer que le coefficient de diffusion D_{Si} variait en fonction de la stœchiométrie de la matrice.

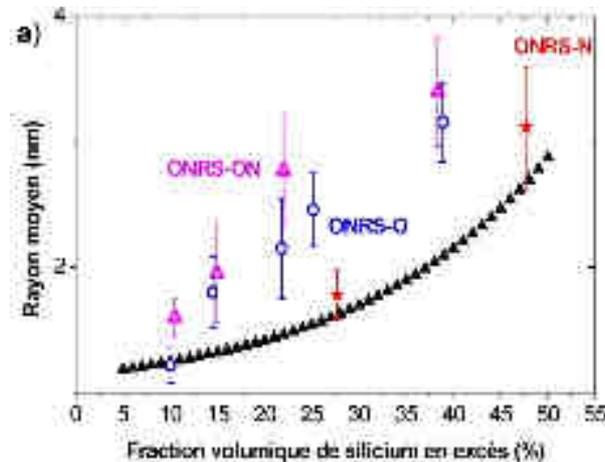


Figure 3.46 : Rayon des nanoparticules après un recuit de 1h à 1100°C. Les points de couleur correspondent aux points expérimentaux de cette thèse, les triangles correspondent à la simulation en utilisant le paramètre de diffusion de l'oxyde (a).

Le produit $D_i C_i^\infty$ permettant de décrire la maturation d'Ostwald dans le cas de notre système va alors être estimé. Il est proportionnel au flux d'atomes de silicium. Dans notre étude, nous émettons l'hypothèse que la tension de surface reste égale à celle dans le SiO_2 . Il est possible de normaliser le temps en utilisant le produit $D_i C_i^\infty$. L'équation (1-3) devient :

$$\frac{dN_n}{da} = F_{n-1}' N_{n-1} - F_n' N_n + F_{n+1}' N_{n+1} - F_n' N_n \text{ avec } a = D_i C_i^\infty t \quad 3-7$$

La formule 3-8 permet de retrouver le produit $D_i C_i^\infty$ à partir des données expérimentales et du modèle. $t_{modèle}$ est le temps qu'il faut pour avoir la taille moyenne de nanoparticule désirée. Les points calculés sont représentés dans la Figure 3.47.

$$D_i C_i^\infty_{exp} = D_i C_i^\infty_{modèle} \times t_{modèle} / t_{exp} \quad 3-8$$

Il y a une différence d'un ordre de grandeur entre les valeurs obtenues pour le SiON et celles obtenues dans l'oxyde de silicium. Notons que pour les échantillons de nitrure de silicium stœchiométrique, les valeurs de $D_i C_i^\infty$ sont plus faibles que celles dans le SiO₂.

La matrice joue un rôle sur la croissance (Figure 3.47). Afin de mieux dégager une tendance, des points issus de la littérature^{22,46-49,62,66,74-81} ont été ajoutés. Malheureusement peu de points ont pu être déterminés pour la zone SiON. De plus certains points doivent être utilisés avec précaution étant donné qu'ils sont issus de mesures de taille de nanocristaux et non de taille de nanoparticules. Ces valeurs sont donc sous évaluées car seule la partie bien orienté du nanocristal est mesurée²³.

En utilisant directement les lois de mélange, on pourrait s'attendre à avoir une valeur du produit $D_i C_i^\infty$ pour le SiON comprise entre ces deux valeurs. Les lois de mélanges doivent être utilisées sur chacun des termes. En supposant que la solubilité du SiON et que la diffusion du silicium varie de manière linéaire avec la fraction volumique de SiO₂, nous devons obtenir une parabole pour le coefficient $D_i C_i^\infty$. La parabole correspond alors à un ajustement parabolique sur les points issus de la littérature et ceux issus du travail de cette thèse.

Pour comprendre ce phénomène parabolique, le produit $D_i C_i^\infty$ dans le SiON a été estimé à partir des valeurs dans l'oxyde et dans le nitrure de silicium. En faisant une moyenne des valeurs trouvées dans l'oxyde et le nitrure de silicium, on trouve $D_i C_i^\infty_{SiO_2} = 5,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $D_i C_i^\infty_{Si_3N_4} = 1,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$.

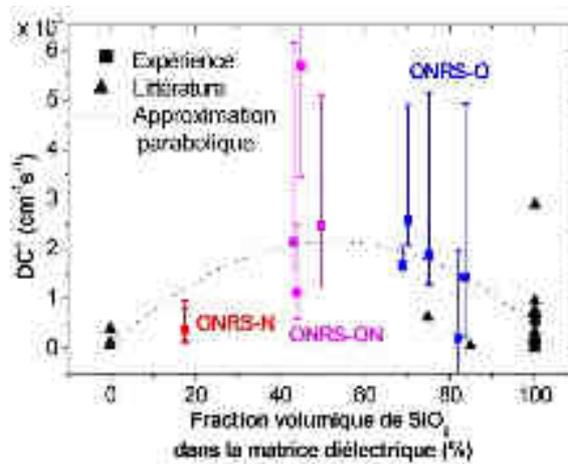


Figure 3.47 : Les points expérimentaux sont donnés par carrés, les points issus de la littérature par des triangles en noirs. La parabole est obtenue en faisant un ajustement sur tous les points.

En estimant la solubilité limite du Si₃N₄ comme étant la concentration du silicium dans le nitrure et en faisant de même pour l'oxygène, on trouve :

$$C_i^\infty_{Si_3N_4} = 3,6 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3 \text{ et } C_i^\infty_{SiO_2} = 2,25 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3 \quad 68$$

Ainsi la solubilité dans le Si₃N₄ est plus importante que dans le SiO₂. Le SiON devrait quand à lui avoir une valeur intermédiaire. En supposant que la solubilité varie linéairement avec la fraction volumique de SiO₂, le coefficient de diffusion apparent du silicium peut être déterminé. La Figure

3.48 présente le coefficient de diffusion apparent du silicium extrait pour une croissance de type maturation d'Ostwald prenant en compte l'interaction entre particules.

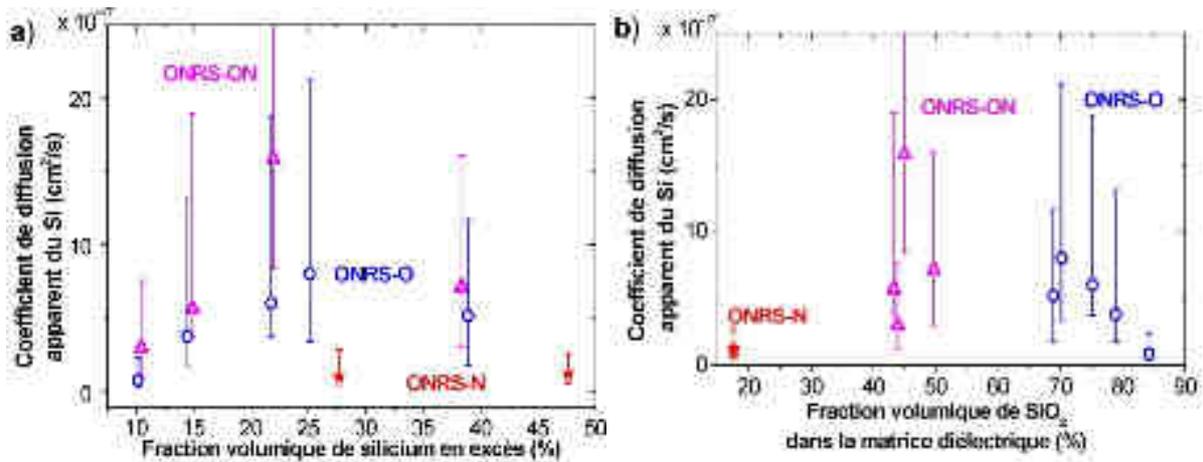


Figure 3.48 : Coefficient de diffusion apparent du silicium en fonction de l'excès de silicium (a) et de la fraction volumique du SiO_2 dans le SiON (b).

Le coefficient de diffusion apparent du silicium ne dépend pas linéairement avec la fraction volumique d'oxyde de silicium dans le SiON (Figure 3.48b). Ce dernier est plus important pour une composition proche de 50% de SiO_2 et 50% de Si_3N_4 correspondant à la matrice $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ forme stable à haute température²¹ mais assez peu étudiée dans la littérature.

Dans cette dernière partie, nous avons fait l'hypothèse d'une maturation d'Ostwald d'un système non dilué, modèle le plus proche de notre système. Des coefficients de diffusion plus élevés (proches de $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$) qu'avec les autres hypothèses a été déterminé. Ce coefficient de diffusion du silicium apparent est aussi plus élevé que celui trouvé par Tsoukalas *et al.*⁵⁰ car l'excès dans notre cas est plus important. Malgré des barres d'erreur importantes, on retrouve une augmentation du coefficient de diffusion avec l'excès de silicium et qu'il est plus important dans une matrice de SiO_2 que dans une matrice de Si_3N_4 .

Résumé

Dans ce chapitre, des paramètres de diffusion apparents du silicium ont été extraits. Trois modèles ont été envisagés : le modèle de croissance pure celui de maturation d'Ostwald et un modèle de maturation d'Ostwald prenant en compte l'interaction entre particules.

Le coefficient de diffusion apparent du silicium joue un rôle essentiel sur la croissance des particules. En effet, plus ce coefficient est important, plus la taille des particules est importante. Malgré l'utilisation de trois modèles différents, deux tendances ont été conservées :

- Le coefficient de diffusion apparent augmente avec l'excès de silicium en accord avec les travaux de Mathiot *et al.*⁶⁴ et Roussel¹¹.
- Le coefficient de diffusion apparent du silicium est plus grand pour une matrice de SiO_2 que dans une matrice de Si_3N_4 .

3.5. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les conditions expérimentales permettant l'élaboration de couches d'oxy-nitride de silicium contenant des nanoparticules de silicium. La composition des films est non seulement dépendante du rapport des flux de gaz $R = N_2O/SiH_4$ mais aussi de l'injection de l'argon et de l'azote dans le plasma pendant les phases de dépôt.

Nous avons constaté que la modification de la composition des couches et de l'excès de silicium agit directement sur la taille des nanoparticules de silicium. L'utilisation de trois modèles de formation de nano particules a permis de mettre en évidence l'influence de l'excès de silicium et de la matrice sur la croissance des nanoparticules. Les coefficients de diffusion apparents D_{Si} du silicium ont été extraits à partir de ces modèles.

Par ailleurs, la modification de la composition a aussi permis d'obtenir des propriétés optiques différentes. Par exemple, l'absorption augmente avec l'excès de silicium. Cela est en accord avec le phénomène de confinement quantique. L'indice de réfraction varie de 1,5 à 3 et les films photoluminescent entre 400 et 1000 nm suivant ses propriétés.

Enfin, nous avons montré que la cristallinité des nano particules dépend de l'excès de Si mais aussi de la matrice autour des nano particules. Par exemple, plus la matrice contient de l'azote, plus le taux de cristallinité des nps sera faible.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des ncs dans des films minces de SiON pouvant être utilisés dans des applications PV. Toutefois, ces nanocristaux se trouvent dans un diélectrique qui ne facilite pas le transport de charges photogénérés. La probabilité d'avoir une distance permettant d'obtenir par exemple un effet tunnel entre des nanocristaux est bien faible suivant certaines conditions de dépôt. Dans cette optique, il nous a paru important de doper ces films et d'observer la situation des dopants par rapport aux films et particulièrement par rapport aux nanocristaux. Cette étude est l'objet du chapitre 4.

Références du chapitre 3

- ¹ J. Yeh and S.-C. Lee, *J. Appl. Phys.* **79**, 656 (1996).
- ² A.. Ardell, *Acta Met.* **20**, 61 (1972).
- ³ P. TEMPLE BOYER, *Développement Des Matériaux Dans Le Cadre Des Microtechnologies*, 2004.
- ⁴ P. Temple-Boyer, B. Hajji, J.L. Alay, J.R. Morante, and A. Martinez, *Sensors Actuators Phys.* **74**, 52 (1999).
- ⁵ H.G. Tompkins, S. Smith, D. Convey, R.B. Gregory, M.L. Kottke, and D. Collins, *Surf. Interface Anal.* **35**, 136 (2003).
- ⁶ A.R. Wilkinson and R.G. Elliman, *Phys. Rev. B* **68**, 155302 (2003).
- ⁷ P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surfaces Films* **4**, 689 (1986).
- ⁸ B.H. Augustine, E.A. Irene, Y.J. He, K.J. Price, L.E. McNeil, K.N. Christensen, and D.M. Maher, *J. Appl. Phys.* **78**, 4020 (1995).
- ⁹ M.S. Haque, H.A. Naseem, and W.D. Brown, *J. Appl. Phys.* **82**, 2922 (1997).
- ¹⁰ F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo, *J. Appl. Phys.* **95**, 3723 (2004).
- ¹¹ M. Roussel, E. Talbot, P. Pareige, and F. Gourbilleau, *J. Appl. Phys.* **113**, 063519 (2013).
- ¹² G. Scardera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, and G. Conibeer, *J. Cryst. Growth* **310**, 3680 (2008).
- ¹³ S. Hernández, A. Martínez, P. Pellegrino, Y. Lebour, B. Garrido, E. Jordana, and J.M. Fedeli, *J. Appl. Phys.* **104**, 044304 (2008).
- ¹⁴ M. López, B. Garrido, C. García, P. Pellegrino, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1637 (2002).

- ¹⁵ M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat, *J. Appl. Phys.* **101**, 123532 (2007).
- ¹⁶ M.I. Alayo, I. Pereyra, and M.N.P. Carreño, *Thin Solid Films* **332**, 40 (1998).
- ¹⁷ M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, *Thin Solid Films* **515**, 3779 (2007).
- ¹⁸ C.M.M. Denisse, K.Z. Troost, J.B. Oude Elferink, F.H.P.M. Habraken, W.F. van der Weg, and M. Hendriks, *J. Appl. Phys.* **60**, 2536 (1986).
- ¹⁹ W.A. Lanford and M.J. Rand, *J. Appl. Phys.* **49**, 2473 (1978).
- ²⁰ K.-C. Lin and S.-C. Lee, *J. Appl. Phys.* **72**, 5474 (1992).
- ²¹ M. Hillert, S. Jonsson, and B. Sundman, *Z. Fuer Met. Res. Adv. Tech.* **83**, 648 (1992).
- ²² F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, J.-J. Grob, and A. Slaoui, *Nanotechnology* **20**, 415608 (2009).
- ²³ S. Schamm, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Tencé, and C. Colliex, *Ultramicroscopy* **108**, 346 (2008).
- ²⁴ de Boer W. D. A. M., Timmerman D., Dohnalova K., Yassievich I. N., Zhang H., Buma W. J., and Gregorkiewicz T., *Nat Nano* **5**, 878 (2010).
- ²⁵ A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, V.A. Burdov, O.N. Gorshkov, A.I. Belov, D.A. Kambarov, V.A. Belyakov, V.K. Vasiliev, A.I. Kovalev, and D.M. Gaponova, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 780 (2008).
- ²⁶ A. Tewary, R.D. Kekatpure, and M.L. Brongersma, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 093114 (2006).
- ²⁷ M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, and A. Sa'ar, *Phys. Rev. B* **69**, 155311 (2004).
- ²⁸ D. König, J. Rudd, M.A. Green, and G. Conibeer, *Phys. Rev. B* **78**, 035339 (2008).
- ²⁹ M. Luppi and S. Ossicini, *Phys. Rev. B* **71**, 035340 (2005).
- ³⁰ T.J. Pennycook, G. Hadjisavvas, J.C. Idrobo, P.C. Kelires, and S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **82**, 125310 (2010).
- ³¹ M.S. YANG, J.H. SHIN, and K.J. KIM, *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 1291 (2006).
- ³² P.G. Han, Z.Y. Ma, Z.B. Wang, and X. Zhang, *Nanotechnology* **19**, 325708 (2008).
- ³³ G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, and M.A. Green, *J. Appl. Phys.* **104**, 104310 (2008).
- ³⁴ M. Zacharias, J. Bläsing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman, and P.M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2614 (1999).
- ³⁵ G. Hodes, *Adv. Mater.* **19**, 639 (2007).
- ³⁶ R.B. Beck, M. Giedz, A. Wojtkiewicz, A. Kudła, and A. Jakubowski, *Vacuum* **70**, 323 (2003).
- ³⁷ R. Mroczynski and R.B. Beck, *Vacuum* **81**, 695 (2007).
- ³⁸ M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **74**, 6538 (1993).
- ³⁹ T. Müller, K.-H. Heinig, and W. Möller, *Mater. Sci. Eng. B* **101**, 49 (2003).
- ⁴⁰ T. Müller, K.-H. Heinig, and W. Möller, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3049 (2002).
- ⁴¹ I.V. Antonova, V.A. Skuratov, J. Jedrzejewski, and I. Balberg, *Semiconductors* **44**, 482 (2010).
- ⁴² D. Criado, I. Pereyra, and M.I. Alayo, *Mater. Charact.* **50**, 167 (2003).
- ⁴³ F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, and M. Jacquet, *Thin Solid Films* **515**, 3480 (2007).
- ⁴⁴ T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, and M. Dupuy, *J. Cryst. Growth* **209**, 1004 (2000).
- ⁴⁵ F. Delachat, *Elaboration et Caracterisation de Nanoparticules de Silicium Dans Une Matrice de Nitrure de Silicium En Vue D'applications Photovoltaïques*, Université de Strasbourg, 2010.
- ⁴⁶ T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Muramoto, R. Aoki, Y. Kurata, and S. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **83**, 2228 (1998).
- ⁴⁷ L.V. Mercaldo, E.M. Esposito, P.D. Veneri, G. Fameli, S. Mirabella, and G. Nicotra, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 153112 (2010).
- ⁴⁸ P.D. Nguyen, D.M. Kepaptsoglou, Q.M. Ramasse, M.F. Sunding, L.O. Vestland, T.G. Finstad, and A. Olsen, *J. Appl. Phys.* **112**, 073514 (2012).
- ⁴⁹ A.M. Hartel, D. Hiller, S. Gutsch, P. Löper, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, and M. Zacharias, *Thin Solid Films* **520**, 121 (2011).
- ⁵⁰ D. Tsoukalas, C. Tsamis, and P. Normand, *J. Appl. Phys.* **89**, 7809 (2001).
- ⁵¹ H. Schmidt, U. Geckle, and M. Bruns, *Phys. Rev. B* **74**, 045203 (2006).
- ⁵² X. Jia, D. Di, H. Xia, L. Wu, Z. Lin, and G. Conibeer, *J. Non-Cryst. Solids* **362**, 169 (2013).
- ⁵³ D. König, J. Rudd, M.A. Green, and G. Conibeer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 753 (2009).

- ⁵⁴ G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Mansfield, *Thin Solid Films* **516**, 6748 (2008).
- ⁵⁵ Y. Kanemitsu, *J. Lumin.* **70**, 333 (1996).
- ⁵⁶ H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2379 (1990).
- ⁵⁷ S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, *Phys. Rev. B* **62**, 16820 (2000).
- ⁵⁸ T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, G.Y. Sung, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and C.-J. Choi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5355 (2004).
- ⁵⁹ T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, and S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123102 (2006).
- ⁶⁰ I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- ⁶¹ C. Wagner, *Z. Für Elektrochem. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **65**, 581 (1961).
- ⁶² C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, and A. Claverie, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interactions Mater. Atoms* **178**, 17 (2001).
- ⁶³ M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K.M. Itoh, and K. Shiraishi, *J. Appl. Phys.* **96**, 5513 (2004).
- ⁶⁴ D. Mathiot, J.P. Schunck, M. Perego, M. Fanciulli, P. Normand, C. Tsamis, and D. Tsoukalas, *J. Appl. Phys.* **94**, 2136 (2003).
- ⁶⁵ T. Takahashi, S. Fukatsu, K.M. Itoh, M. Uematsu, A. Fujiwara, H. Kageshima, Y. Takahashi, and K. Shiraishi, *J. Appl. Phys.* **93**, 3674 (2003).
- ⁶⁶ L.A. Nesbit, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 38 (1985).
- ⁶⁷ D. Mathiot, A. Straboni, E. Andre, and P. Debenest, *J. Appl. Phys.* **73**, 8215 (1993).
- ⁶⁸ E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J.J. Pedroviejo, and E. Scheid, *Thin Solid Films* **266**, 14 (1995).
- ⁶⁹ M. Roussel, *Etude et Modélisation de La Précipitation de Particules de Silicium Dans Des Couches de Silice Nanométriques.*, Université de Rouen, 2012.
- ⁷⁰ H. Schmidt, W. Gruber, T. Gutberlet, M. Ay, J. Stahn, U. Geckle, and M. Bruns, *J. Appl. Phys.* **102**, 043516 (2007).
- ⁷¹ H. Schmidt, M. Gupta, and M. Bruns, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055901 (2006).
- ⁷² S. Orlandini, S. Meloni, M. Ippolito, and L. Colombo, *Phys. Rev. B* **81**, 014203 (2010).
- ⁷³ V.A. Dan'ko, I.Z. Indutnyi, V.S. Lysenko, I.Y. Maidanchuk, V.I. Min'ko, A.N. Nazarov, A.S. Tkachenko, and P.E. Shepelyavyi, *Semiconductors* **39**, 1197 (2005).
- ⁷⁴ J.A. Moreno, B. Garrido, P. Pellegrino, C. Garcia, J. Arbiol, J.R. Morante, P. Marie, F. Gourbilleau, and R. Rizk, *J. Appl. Phys.* **98**, 013523 (2005).
- ⁷⁵ F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo, *J. Appl. Phys.* **95**, 3723 (2004).
- ⁷⁶ J.A. Luna-Lopez, A. Morales-Sanchez, M. Aceves-Mijares, Z. Yu, and C. Dominguez, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surfaces Films* **27**, 57 (2009).
- ⁷⁷ X.J. Hao, A.P. Podhorodecki, Y.S. Shen, G. Zatoryb, J. Misiewicz, and M.A. Green, *Nanotechnology* **20**, 485703 (2009).
- ⁷⁸ A. Irrera, F. Iacona, G. Franzò, S. Boninelli, D. Pacifici, M. Miritello, C. Spinella, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, and F. Priolo, *Opt. Mater.* **27**, 1031 (2005).
- ⁷⁹ F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).
- ⁸⁰ C.K. Wong, H. Wong, and V. Filip, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 1272 (2009).
- ⁸¹ Y.-J. Jung, J.-H. Yoon, R.G. Elliman, and A.R. Wilkinson, *J. Appl. Phys.* **104**, 083518 (2008).

Chapitre 4 : Dopage des nanoparticules

Les chapitres 2 et 3 étaient consacrés à la maîtrise de la synthèse de couches d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) contenant des nanoparticules de silicium de taille et de distribution contrôlées. Cet oxynitride de silicium est utilisé comme diélectrique¹ hybride entre le nitrure de silicium et l'oxyde de silicium et il est parfaitement compatible avec la technologie CMOS. Comme la matrice est diélectrique et malgré la présence du semi-conducteur Si en son sein, la conduction électrique au sein de cette structure reste très mauvaise, comme l'atteste de nombreux travaux²⁻⁴.

Par ailleurs, les semi-conducteurs massifs tels que le silicium à l'état intrinsèque ne sont pas de bons conducteurs. Le dopage de ces semi-conducteurs est une étape très importante sans laquelle, point de salut pour des applications en électronique ou opto-électronique. On peut alors se poser la question s'il est possible de doper des nanoparticules de semi-conducteurs dans les mêmes conditions que dans le cas du matériau massif, si ce dopage est efficace structurellement (substitution) et électriquement (conduction). La maîtrise de ce dopage pourrait ouvrir d'autres voies d'application à des dispositifs électroniques.

Ce chapitre présentera l'étude du dopage des nanostructures précédemment élaborées. Nous commencerons par un état de la littérature sur le dopage des nanoparticules. Nous étudierons ensuite différents dopants couramment utilisés dans le silicium massif (Bore, Phosphore, Gallium, Arsenic et Indium) qui seront introduit dans nous couches d'oxynitride de silicium par implantation ionique. Une technique de localisation du dopant à l'échelle nanométrique a été développée et sera appliquée aux différents dopants pour déterminer leur position dans la structure à nanoparticules. Enfin les défauts liés à la technique de fabrication seront largement évoqués et leur conséquence étudiés.

4.1. Dopage des nanoparticules de silicium : Etat de l'art

La conductivité dans un matériau peut être assurée par des électrons ou par des trous. Pour le silicium, pour avoir un matériau dit de type P qui privilégie le transport des trous, les dopants utilisés sont le bore, le gallium ou l'indium (éléments de la colonne III du tableau périodique). Au contraire pour avoir un matériau dit de type N, on utilisera du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine qui sont des éléments de la colonne V du tableau périodique.

Pour permettre un dopage efficace, l'élément chimique dopant doit être actif électriquement. Il doit être localisé en site substitutionnel à la place d'un atome de Si. Les atomes de la colonne III (respectivement V) auront un trou (respectivement un électron) en trop qui peut alors se déplacer librement dans le matériau et participer à la conduction. Une limite de solubilité peut être définie au-delà de laquelle le dopant ne se place plus en site substitutionnel. Cette limite de solubilité dépend de la température et du coefficient de ségrégation de l'atome dopant. On peut remarquer sur la Figure 4.1 que le bore, le phosphore et l'arsenic présentent une très forte solubilité (jusqu'à quelques pourcents atomiques en considérant que le réseau de Si contient 5×10^{22} Si/cm³) comparée à celle de l'indium et du gallium. C'est d'ailleurs pour cela qu'ils sont principalement utilisés.

Au dessus de la solubilité limite à une certaine température, de nouvelles phases vont se former sous forme d'agrégats, d'alliage Si-dopant, voire de séparation totale de phase (comme dans le cas de l'indium). Les différents diagrammes de phases sont donnés dans les travaux d'Olesinski et Abbaschian⁵⁻¹⁰.

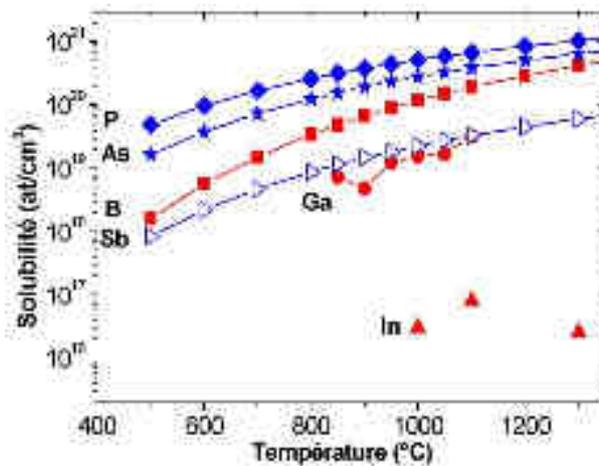


Figure 4.1 : Solubilité de différents dopants dans le silicium massif.

Comme nous l'avons constaté au chapitre introductif, le passage du silicium massif au silicium nanostructuré entraîne de nouvelles propriétés comme le confinement quantique notamment. D'un point de vue physique, rien n'assure que le comportement (et la notion) du dopage en massif soit respecté à l'échelle nano. C'est pourquoi de nombreux travaux se sont penchés sur la question au cours de la dernière décennie. Rappelons que les nanoparticules contiennent peu d'atomes (silicium dans notre cas), et que la notion de dopage (incorporation d'éléments étrangers dans la matrice hôte) n'est plus si évidente. En effet, une nanoparticule de 5 nm de diamètre contient environ 3000 atomes de silicium. En n'incorporant qu'un seul atome dopant dans la nanoparticule on trouve des concentrations de l'ordre de 10^{19} dopant/cm³ ce qui est déjà une concentration de dopage très élevée. De ce fait, plusieurs hypothèses sont avancées (cf. Figure 4.2) :¹¹

- le dopage des nanoparticules s'effectue de la même manière que pour le massif.
- le dopage des nanoparticules est thermodynamiquement défavorable et le dopant migre en surface.
- le dopant est incorporé durant la formation des nanoparticules.

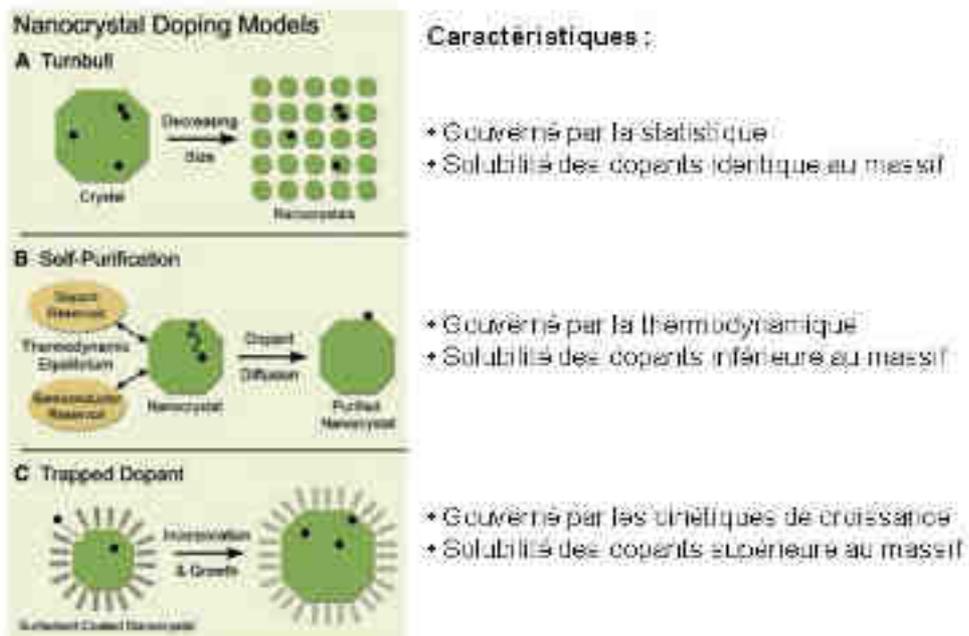


Figure 4.2 : Différentes théories pour le dopage des nanoparticules d'après¹¹.

Chacune de ces hypothèses a des conséquences indirectes sur la solubilité des dopants. En effet dans la première (A), le dopage est gouverné par la statistique. Ainsi la solubilité devrait être équivalente entre le massif et la nanoparticule. La seconde (B) au contraire engendrerait la purification du cristal et par une diffusivité importante dans le cristal le dopant migrerait en surface. Le dopant ne serait plus en site substitutionnel et la solubilité serait ainsi moindre que dans le massif.

Enfin pour la troisième hypothèse (C), le dopant est piégé dans la particule et ne peut pas se mouvoir¹¹. Il est alors possible d'incorporer plus de dopants dans la nanoparticule et d'augmenter la solubilité.

De ces trois hypothèses, c'est le plus souvent la deuxième qui est retenue. Ce phénomène est appelé l'auto purification. Les petits cristaux contiennent beaucoup moins de défauts que les matériaux massifs. Ces défauts sont très vite éjectés du cœur du nanocristal pour finir à l'interface¹². La notion de dopage qui sera développée dans la suite de ce travail est un dopage électrique. Il est aussi possible de modifier les propriétés de luminescence des nanocristaux de silicium via un dopage optique avec notamment des terres rares comme l'erbium par exemple¹³.

La position spatiale de l'atome dopant dans la matrice hôte est très importante et suscite de nombreuses questions aujourd'hui encore :

- Se trouve-t-il dans le volume de la matrice contenant les nanoparticules, à l'intérieur des nanoparticules ou à la périphérie des nanoparticules ?
- la position de l'élément dopant va-t-elle jouer un rôle important sur l'efficacité électrique du dopage ?

Melnikov *et al.*¹⁴ à travers une étude ab initio ont montré que la localisation spatiale des atomes dopants n'influait pas trop sur la position du niveau d'énergie dû au phosphore et que ce niveau restait constant et égal à celui du dopage massif. Il est plus important de savoir si l'impureté dopante va agir comme un dopant ou va induire des niveaux profonds réduisant la conductivité. Des études ab initio peuvent prédire la position du niveau énergétique induit par le dopant. Ce niveau dépend du type de dopant et de la taille de la nanoparticule. La Figure 4.3 donne les niveaux d'énergie pour les éléments chimiques B, Al, P, As, Ga, In, Sb et Bi incorporés dans le volume du Si ou dans des nanoparticules Si de 5,48, 8,84 et 10,89 Å. On constate ainsi que le type de conduction des dopants (N ou P) ne change pas lors du passage à l'échelle nano¹⁵. Par contre, à mesure que la taille du cristal diminue, le niveau associé au dopant est de plus en plus enterré quelque soit la nature du dopant. Ceci impose une ionisation plus faible pour les petits nanocristaux et donc un dopage moins efficace¹⁶.

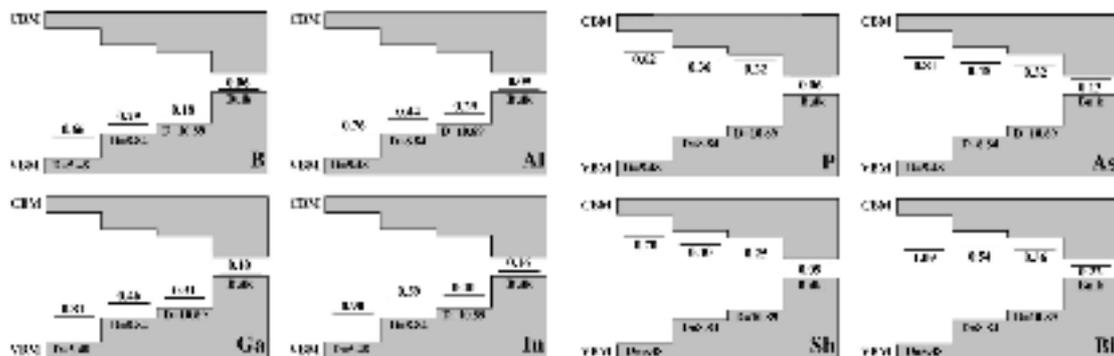


Figure 4.3 : Niveaux énergétiques proches de la bande de valence et de la bande de conduction pour différents dopants et différentes tailles de particules (en Å)¹⁶.

Dans la suite, nous allons rappeler quelques résultats de la littérature qui concernent le dopage de nanoparticules silicium présentes dans une matrice SiO₂ ou SiN_x. Différents éléments dopants seront considérés et comparés.

4.1.1. Dopage par Bore

Nous allons tout d'abord considérer le cas du dopage des nps-Si par l'élément Bore. Plusieurs méthodes comme la pulvérisation à partir d'une cible de B₂O₃^{17,18}, l'implantation ionique¹⁹, l'utilisation de diborane (B₂H₆) lors d'un dépôt CVD²⁰, ... ont été utilisées pour tenter de réaliser le dopage au bore des nps-Si incorporées dans une matrice diélectrique. Connaître la position du bore dans la matrice hôte est très important. Comme la diffusivité du bore est assez faible dans l'oxyde SiO₂ (7x10⁻¹⁷ cm²/s à 1100°C dans le N₂)^{17,18}, ceci pourrait induire une accumulation forte du bore en

surface du nanocristal, qui pourrait du coup être lié à des atomes oxygène de la matrice SiO_2 . L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet de visualiser la liaison B-O autour de $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷. C'est une manière de sonder la présence du bore au moins en surface de la nanoparticule, au pire dans la matrice SiO_2 . Le nombre important de liaisons pendantes en surface aurait tendance à attirer les atomes de bore. D'autres travaux ont montré une assimilation du bore par les nanoparticules via les liaisons Si-Si et Si-B détectées en rayon X^{18,21} ou en spectroscopie Raman via les bandes d'absorption autour de 618 et 640 cm^{-1} ²¹. Par ailleurs, le bore va agir sur la cristallinité des nanoparticules. En effet, le bore a tendance à diminuer la fraction cristalline mesurée au Raman^{17,18}.

Le bore pourrait aussi induire une modification de la morphologie des particules. Pour Hao *et al.*¹⁷ le bore aurait tendance à réduire la taille des nanoparticules comme l'indique le décalage vers le bleu de la photoluminescence. Néanmoins il faudrait tout de même confirmer ce résultat, car la cible contenant le bore lors de la pulvérisation contient aussi de l'oxygène qui, lors du dépôt, peut tout à fait se retrouver dans la couche et diminuer la quantité d'excès de silicium disponible à la formation de nanoparticules. D'autres travaux¹⁸ ont montré une augmentation de la taille de ces particules en utilisant des mesures de rayon X.

Le but de l'opération de dopage est évidemment la réduction de la résistivité dans la couche matrice contenant les nanoparticules. Hao *et al.*¹⁸ ont dopé par du bore des nanoparticules de 4 nanomètres de diamètre présentes dans une matrice d'oxyde de silicium. La **Figure 4.4** montre les valeurs de résistivité mesurées en fonction de la teneur de dopant bore (en at.%). Les auteurs ont clairement montré une diminution de près de 6 ordres de grandeurs de la résistivité pour à peine 0,5 at.% de bore, mettant en évidence l'efficacité de dopage.

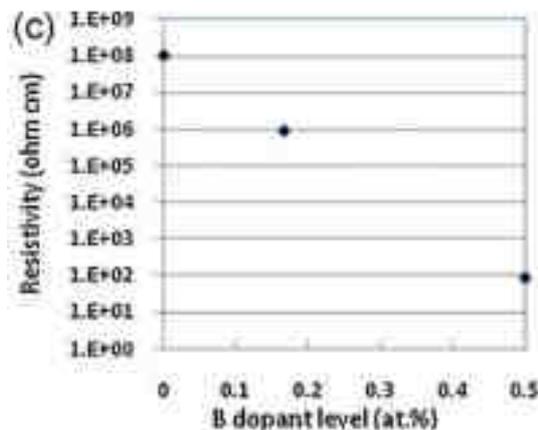


Figure 4.4 : Résistivité en fonction de la fraction atomique de bore dans une matrice d'oxyde de silicium²².

Concernant les propriétés optiques, il a été montré que l'intensité de photoluminescence diminue à mesure que la quantité des atomes bore augmente dans la structure. Ce phénomène peut être expliqué par une augmentation des recombinaisons non radiative. Le bore est un petit atome comparé au silicium. En effet il existe une forte dissymétrie entre le rayon covalent d'un atome de Si (0,117 nm) et de celui du B (0,088 nm). Cette différence peut induire de la contrainte et ainsi induire des centres de recombinaisons non radiatifs¹⁸. Un autre phénomène pouvant induire une augmentation des recombinaisons non radiatives est la recombinaison Auger¹⁸. Ce phénomène est le pendant de l'ionisation par impact. Une représentation schématique de ce processus de désexcitation est donnée en Figure 4.5. On suppose un porteur déjà présent dans la bande de valence. Si un deuxième porteur est créé via l'absorption d'un photon, celui-ci peut se recombiner et donner son énergie au premier porteur qui la perdra par thermalisation. Ce phénomène permet de supposer un dopage actif des nanoparticules avec la présence de porteur dans la bande de valence.

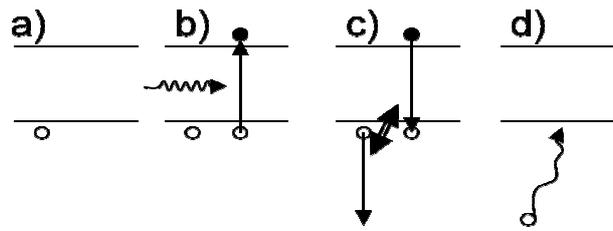


Figure 4.5 : (a) Porteur présent dans la bande de valence, (b) absorption d'un photon et création d'une paire électron trou, (c) échange d'énergie, (d) thermalisation du porteur.

4.1.2. Dopage par Phosphore

Pour le dopage de type N, l'ion privilégié est le phosphore. Différentes méthodes ont été utilisées pour tenter de doper les nanoparticules, notamment l'utilisation d'une cible de P_2O_5 ²³, l'implantation ionique^{24,25}, ou l'ajout de la phosphine (PH_3) lors du dépôt CVD²⁰. Selon Stegner *et al.*²⁶, l'incorporation des dopants phosphore dans des nanoparticules de silicium est proche de 100% pour un dopage inférieur à 4 at.% mais seulement 5% des dopants sont électriquement actifs. En effet une analyse de résonance électronique paramagnétique avait permis de vérifier l'existence des niveaux donneurs du phosphore²⁶. Ce signal a d'ailleurs été trouvé très faible pour les particules de diamètre inférieur à 10 nm indiquant la difficulté à doper de très petites particules. Pour être utile les dopants doivent se substituer à un atome de silicium de cœur. Les 95% autres sont présents en surface.

Par ailleurs, il a été montré que l'incorporation d'atomes phosphore dans une matrice SiO_2 permet d'accélérer la séparation de phase²³. En effet la réorganisation de la matrice commence à des températures plus faibles. Ceci se traduit alors par une modification la taille finale des particules. Il est avancé que le phosphore peut influencer positivement sur la diffusivité du silicium et ainsi augmenter la taille des particules²³. Une autre explication est la présence de nouveaux sites de nucléation autour des impuretés²³.

Des travaux sur les propriétés électriques ont montré que le dopage des nps-Si au phosphore permet une diminution de la résistivité avec une quantité optimale de phosphore. En effet, avec un dopage à 0,1%, on peut réduire la résistivité de près de 7 ordres de grandeurs²⁷. Néanmoins en augmentant encore la concentration en phosphore, la résistivité augmente à nouveau. Ce phénomène est expliqué par une désactivation de certains dopants.



Figure 4.6 : Résistivité en fonction de la fraction atomique de phosphore dans une matrice d'oxyde de silicium²⁷.

Enfin, les propriétés de photoluminescence de nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxyde de silicium dopée phosphore ont également été étudiées en fonction de la teneur en phosphore²⁸. Il a été trouvé que le signal PL augmentait avec la concentration de P, jusqu'à un certain niveau avant de diminuer. Les principales sources de recombinaisons non radiatives dans les nanocristaux sont dues à des défauts du type liaisons pendantes aussi appelées défauts Pb. Ces défauts sont principalement situés en surface des nanoparticules²⁶. Ces défauts étant amphotères, il est possible de les charger négativement grâce au phosphore. Ceci peut d'ailleurs expliquer la diminution de l'influence de ces défauts lorsque la dose de phosphore augmente²⁶. Le phosphore va

passiver ces défauts à l'image de l'hydrogène en léguant un de ces électrons. A contrario, la photoluminescence a tendance à diminuer à fort dopage. Ce phénomène peut à nouveau être expliqué par l'effet Auger. Le principe est le même que celui décrit pour le bore à condition de raisonner avec les électrons.

Pour le dopage réalisé par implantation ionique, la photoluminescence finale de la couche n'est pas modifiée entre un échantillon qui a subi un recuit de formation des nanoparticules avant l'implantation du dopant ou non²⁴. Ceci peut être expliqué par le grand nombre de défauts créés lors de l'implantation pouvant aller jusqu'à totalement amorphiser la couche. Il faut rappeler que déplacer environ 20% des atomes d'un nanocrystal suffit à totalement l'amorphiser. Ce nombre est très vite obtenu pour des doses même faibles de l'ordre de 10^{14} at./cm²²⁹. De plus au-delà d'une dose critique (environ 5×10^{15} at./cm² pour du P à 100keV) les deux phases nanoparticules de silicium et matrice d'oxyde de silicium sont totalement mixées²⁵.

4.1.3. Dopage par d'autres éléments

Très peu de travaux se sont portés sur d'autres types de dopants appliqués aux nanoparticules silicium. So *et al.*³⁰ ont réalisé un dopage à l'antimoine de nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure de silicium. Une concentration en dopant de près de 0,54 at.% a été réalisée sans pour autant observer de signe de précipités d'antimoine. Une augmentation de la taille des nps Si et du degré de la cristallisation des particules a été également observée. Enfin l'efficacité du dopage électrique a été démontrée avec un gain de près de 6 ordres de grandeur sur la conductivité.

Patrone *et al.*³¹ ont réalisé des couches de nanoparticules de silicium dopées au gallium. Une forte décroissance de l'intensité de la photoluminescence a été observée et attribuée à un effet Auger.

Ruffino *et al.*³² n'ont pas effectué un dopage de nanoparticules à proprement parlé mais ils ont dopé avec de l'arsenic une couche de silicium de 30 nm prise en sandwich entre deux couches de SiO₂. Ce dopage a été réalisé par implantation ionique. Les coefficients de diffusion de l'arsenic dans la silice SiO₂ et silicium sont très différents. A 950°C, on constate une différence de diffusivité de 4 ordres de grandeur en faveur du silicium. L'arsenic risque d'être piégé en surface. Ceci a été vérifié expérimentalement et on constate l'apparition d'arsenic en surface et dans les joints de grains du silicium. Dans une matrice SiO₂ par contre, le profil d'arsenic a été trouvé inchangé dans leurs conditions.

Résumé :

Ce paragraphe a rappelé quelques briques de base sur la notion de dopage, suivi de quelques résultats de la littérature sur le dopage de nanoparticules de silicium par bore, phosphore et autres éléments. Les matrices les plus utilisées sont l'oxyde de silicium SiO₂ ou le nitrure de silicium (SiN_x).

Suivant les auteurs, le bore permet bien un dopage électrique. Par contre, la position du dopant par rapport aux nanoparticules Si n'a pas été tranchée et elle est encore sujette à débat. En effet, des signes de bore à l'intérieur des nanoparticules mais également dans la matrice ont été mesurés.

Le phosphore a également montré une capacité de dopage électrique efficace des nps-Si. Il a été essentiellement localisé en surface de la nanoparticule mais une part non négligeable a été observée dans la nanoparticule.

Pour les autres dopants, il y a peu de résultats et le débat reste encore ouvert.

Les données de la littérature montrent que la méthode de dopage la plus utilisée a été la pulvérisation et l'évaporation car l'incorporation peut se faire in-situ et en simultanée en choisissant simplement une cible dopée. L'inconvénient est qu'on est obligé de changer de cible pour changer la

teneur. La méthode CVD permet le dopage in situ directement grâce à l'utilisation d'un gaz précurseur contenant le silicium et un autre riche en élément dopant.

L'autre méthode de choix est l'implantation ionique qui a été très peu utilisée et qui présente une grande flexibilité. Ses avantages sont la bonne localisation du dopant grâce au choix de l'énergie d'accélération des ions et la possibilité d'incorporer des très grandes quantités de l'élément à implanter. La technique n'est pas non plus sensible au choix de la matrice puisqu'il n'y a pas de réaction chimique à éviter. De plus cette méthode présente un grand choix sur le dopant. En effet il est très facile de tester de nombreux dopants différents sans avoir à modifier toute la structure de fabrication des couches.

Dans notre travail, nous avons choisi d'aller au delà de l'état de l'art du dopage des nanoparticules Si. En effet, nous avons utilisé une matrice SiO_xN_y qui nous donne une flexibilité dans la composition chimique puisqu'on peut varier la matrice de SiO_2 à SiN_x . L'autre particularité de ce travail est l'utilisation de l'implantation ionique pour l'étude du dopage des nanoparticules silicium dans cette matrice SiO_xN_y . Une étude exhaustive sur les éléments dopants implantés et les conditions d'implantation a été réalisée et dont les résultats sont donnés dans les paragraphes qui suivent.

4.2. Démarche expérimentale

4.2.1. Préparation de la couche d'ONRS pour le dopage

La procédure expérimentale pour le dopage de nos couches d'oxynitride de silicium riches en silicium (ONRS) a suivi les étapes suivantes schématisées dans la Figure 4.7 :

- Synthèse des couches ONRS par dépôt PECVD ;
- Implantation des ions dopants ;
- Recuit thermique servant à la fois à la séparation de phase pour produire les nanoparticules et de recuit de diffusion et activation des dopants.

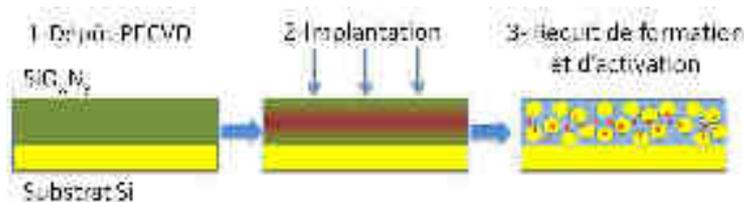


Figure 4.7 : Procédure expérimentale.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que les propriétés des nanoparticules (taille, forme, densité...) dépendent très fortement des paramètres expérimentaux de dépôt de la couche. Il n'est évidemment pas possible de faire une étude exhaustive sur tous les types de couches que nous avons déposées (cf. chapitre 3). Nous avons choisis deux types de couches ONRS, EO et EON, que nous utiliserons pour le dopage. Les conditions de dépôt des couches ONRS déposées sont les suivantes :

Nom	Débit de SiH_4 (sccm)	Débit de N_2O (sccm)	Temps de dépôt (min)
EO	40	60	2
EON	20	10	10

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales de dépôt PECVD.

Ces conditions de dépôt permettent d'obtenir des couches d'oxynitride de silicium d'environ 200 nm avec du silicium en excès. Les deux types de couches se différencient par la matrice entourant les nanoparticules de silicium : le film EO présente une forte concentration en oxygène dans la matrice alors que le film EON contient des teneurs en oxygène et azote équivalentes. Les compositions atomiques après recuit des couches non dopées sont rappelées dans le Tableau 4.2.

Nom	Si (%at.)	O (%at.)	N (%at.)	Fraction volumique d'oxyde dans le SiON
EO	46,5	39,5	15	75,1 %
EON	56	21	23	49,7%

Tableau 4.2 : Composition des couches après recuit déterminée par analyse par RBS.

Les couches EO et EON ont servi de matrice pour l'implantation de différents ions. Cette étape a été réalisée avec un implantateur EATON 200keV. Les paramètres influençant l'implantation sont :

- L'énergie d'implantation permet de régler le parcours projeté des ions (R_p) entre 20 et 180 keV.
- La dose implantée qui permet de contrôler la quantité de dopant incorporé.
- Le courant d'ions aide à accélérer ou ralentir l'implantation.
- La focalisation permet d'avoir une implantation homogène sur tout l'échantillon.
- Le champ magnétique du spectromètre de masse permet de sélectionner le bon isotope. Ceci est particulièrement important pour éviter d'implanter les impuretés qui pourraient être présentes dans la source.

Après implantation, les couches subissent un recuit thermique à 1100°C pendant 1 heure pour la formation des nanoparticules dans les couches ONRS. Lors de ce recuit, les atomes de silicium vont migrer et s'agréger. De même, les atomes de dopants vont se mouvoir dans la structure.

Dans notre cas, on souhaiterait que l'énergie d'implantation soit choisie de manière à déposer le maximum de la dose implantée au milieu de la couche EO ou EON. Dans le paragraphe qui suit, nous présentons les résultats de simulation de distribution de différents dopants dans la matrice SiO_xN_y . Cela nous permettra de fixer nos conditions opératoires d'implantation suivant l'ion utilisé.

4.2.2. Implantation ionique : Simulation TRIM

Au cours de ce travail, des couches d'oxynitride de silicium déposées sur substrats silicium ont été dopées avec différents dopants. Une simulation au préalable a été nécessaire pour déterminer les conditions d'implantation. Cette simulation a été réalisée avec le logiciel TRIM[®]. Ce logiciel permet de calculer par une méthode de Monte Carlo le profil d'implantation en fonction de l'ion implanté, de son énergie incidente et de la matrice dans laquelle on plante.

Afin de modéliser complètement l'échantillon implanté, il faut prendre en compte le substrat de silicium. Il faut donc modéliser deux couches. La structure utilisée pour la simulation correspondant à l'échantillon EO est la suivante :

	Epaisseur (nm)	densité	Si	O	N	H
Couche 1 : EO	200	2,6	0,395	0,355	0,14	0,11
Couche 2 : Si substrat	100	2,32	1	0	0	0

Tableau 4.3 : Modèle utilisé pour la simulation.

Cette matrice correspond à un dépôt de 2 min avec des flux de gaz de 60 sccm pour le N_2O et 40 sccm pour le SiH_4 . Cette étape de dopage étant réalisée avant le recuit, il est important de bien utiliser la couche caractérisée par analyse par RBS avant recuit. Pour des soucis de visibilité et de pas de calcul, seulement une partie du silicium substrat a été modélisée. Cette partie est suffisante car

aucun ion n'a traversé la matrice (il est possible de le vérifier avec le logiciel). La Figure 4.8 donne comme exemple le profil de distribution des ions arsenic implantés à une énergie de 180 keV avec une dose de 5×10^{15} As/cm² dans la matrice EO d'épaisseur 200 nm. On peut définir C_{\max} comme la concentration maximale dans la matrice, R_p la position de ce maximum et ΔR_p la largeur de cette distribution prise à $0,61 C_{\max}$. Dans l'exemple donné, cela donne $C_{\max} = 6,4 \cdot 10^{20}$ As/cm³, $R_p = 100$ nm et $\Delta R_p = 32$ nm.

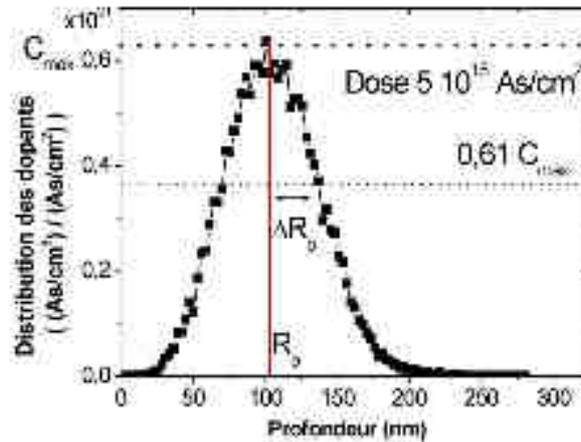


Figure 4.8 : Résultat de simulation TRIM® pour un dopage à l'arsenic avec une énergie de 180 keV.

Nous avons déterminé R_p pour différents ions implantés et à différentes énergies d'implantation. Les résultats sont montrés dans la Figure 4.9 pour les ions B, Ga, In, P, As et Sb. On peut remarquer que plus l'ion est lourd, plus il faut une énergie importante pour pouvoir doper en profondeur. Pour fixer les idées, Si on souhaite obtenir un maximum de dopants à 100 nm de la surface de la couche EO, il faut implanter avec une énergie de 30 keV pour le bore, 165 keV pour gallium, 240 keV pour indium, 85 keV pour phosphore, 180 keV pour arsenic et enfin 245 keV pour antimoine.

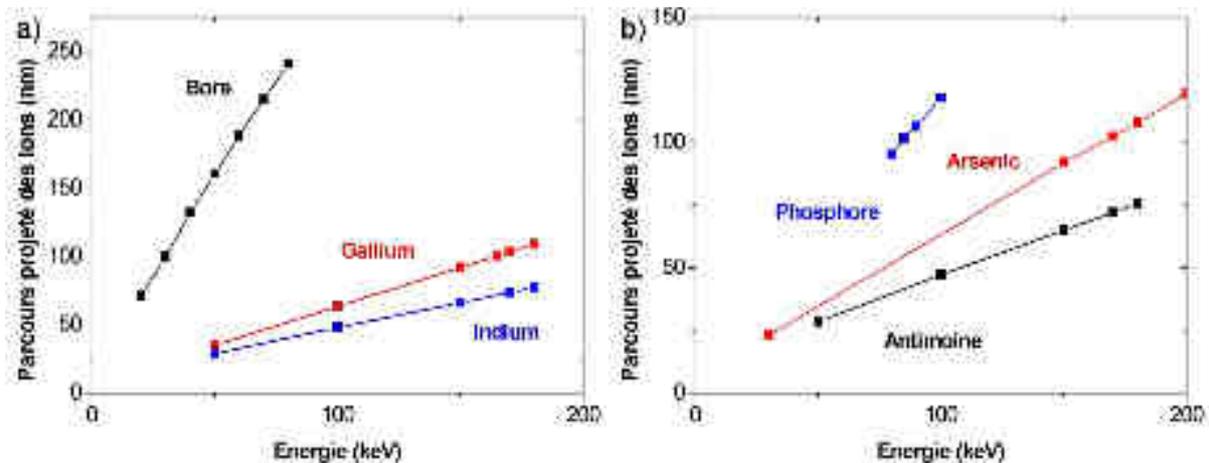


Figure 4.9 : Parcours projeté des ions pour des dopants de type P (a) et des dopants de type N (b) en fonction de l'énergie.

Résumé :

Nous avons effectué des simulations TRIM® qui vont nous aider à trouver les conditions opératoires pour l'implantation ionique d'éléments dopants dans une couche d'oxynitride de silicium de type EO. La même opération a été effectuée pour différentes matrices. Pour obtenir une profondeur d'implantation donnée, l'énergie doit être d'autant plus élevée que l'ion est lourd.

4.2.3. Condition d'implantation ionique et recuit

Le but de l'opération d'implantation est de disposer du maximum d'ions implantés au milieu de la couche SiO_xN_y. Notre limitation cependant, est que le dispositif expérimental utilisé ne permet de

disposer que d'énergie d'accélération des ions comprise entre 20 et 180 keV. Le Tableau 4.4 donne les conditions d'énergie d'implantation que nous allons utiliser pour chacun des ions, compte tenu des contraintes opératoires.

Ion	B	Ga	In	P	As
Energie (keV)	30	165	180	85	180
Parcours projeté des ions (nm)	100	101	77,4	102	104

Tableau 4.4 : Résultats des simulations.

Pour différencier entre les différents échantillons composés de la couche EO implantée par différents ions et une certaine dose, nous avons adopté la labellisation suivante : EO-dopant-dose. L'énergie d'implantation de chacun des ions est définitivement fixée pour la suite et c'est celle mentionnée dans le Tableau 4.4. Le Tableau 4.5 présente les labels des échantillons implantés. Par exemple, l'échantillon EOGa515 correspond au film EO implanté par des ions Ga à 165 keV et avec une dose de 5×10^{15} at./cm². Pour les échantillons de type EON, la nomenclature reste la même en changeant simplement EO par EON dans le Tableau 4.5. Il faut mentionner que les énergies d'implantation ont pu être conservées car les simulations n'ont pas montré de différences significatives entre les couches EO et EON.

Toutes ces couches implantées ont ensuite subi un recuit thermique à 1100°C pendant 1h sous flux d'azote. Ce recuit permet à la fois la formation des nanoparticules silicium et l'activation des dopants si c'est le cas.

Ion	B	Ga	In	P	As
Dose 1×10^{14} at./cm ²	EOB114	EOGa114	EOIn114	EOP114	EOAs114
Dose 5×10^{14} at./cm ²	EOB514	EOGa514	EOIn514	EOP514	EOAs514
Dose 1×10^{15} at./cm ²	EOB115	EOGa115	EOIn115	EOP115	EOAs115
Dose 5×10^{15} at./cm ²	EOB515	EOGa515	EOIn515	EOP515	EOAs515
Dose 1×10^{16} at./cm ²	EOB116	EOGa116	EOIn116	EOP116	EOAs116
Dose 5×10^{16} at./cm ²	EOB516	EOGa516	EOIn516	EOP516	EOAs516

Tableau 4.5 : Nomenclature des échantillons implantés dans une couche EO.

Résumé :

Cette partie a décrit la procédure expérimentale de fabrication des couches. Après avoir effectué un dépôt PECVD de couche d'oxynitride de silicium riche en silicium EO et EON, les échantillons ont été implantés. Les conditions d'implantation pour avoir les dopants disposés au milieu de la couche SiO_xN_y ont été déterminées grâce à des simulations TRIM®. Différentes doses de dopant allant de 10^{14} à 5×10^{16} at./cm² ont été implantées. Finalement, ces couches implantées ont subi un recuit thermique à 1100°C 1h.

4.3. Propriétés structurales et optiques des couches ONRS dopées

Dans cette partie, nous allons présenter les conséquences de l'incorporation de différents éléments dopants dans la matrice ONRS sur la taille et la distribution en taille des nanoparticules formées, et également déterminer la position des atomes dopants dans la matrice diélectrique. On traitera chacun des atomes dopant séparément avant de faire une analyse globale pour le cas de la très forte dose d'implantation.

4.3.1. Dopage des couches ONRS par l'Arсениc

a. Profil des atomes d'arsenic

Des ions Arsenic ont été implantés dans une matrice EO à une énergie de 180 keV et à des doses variant de 10^{14} à 5×10^{16} at./cm². Afin de localiser le dopant dans la matrice, nous avons mesuré le profil de distribution des atomes dopants par la méthode par RBS. Le profil pour EOAs516, l'échantillon le plus dopé, est donné en Figure 4.10 comme exemple. On peut noter que le profil mesuré est très proche du profil simulé par TRIM®, et ce même après recuit. Ceci indique que l'arsenic n'a diffusé que très localement durant le recuit. On retrouve bien un maximum d'éléments Arsenic au milieu de la couche EO, avec une distribution gaussienne caractéristique des profils d'implantation. On peut également faire remarquer la très forte concentration d'arsenic dans la matrice puisqu'on est à des valeurs de 5×10^{21} As/cm³.

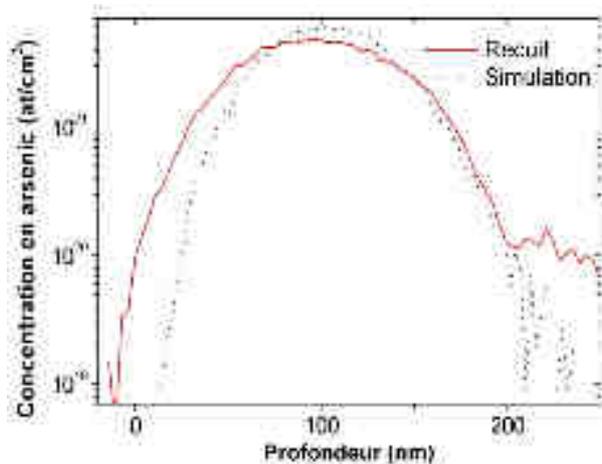


Figure 4.10 : Profils de concentration TRIM® et expérimental (RBS), de l'arsenic dans l'échantillon EOAs516 recuit.

b. Analyse MET

La Figure 4.11 donne l'image de microscopie électronique à transmission (MET) de l'échantillon EOAs516.

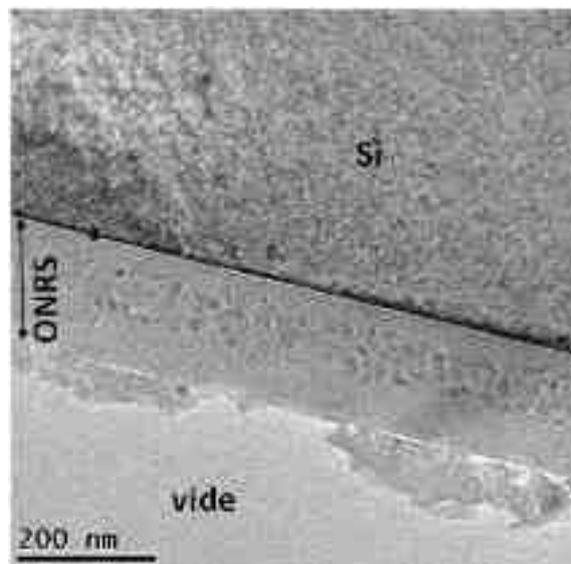


Figure 4.11 : Image MET de EOAs516.

Comme attendu, le contraste est relativement faible pour permettre de déceler les nanoparticules silicium formées dans la matrice EO riche en oxygène. Le seul moyen de distinguer les nanoparticules de Si de la matrice est de disposer de nanocristaux bien orientés. Toutefois, l'intérêt de l'image MET est ici de constater qu'il existe un fort contraste au niveau de ces particules. Ceci peut signifier deux choses : soit que c'est un contraste cristallin dû à une forte cristallinité des nanoparticules, soit que c'est un contraste de masse (Si versus As) indiquant que l'arsenic est présent sous forme de nanoparticules ; une combinaison des deux ne peut pas être exclue non plus. Par ailleurs, nous constatons que l'arsenic est présent principalement au milieu de la couche, ce qui est en accord avec le spectre analyse par RBS de la Figure 4.10.

La Figure 4.12 donne les images TEM en énergie filtrée (EFTEM) de l'échantillon non dopé et des échantillons EOAs116 et EOAs516. Initialement le diamètre des nanoparticules avant dopage était de 4,3 nm. Avec un dopage à 10^{16} As/cm², la taille des nanoparticules de silicium n'a pas variée (4,1 nm de diamètre en moyenne). Par contre, avec un dopage à 5×10^{16} As/cm², le diamètre des nanoparticules de silicium a très fortement augmenté et a atteint des valeurs jusqu'à de 20 nm. Cette variation de taille n'est pas due à une superposition de nanoparticules car les images ont été prises dans de bonnes conditions (carte d'épaisseur inférieure à 0,2-0,3). Un profil de taille a alors été mesuré et il est donné dans la Figure 4.13. Pour effectuer ce profil, la couche a été subdivisée en plusieurs couches de 30 nm d'épaisseur chacune. Au total nous avons environ 5 points par couche. La distribution en taille est assez bien corrélée avec le profil d'implantation avec un maximum trouvé pour la taille aux alentours de 100 nm qui est le parcours projeté R_p de l'As dans EO. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la formation des nanoparticules est régie par un processus de maturation d'Ostwald.

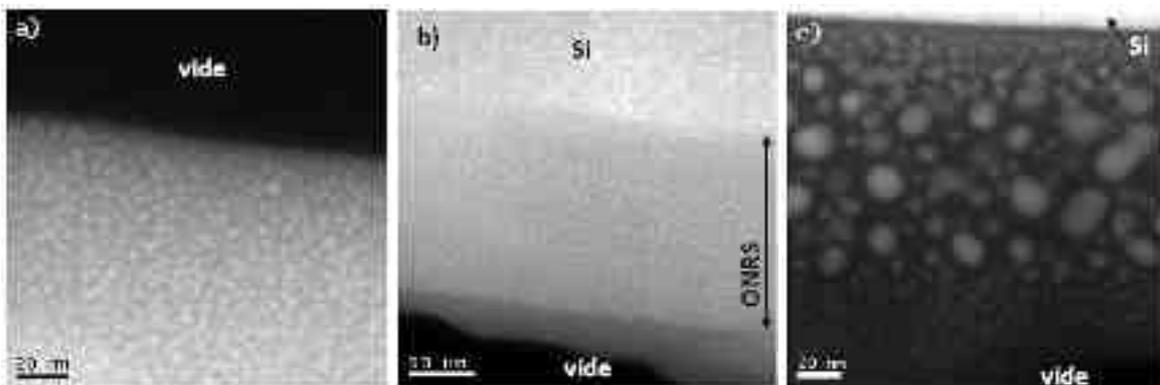


Figure 4.12 : Image de microscopie électronique en transmission à énergie filtrée sur le pic du plasmon du silicium pour un échantillon EO (a) EOAs116 (b) et EOAs516(c).

Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer cette augmentation de la taille et seront étudiées tout au long de ce chapitre:

- (a) Accroissement de la diffusivité due aux défauts d'implantation.
- (b) Accélération de la diffusion des espèces due à une diffusion accrue en milieu dopé.
- (c) Augmentation du nombre d'atomes disponibles pour la formation des particules.
- (d) Diminution du nombre d'atomes d'oxygène et d'azote lié au silicium.
- (e) Augmentation du paramètre de maille des nanoparticules induit par la présence de nouvelles espèces.

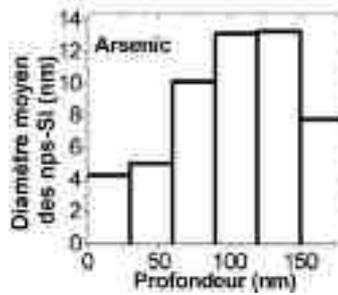


Figure 4.13 : Distribution du diamètre des nanoparticules pour un échantillon EOAs516 (d).

Puisque la formation des nps-Si se déroule ici après l'implantation et recuit, il ne peut pas être exclu que cette dernière ait une influence sur la nucléation et formation de ces particules de Si. De nombreux défauts sont créés lors de cette opération. Ces défauts pourraient alors servir de site de nucléation et accélérer la diffusion. Mokry *et al.*³³ ont implanté du silicium dans de l'oxyde de silicium à forte énergie pour séparer le profil des défauts du profil de silicium. Ils ont alors remarqué que le profil de la taille des nps-Si était plus corrélé aux défauts générés qu'à l'excès de silicium dans la matrice. Il se peut donc que ces défauts jouent un grand rôle sur la nucléation des particules.

Le type d'ion implanté peut lui aussi être important. En incérant des dopants, la matrice est modifiée. Ces dopants peuvent eux aussi agir sur la diffusion du silicium. Uematsu *et al.*³⁴ ont montré qu'en augmentant le nombre d'impuretés de bore, la diffusivité du Si augmentait. Hao *et al.*²³ ont constaté une augmentation de la taille des nanocristaux de Si avec un dopage à 0,5% de P (de 4 nm à 8 nm). Cette fois le dopage a été réalisé in-situ par pulvérisation lors du dépôt. Il n'y a pas d'implantation donc pas les défauts induits par cette technique. L'augmentation de la taille est dans ce cas uniquement attribuée à la présence du phosphore.

Nous allons tenter d'expliquer l'augmentation de la taille des nanoparticules de Si que nous avons observée en utilisant la démarche théorique. Nous avons utilisé les travaux de simulation décrits dans le chapitre 3. Le but est de retrouver le paramètre DC correspondant à nos couches en utilisant le modèle de maturation d'Ostwald pour un système non dilué. Pour ce faire la durée du recuit thermique est fixée à 1h. La Figure 4.14 trace le diamètre de la particule en fonction du produit DC pour une fraction volumique de silicium en excès de 22%. Il faut noter que ces simulations ont été réalisées avec une énergie de surface de 1,2 J/m². Comme attendu, le diamètre augmente d'une manière importante avec le paramètre DC. Deux valeurs de diamètre sont reportées : 4,3 nm correspondant au diamètre des nps Si dans une couche non dopée et 13,3 nm correspondant à la taille des grosses nanoparticules pour l'échantillon EOAs516. Les points d'intersection montrent que le produit DC a augmenté d'un facteur 75. Comme a priori la solubilité est inchangée (même matrice), c'est le coefficient de diffusion apparent du silicium qui justifie cette augmentation importante. Rappelons que nous n'avons tenu compte que de la modification du coefficient de diffusion apparent du silicium liée à l'effet du dopant ou des défauts.

Considérons le cas où le dopant diffuse à l'intérieur de la nanoparticule. Le nombre d'atomes (Silicium et dopant) disponibles pour faire grossir les nanoparticules augmente. Pour l'échantillon EOAs516, l'arsenic représentant environ 6% volumique au maximum du pic ; cela correspond à une augmentation de la fraction volumique totale d'atomes en excès de 22 à 28%. La courbe d'évolution de la taille en fonction du produit DC pour une fraction volumique en excès de 28% est aussi tracée dans la Figure 4.14. On remarque alors que le produit DC nécessaire est alors plus faible et ne représente plus que 45 fois le produit DC pour l'échantillon non dopé. C'est à nouveau le coefficient de diffusion du silicium qui justifie cette augmentation. Cette analyse suggère que les atomes de

dopant se comportent exactement comme le silicium et que tous les atomes de dopants se retrouvent dans les nanoparticules.

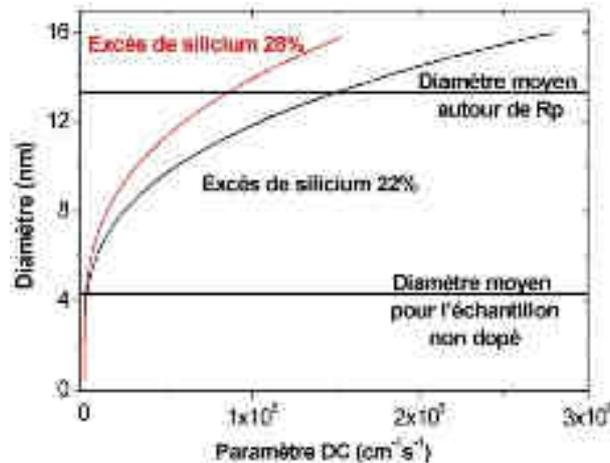


Figure 4.14 : Rayon en fonction du produit DC pour un excès de 22% et un excès de 28%.

Nous avons ainsi étudié les deux cas extrêmes où le dopant est totalement absent de la nanoparticule ou à l'inverse totalement présent en son sein. Dans tous les cas, le coefficient de diffusion apparent a augmenté d'un facteur important compris entre 45 et 75 fois le coefficient de diffusion du silicium dans l'échantillon non dopé.

Résumé :

Cette partie a mis en évidence l'effet du type de dopant sur la formation et la croissance des nanoparticules. L'augmentation constatée de la taille des nps-Si formées après implantation et recuit peut provenir de différentes causes :

- Accroissement de la diffusivité due aux défauts d'implantation.
- Accélération de la diffusion des espèces due à une diffusion accrue en milieu dopé.
- Augmentation du nombre d'atomes disponibles pour la formation des particules.
- Diminution du nombre d'atomes d'oxygène et d'azote lié au silicium.
- Augmentation du paramètre de maille des nanoparticules induit par la présence de nouvelles espèces.

L'étude des défauts générés par l'implantation ionique fera l'objet d'une partie au 4.4. Une question reste pour l'instant toujours ouverte : où se localise le dopant ?? Est-il inséré dans les nanoparticules ou est-il noyé dans la matrice ? Cette question clé pour le dopage des nanostructures va être traitée dans la partie 4.3.1c. Dans cette partie, nous étudierons également l'influence éventuelle des dopants sur le paramètre de maille du silicium.

c. Localisation des atomes d'arsenic

Les analyses par RBS ont permis d'avoir une idée de la position grossière des atomes arsenic dans le volume de la couche totale. Il convient maintenant de caractériser ces échantillons à l'échelle nanométrique pour déterminer la localisation précise dopant au sein de la matrice et surtout sa localisation par rapport aux nanoparticules. En effet une question importante de ces dernières années est la position des dopants. Sont-ils dans la particule ? A l'interface nanoparticule-matrice ? Ou simplement dispersés aléatoirement dans la matrice ou préférentiellement dans une région de la matrice ?

Afin de répondre à cette question, il est nécessaire d'effectuer une cartographie chimique de la couche ONRS dopée. Plusieurs méthodes existent, notamment la sonde tomographique atomique³⁵ ou la cartographie par dispersion d'énergie de rayon X³⁶. C'est cette dernière que nous avons pu utiliser.

Pour se faire, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage en transmission (STEM). Le schéma de principe est donné en Figure 4.15. Dans ce cas, une sonde électronique est focalisée sur l'échantillon puis balayée. Lorsque l'échantillon est traversé par le faisceau d'électrons, les électrons perdent de l'énergie en en cédant à la matière. Deux phénomènes peuvent être étudiés : les pertes énergétiques des électrons du faisceau ou la désexcitation de la matière traversée. En mesurant les pertes énergétiques des électrons, on peut réaliser des spectres de pertes d'énergie et des images en énergie filtrée. La désexcitation de la matière s'effectue notamment par émission de rayons X. Ce sont ces rayons X qui seront détectés. Il faut noter que le rendement de conversion de cette désexcitation est très faible (quelques pourcents). De plus les rayons X ne sont pas une méthode appropriée pour quantifier les atomes légers comme l'azote ou l'oxygène. Il n'y aura alors qu'une information qualitative pour ces éléments.

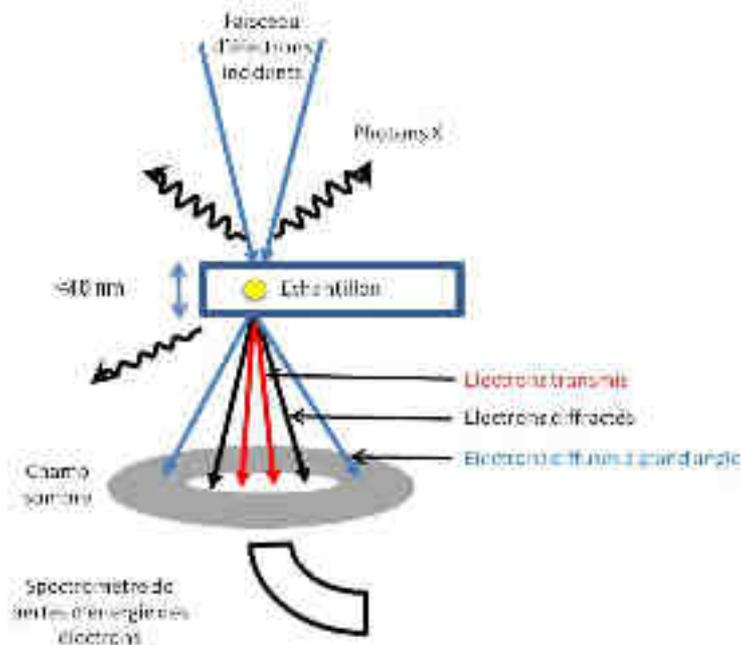


Figure 4.15 : Principe de la microscopie électronique en transmission à balayage avec émission de photons X.

Le faisceau d'électron est ensuite détecté au moyen d'un détecteur champ clair pour les électrons faiblement déviés (essentiellement diffractés) et un détecteur champ sombre pour les électrons fortement déviés (électrons diffusés de manière incohérente). Le détecteur champ clair est très sensible aux contrastes d'épaisseur et de cristallinité. Le détecteur champ sombre est lui très sensible aux contrastes d'épaisseur et de masse atomique des atomes traversés. Le diamètre de la sonde dépend du courant qui sera utilisé pour le faisceau et varie de 0,5 nm à 0,09 nm pour respectivement les forts et faibles courants. Enfin un détecteur de rayon X a été utilisé pour déterminer les radiations de désexcitation.

Dans cette première partie sur la localisation du dopant, nous allons nous focaliser d'abord sur l'échantillon le plus dopé à l'arsenic (EOAs5e16 ; dose de 5×10^{16} at./cm²). La taille de la sonde STEM est 0,15 nm pour un courant de 240 pA. Pour une analyse chimique des nanoparticules de la Figure

4.16a représentant les trois nanoparticules de silicium dénommées A, B et C, nous avons effectué des cartographies X dessus. Cette image a été obtenue dans une zone riche en arsenic proche du milieu de la couche. La taille des particules correspond bien avec celle mesurée en EFTEM. Les images b et c présentent les cartographies X de l'oxygène et de l'arsenic respectivement mesurées exactement dans la même zone que pour l'image STEM, c'est à dire pour les nanoparticules A,B et C et la matrice les enrobant. A chaque point des Figure 4.16b et c correspondent en réalité un spectre EDX ; Les cartographies représentant en fait l'intensité des pics associés à l'oxygène (raie Ka à 0,525 keV) et à l'arsenic (raie La à 1,28 keV) respectivement. L'échelle de couleur est donnée sur la droite de l'image. Le rouge (bleu) représente un nombre élevé (respectivement faible) d'atomes. Les rendements d'émission des atomes n'étant pas les mêmes, les échelles de couleur ne peuvent pas être comparées.

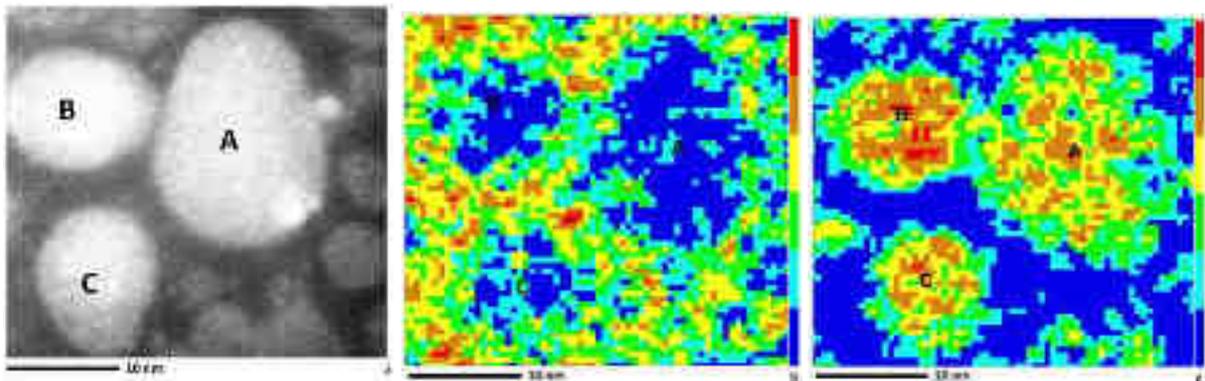


Figure 4.16 : (a) Image STEM ; (b) cartographie X sur l'oxygène ; (c) cartographie X sur l'Arsenic.

Les évidences principales qu'on peut tirer de ces images sont les suivantes : Les nanoparticules en blanc sur l'image STEM (Figure 4.16a) sont bien corrélées avec une absence d'oxygène (signal faible (bleu) dans la Figure 4.16b) et la présence d'arsenic (signal fort (rouge) dans la Figure 4.16c). Malheureusement, la cartographie X sur la raie K du silicium (1,74 keV) n'est pas exploitable. En effet puisque la matrice et les nanoparticules sont composées de silicium, il est difficile de distinguer les atomes issus de la matrice et ceux issus des particules.

Nous avons repris l'image STEM sur la Figure 4.17a car nous souhaitons analyser le contenu plus finement encore. Le contraste constaté dans cette image est dû au contraste de masse. Le silicium dans les nanoparticules, bien que plus dense que le SiON, ne devrait pas apparaître aussi bien en image STEM. Si on l'observe aussi clairement, c'est dû certainement à la présence des atomes dopants arsenic au sein des particules. En fait, la Figure 4.16 est une projection de notre échantillon. Il n'est à priori pas possible de savoir si l'arsenic se situe en surface ou en volume dans la particule. Néanmoins, si on effectue un profil d'arsenic dans la direction de la flèche, on obtient le résultat donné en Figure 4.17b. Ce sont des profils de type parabolique pour les deux particules C et A. Comment interpréter ces courbes ?? Nous allons tenter de modéliser ce comportement.

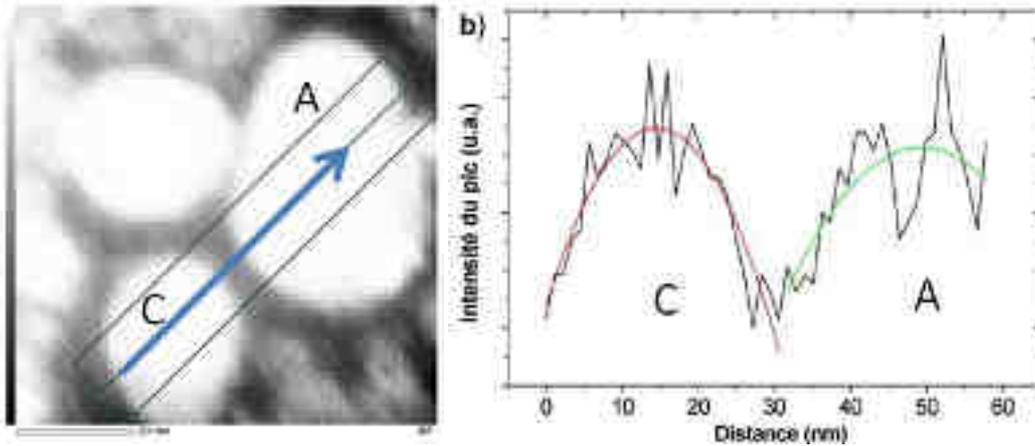


Figure 4.17 : (a) Image STEM ; (b) profil mesuré sur l'arsenic (As L).

Pour modéliser la localisation du dopant, nous supposons qu'il est soit présent uniquement en surface soit inséré dans le volume de la nanoparticule Si. Nous admettons que le dopage est homogène pour chacune des configurations.

La Figure 4.18 schématise le concept exposé ci-après en supposant une nanoparticule Si sphérique. La grandeur R est ainsi le rayon d'une nanoparticule. On suppose une largeur de sonde fini notée a.

Dans le cas où les dopants seraient présents en surface, le nombre de dopants devra être proportionnel à l'arc de cercle. On en déduit:

$$[As]_{surf} \propto 2R \times (\text{acos}\left(\frac{r_1}{R}\right) - \text{acos}\left(\frac{r_2}{R}\right)) \quad 4-1$$

Dans le cas d'un dopage de la particule en volume, on peut estimer la concentration en Arsenic ainsi:

$$[As]_{vol} \sim 2R \sin(\text{acos}\left(\frac{r_1 + r_2}{2R}\right)) = 2R \left(1 - \left(\frac{r_1 + r_2}{2R}\right)^2\right) \quad 4-2$$

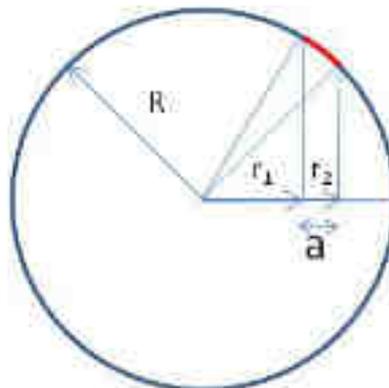


Figure 4.18 : Schéma d'une nanoparticule pour le calcul du profil.

En déterminant le nombre de dopant par petits intervalles, on trouve que les allures du profil de dopage sont totalement différentes. Ces allures sont données en Figure 4.19. Dans le premier cas où les dopants décorent la périphérie de la nanoparticule, le profil montre deux pics étroits et bien distincts. Dans le deuxième cas où les particules sont localisées à l'intérieur, le profil est de type parabolique. Cette réflexion a déjà été utilisée pour des structures cœur-coquille d'AgCu mesurées en EFTEM³⁷. En comparant le résultat du modèle de la Figure 4.19b avec les profils mesurés montrés sur la Figure 4.17b, on peut avancer que le dopage par l'arsenic semble se faire de préférence en

volume de la nanoparticule. Les courbes lisses superposées sur le signal mesuré sont des paraboles obtenues par ajustement mathématique.

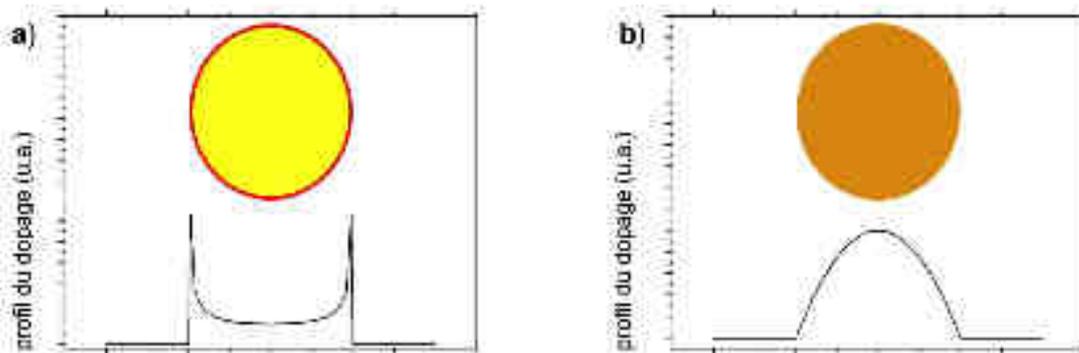


Figure 4.19 : Allure du profil suivant que le dopant se situe en surface (a) ou en volume (b).

Grâce aux analyses STEM et aux profils déduits des cartographies X, on peut affirmer sans ambiguïté que les atomes d'arsenic sont essentiellement insérés dans le volume du silicium. Cela signifie que lors du recuit, l'arsenic déserte la matrice riche en oxygène mais diffuse et s'incorpore dans la nanoparticule silicium. Ce résultat est en accord avec les mécanismes de diffusion de l'arsenic pour le silicium massif et l'oxyde de silicium. En effet, avec un coefficient de ségrégation de l'ordre de 2000^{38} , l'arsenic préfère le silicium par rapport à l'oxyde de silicium. D'autres résultats vont dans le même sens dans le cas de silicium nanométrique. Dans notre cas, les atomes d'arsenic dilués dans la matrice avant le recuit, semblent s'associer avec les atomes de silicium pour aider à la nucléation et former ensemble les nanoparticules de Silicium contenant des atomes d'arsenic en grande quantité.

Nos constatations pourraient sembler en contradiction avec celles de Ruffino *et al.*³² qui ont mesuré la concentration d'arsenic avant et après recuit dans une couche de 30 nm de silicium au milieu de deux couches d'oxyde de silicium ; ils ont trouvé qu'après recuit, l'arsenic a principalement diffusé dans le silicium pour s'arrêter à l'interface silicium / oxyde de silicium. Ce phénomène était alors expliqué par une diffusion de l'arsenic bien plus grande dans le silicium que dans l'oxyde (4 ordres de grandeur à 950°C), l'oxyde de silicium jouant alors le rôle de barrière de diffusion. Dans notre cas, La structure étant un oxynitride de silicium riche en silicium qui n'est pas une phase stable, il n'y a pas encore de barrière établie entre le silicium et l'oxynitride de silicium et l'arsenic n'a pas à traverser un diélectrique avant de s'associer au silicium. C'est certainement cette différence qui explique le comportement différent entre nos résultats et ceux de Ruffino. Par ailleurs, une structure similaire à la nôtre a été réalisée par Mathiot *et al.*³⁹. Dans leur cas, ils ont co-implanté du silicium et de l'arsenic dans une matrice de SiO₂ suivie d'un recuit thermique à 1100°C qui a permis la nucléation de nanoparticules de silicium dopées à l'arsenic. Grâce à la sonde tomographique, ils ont montré que les atomes d'arsenic étaient présents dans le volume de la particule, comme dans notre cas.

d. Etude quantitative du dopant

Puisque nous avons été capables de localiser le dopant de manière qualitative, il serait intéressant de le modéliser de manière quantitative. Pour ce faire nous avons effectué la somme de tous les spectres X de la nanoparticule A de la Figure 4.16 pour chacun des éléments chimiques qui constituent la particule. Le spectre résultant est donné en Figure 4.20. Différentes raies apparaissent sur ce spectre. Il y a bien sûr la raie Ka du silicium et la raie La de l'arsenic. La raie Ka du carbone est due à la contamination sous faisceau. Nous avons d'ailleurs remarqué qu'après les mesures, la zone est marquée. Cette contamination est néfaste car l'épaisseur de la couche augmente du fait de

l'incorporation de ce carbone. Les raies Ka du cuivre et du chrome sont dues à l'environnement du microscope et au porte échantillon. On peut également constater la présence d'une raie d'oxygène. Cette dernière peut être due à la matrice autour de la particule qui par projection apparaît sur le spectre. Il faut de plus rappeler que cette raie n'est pas quantitative car le rendement de l'émission de photon X par l'oxygène est très faible.

En supposant la particule uniquement composée de silicium et d'arsenic, il est possible de déterminer le rapport entre les concentrations de ces deux éléments en utilisant les facteurs K standard du logiciel. Nous avons appliqué cette méthode sur nos nanoparticules A, B et C de la Figure 4.16a. On trouve alors que la particule A est composée de 72% de silicium et de 28% d'arsenic soit un rapport d'un facteur 3. En se basant sur les résultats de Servanton *et al.*⁴⁰ une erreur importante, de $\pm 30\%$ peut être mesurée en EDX et attribuée aux conditions expérimentales. Nous avons obtenu des teneurs similaires sur les autres nanoparticules B et C. Pour autant, nous avons trouvé que le rapport des concentrations C_{As}/C_{Si} déduites des analyses EDX est en accord avec le rapport entre le silicium en excès (15% at.) et le maximum de concentration en arsenic (5,5% at.) dans la matrice qu'on a déterminé par l'analyse par RBS. Ce résultat indique que la majorité du silicium en excès et l'arsenic forment ensemble les nanoparticules. En ayant plus d'atomes disponibles pour la formation de nanoparticules (atomes d'arsenic en plus de ceux de silicium en excès), on peut évidemment former de plus grosses particules. Les particules seront d'autant plus larges que la quantité d'arsenic disponible dans la matrice est grande. C'est le cas des très fortes doses implantées. C'est ce que nous observons.

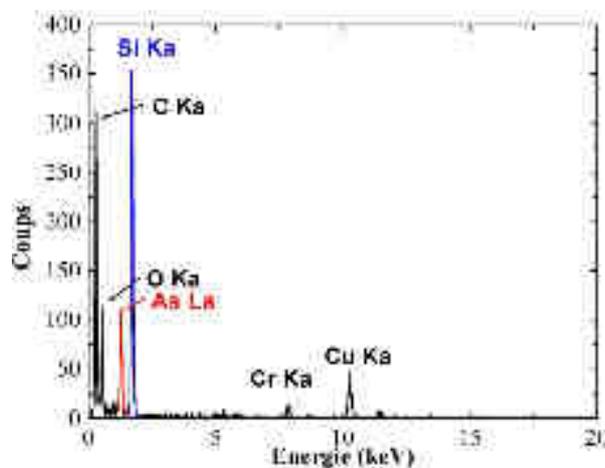


Figure 4.20 : Spectre EDX de la nanoparticule A.

Avec près de 25% d'arsenic dans les particules, on est bien au-delà de la solubilité limite de l'arsenic dans le silicium massif qui est de l'ordre de 1% à 1100°C !! Il y a un risque de voir apparaître une nouvelle phase de SiAs notamment¹. Si c'est le cas, cela devrait se traduire par l'apparition de nouvelles taches sur le cliché de diffraction à des distances ne correspondant pas à celles du silicium. Cet effet serait encore plus probable si la concentration d'arsenic est très élevée. Pour élucider ce point, nous avons effectué une mesure de diffraction de l'échantillon EOAs516, donc le plus dopé. Le cliché est donné sur la Figure 4.21a.

Le substrat de silicium a été volontairement laissé pour voir la différence entre la position des taches de diffraction du substrat et celle des nanoparticules. On ne voit pas apparaître de nouvelles distances. Ceci indique qu'il n'y a - à priori - pas de formation de nouvelles phases dans les nanoparticules de Si.

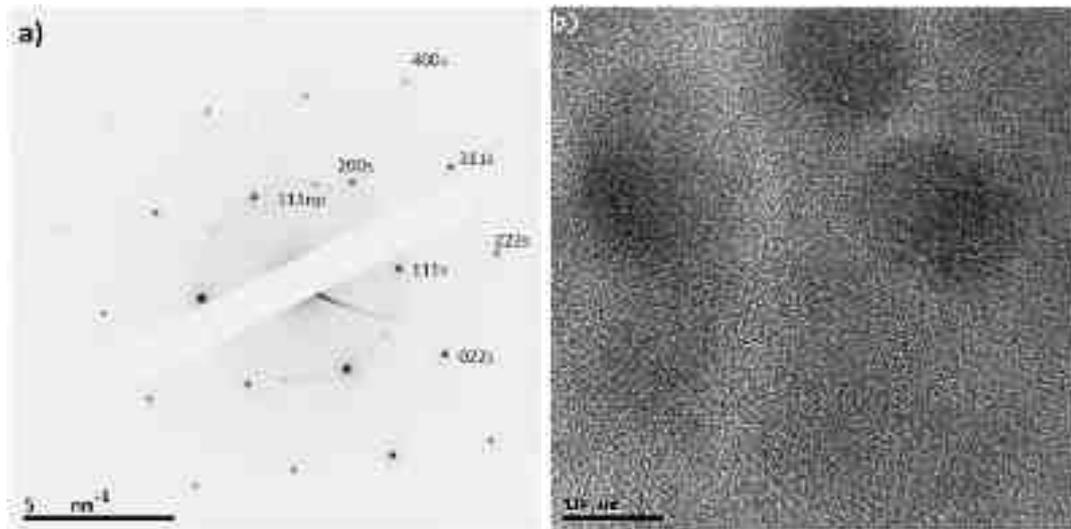


Figure 4.21 : Diffraction (a) et image haute résolution (b) de l'échantillon EOAs516.

Nous souhaitons nous assurer d'avantage de cette hypothèse, alors nous nous sommes intéressés encore de plus près à la phase du composé SiAs. Le diagramme de phase ainsi que la représentation de la maille de l'alliage SiAs sont données sur la Figure 4.22a et la Figure 4.22b respectivement. La maille, bien qu'étant très différente de celle du silicium peut ressembler, si on la regarde selon l'axe (001), à la maille du silicium. Le cliché de diffraction attendu est celui donné en Figure 4.23 pour la maille de SiAs. Ce cliché est proche de celui mesuré pour le substrat de silicium.

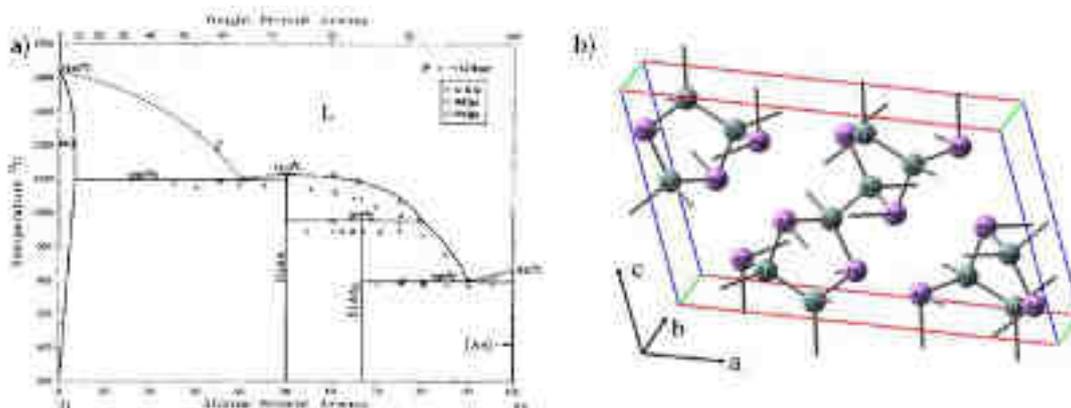


Figure 4.22 : Données sur le composé Si-As : (a) Diagramme de phase du composé Si-As⁵ ; (b) Représentation de la maille de SiAs selon Kutzner et al.⁴¹

En mesurant une image TEM en haute résolution et en prenant sa transformée de Fourier, nous effectuons une mesure très locale. Du coup nous avons très peu de statistique. Comme de plus il faut que la nanoparticule soit bien orientée, rien ne contredit le fait que l'on ait fait ressortir l'axe (0 0 1).

Afin d'augmenter la statistique, il faut intégrer sur une plus grande plage contenant un très grand nombre de nanoparticules. En section transverse, nous sommes limités à l'épaisseur de la couche. Afin d'augmenter le nombre de grosses particules dans le champ de vision, nous avons préparé un échantillon en vue plane. La diffraction de la vue plane est donnée en Figure 4.24. Une étude des différentes taches de diffraction indique la présence de silicium cristallin uniquement^{42,43}. Les familles de plan du silicium (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511) apparaissent alors. Puisque nous sommes en vue plane, nous avons beaucoup de statistique et devrions pouvoir voir toutes les

phases. Des familles du SiAs différentes de celles du silicium devraient apparaître si elles existent. Ces mesures en diffraction n'ont pas mis en évidence la présence de la phase SiAs.

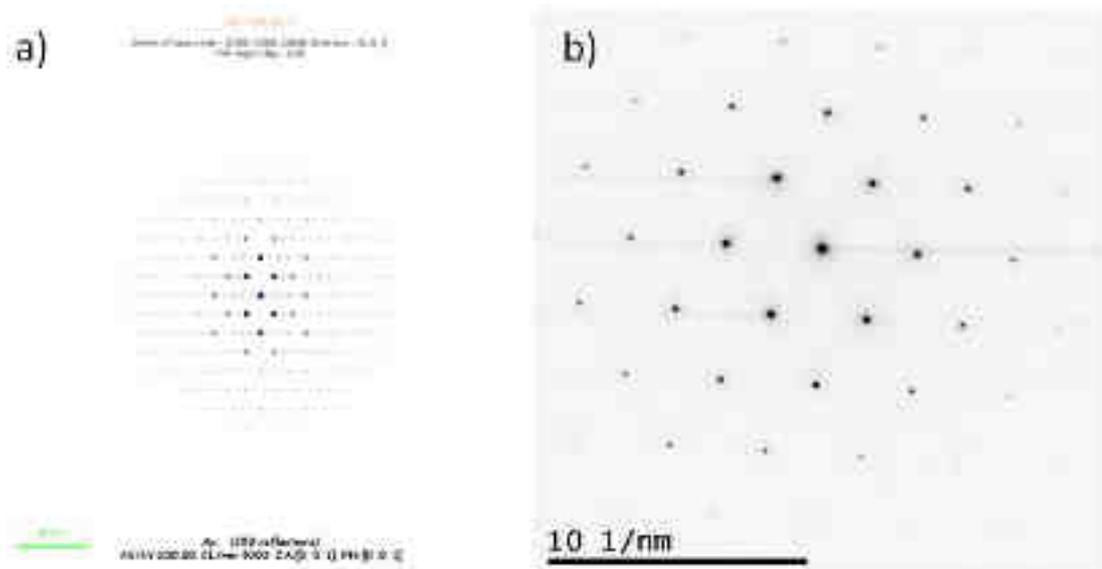


Figure 4.23 : Clichés de diffraction : (a) Diffraction selon l'axe (0 0 1) du Si-As réalisée par simulation avec CaRIne® ; (b) Diffraction mesurée pour le silicium dans le substrat.

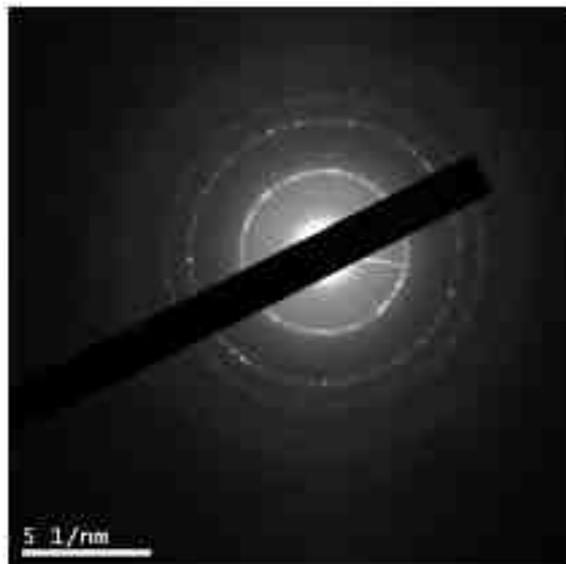


Figure 4.24 : Diffraction de la vue plane de l'échantillon EOAs516

Par ailleurs, Kutzner *et al.*⁴¹ ont calculé et mesuré des spectres Raman pour la phase de SiAs dans certaines conditions expérimentales. Ils ont montré que la phase de SiAs présente deux bandes très intenses à 99 et 373 cm^{-1} . Pour vérifier ce point, nous avons réalisées des mesures Raman sur nos échantillons du plus faiblement dopé au plus fortement dopé. Les spectres sont présentés sur la Figure 4.25. Dans notre cas, aucune bande correspondant à la phase SiAs n'est apparue même pour les échantillons les plus fortement dopés en arsenic.

Pour résumer l'arsenic étant un atome beaucoup plus gros que le silicium (le rayon de covalence est de 1,21 Å pour l'arsenic contre 1,17 Å pour le silicium) ; le paramètre de maille de la nanoparticule silicium est susceptible d'augmenter sensiblement lorsqu'on y introduit beaucoup d'arsenic avec la conséquence d'augmenter la taille effective de la maille. On vient de démontrer qu'il n'y a pas vraiment de différence entre la contribution du substrat de silicium et celle des

particules dans le cliché de diffraction, signifiant qu'on n'a pas de formation de la phase SiAs. De plus on a trouvé que le paramètre de maille est d'environ 0,53 nm pour une nanoparticule qui est le même que pour le silicium du substrat. La valeur théorique attendue est aux alentours de 0,54 nm⁵, très proche de la valeur mesurée. Ainsi on peut considérer qu'il n'y a pas de variation du paramètre de maille. Cela semble aussi se confirmer par les travaux de Hu⁴⁴ qui a reporté une influence négligeable d'un dopage à l'arsenic sur le paramètre de maille. Il faut citer également les travaux de Cargill *et al.*⁴⁵ qui ont montré qu'à très fort dopage, le paramètre de maille a tendance à diminuer⁴⁶ mais qu'après un recuit thermique ce paramètre augmentait. La diminution du paramètre de maille pour Cargill *et al.*⁴⁵ a été attribuée à une modification de la bande de conduction et à la présence de complexe d'arsenic inactif électriquement. L'augmentation de la taille après recuit mesurée en EFTEM pour les échantillons dopés n'est clairement pas due à une modification des paramètres de maille.

e. Effet du dopage arsenic sur la cristallisation des nanoparticules Si

Les clichés de diffraction ainsi que les images hautes résolutions obtenues dans la partie précédente attestent de la présence de nanocristaux de silicium dans la matrice EO. Néanmoins ces observations ne permettent pas de quantifier la part d'amorphe et de cristallin dans les nanoparticules. De plus il est attendu à ce que les dopants jouent un rôle important sur la cinétique de cristallisation des nanoparticules, en référence au silicium massif. Ainsi il est intéressant d'étudier la cristallisation des nanoparticules de silicium dans une matrice SiON dopée. La spectroscopie Raman a été utilisée pour ce propos et les mesures ont été réalisées sur des échantillons ONRS déposés sur quartz pour éviter la contribution du substrat de silicium.

La Figure 4.25a représente différents spectres Raman obtenus sur les échantillons EON recuits après implantation de différentes doses d'arsenic. Le silicium présent sous forme amorphe répond aux nombres d'onde 300, 380 mais principalement à 480 cm⁻¹. Le silicium cristallin répond à 520 cm⁻¹. En analysant les spectres, on constate qu'au fur et à mesure que la dose d'arsenic augmente, la réponse de la phase amorphe diminue et la bande du Si cristallin s'affine. Le seuil pour le cas de l'arsenic semble être à dose 10¹⁵ As/cm².

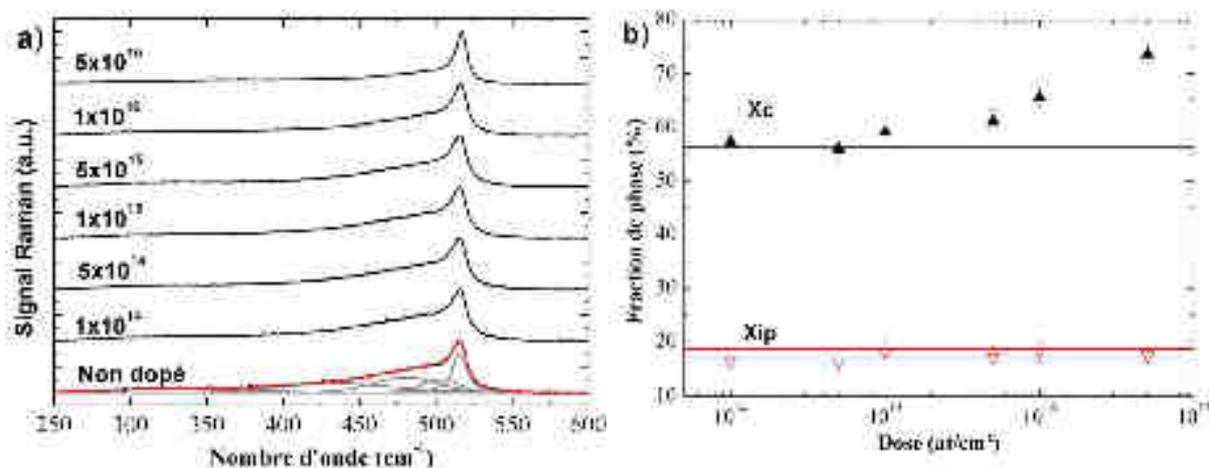


Figure 4.25 : (a) Spectres Raman pour différentes doses d'arsenic ; (b) fraction cristalline et fraction de phase intermédiaire en fonction de la dose d'arsenic pour un échantillon EON.

Pour quantifier cette modification, nous avons utilisé la formule (2-6). Le facteur correctif des sections efficaces est gardé à 0,88 malgré l'augmentation évidente de la taille des nanoparticules Si. Les valeurs de X_c et X_{ip} pour les différentes doses sont données en Figure 4.25b. Une augmentation

nette de la fraction cristalline X_c est observée, passant de 56% à près de 75% à très forte dose. La ligne continue correspond à la fraction cristalline du même échantillon non dopé qui constitue la référence. La fraction volumique X_{ip} liée au silicium sous forme intermédiaire ne semble pas être modifiée, même pour les très fortes doses. Pour les échantillons de type EO, une augmentation de la fraction cristalline a été également constatée comme le montre la Figure 4.26 pour deux doses d'arsenic.

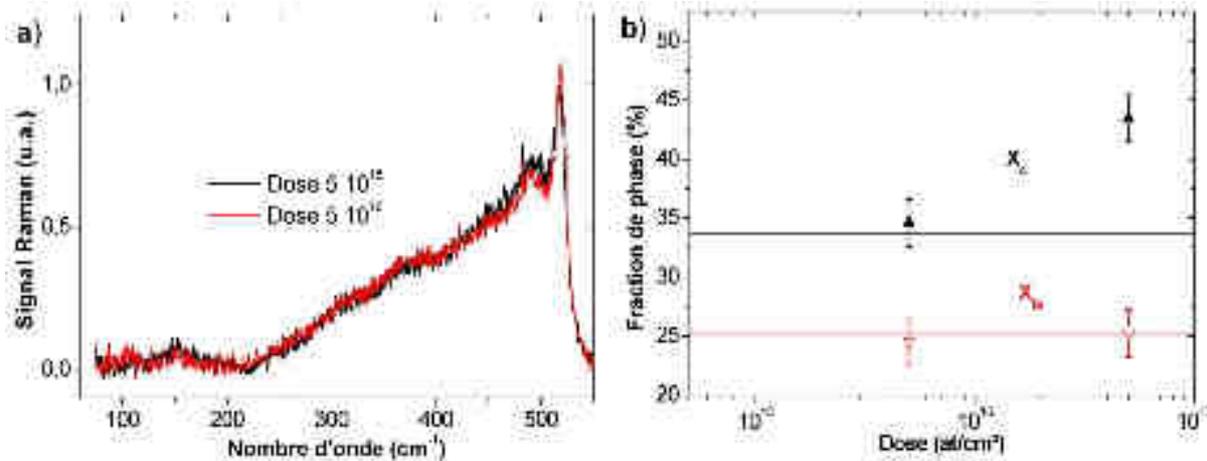


Figure 4.26 : (a) Spectres Raman pour différentes doses d'arsenic ; (b) fraction cristalline et fraction de phase intermédiaire en fonction de la dose d'arsenic pour un échantillon EO.

L'augmentation de la cristallinité des couches avec la dose pourrait être expliquée par différentes causes. La première cause avancée peut être l'effet taille des nanoparticules : en effet il a été déjà démontré que les grandes particules de silicium cristallisent plus facilement que les petites⁴⁷. Nous avons montré précédemment que la taille des particules a tendance à augmenter en incorporant plus d'arsenic (dose croissante), Ceci était valable pour les échantillons EO précédents mais également pour les échantillons EON (cf. Figure 4.27). Ce résultat a d'ailleurs été confirmé dans le chapitre 3. Cette explication est certainement satisfaisante pour la très forte dose de 5×10^{16} As/cm² pour laquelle la taille a fortement augmenté, mais pas convaincante pour une dose de 10^{16} at./cm², pour laquelle la taille ne s'accroît que faiblement (cf. Figure 4.12) alors que la fraction X_c reste élevée. Une autre explication du comportement observé peut être que, l'arsenic, en intégrant des états dans le gap du silicium, induit de nouveaux niveaux d'énergie permettant une cristallisation facilitée lors de la cristallisation de silicium amorphe dans le massif^{48,49}.

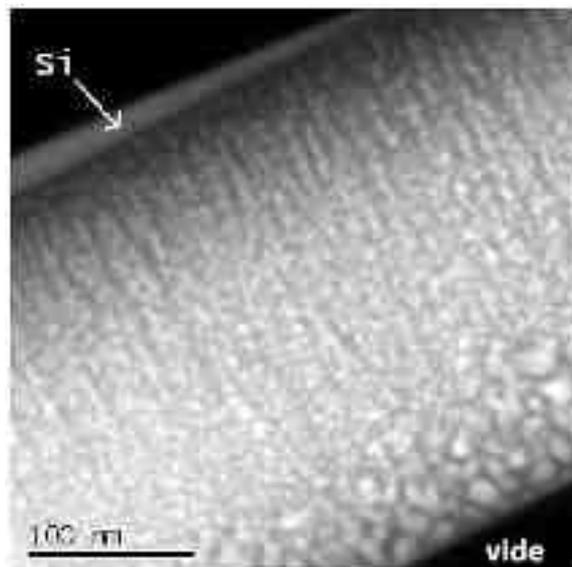


Figure 4.27 : Image EFTEM d'un échantillon EON dopé à 5×10^{16} As/cm².

f. Effet du dopage arsenic sur la photoluminescence des nanoparticules Si

Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène de dopage des nanoparticules de silicium par l'arsenic, nous avons complété les analyses par des mesures de photoluminescence et de conduction électrique sur nos films ONRS dopés. Nous présenterons les mesures électriques dans le chapitre 5. Il est intéressant de comparer ces deux propriétés car très souvent elles évoluent dans un sens opposé. En effet un échantillon présentant une forte photoluminescence conduit mal l'électricité et inversement². Ceci peut être expliqué de la manière suivante : dans un échantillon présentant une bonne conduction, les porteurs peuvent facilement se déplacer. Ainsi la probabilité de recombinaison radiative est plus faible puisque les charges ne sont plus confinées. Inversement si les charges restent confinées, leur mobilité est réduite mais la luminescence est augmentée.

La photoluminescence (PL) des échantillons ONRS dopés a été mesurée avant et après le recuit thermique permettant le changement de phase et la formation des nanoparticules Si. Grâce à cette méthode, différents niveaux d'énergie peuvent être sondés. La Figure 4.28a donne le rapport des intensités de la photoluminescence prise au maximum de l'émission vers 600 nm pour les échantillons implantés mais non recuit par rapport à l'intensité du film non dopé et non recuit. Une décroissance continue de l'intensité de la PL est constatée pour cet échantillon. Cette diminution peut être due aux très nombreux défauts créés lors de l'implantation. De plus on trouve bien une diminution au fur et à mesure que la dose augmente (et donc que le nombre de défauts augmente). Une dose de 10^{14} As/cm² suffit à réduire l'intensité de la PL d'un facteur 5.

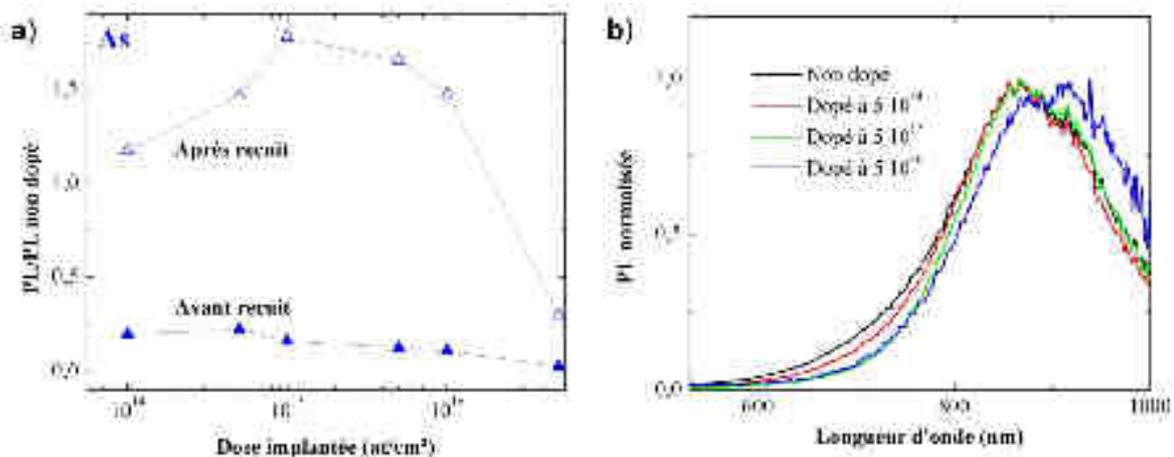


Figure 4.28 : (a) Intensité relative de la photoluminescence par rapport à l'intensité d'un échantillon non implanté à 600 nm pour l'échantillon non recuit et 870 nm pour l'échantillon recuit; (b) Spectres de photoluminescence normalisés pour les échantillons recuits.

Les spectres PL normalisés mesurés sur les films ONRS implantés et recuits sont montrés sur la Figure 4.28b. On peut observer un décalage de la photoluminescence vers les grandes longueurs d'onde pour des doses croissantes. Le décalage observé peut être causé par une augmentation de la taille des particules, ce qui est observé expérimentalement par les mesures de microscopie ; mais il peut également être dû à la passivation des particules comme nous le verrons plus loin. Pour compléter notre analyse, nous avons tracé le rapport entre l'intensité de la photoluminescence et celle de l'échantillon non dopé en la prenant au maximum de l'émission vers 870 nm. Le résultat est montré sur la Figure 4.28a. Deux tendances existent: Pour des doses croissantes jusqu'à 10^{15} As/cm², on constate une augmentation de la photoluminescence. Ce phénomène a déjà été constaté dans la littérature pour le dopage au phosphore et a été attribué^{23,25,50} à l'effet de la passivation des nanoparticules Si par cet élément. Cette passivation est équivalente à celle effectuée avec des

atomes d'hydrogène. Rappelons que les grandes particules ont plus de risques qu'une petite particule de présenter un défaut non radiatif. Ainsi grâce à la passivation, plus de larges particules vont émettre de la luminescence⁵¹. Murakami *et al.*²⁵ ont pour leur part estimé que l'augmentation de l'intensité PL pourrait être le fait du caractère dopant de l'atome et due à la présence de porteurs libres lorsqu'il n'y a que peu de dopants par particules. L'émission pourrait alors aussi s'effectuer au moyen du niveau énergétique induit par le dopant.

Dans le cas des doses supérieures à 10^{15} As/cm², la Figure 4.28a montre une décroissance significative de l'intensité de la photoluminescence. Une explication avancée est le dopage des couches et une désexcitation par effet Auger comme illustré sur la Figure 4.5. Cette dernière hypothèse suppose explicitement le caractère dopant électrique de l'arsenic au sein de la nanoparticule. Comme nous avons démontré précédemment que les atomes arsenic étaient plutôt présents dans les nanoparticules Si, le processus Auger avancé est tout à fait plausible.

Résumé :

Ce paragraphe a permis d'analyser finement les propriétés structurales et optiques des échantillons ONRS dopés à l'arsenic. Les mesures par RBS ont confirmé la présence d'arsenic dans la couche après le recuit à 1100°C. De plus l'arsenic n'a que faiblement diffusé dans la matrice malgré le recuit.

Afin d'étudier l'échantillon à l'échelle nano, nous avons utilisé la technique d'analyse STEM-EDX. La présence effective des atomes d'arsenic dans les nanoparticules Si a alors été démontrée. De plus l'arsenic est présent en forte concentration dans les couches les plus dopées, allant jusqu'à obtenir des nanoparticules Si contenant plus de 25% d'arsenic. Cette concentration est bien supérieure à la limite de solubilité de l'arsenic dans le silicium massif. La formation d'une phase stable du composé Si-As a été recherchée mais les différentes analyses de diffraction et de spectroscopie Raman n'ont pas permis de constater sa présence ni de l'exclure.

Par ailleurs, les analyses Raman effectuées sur les couches ONRS dopées ont mis en évidence le rôle important de la dose implantée du dopant arsenic sur la cristallinité des nanoparticules (environ 30% plus cristalline pour la très forte dose que les nanoparticules non dopées).

Enfin les résultats de photoluminescence des échantillons ONRS dopés plaideraient en faveur d'un dopage électrique des couches avec une diminution de l'intensité à fort dopage, liée à un possible effet Auger.

On peut conclure à ce stade que le dopant Arsenic est tout à fait compatible avec le dopage des nanocristaux de silicium. Qu'en est-il des autres dopants conventionnels ??

4.3.2. Dopage des couches ONRS par le Phosphore

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au cas de l'incorporation d'atomes de phosphore dans la matrice ONRS et à l'interaction des atomes phosphores avec les nanoparticules de silicium. Nous avons utilisé la même procédure que pour le dopage par l'arsenic, à savoir l'implantation ionique des ions phosphore et le recuit thermique pour la séparation de phase et l'activation du dopant. Dans ce cas, une énergie de 85 keV a été utilisée avec des doses comprises entre 10^{14} et 5×10^{16} at./cm². Nous avons suivi le même protocole que pour l'étude de l'arsenic dans la matrice ONRS ; à savoir essayer de localiser l'élément phosphore, sonder la conséquence de sa présence sur la taille des nanoparticules et leur degré de cristallinité et enfin mesurer la photoluminescence des nps-Si dopées au phosphore.

a. Profil des atomes de phosphore

La méthode par RBS ne permet malheureusement pas de mesurer le profil de phosphore dans de bonnes conditions comme nous l'avons fait pour l'arsenic. En effet la masse du phosphore est trop proche de celle du silicium. Nous avons cependant pu mesurer un profil de concentration en phosphore grâce à une cartographie en rayon X (cf. Figure 4.29). Le principe a été expliqué dans le chapitre 4.3.1(a). Au lieu de faire un profil sur une nanoparticule, nous avons effectué un profil sur toute la couche. Ce résultat n'étant pas une mesure absolue mais relative, nous avons normalisé par la dose pour pouvoir comparer les résultats avec ceux simulés. Le signal des cartographies X est beaucoup plus bruité qu'en analyse par RBS. Néanmoins on peut constater de la Figure 4.29 que le phosphore reste présent autour du pic d'implantation. Ceci est prometteur pour la réalisation de nanoparticules de silicium dopées phosphore. Il faut néanmoins vérifier la présence du phosphore au sein des nanoparticules.

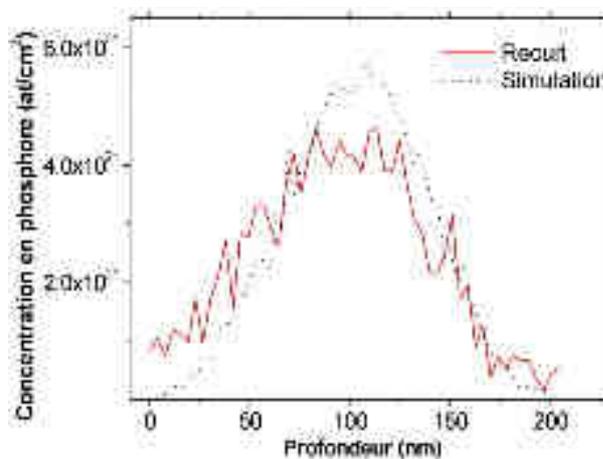


Figure 4.29 : Profil concentration (trait plein) des atomes de phosphore sur EOP516 recuit obtenu par cartographie RX. Les résultats sont comparés à la simulation (trait pointillé).

b. Analyse MET

La Figure 4.30a montre l'image en microscopie électronique en transmission filtrée sur l'énergie de plasmon du silicium de l'échantillon EOP516, donc le plus dopé dans nos conditions. Une forte variation de la taille des nps-Si est observée. La Figure 4.30b indique le diamètre moyen en fonction de la profondeur. Une très bonne corrélation avec le profil de dopage est constatée puisque la taille la plus élevée se situe autour de 100 nm en profondeur de la couche ONRS. Le diamètre moyen des nanoparticules de silicium pour l'échantillon non dopé est de 4,3 nm. Dans le cas du dopage au phosphore, ce diamètre peut atteindre 20 à 25 nm pour les très fortes doses. Une augmentation de la taille avec un dopage au phosphore par d'autres voies que l'implantation ionique a déjà été observée par ailleurs²³. Dans leur cas, La taille des particules a juste doublé, passant de 4 nm à 8 nm.

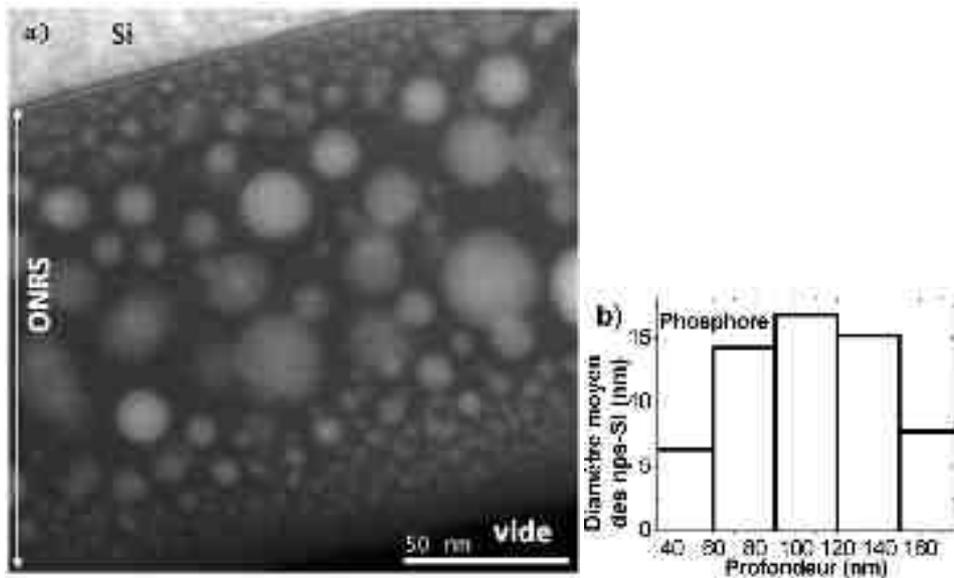


Figure 4.30 : (a) Image de microscopie électronique en transmission à énergie filtrée sur le pic du plasmon du silicium de l'échantillon EOP516 ; (b) Distribution du diamètre moyen des nanoparticules de silicium.

c. Localisation des atomes de phosphore

Les cartographies STEM-EDX ont été acquises et sont données en Figure 4.31. La taille de la sonde STEM est 0,15 nm pour un courant de 240 pA. Il faut indiquer que le rendement X est plus faible pour le phosphore que dans le cas de l'arsenic. Du coup un comptage plus long a été nécessaire. De plus le phosphore étant plus léger que l'arsenic, le contraste de masse en champs sombre sera alors plus faible. Il était nécessaire de trouver une région avec un fort contraste comme du vide de manière à obtenir une zone facilement identifiable pour le recalage automatique. Le dopant ne se situant cependant pas en surface, nous avons utilisé un «morceau» d'échantillon permettant d'avoir un bon contraste entre le vide et la couche. On constate une bonne adéquation entre le champ sombre (Figure 4.31b) et le phosphore déterminé via la raie Ka à 2,02 keV (Figure 4.31d). La Figure 4.31d montre plus de phosphore en dehors des particules que ce qu'on avait trouvé avec l'arsenic. La cartographie pour l'oxygène (Figure 4.31c) est moins bien définie que pour l'expérience en présence d'arsenic.

Afin de prouver la corrélation entre la présence de nanoparticules de silicium et celle du phosphore, il est nécessaire de disposer tout d'abord d'une image des nanoparticules Si. Pour ce faire nous avons utilisé conjointement les techniques de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons et de cartographie EDX. Les électrons ayant traversé la matière perdent une quantité donnée d'énergie correspondant à ce qu'ils ont parcouru. En utilisant la technique STEM, une petite zone est sondée. En mesurant un spectre de perte d'énergie sur le faisceau d'électrons, il est possible d'avoir des informations sur la matière traversée. Contrairement à l'EDX qui est sensible à des atomes présents dans la matière, les pertes d'énergie sont sensibles à des liaisons chimiques comme la liaison Si-Si par exemple. C'est grâce à cette méthode notamment qu'il est possible d'obtenir des images EFTEM. La mesure des spectres d'énergie a été effectuée au niveau des plasmons car il est possible avec un traitement efficace de faire ressortir les liaisons Si-Si⁵². Dans la pratique, en chaque point de l'image STEM va être mesuré un spectre EDX et un spectre de pertes d'énergie.

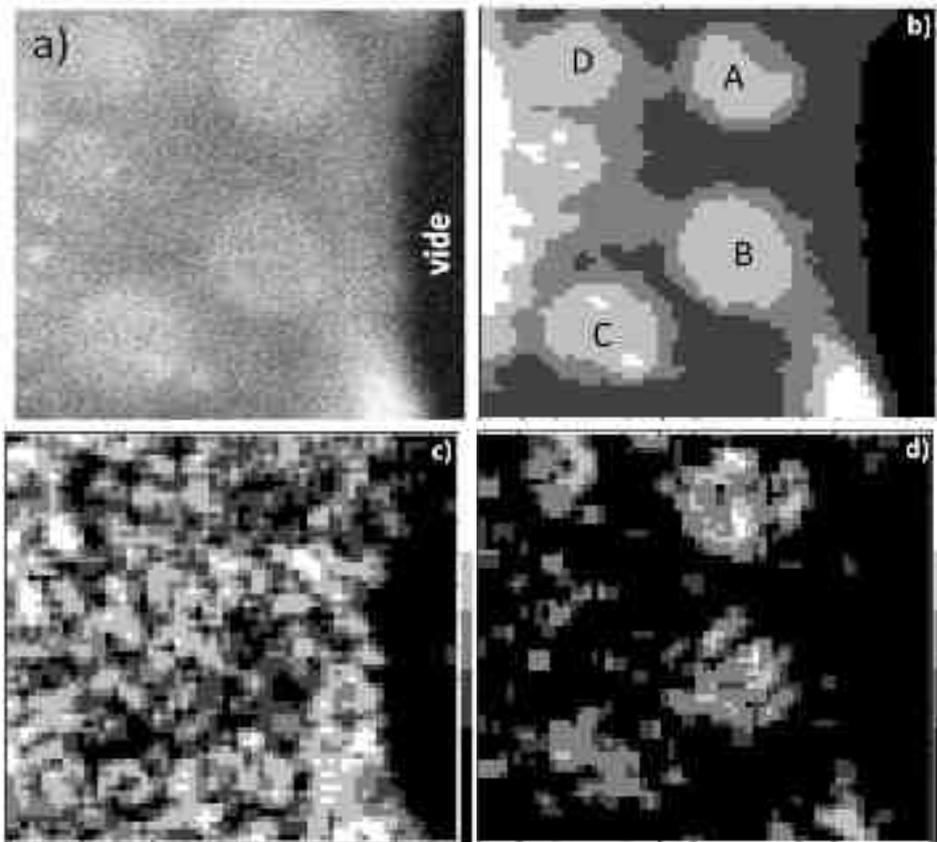


Figure 4.31 : Image STEM avant et après seuillage (a et b) cartographie X pour l'oxygène (c) et le phosphore (d) d'un échantillon EOP516.

L'hypothèse importante avant l'analyse des couches est que la matrice à sonder est constituée d'atomes de Si et de composé SiON. En utilisant le modèle MLLS (Multi Linear Least Square) du logiciel Digital Micrograph®, chaque spectre de pertes d'énergie de la cartographie est modélisé comme une combinaison linéaire du spectre du silicium et de celui de l'oxynitride de silicium. L'intervalle d'étude est alors compris entre 10 eV et 30 eV.

Il faut cependant mentionner les incompatibilités techniques de ces deux méthodes de cartographie (EDX et pertes d'énergie). En effet, pour travailler sur les plasmons de silicium avec une bonne résolution et pouvoir recalculer au besoin les spectres, nous avons besoin de mesurer le pic avec aucune perte d'énergie (zéro pertes). Ce pic est très intense. Ainsi pour ne pas saturer la caméra et risquer de l'endommager, il a fallu travailler avec des temps très courts et/ou un courant faible. De plus cette méthode est très sensible à l'épaisseur de l'échantillon. La contamination au carbone est également un facteur très limitant. Les mesures doivent là encore être acquises avec un temps très court. En gardant le pic des pertes nulles, il est possible de remonter à l'épaisseur de l'échantillon et vérifier que l'échantillon n'a pas été trop contaminé. Pour les spectres EDX, à cause du très faible rendement de conversion et du faible angle solide d'acquisition, il est nécessaire de compter pendant plus longtemps et/ou augmenter le courant. Entre les deux mesures il n'est malheureusement pas possible de modifier le courant. Nous n'avons pu modifier que le temps d'acquisition.

Au final l'acquisition a été effectuée en deux temps en commençant par la spectroscopie de pertes d'énergie pour éviter la contamination. Le courant de la sonde a été réduit à 140 pA imposant une taille de la sonde STEM de 0,13 nm. L'ordre de grandeur en durée pour la cartographie des pertes d'énergie est quelques dizaines de millisecondes par point. Celui nécessaire à la cartographie

EDX est plus important avec quelques secondes par point. La superposition des deux images est conservée grâce à un recalage des images lors de l'acquisition.

Le spectre utilisé pour déconvoluer le spectre du SiON a été mesuré sur un échantillon EO recuit dans une zone exempte de nanoparticules de silicium. Ce spectre est donné en Figure 4.32. On constate que ce spectre est proche de celui obtenue sur une matrice SiO_2 ce qui conforte le fait que notre matrice EO contient beaucoup d'atomes d'oxygène.

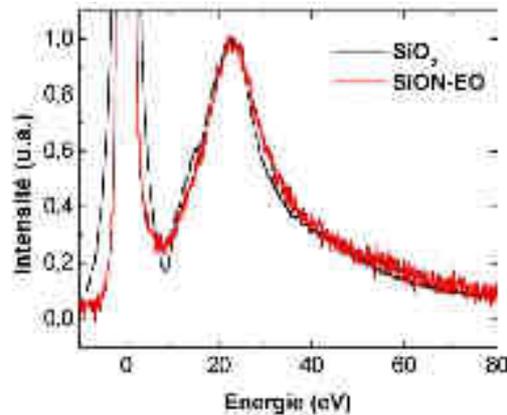


Figure 4.32 : Spectres de pertes d'énergie des électrons pour le SiO_2 et pour la matrice de SiON-EO.

Les Figure 4.33a et b présentent la localisation des atomes de Si présents dans les nanoparticules et la matrice d'oxynitride de silicium respectivement. Le contraste est moins important sur l'image correspondante à la matrice de SiON (Figure 4.33b) car il y a du composé Si-O-N dans tout l'échantillon comparé aux nanoparticules de Si. Ces deux images sont bien sûr opposées. La Figure 4.33c présente le signal EDX du silicium. Le contraste dans l'image ne permet pas de détecter la présence de nanoparticules de Si. On peut constater que les localisations pour les atomes d'oxygène (Figure 4.33d) et le phosphore (Figure 4.33e) sont assez bien corrélées avec respectivement l'absence et la présence de nanoparticules de silicium. Dans un souci pratique, le pas des acquisitions EDX a été multiplié par 2 pour pouvoir réduire le temps d'acquisition. On peut constater que le phosphore forme à nouveau une boule et non un anneau. Cela indique que le phosphore est intégré en volume dans la nanoparticule. Ce comportement pouvait se prévoir car le coefficient de ségrégation entre le silicium et le SiO_2 est de 2650 fortement bien supérieur à 1³⁸. Rappelons que la présence de phosphore dans des nanoparticules de silicium a déjà été observé par d'autres auteurs employant d'autres techniques⁵³.

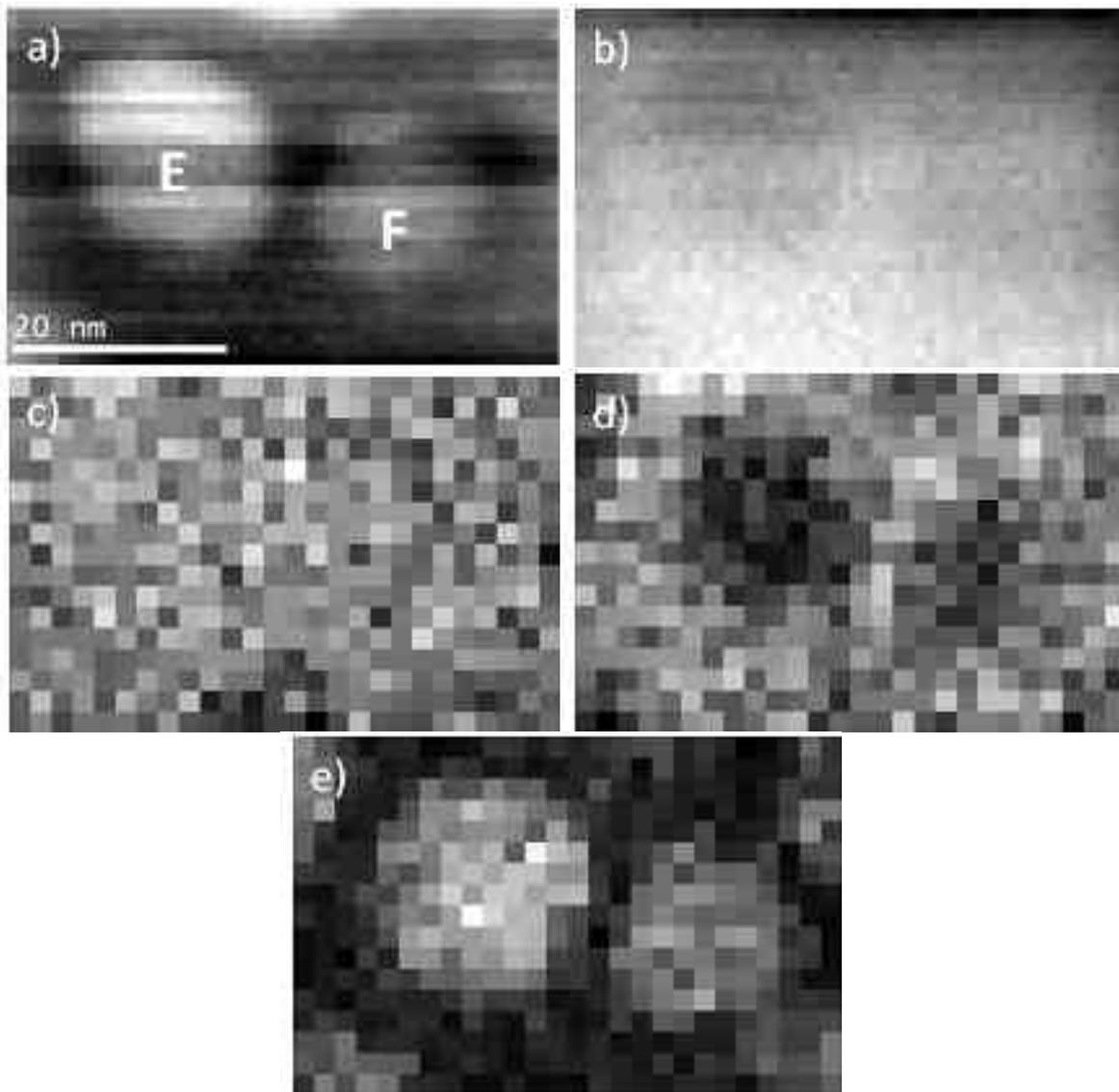


Figure 4.33 : Image reconstituée de la contribution du silicium dans les nanoparticules (a), du SiON(b), du silicium en EDX (c), de l'oxygène (d) et du phosphore (e) d'un échantillon EOP516.

d. Etude quantitative du dopant

Maintenant que nous pouvons confirmer la présence de phosphore au sein de la nanoparticule de silicium, nous souhaitons déterminer la quantité de phosphore dans la particule de silicium. Pour ce faire nous employons la même démarche que pour le cas de l'arsenic, en utilisant les facteurs K standard du logiciel.

Grâce aux images de la Figure 4.33, on a trouvé des valeurs de concentration en P dans les amas de silicium de respectivement 17% et 11% pour les nanoparticules E et F. Pour la première cartographie où sont présentes 4 nanoparticules (Figure 4.31), on trouve des concentrations allant de 11 à 30% en fonction de la particule étudiée (A, B, C ou D). Il faut rappeler que le dopage se fait par implantation imposant un profil de concentration en phosphore avant recuit. Il est normal de trouver des concentrations différentes après recuit selon la position de la particule par rapport au pic d'implantation. On remarquera tout de même que pour les deux particules A et B, la composition est assez proche, avec environ 30%. Ces deux nanoparticules sont alignées parallèlement à la surface, la concentration en phosphore juste après implantation est forcément proche dans ces deux régions. Lorsque les nanoparticules s'éloignent du pic d'implantation, il y a évidemment moins de phosphore

disponible pour les particules. Ainsi les nanoparticules C et D devraient être moins dopées que les particules A et B (Figure 4.31), ce qui est mesuré expérimentalement. Les concentrations mesurées sont de l'ordre de 11% or en supposant un dopage dépendant uniquement de la position de la nanoparticule, on devrait plus trouver des concentrations autour de 20%. L'erreur de mesure peut également être importante car le nombre de coup est assez faible et la contamination par le carbone a limité le temps d'acquisition. Les mesures de la Figure 4.33 sont plus fiables car le nombre de coup a été multiplié par 3.

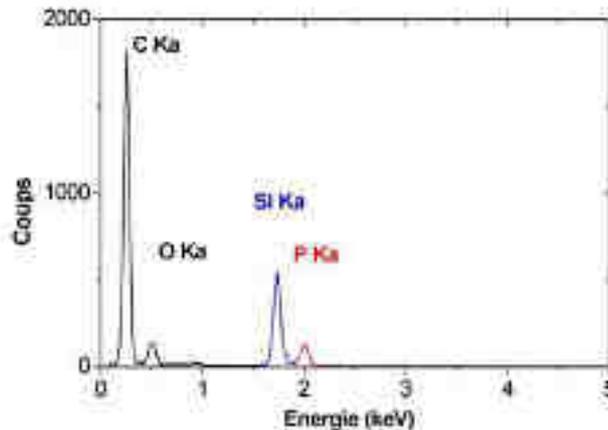


Figure 4.34 : Spectre EDX pour la nanoparticule E de la Figure 4.33.

Nous venons de voir que le dopage des nanoparticules par le phosphore est très important (>10%). A l'instar du cas de l'arsenic, il se pourrait que l'on soit en présence d'une phase SiP¹⁰. Bien que la maille de ce composé soit à nouveau très différente de celle du silicium¹⁰, il se pourrait qu'un des plans de diffraction ressemble au silicium. Nous n'avons cependant pas pu utiliser CaRIne[®] car nous n'avons pas trouvé dans la littérature la position des atomes dans la maille.

Afin d'augmenter la statistique, nous avons à nouveau préparé une vue plane. La diffraction de la vue plane est donnée en Figure 4.35. A nouveau l'étude des différentes taches de diffraction indique la présence de silicium cristallin uniquement^{42,54}. Les familles de plan du silicium (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (442), (333), (531), (620) apparaissent alors. Aucune famille différente provenant du SiP n'apparaît. Gutsch *et al.*⁵⁵ ont montré que l'efficacité de dopage augmentait pour des concentrations en phosphore supérieures à 0,5%. Plus la concentration en dopant augmente, plus le dopant a de chance de se retrouver dans la nanoparticule. Néanmoins ces auteurs n'ont pas utilisé des concentrations en dopant aussi importante que dans ce travail. Pour autant, nos mesures en diffraction n'ont pas mis en évidence la présence de la phase SiP.

En supposant que les atomes de phosphore se placent bien en temps qu'éléments en substitution au silicium, il convient de vérifier que cela n'a pas trop d'influence sur le paramètre de maille de la nanoparticule. Le cliché de diffraction ainsi qu'une image en haute résolution dans la zone très dopée sont donnés en Figure 4.35b. On remarque sur le cliché de diffraction que des points s'éloignent de la réponse du Si. Ces points sont en dehors du cercle, indiquant un paramètre de maille plus petit. En mesurant le paramètre de maille sur deux particules de la Figure 4.35b, on a trouvé un paramètre de maille compris entre 0,512 et 0,52 nm, légèrement inférieur à celui mesuré sur le silicium du substrat (0,53 nm). Ainsi, contrairement au cas du dopage à l'arsenic, on observe pour le phosphore une diminution du paramètre de maille pour les doses élevées de dopants. Ce résultat est en bon accord avec la littérature⁴⁴.

Le paramètre de maille peut également être déterminé à partir de la loi de Vegard :⁵⁶

$$\frac{\Delta a}{a} = \beta C \quad 4-3$$

Avec β coefficient de contraction du paramètre de maille, a et Δa respectivement le paramètre et la différence de paramètre de maille et enfin C la concentration de l'impureté. En choisissant $\beta = -1.8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{at.}^{44}$, le paramètre de maille du silicium mesuré (0,53 nm) et une concentration de phosphore de 30%, on trouve un paramètre de maille de 0,515 nm. Cette valeur bien qu'approximative est en accord avec celle mesurée. Il faut cependant faire attention car cette mesure n'a été réalisée que sur quelques nanoparticules. Il y a clairement un manque de statistique.

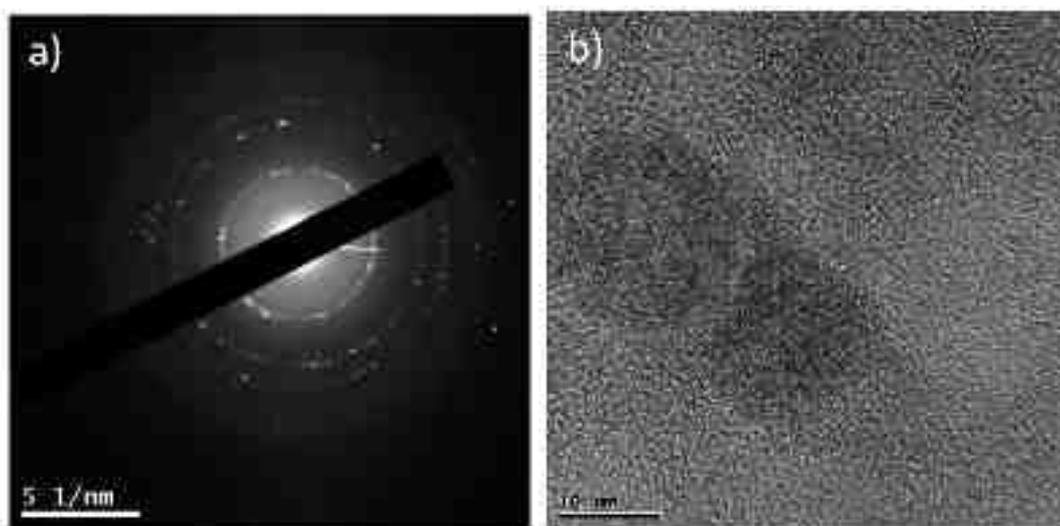


Figure 4.35 : (a) Diffraction de la vue plane de l'échantillon EOP516 ; (b) image haute résolution dans la zone fortement dopée de l'échantillon en vue transverse.

Puisque la présence d'atomes phosphore dans les nanoparticules Si a tendance à diminuer le paramètre de maille du composé, cela n'explique pas l'augmentation de la taille des nanoparticules. L'incorporation massive de phosphore (>10%) dans la particule peut en revanche expliquer ce phénomène. De plus ce dopage se situe bien au-delà de la limite de solubilité (2,5% à 1100°C)¹⁰ et aucune nouvelle phase notamment du SiP n'a été détectée.

e. Effet du dopage phosphore sur la cristallisation des nanoparticules Si

Des analyses Raman ont été effectuées sur des films ONRS dopés par des atomes de phosphore. Différentes doses ont été employées. Nous avons extrait des spectres Raman les fractions cristallines X_c et X_{ip} (cf. chapitre 2.3). Les données sont résumées dans le Tableau 4.6. Les valeurs pour différentes doses sont comparées à celles de l'échantillon non dopé. Une augmentation importante de la fraction cristalline a été mesurée à la plus forte dose. A une dose de $5 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$, la cristallinité n'est que faiblement modifiée. L'augmentation de la cristallinité peut être due, comme pour le cas du dopage par l'arsenic, à des états énergétiques qui permettent une cristallisation accélérée du silicium amorphe dans le massif^{48,49}. Bien sûr au vu de la partie 3, la taille peut aussi jouer un rôle⁴⁷. Ces deux phénomènes peuvent expliquer l'augmentation de la fraction cristalline.

Dopage	Fraction cristalline X_c (%)
Non Dopé	33,6
EOP515	31
EOP516	49,6

Tableau 4.6 : Fraction cristalline pour différents niveau de dopage au phosphore.

f. Effet du dopage phosphore sur la photoluminescence des nanoparticules Si

La photoluminescence (PL) des échantillons dopés phosphore a également été mesurée avant et après le recuit thermique permettant la formation des nps-Si et leur dopage éventuel. La Figure 4.36a donne le rapport de l'intensité de la PL de l'échantillon dopé par rapport à celle de l'échantillon non dopé, prise à la longueur d'onde 600 nm pour l'échantillon non recuit et 870 nm pour l'échantillon recuit correspondant au maximum d'émission (cf. Figure 4.36b). Une diminution continue de l'intensité est observée et peut être attribuée aux très nombreux défauts créés lors de l'implantation. Ceci est en accord avec les résultats obtenus précédemment avec l'arsenic.

Après recuit, On retrouve les deux tendances. On observe un optimum centré autour de la dose $1-2 \cdot 10^{15}$ P/cm². Au delà de cette dose, la diminution de la PL est très importante. A faibles doses on constate une augmentation de la photoluminescence qui pourrait être due à de la passivation des nanocristaux^{23,25}. La Figure 4.36b présente les spectres de photoluminescence normalisés. On remarque une augmentation de l'intensité de la photoluminescence vers 900 nm ce qui pourrait être expliqué par une augmentation du rendement radiatif des plus gros nanocristaux grâce à la passivation. Le décalage de la photoluminescence vers les hautes longueurs d'onde qui devrait survenir avec l'augmentation de la taille des particules n'apparaît pas clairement.

Pour des doses plus importantes, On retrouve la décroissance de l'intensité de la photoluminescence qui pourrait être causée par l'effet Auger.

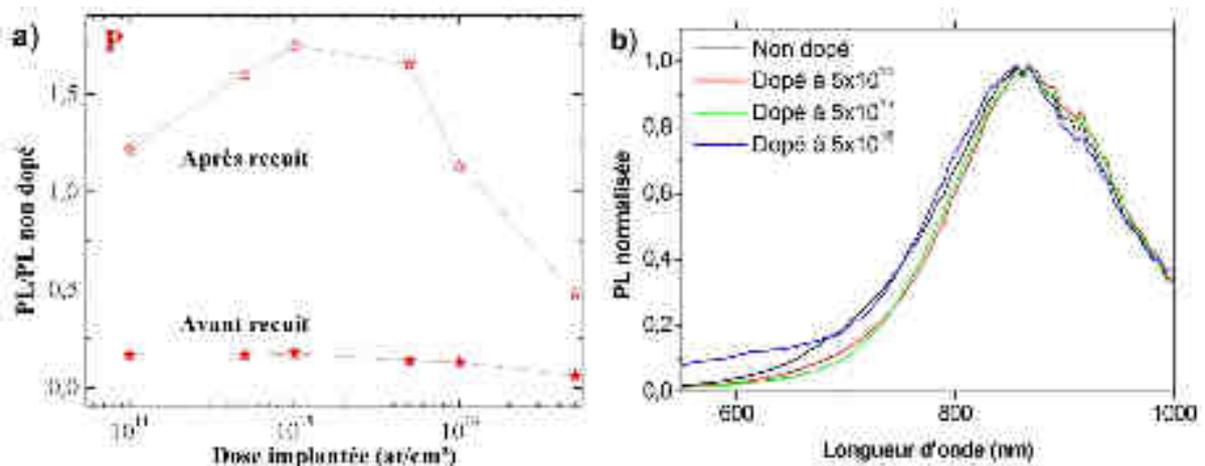


Figure 4.36 : (a) Intensité relative de la photoluminescence par rapport à l'intensité d'un échantillon non implanté à 600 nm pour l'échantillon non recuit et 870 nm pour l'échantillon recuit; (b) Spectres de photoluminescence normalisés.

Résumé :

L'étude d'oxy-nitride de silicium dopé au phosphore est l'objet de la partie précédente. Grâce à une méthode conjointe d'analyse à l'échelle nano en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons et par spectroscopie EDX, il a été possible de déterminer que le phosphore se localise à l'intérieur des nanoparticules de silicium. La position du dopant est favorable au dopage des nanoparticules de silicium.

La concentration en phosphore déterminée dans les nanoparticules s'est trouvée très importante, jusqu'à près de 30%. Les diffractions électroniques et transformées de Fourier appliquées aux images des nanoparticules mesurées en haute résolution n'ont pas mis en évidence la présence d'un composé SiP. Néanmoins si la phase présente un plan de diffraction proche de celui du silicium cristallin, il est possible que les deux soient confondus.

On a également démontré que la qualité cristalline des particules est améliorée lors de l'utilisation d'un fort dopage grâce à la spectroscopie Raman. Les résultats de photoluminescence ont suggéré une passivation des nanocristaux par le phosphore, à l'instar du cas de dopage par l'arsenic. On peut éventuellement supposer que cette propriété soit valable pour les dopants de la colonne V. A fort dopage, l'effet Auger semble jouer un rôle important en réduisant alors l'intensité de la photoluminescence.

Après le dopage des couches ONRS par des éléments de la colonne V (As, P), nous nous intéressons dans la suite au dopage des couches ONRS par des éléments de la colonne III, en l'occurrence le bore, le gallium et l'indium. L'objectif ultime est de réaliser des jonctions N – P en juxtaposant des couches dopées par les éléments appropriés pour assurer la conduction avec les bons porteurs. Les aspects électriques seront étudiés dans le dernier chapitre.

4.3.3. Dopage des couches ONRS par le Bore

Dans cette première partie nous nous intéresserons au cas du bore qui est le dopant de type P le plus couramment utilisé.

a. Profil des atomes de bore

L'analyse par RBS ne permet évidemment pas de déterminer le profil de bore dans de bonnes conditions. En effet le bore est un élément léger par rapport au silicium et sa réponse est noyée dans le spectre de la matrice. Par ailleurs, le rendement d'émission de photon X du bore est trop faible et ne permet pas non plus la réalisation d'un profil par EDX comme nous l'avons fait pour le phosphore. Pour ces raisons, nous nous contenterons de la simulation par TRIM® pour le profil du bore donné en Figure 4.37. Ce profil doit être relativement juste car le bore diffuse très mal dans l'oxyde de silicium par exemple comme l'atteste son coefficient de diffusion de l'ordre $1,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}^{34}$. En fait, parmi les dopants utilisés, c'est le bore qui possède le coefficient de diffusion le plus faible ; la longueur de diffusion est alors de l'ordre de 2 nm. Il faut cependant noter que cette hypothèse n'est valable que dans le cas du bore dans une couche SiO_2 et que le coefficient de diffusion risque d'être plus important dans notre cas car notre matrice est riche en silicium. Pour autant, on va considérer dans la suite que la distribution des atomes Bore implantés à $5 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ dans notre film ONRS est donnée par la Figure 4.37. On peut noter que le maximum du profil se situe vers 110 nm et que la concentration maximale correspondante est autour de $5 \cdot 10^{21} \text{ B/cm}^3$.

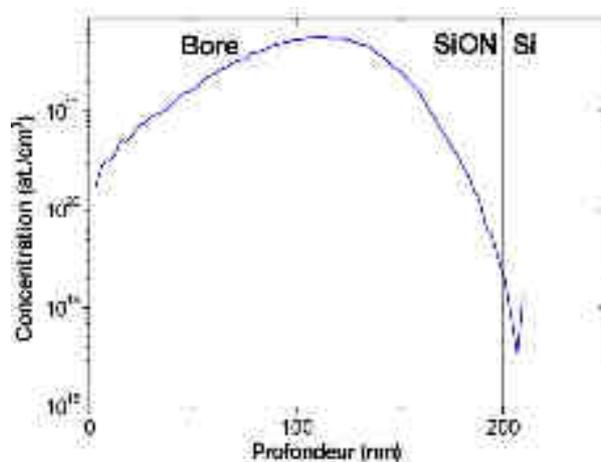


Figure 4.37 : Profil simulé par TRIM® du bore.

b. Analyse MET

La Figure 4.38a donne l'image TEM en section réalisée pour un échantillon EOB516, implanté à $5 \cdot 10^{16}$ B/cm³ et recuit à 1100°C. La couche ONRS semble relativement homogène. Les mesures obtenues en énergie filtrée (Figure 4.38b) du même échantillon ont révélé une légère augmentation du diamètre des nanoparticules Si à forte dose de bore mais bien moindre que pour les autres dopants phosphore et arsenic. La distribution de taille est donnée en Figure 4.39. Au maximum de concentration de bore, le diamètre moyen obtenu est de 5,5 nm soit un accroissement de l'ordre de 25%. On retrouve bien à nouveau que le profil de distribution en taille est corrélé à celui de la concentration en atomes de bore puisqu'il est centré autour de la valeur de R_p du Bore. En fait, l'augmentation de la diffusivité du silicium avec un dopage au bore a déjà été montré dans le silicium massif³⁴. Ceci peut expliquer au moins en partie l'accroissement de la taille des nanoparticules.

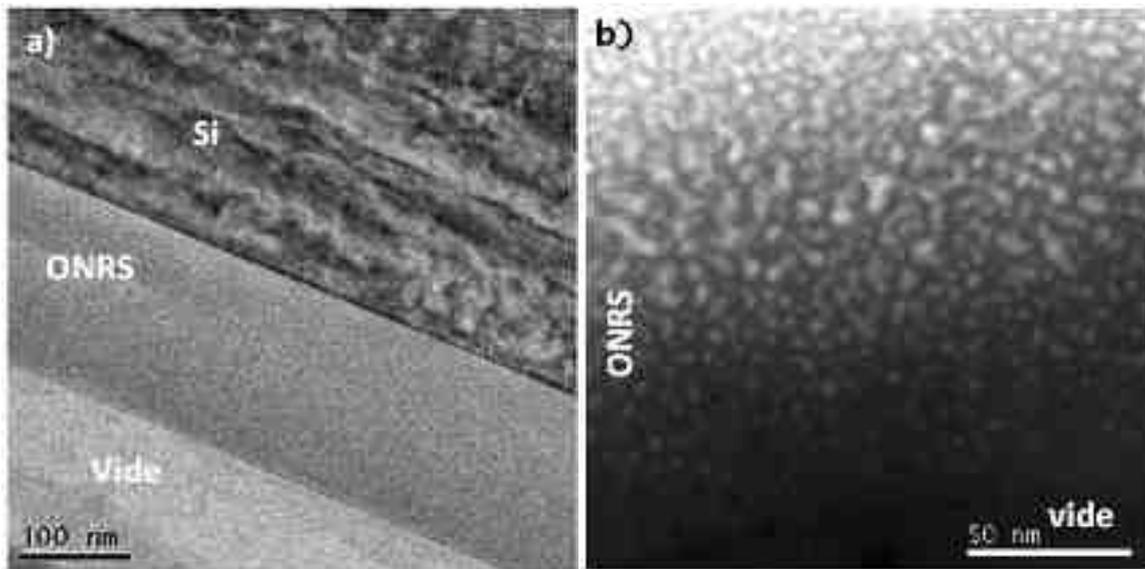


Figure 4.38 : Image MET(a) et EFTEM (b) de EOB516.

Le fait d'avoir une petite taille de particules, sans contraste de masse n'a pas aidé pour la mesure de la position du bore. De plus le bore étant un élément léger, l'EDX à l'échelle nano n'a rien donné. Une autre méthode a également été tentée, utilisant le seuil de pertes d'énergie du Bore vers 190 eV comme cela a déjà été fait pour déterminer des profils de dopage,^{57,58} mais la méthode n'a pas abouti à cause d'une contamination rapide de l'échantillon et de la proximité de la bande due au silicium (100 eV). En résumé, nous n'avons pas été en mesure de localiser véritablement la position des atomes de bore dans la matrice ni par rapport aux nanoparticules de Si.

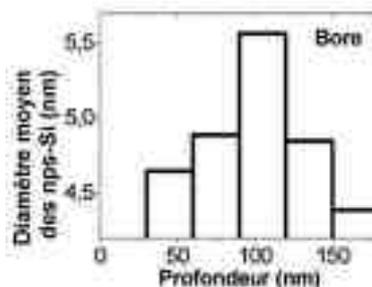


Figure 4.39 : Distribution du diamètre moyen des nanoparticules pour un échantillon EOB516.

c. Caractérisation des liaisons chimiques

On peut se poser une question importante: est ce que le type de dopant et/ou le niveau de dopage favorisent la séparation de phase ? Pour tenter de répondre à cette question dans le cas du

dopage au bore, nous avons utilisé les analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR) pour sonder les liaisons chimiques après la phase d'implantation, suivie ou non du recuit thermique. Les spectres FTIR sont montrés sur la Figure 4.40a et b pour les couches ONRS type EO implantées à différentes doses de bore, sans et avec recuit respectivement. En modifiant la dose, l'augmentation de la séparation de phase n'est pas évidente. Des tendances apparaissent cependant. En effet avant recuit, on constate une diminution relative de la bande à 860 cm^{-1} correspondante à la liaison Si-N. Cette modification peut être expliquée par une réorganisation de la matière.

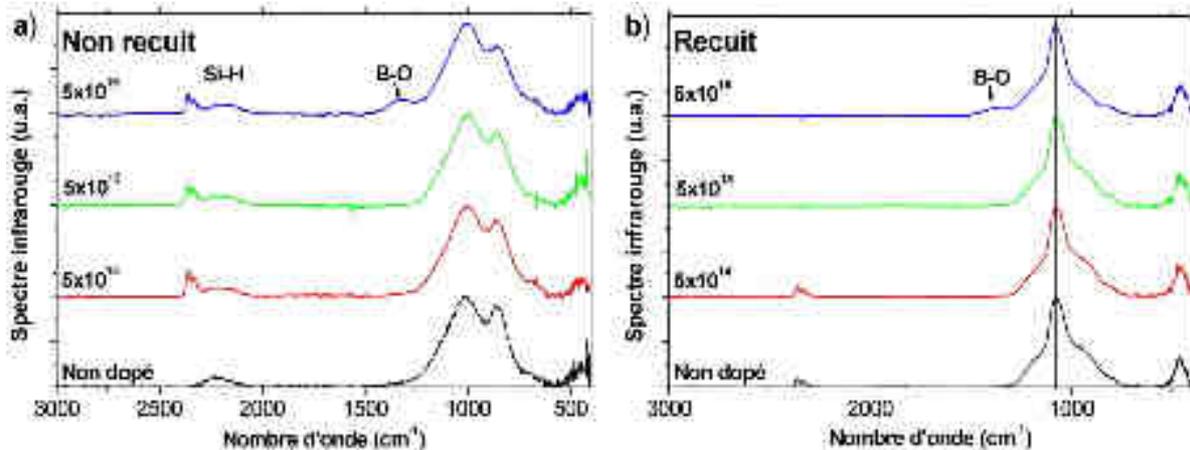


Figure 4.40 : Spectres d'absorption infrarouge avant recuit (a) et après recuit (b) pour un échantillon EO dopé au bore.

Sur la Figure 4.40, on constate l'apparition d'une bande centrée à 1350 cm^{-1} à la plus forte dose pour l'échantillon non recuit et recuit. Ce pic n'apparaît que pour le cas spécifique du dopage au bore et doit par conséquent être lié à cet élément. Dans la littérature, on reporte cette bande pour des silicates dopés Bore mais également pour des matrices d'oxyde de silicium contenant des nanocristaux dopés in-situ au bore; cette bande est alors attribuée à la liaison B-O¹⁷. L'apparition de ce pic dans nos spectres indique qu'une partie des atomes bore se situent dans la matrice EO. Ceci pouvait être prédit par les coefficients de ségrégation. En effet, avec un coefficient de ségrégation inférieur à 1 ($m=0,43$)³⁸ on doit retrouver une plus grande part du bore dans la matrice SiO₂ qu'à l'intérieur des nanoparticules de silicium. Sur les spectres FTIR de la Figure 4.40, on peut également noter une diminution de l'épaule vers 920 cm^{-1} lorsque la dose de Bore augmente. Cet épaulement est souvent attribué à la présence de silicium sous forme Si-O. Cette diminution pourrait être expliquée par la consommation d'une partie de l'oxygène par le bore (plus de liaisons B-O). Enfin, l'intensité du pic à 800 cm^{-1} reste constante indiquant un nombre de liaisons Si-N inchangé. Ces observations tentent à dire que le bore se lierait préférentiellement avec l'oxygène. La consommation d'une partie de l'oxygène par le bore pourrait alors expliquer une croissance plus importante des nanoparticules due à une disponibilité plus grande de silicium en excès dans la matrice. De plus, le coefficient de ségrégation du bore étant de 0,43, rien n'empêche une partie du bore de se retrouver dans les nanoparticules et d'expliquer en partie l'augmentation de la taille des nanoparticules Si.

On peut résumer le mécanisme comme suit :

Implantation du Bore → *formation de B-O dans la matrice* → *réduction des atomes O disponibles* → *augmentation d'atomes Si disponibles pour la formation des nanoparticules et/ou plus de bore disponible qui s'associe avec Si* → *augmentation effective de la taille des nps-Si.*

d. Effet du dopage bore sur la cristallisation des nanoparticules Si

Les spectres Raman ainsi que les fractions cristallines déduites sont données en Figure 4.41a et b respectivement pour des films ONRS dopés au Bore. Les lignes de la Figure 4.41b correspondent aux valeurs de X_c et X_{ip} non dopées et constituent donc les références.

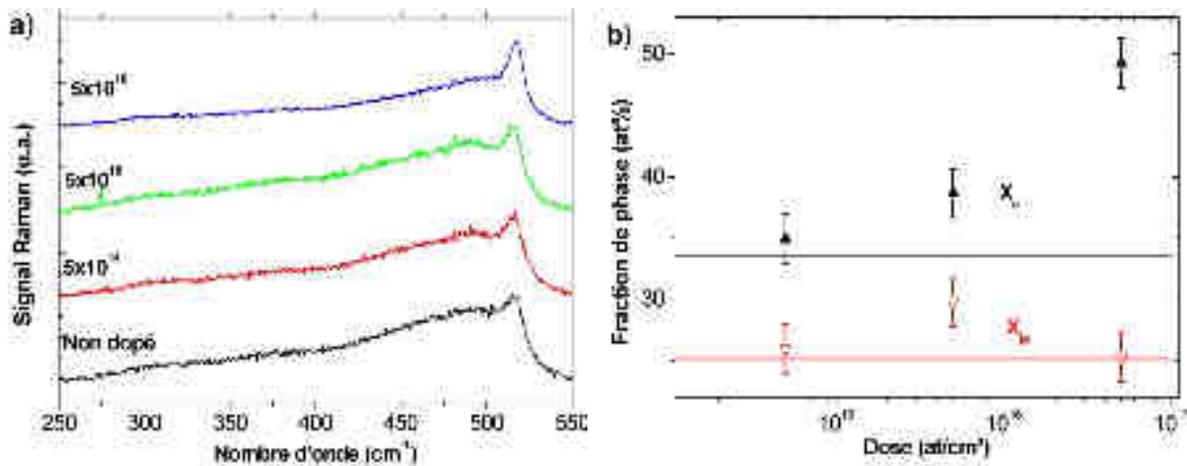


Figure 4.41 : (a) Spectres Raman pour différentes doses de bore ; (b) fraction cristalline et fraction de phase intermédiaire en fonction de la dose de bore pour des échantillons EO.

Une augmentation de la cristallinité à travers X_c est constatée pour les différents échantillons dopés en fonction de la dose de bore. Pour la plus forte dose de bore, on constate une augmentation de 50% de la fraction cristalline. Dans la littérature, il est montré que le bore peut aider à la cristallisation dans le massif^{48,49}. Par contre, il a été trouvé que le bore a tendance à réduire la cristallinité des nanoparticules^{17,18}. Cela semble contradictoire mais notre technique d'élaboration est différente des autres méthodes de dopage des nanoparticules. En effet dans les travaux de Hao *et al.*¹⁷ le dopage se fait in situ lors de la croissance de la couche. De plus il faut mentionner qu'en augmentant la pulvérisation de la cible de B_2O_3 dans leurs travaux, il est possible qu'ils apportent un peu plus d'atome d'oxygène, ce qui pourrait alors réduire la taille de leurs particules et donc l'efficacité de leur cristallisation.

Dans notre cas, la phase de dopage est effectuée après le dépôt de l'oxynitride de silicium, ce qui va induire d'abord un grand nombre de défauts. Ces défauts peuvent éventuellement faciliter la cristallisation. La grande taille des particules peut également favoriser la cristallisation comme nous l'avons vu précédemment pour les différents dopants. Le fait de les introduire dans la matrice favoriserait la cristallisation des nanoparticules Si. Wu *et al.*⁵⁹ ont par exemple réussi à diminuer la température de cristallisation de nanoparticules dans une matrice de nitrure de silicium jusqu'à 800°C grâce à un dopage au phosphore. Il est alors intéressant de se poser la question si, dans notre cas (implantation ionique et recuit), l'introduction de dopants permettrait de réduire le budget thermique nécessaire à la formation des nanocristaux Si.

Pour étudier ce point, nous avons préparé une série de couches ONRS de type EON. Nous avons ensuite implanté des ions bore ou arsenic dans ces films EON avec une dose fixe de 10^{16} at./cm². Nous avons expressément choisi pour cette étude un dopant de type N et un dopant de type P, pour éventuellement se servir des résultats pour la partie applicative. La dose modérée utilisée permet d'implanter pendant des temps courts mais surtout de ne pas modifier la taille de particules après dopage. Jusqu'à présent le recuit de formation et d'activation était fixé à 1100°C. Dans cette partie,

la température de recuit a été variée entre 800 et 1100°C. La cristallinité a été sondée par spectroscopie Raman.

La Figure 4.42a compare les spectres Raman pour des couches EON non dopées, dopées au Bore ou à l'arsenic mais toutes recuites à 1100°C pendant 1h. La bande due au silicium cristallin n'apparaît qu'à partir d'une température de 1000°C. A 900°C, il n'y a aucune trace du signal vers 520 cm⁻¹. La Figure 4.42b donne les fractions cristallines pour les différentes conditions de dopage et de recuit. On constate systématiquement que les échantillons dopés à l'arsenic sont plus cristallins que les échantillons non dopés, eux même de meilleure cristallinité que les échantillons dopés au bore.

Nous pouvons affirmer ici que la différence de cristallinité observée n'est pas due à un accroissement de la taille puisque la dose choisie est suffisamment faible pour ne pas induire de modification de taille notable des particules (Figure 4.12). Il faut noter que le bore est ici présent en très grande quantité. De ce fait il peut ségréger et retarder la cristallisation des nanoparticules comme observé dans le massif⁶⁰.

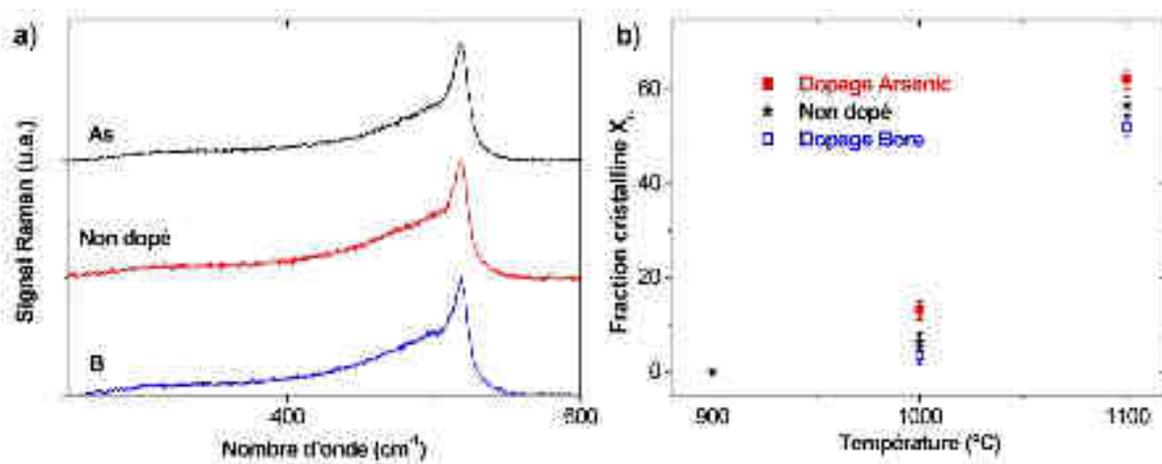


Figure 4.42 : (a) Signal Raman pour EON, EONB116 et EONAs116 recuits à 1100°C pendant 1h ; (b) Fraction cristalline déterminée pour différents types de recuit pour ces trois échantillons.

Contrairement aux résultats issus de la Figure 4.41 avec des échantillons du type EO, la Figure 4.42b pour des échantillons EON indique une diminution de la fraction cristalline avec le dopage au bore. Ceci peut être dû à la matrice qui est différente entre EO et EON. En effet, pour les échantillons EO, la matrice est composée essentiellement d'oxyde de silicium. Dans le cas présent, la matrice est composée à niveau équivalent de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium. De plus les particules sont initialement plus grosses (6,8 nm contre 4,3 pour les échantillons EO) dans ce deuxième cas.

On constate que la cristallisation induite par dopage n'est pas suffisante pour réduire de manière notable la température de recuit des échantillons car une température d'au moins 1000°C est toujours nécessaire. L'analyse par spectroscopie Raman indique également une meilleure cristallisation pour les échantillons dopés à l'arsenic comparée aux échantillons non dopés. A l'inverse la cristallisation est moins bonne pour les échantillons dopés au bore que pour les échantillons non dopés.

e. Effet du dopage bore sur la photoluminescence des nanoparticules Si

La photoluminescence des échantillons dopés Bore a également été mesurée avant et après le recuit thermique (Figure 4.43a). Une décroissance de l'intensité de la photoluminescence est

constatée pour l'échantillon avant recuit. La même explication est avancée que ci-dessus, à savoir que cette diminution peut être due aux nombreux défauts induits par l'implantation.

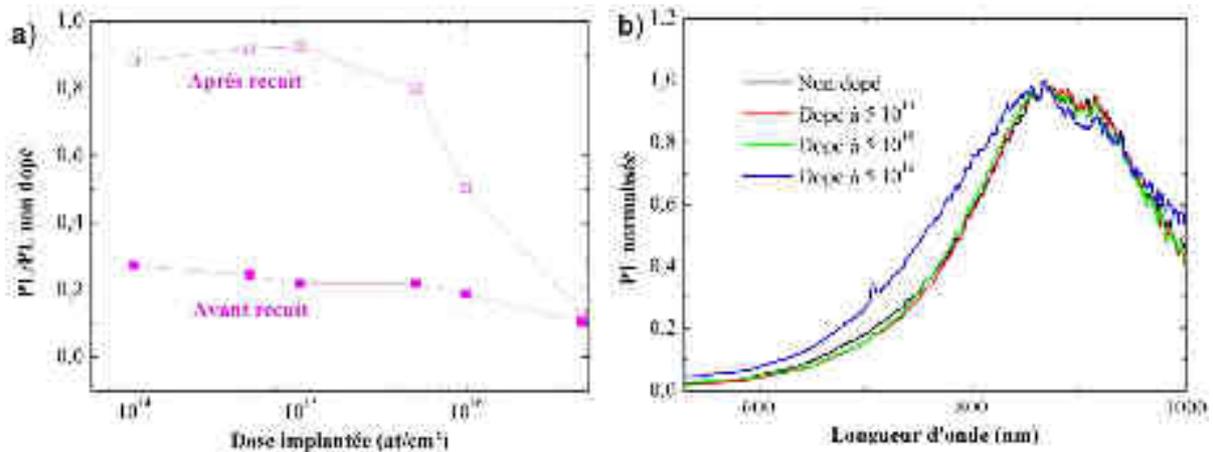


Figure 4.43 : (a) Intensité relative de la photoluminescence par rapport à l'intensité d'un échantillon EO non implanté avant et après recuit à 600 nm pour l'échantillon non recuit et 870 nm pour l'échantillon recuit; (b) Spectres de photoluminescence normalisés des échantillons EOB.

Après recuit, l'intensité diminue aussi à mesure que la dose augmente. Néanmoins cette diminution n'apparaît qu'à partir d'une dose de $5 \cdot 10^{15}$ B/cm². Une explication avancée est le dopage des couches et une désexcitation par effet Auger comme présenté dans la partie 3.1 en Figure 4.5. Cette explication plaide néanmoins en faveur du caractère dopant électrique de l'élément Bore. Nos travaux n'ont pas permis de déterminer la position du bore mais il est fort probable qu'une partie du bore reste en périphérie de la nanoparticule ou même dans la matrice comme le suggère les spectres d'absorption infrarouge. En clair, les mesures de photoluminescence pousseraient à avancer qu'une partie des dopants serait au sein des nanoparticules et participerait au dopage.

L'effet Auger n'est pas la seule explication de la diminution de l'intensité de la photoluminescence. Nous pouvons aussi souligner que la taille des particules augmente légèrement avec la dose. Or le rendement radiatif est plus important pour des petites particules que pour des grandes, d'où une diminution de l'intensité de la photoluminescence.

Enfin, il est également possible que le bombardement lors de l'implantation crée des défauts dans la matrice et/ou dans les nanoparticules. Ceci peut induire des recombinaisons non radiatives et diminuer encore plus la réponse de photoluminescence.

Sur la Figure 4.43b, on peut constater un décalage du maximum de la PL vers le bleu pour les très forts dopages. Ce phénomène a déjà été observé par Hao *et al.*¹⁷ et avait été attribué à une diminution de la taille des particules. Dans notre cas nous avons clairement mesuré non pas une diminution mais une augmentation de la taille. Le décalage vers le bleu ne peut pas être attribué à un phénomène de taille mais doit être dû à une modification dans le processus d'émission. On pourrait par exemple avoir une émission d'un état de la bande de conduction à un état introduit par le dopant.

Résumé :

Dans cette partie, nous avons déterminé les propriétés structurales et optiques des films ONRS dopés par des ions bore. Il n'a malheureusement pas été possible de localiser le dopant à l'échelle atomique comme cela a été le cas pour l'arsenic et le phosphore. Néanmoins la spectroscopie

infrarouge a indiqué qu'une part des atomes bore se placerait dans la matrice ou à la périphérie de la nanoparticule comme l'atteste l'augmentation de l'absorption induite par la liaison B-O.

Par ailleurs, la diminution forte de l'intensité de la photoluminescence à fort dopage pourrait être due à l'effet Auger. En effet cette hypothèse est souvent avancée dans la littérature et tenterait à dire qu'une partie des atomes Bore est corps avec le silicium. Pour vérifier le caractère dopant électrique, des mesures électriques ont été effectuées sur ces couches dopées Bore et les résultats présentés au chapitre 5 ont confirmé de la conduction.

4.3.4. Dopage des couches ONRS par le Gallium

a. Profil des atomes de gallium

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au cas de l'incorporation de l'élément Gallium dans la matrice ONRS, et sa réactivité chimique par rapport aux nanoparticules Si présentes. Rappelons que dans le cas du silicium massif, la solubilité du Gallium est assez faible⁹ mais son coefficient de ségrégation est supérieure à 1⁶¹. Ce dopant pourrait être potentiellement intéressant pour le dopage de nanoparticules de silicium. A l'instar de ce qu'on a montré dans les paragraphes 4.3.1 et 4.3.2 à savoir une solubilité accrue de l'arsenic et du phosphore, il est possible que ce soit également le cas pour le gallium. Pour cette expérience, différentes doses allant de 10^{14} à 5×10^{16} at./cm² ont été implantées à 165 keV dans des films EO. Comme pour les autres types de dopants, il est important de vérifier si la plus grande quantité d'atomes de gallium reste autour du pic d'implantation après le recuit à 1100°C.

Le spectre RBS donnant la distribution du Ga dans la couche diélectrique est montré sur la Figure 4.44. Après recuit, on peut remarquer que tout le gallium vient ségréger en surface de l'échantillon, formant probablement une région composée d'un oxyde de gallium dépourvu de silicium. La surface associée au silicium est clairement décalée (flèche bleue) plus en profondeur de l'échantillon, en plus d'une réponse plus importante du signal de l'oxygène en surface (flèche mauve). Les simulations numériques de la composition de la couche de surface indiquent la présence d'un oxyde de gallium Ga₁O_{1.85}. La mesure de la dose avant ($4,89 \times 10^{16}$ at./cm²) et après recuit ($4,79 \times 10^{16}$ at./cm²) indique ainsi qu'il n'y a pas eu de pertes significatives d'atomes de Gallium après le recuit. La différence entre les deux doses est de l'ordre de l'erreur de mesure.

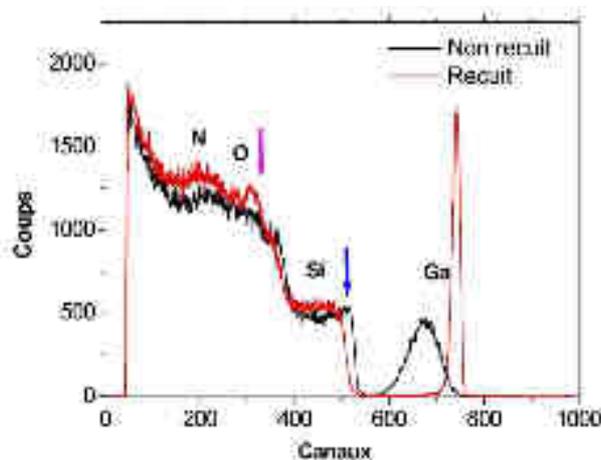


Figure 4.44 : Mesure par RBS de EOGa516 avant et après recuit.

La Figure 4.45 montre plus clairement le profil du Gallium implanté avec une dose de 5×10^{16} at./cm² dans la couche ONRS avant et après recuit thermique. Avant recuit, on retrouve bien que le

profil mesuré est proche du profil simulé mais légèrement plus large. C'est une caractéristique classique des implantations d'ions à grande énergie et à forte dose, comme c'est le cas ici.

Après recuit à 1100°C, on constate une déplétion du Gallium du volume pour aller ségréger près de la surface. La particularité de cette migration du gallium est qu'elle ne s'accompagne pas de celle de silicium puisqu'il y a formation d'une couche GaO_x dépourvue de silicium. On peut conclure déjà que cet ion Gallium n'est pas approprié pour le dopage de nos nanostructures de silicium par implantation ionique et recuit thermique. Pour autant, nous avons continué nos investigations.

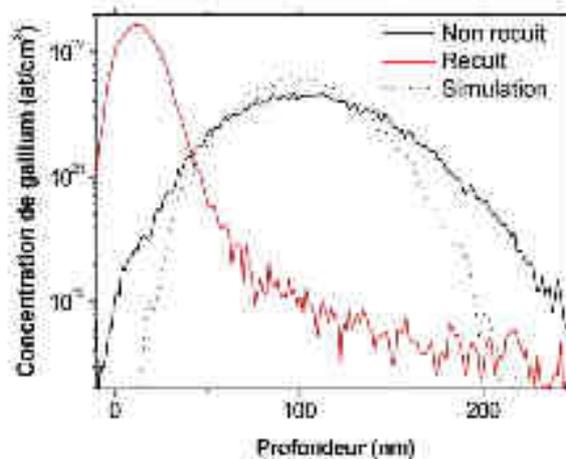


Figure 4.45 : Profil de concentration des atomes de Gallium sur EOGa516 non recuit et recuit. Les résultats sont comparés à la simulation.

b. Analyse MET

La Figure 4.46a représente une image en haute résolution de la couche dopée EOGa516. On constate bien la présence d'une couche contenant du gallium (en plus foncé du à une masse atomique plus importante) au dessus de notre film d'ONRS. Cette couche d'oxyde de gallium mesure entre 15 et 25 nm d'épaisseur. L'épaisseur totale de la couche est de 185 nm. On remarque de plus de grandes taches juste après le centre de la couche. Ces taches peuvent être dues à la présence de larges nanoparticules.

La Figure 4.46b représente une image en EFTEM de l'échantillon EOGa516 le plus fortement dopé au Ga. On observe toujours la présence de nanoparticules de silicium. De plus, des nanoparticules de silicium de taille plus importante sont détectées au niveau du parcours moyen projeté (R_p). Ces particules ont un diamètre de l'ordre de 8 nm de diamètre au centre de la couche. Le profil de taille est donné en Figure 4.47. Ce profil est bien corrélé avec le profil d'implantation avant recuit. On peut cependant noter que ce profil n'est pas en accord avec le profil des dopants après recuit. En effet, après traitement thermique le dopant Gallium migre vers la surface et très peu d'atomes de gallium sont détectés au niveau de R_p . Les défauts d'implantation décrits par Mokry *et al.*³³ pourraient être alors à l'origine de l'accroissement de taille des nanoparticules de silicium.

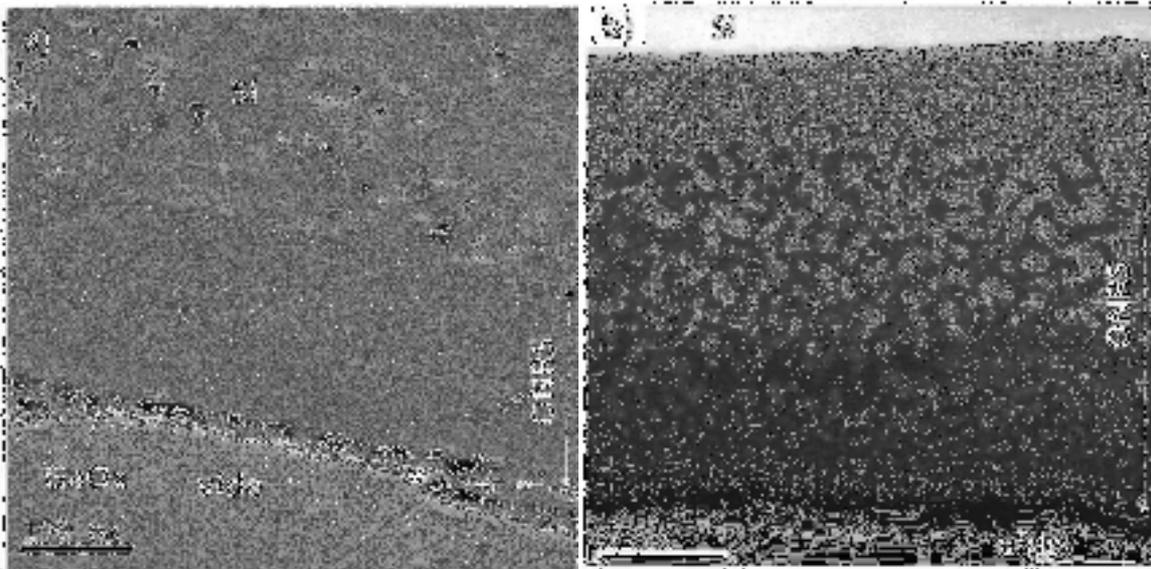


Figure 4.46 : Image MET (a) et Image EFTEM sur le plasmon du silicium (b) de l'échantillon EOGa516.

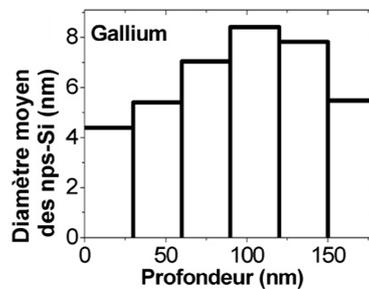


Figure 4.47 : Distribution du diamètre moyen des nanoparticules de l'échantillon EOGa516.

c. Localisation des atomes de gallium

Grâce à l'analyse par RBS, nous avons montré que le gallium diffusait vers la surface. Par ailleurs, l'image TEM vient d'indiquer la présence d'une couche plus dense en surface associée au gallium. Pour aller plus loin, nous avons réalisé des images électroniques à balayage en transmission en champ sombre. Dans ce cas, le contraste de masse devrait être plus accentué que sur les images TEM de la Figure 4.46. Ceci se vérifie sur la Figure 4.48a où les éléments lourds apparaissent en clair sur l'image. Sur cette image, « Spectrum Image » correspond à la zone analysée et « Spatial Drift » permet le recalage de l'image. La taille de la sonde STEM est 0,15 nm pour un courant de 240 pA. Les cartographies EDX sur les raies Ka du silicium et de l'oxygène ainsi que de la raie La du gallium (1,1 keV) sont données en Figure 4.48b, c et d. On aurait pu utiliser la raie Ka du gallium à 9,24 keV et le résultat aurait été identique. La diminution de la concentration en silicium est très forte dans la couche de gallium, ce qui confirme la déplétion en silicium trouvée en mesure de RBS. En même temps, une surintensité est mesurée pour l'oxygène sur l'image indiquant la présence d'un oxyde de gallium. Il n'est cependant pas possible de quantifier cet oxyde car l'oxygène n'est pas quantifiable. En utilisant les facteurs K standards du logiciel, on trouve un rapport supérieur à 7 entre la composition atomique du gallium et celle du silicium. Des images prises dans le reste de la couche n'ont pas permis de trouver du gallium. Ceci indique que le taux de gallium est inférieur à la limite de détection du gallium (< à 1%).

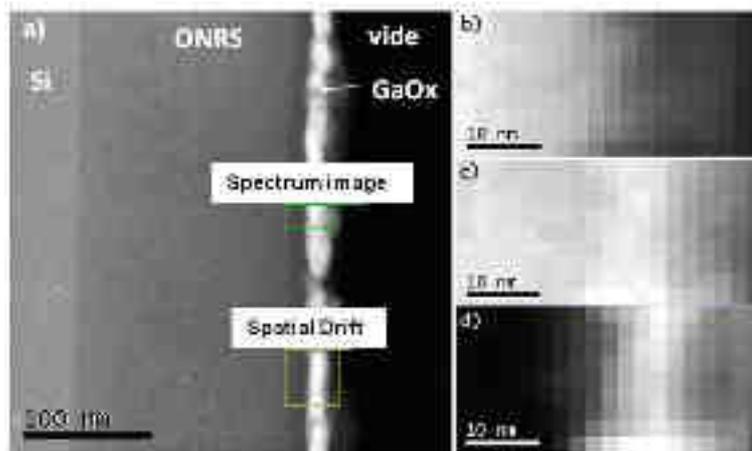


Figure 4.48 : Image STEM champ sombre (a), cartographie EDX sur le silicium (b), l'oxygène (c) et le gallium (d) pour l'échantillon EOGa516.

La sursaturation d'oxygène observée en surface peut provenir soit d'une incorporation non intentionnelle d'oxygène lors du recuit sous azote soit due à une diffusion de l'oxygène à partir de la matrice ONRS. Le recuit étant effectué sous flux d'azote U pur à 99.995%, il y a peu de chance que la première hypothèse soit valide. Si on considère la seconde hypothèse, cela reviendrait à une réduction de la teneur en oxygène en volume de la couche ONRS au détriment d'un enrichissement en surface. Moins d'oxygène en volume signifierait plus de silicium en excès et donc une augmentation de la taille des nanoparticules de silicium après recuit. C'est exactement ce que nous avons observé par les analyses EFTEM. Ces observations tendent à valider la deuxième hypothèse.

La présence de tout le gallium en surface peut être expliquée par la très forte mobilité du gallium dans l'oxyde de silicium SiO_2 . En effet le coefficient de diffusion du gallium dans le SiO_2 est supérieur à $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^{62,61}, soit près de 7 ordres de grandeur de plus que le silicium dans la même matrice! Cependant son coefficient de ségrégation, bien que favorable au silicium ($m=20$)⁶¹, ne permet pas son incorporation dans les nanoparticules. La faible solubilité du gallium dans le silicium⁹ peut expliquer en partie l'absence de gallium au sein des nanoparticules. Un complément d'explication de la présence de Ga en grande quantité en surface est le fait que le gallium diffuse beaucoup plus rapidement que n'ont les nanoparticules pour se former et se trouve alors piégé en surface.

Pour corroborer toutes ces observations, des images de diffractions ont été mesurées sur les films ONRS implantés Ga et recuits et un cliché pris pour le film EOGa516 est donné en Figure 4.49. Les cercles concentriques donnent la position des différents pics issus du silicium. Des points hors de ces cercles prouvent l'existence d'une nouvelle phase. Elles correspondent à de l'oxyde de gallium⁶³.

Nous venons de montrer que la très grande majorité des atomes Gallium est localisée en surface, donc pas en contact à priori avec les nanoparticules silicium. Pour autant, nous avons cherché à vérifier si le dopant Gallium joue un rôle sur la formation des nanoparticules et les conséquences sur les paramètres optiques.

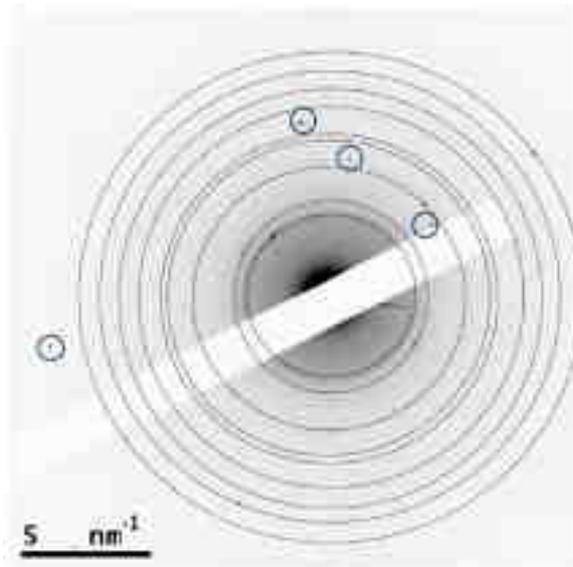


Figure 4.49 : Diffraction de l'échantillon dopé au gallium EOGa516.

d. Effet du dopage gallium sur la cristallisation des nanoparticules Si

Les spectres Raman des films ONRS dopés Gallium sont montrés sur la Figure 4.50a. On peut relever de ces spectres une augmentation notable de la phase cristalline du silicium traduite par la finesse accentuée de la bande à 520 cm^{-1} . La fraction cristalline ainsi que la fraction de phase intermédiaire sont tracées sur la Figure 4.50b. Les lignes pleines correspondent aux valeurs non dopées. On constate cependant que l'augmentation avec la dose n'est pas monotone et que la fraction cristalline est beaucoup plus importante même pour une dose faible ($5 \times 10^{14} \text{ at./cm}^2$). On constate donc un impact important sur la cristallisation des nanoparticules Si formées dans la couche SiON, même si le dopant Ga n'est pas en interaction directe avec ces nanocristaux.

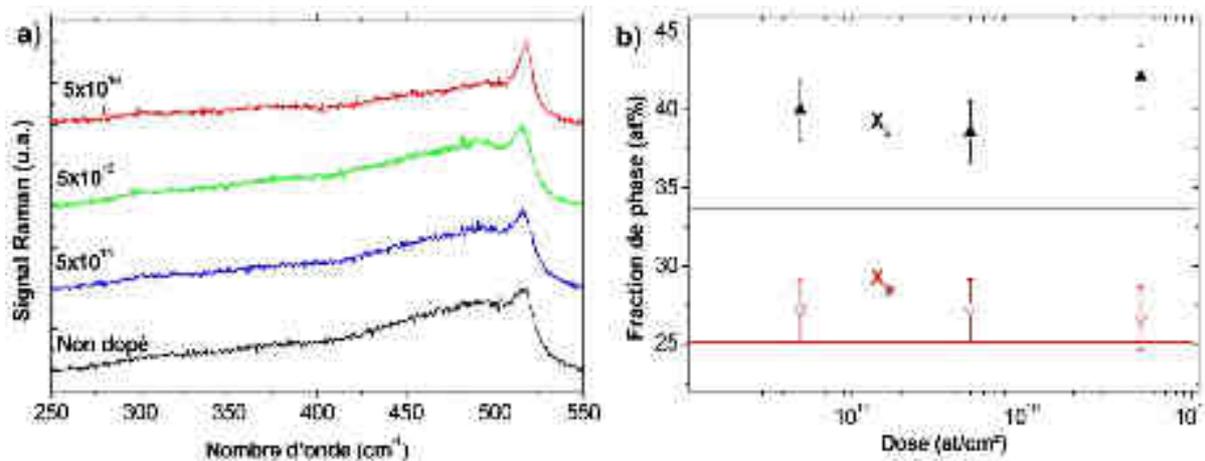


Figure 4.50 : (a) Spectres Raman pour différentes doses de gallium ; (b) fraction cristalline et fraction de phase intermédiaire en fonction de la dose de gallium.

e. Effet du dopage gallium sur la photoluminescence des nanoparticules Si

Pour être complet dans nos analyses, nous avons effectué des mesures de photoluminescence sur les films EO implantés Ga. Les résultats de PL sont donnés dans la Figure 4.51. Avant recuit, on retrouve la diminution de l'intensité à une longueur d'onde de 600 nm due aux défauts observée également dans les autres cas de dopage. Après recuit on retrouve d'abord une augmentation de

l'intensité de photoluminescence à 870 nm comparée à l'intensité d'un échantillon EO. Cette meilleure réponse ne pourrait pas être attribuée à la passivation des surfaces des nanoparticules Si par le Gallium puisque le maximum des atomes gallium est en surface et forme la couche GaO_x . Grâce aux analyses Raman, nous avons identifié une meilleure cristallisation des nanoparticules suite à l'implantation de Ga et recuit. Il est probable que cette « irradiation » à dose raisonnable ait réduit la densité de défauts dans les nanoparticules, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la photoluminescence.

Pour le film fortement implanté Ga et recuit, l'intensité PL chute fortement. Au contraire des cas du dopage par phosphore, arsenic et bore, l'effet Auger proposé par Patrone *et al.*³¹ ne peut pas être avancé ici comme explication car le Gallium n'est pas incorporé dans les nanoparticules Si.

Quelle autre cause est alors possible ?? Commençons par rappeler que la taille des particules semble augmenter avec la dose incorporée et ce quelque soit le type de dopant. Or le rendement radiatif est plus important pour des petites particules que pour des grosses d'où une diminution de l'intensité de la photoluminescence. De plus le nombre d'atome de silicium restant inchangé, plus les particules sont grandes moins il y a de particules (1 grande particule équivaut à plusieurs petites en terme de quantité de silicium) et donc moins il y a d'émission possible. La forte dose engendre un faible signal PL.

Une autre explication plausible également est que l'implantation à forte dose induit une grande quantité des défauts structuraux dans la matrice et/ou les nanoparticules. Ceci peut engendrer des recombinaisons non radiatives et diminuer encore plus la PL. Nous avançons que ces deux causes peuvent être à l'origine de la diminution du signal PL de la structure Ga-ONRS.

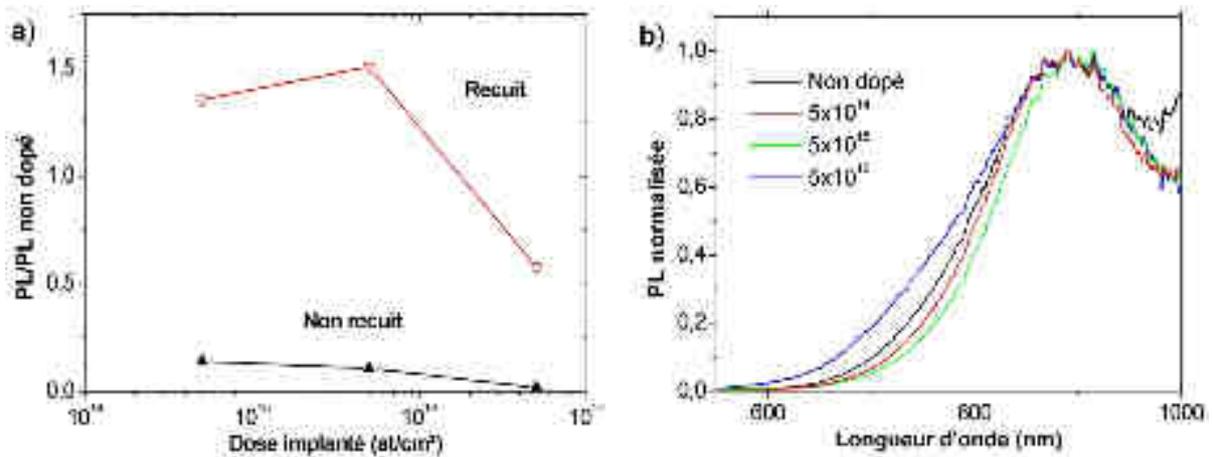


Figure 4.51 : (a) Intensité relative de la photoluminescence par rapport à l'intensité d'un échantillon non implanté à 600 nm pour l'échantillon non recuit et 870 nm pour l'échantillon recuit ; (b) Spectres de photoluminescence normalisés pour différentes doses.

Résumé :

Dans cette partie, le gallium a été étudié comme possible dopant pour les nanoparticules de silicium. Cependant une analyse de la position de ces atomes après implantation et recuit thermique a révélé une migration des atomes Ga vers la surface et la création d'un oxyde de gallium d'une épaisseur de 15 nm environ. Il ne semble pas que le Ga soit approprié pour le dopage électrique de nanoparticules puisque le gallium ne reste pas au voisinage d'eux.

Nous avons bien confirmé la présence de gallium uniquement en surface sous forme d'oxyde de gallium. L'incorporation de gallium n'est clairement pas la cause de l'augmentation de la taille des nanoparticules. Bien que le gallium migre, nous avons montré que ce comportement a tout de même des conséquences sur les propriétés des nanoparticules Si. D'abord, l'oxydation du gallium en surface est une conséquence d'une déplétion en oxygène dans la couche qui se traduit par une augmentation de l'excès de silicium et donc une augmentation de la taille des nps-Si. Par ailleurs, il a été observé une meilleure cristallisation des particules après dopage. Enfin la photoluminescence de la structure Ga-ONRS est présente lorsque des doses modérées sont utilisées.

4.3.5. Dopage des couches ONRS par l'Indium

a. Profil des atomes d'indium

Pour compléter notre étude de dopage des nps-Si présents dans les films ONRS par des éléments des colonnes III et V, nous analysons dans la suite le cas d'un autre dopant du silicium, à savoir l'Indium. Dans ce cas, l'implantation d'indium a été réalisée à 180 keV (limite en énergie de notre équipement) avec des doses implantées comprises entre 5×10^{14} et 5×10^{16} at./cm². Nous avons, comme pour les cas précédents, commencé par une étude par RBS. Les profils de l'Indium après implantation et recuit sont donnés en Figure 4.52 dans le cas de l'échantillon EOIn516.

La mesure de la dose avant et après recuit indique qu'il n'y a pas eu de pertes d'indium après recuit. Pour l'élément Indium, on constate un comportement intermédiaire entre celui de l'arsenic et celui du gallium ! En effet, la plupart des atomes indium (99%) reste concentrée autour du pic d'implantation et une faible partie (environ 1%) ségrège vers la surface. On remarque que le maximum d'implantation est décalé d'environ 20 nm entre les mesures réelles et les mesures simulées. Cette différence peut être due au décapage de la couche lors de l'implantation, phénomène bien connu pour les ions lourds et les très fortes doses. Comme pour les autres dopants, une analyse plus poussée a été nécessaire afin de savoir si l'indium est présent dans les nanoparticules de silicium ou dans la matrice.

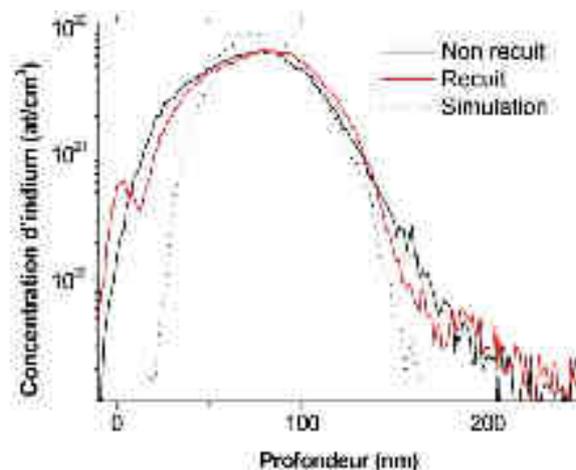


Figure 4.52 : Profil de concentration des atomes d'Indium des échantillons EOIn516 non recuit et recuit. Les résultats sont comparés à la simulation.

b. Analyse MET

La Figure 4.53a représente la section transverse en TEM de l'échantillon le plus fortement dopé à l'indium (EOIn516). On constate un fort contraste dans la couche avec la présence de très grandes

particules de diamètres approchant 30 nm. Ces grosses particules sont particulièrement présentes près de la surface. La distribution en taille de ces particules est en bon accord avec le profil de distribution de l'indium dans la couche ONRS mesuré après recuit. En effet la zone sans Indium ne semble pas modifiée. Enfin l'épaisseur de la couche finale est d'environ 156 nm. Cette épaisseur est légèrement inférieure à celle obtenue lors des dopages par les autres dopants alors que les couches initiales étaient les mêmes. Cela peut être dû à une légère ablation de la surface de la couche dû à l'implantation à forte dose d'un ion assez lourd. Ceci est en accord avec les mesures par RBS.

La Figure 4.53a montre également une surpopulation de petites nanoparticules en surface de la couche ONRS dopée In. La Figure 4.53b montre l'image EFTEM prise sur le plasmon du silicium. Les nanoparticules de silicium apparaissent en gris clair. De grosses nanoparticules de silicium sont observées dans les premiers nanomètres de la couche. Le diamètre moyen est de l'ordre de 12 nm. Les particules de silicium sont de plus en plus petites lorsqu'elles sont enterrées profondément dans la couche. La Figure 4.54 indique le profil de taille en fonction de la profondeur.

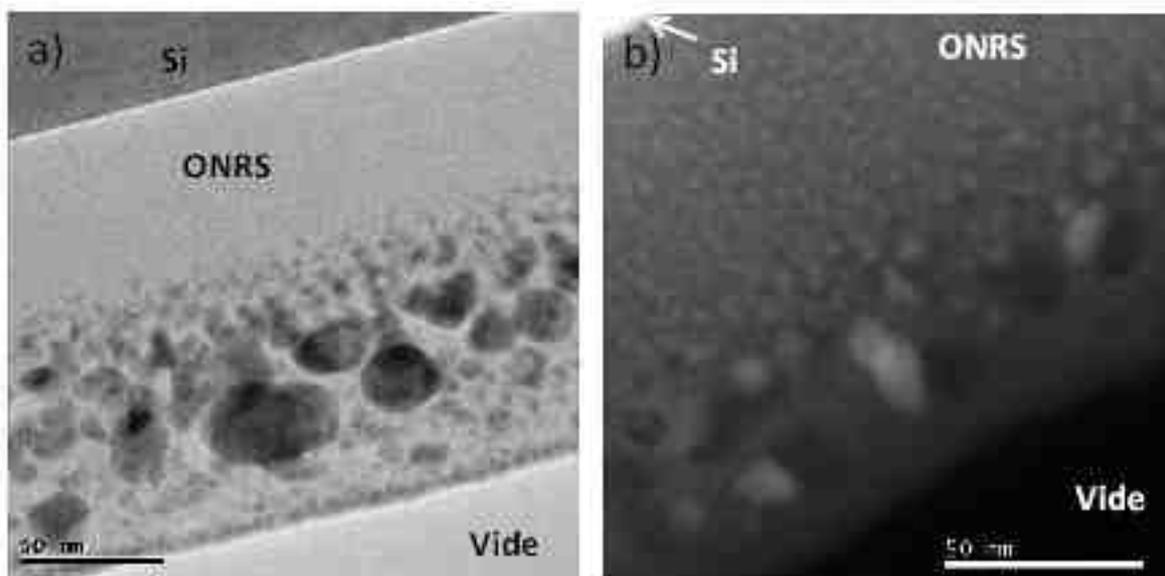


Figure 4.53 : Image MET(a) et EFTEM sur le plasmon du silicium(b) de l'échantillon EOIn516.

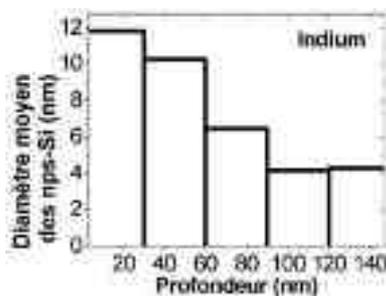


Figure 4.54 : Distribution du diamètre moyen des nps-Si pour un échantillon EOIn516.

On peut remarquer des zones plus sombres dans l'échantillon sur la Figure 4.53b. Ces zones sombres doivent correspondre à une autre entité chimique que le silicium. Nous avons alors réalisé une étude à l'aide des pertes d'énergie des électrons. Sur la Figure 4.55 sont reportées quatre images obtenues sur la même zone de l'échantillon EOIn516. La Figure 4.55a montre une image TEM classique. Les zones sombres peuvent être attribuées à des éléments très diffractant (cristaux) ou lourds (composé d'indium). La Figure 4.55b représente l'image EFTEM sur le plasmon du silicium à -17eV permettant de révéler en blanc les nanoparticules de silicium. La Figure 4.55d représente l'image EFTEM filtrée à une plus grande énergie à savoir -27 eV. En fait, nous avons choisi de filtrer à

une énergie plus importante que le maximum du plasmon du SiON pour s'affranchir de toutes les contributions parasites qui pourraient venir du silicium. Les zones claires comportent alors une grande quantité de SiON. Cela a permis d'ailleurs un meilleur contraste comme on peut le voir sur la Figure 4.55d. Enfin une dernière énergie à -11eV (Figure 4.55c) a été utilisée en gardant une fenêtre de 4 eV. Cette énergie permet d'identifier des composés d'indium qui apparaissent alors en blanc. Cependant nous n'avons pas pu différencier l'indium métallique de l'oxyde d'indium^{64,65}. On peut toutefois conclure que l'indium est en majorité en dehors des nanoparticules de silicium.

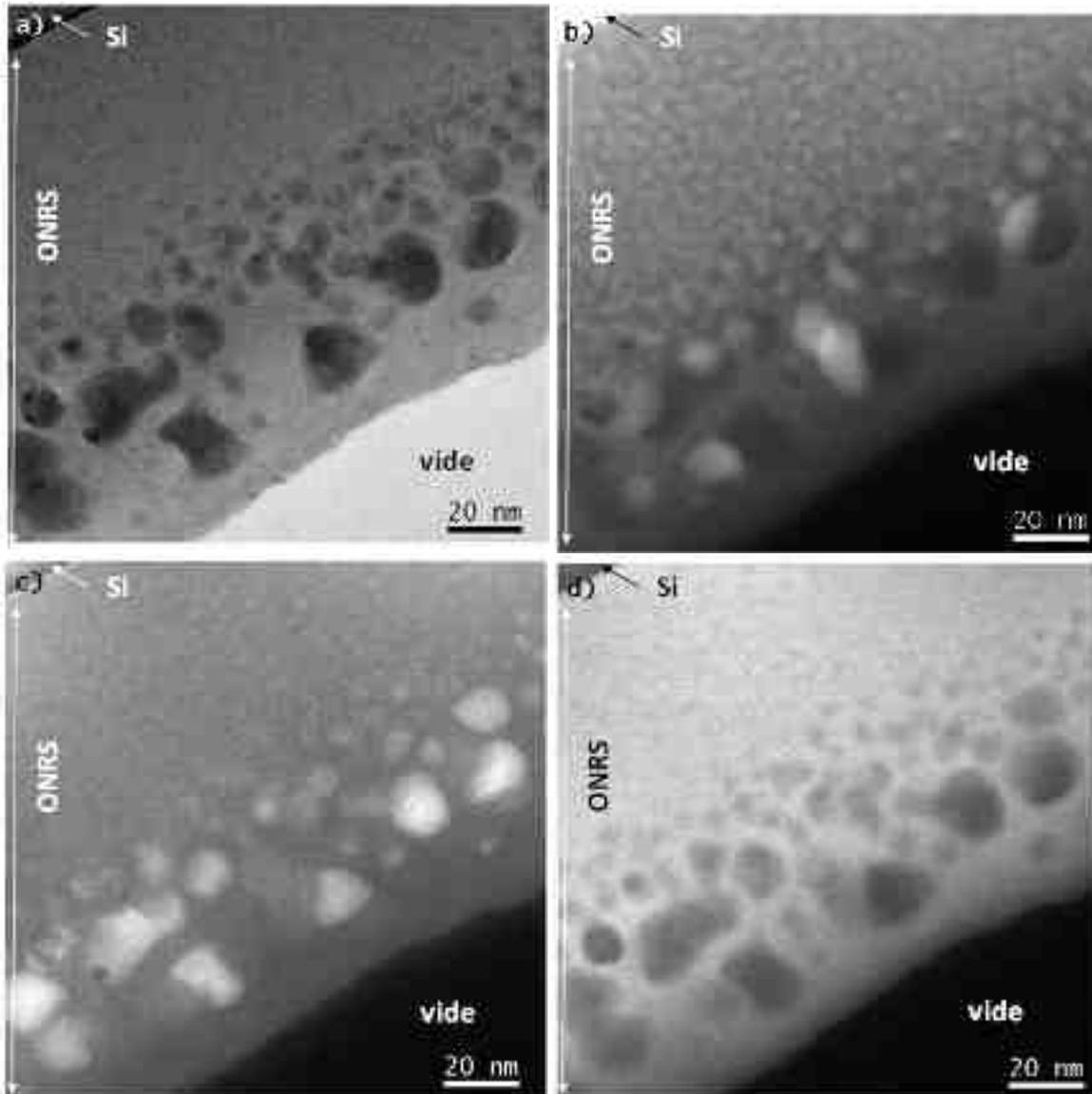


Figure 4.55 : Image MET (a), image filtré sur le plasmon du Si (17eV) (b), image filtrée sur le plasmon de l'indium à 11 eV (c) et image filtrée sur le plasmon du SiON (d).

La taille moyenne des nanoparticules contenant de l'indium est alors de 10 nm avec une forte dispersion de taille comme l'atteste l'écart type de 3,9 nm. Le profil de taille est bien corrélé avec le profil des atomes d'indium. Grâce à ces trois énergies pour le filtre, nous obtenons une image en contraste chimique de notre échantillon avec à chaque fois l'espèce recherchée en blanc. La question si ces nanoparticules sont composées de silicium, d'indium ou de mélange Si-In est essentielle.

c. Localisation des atomes d'indium

Pour répondre à la question de la localisation de l'indium, l'échantillon EOIn516 recuit a été analysé en microscopie électronique à balayage en transmission couplé avec l'analyse EDX. Les images STEM de cet échantillon sont présentées sur la Figure 4.56 qui donne le champ sombre en (a) et le champ clair en (b). L'utilisation de ces deux images permet d'avoir des informations complémentaires. Dans le champ clair, les éléments très diffractant (nanocristaux, substrat de Si) et les éléments lourds (composé d'Indium ici) apparaissent en sombre. Il n'est pas possible, uniquement avec le champ clair de différencier si le contraste est dû à une bonne cristallisation des nanocristaux ou à un contraste dû à l'indium. En mode HAADF, le champ sombre est uniquement sensible aux éléments lourds qui apparaissent ici en blanc. Il n'y a alors plus de doute possible, ces nanoparticules de tailles variant de 5 nm à près de 30 nm de diamètre contiennent de l'indium. En outre, ces nanoparticules n'apparaissent que dans la région contenant de l'indium (les 80 premiers nanomètres). Les images STEM permettent d'avoir une meilleure résolution que l'EFTEM pour la détermination de la taille des nanoparticules apparaissant ici. Néanmoins nous n'avons toujours pas l'information si ces particules sont un alliage Si-In ou de l'indium.

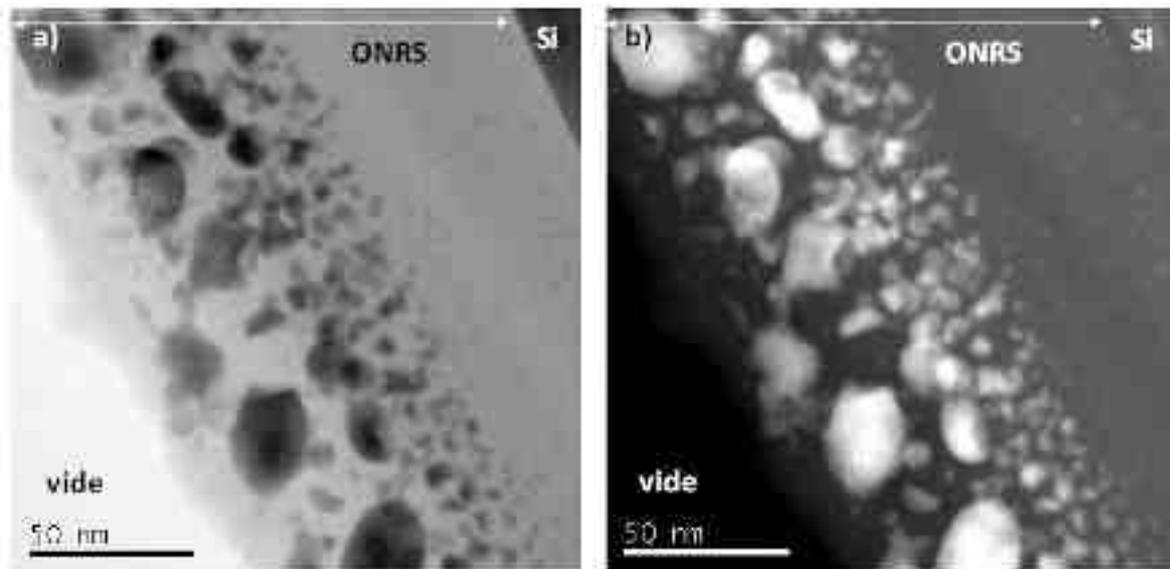


Figure 4.56 : Champ clair (a) et champ sombre (b) de l'échantillon OIn516.

Pour aller plus loin, nous avons effectué une cartographie EDX pour vérifier si on a des nanoparticules sous forme d'alliage In-Si ou si on obtient des nanoparticules formées uniquement d'indium (Figure 4.57). A nouveau une taille de la sonde STEM de 0,15 nm et un courant de 240 pA ont été utilisés. Les raies d'indium utilisées sont les raies (La à 3,29, 3,49, 3,71 et 3,92 keV). On peut déjà affirmer que le contraste obtenu sur le champ sombre est bien dû à l'indium. En observant attentivement les images pour le silicium et l'indium, on constate un comportement opposé indiquant que les nanoparticules avec de l'indium ne contiennent pas de silicium. La faible solubilité de l'indium dans le silicium ($<8 \times 10^{-4}$ pourcent atomique) et la faible solubilité du silicium dans l'indium⁸, provoquent la non mixité de ces deux éléments. De plus il n'existe pas de phase intermédiaire type Si-In⁸. Enfin la température eutectique Si-In est faible (156°C) et bien inférieure à la température de recuit, d'où la démixtion totale.

En analysant les images pour le cas de l'oxygène, le comportement est moins marqué et ne permet pas de dire si les nanoparticules contenant de l'indium sont des particules d'indium ou d'oxyde d'indium.

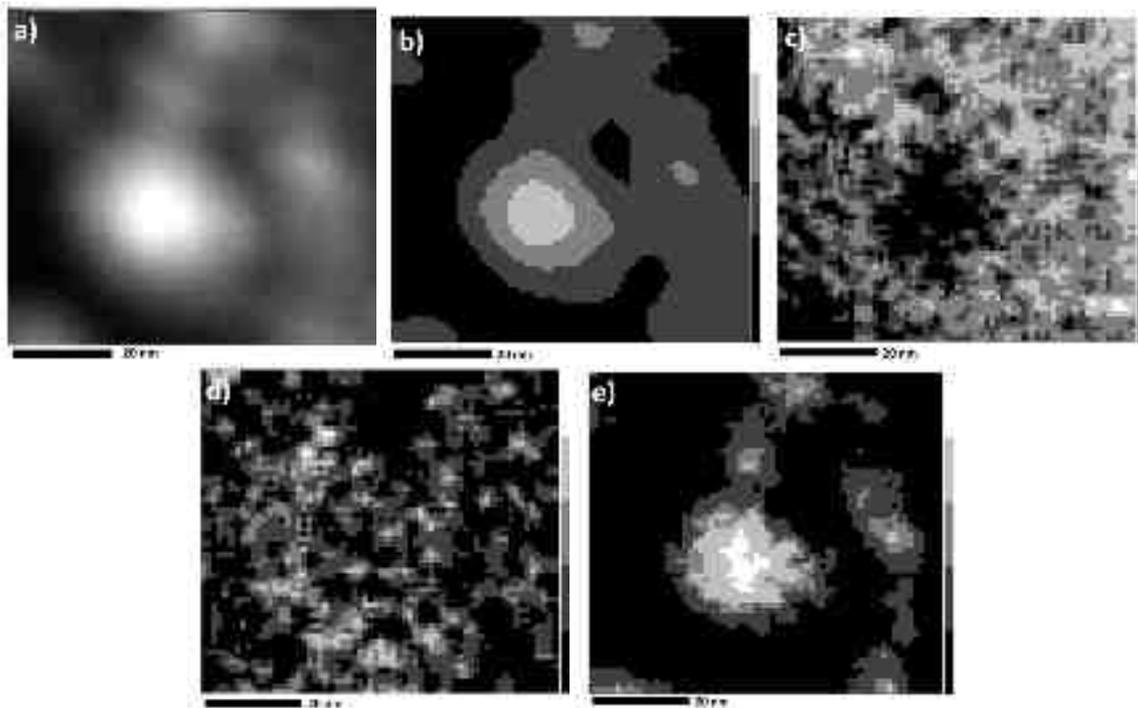


Figure 4.57 : *Champ sombre avant et après seuillage (a et b), cartographie EDX du Si (c), de l'O (d) et de l'In (e) de l'échantillon EOIn516.*

Nous avons effectué un cliché de diffraction pour attester d'une nouvelle phase composée d'indium dans notre couche (Figure 4.58). Le cliché de l'échantillon EOIn516 montre des contributions différentes de celles du silicium, ce qui confirme la présence d'une autre phase. En considérant les abaques de référence nous pouvons confirmer la présence d'indium^{66,67}. A côté des signatures du silicium, il est possible de trouver des pics à 0,272 nm et 0,245 nm qui indiquent la présence d'indium⁶⁶ mais aussi des pics à 0,41 nm et 0,269 nm, signature de la présence d'oxyde d'indium (In_2O_3)⁶⁷. Ainsi l'indium se présente sous la forme d'indium et d'oxyde d'indium. On peut de plus mentionner que des mesures d'absorption non montrées ici ont indiqué qu'il y avait dans le matériau une espèce avec un gap faible (inférieure à 1,1 eV). Ceci est en accord avec la présence de nanoparticules d'indium à faible gap, au contraire de l'oxyde d'indium qui a un gap beaucoup plus élevé, de l'ordre de 3 eV.

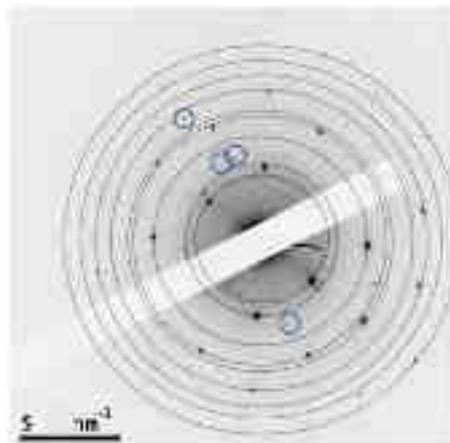


Figure 4.58 : *Cliché de diffraction de l'échantillon dopé à l'indium.*

En résumé des analyses microscopiques ci-dessus, on peut dire que l'implantation ionique d'atomes d'Indium dans la matrice ONRS suivie du recuit thermique a engendré des nanoparticules

distinctes d'indium et de silicium. Il y a séparation de phase complète entre les deux espèces chimiques. Ainsi l'indium n'a pas eu d'effet direct sur la croissance des particules de silicium. Comme pour le cas du gallium, l'indium a pu pomper une partie de l'oxygène pour former de l'oxyde d'indium.

d. Effet du dopage indium sur la cristallisation des nanoparticules Si

Comme pour les autres dopants, nous avons cherché à savoir si l'implantation d'indium dans la matrice ONRS a eu un effet sur la cristallinité des nanoparticules Si. Des mesures Raman ont alors été réalisées sur les films EO implantés In à différentes doses et les spectres sont donnés en Figure 4.59a. Comme dans le cas du Ga, peut être encore plus visible, la bande du Si à 520 cm^{-1} s'affiche et s'affine au fur et à mesure que la dose d'In augmente. Ceci est encore plus visible sur la Figure 4.59b, qui donne les fractions cristallines X_c et X_{ip} . Dans cette figure, les lignes continues correspondent aux valeurs des échantillons non dopés. Une augmentation de la cristallinité (X_c) est observée avec la dose, qui atteint des valeurs très importantes pour les fortes doses, allant jusqu'à 90%. On peut également noter une diminution significative de X_{ip} bien en dessous de la valeur référence (non dopé). Ceci peut être dû à une meilleure cristallisation de la couche grâce à l'incorporation de l'élément Indium dans la matrice. Comme les atomes indium ne sont pas associés avec les nanoparticules Si (images EFTEM), la cristallisation améliorée doit être due à un effet indirect induit par l'incorporation de l'indium. Comme dans les autres cas de dopage, les défauts engendrés dans la matrice contenant du silicium en excès lors de l'implantation ionique et l'accélération de la nucléation lors du recuit sont une cause plausible pour cet accroissement de la cristallisation des nps-Si. Nous développerons ce point plus loin dans ce chapitre.

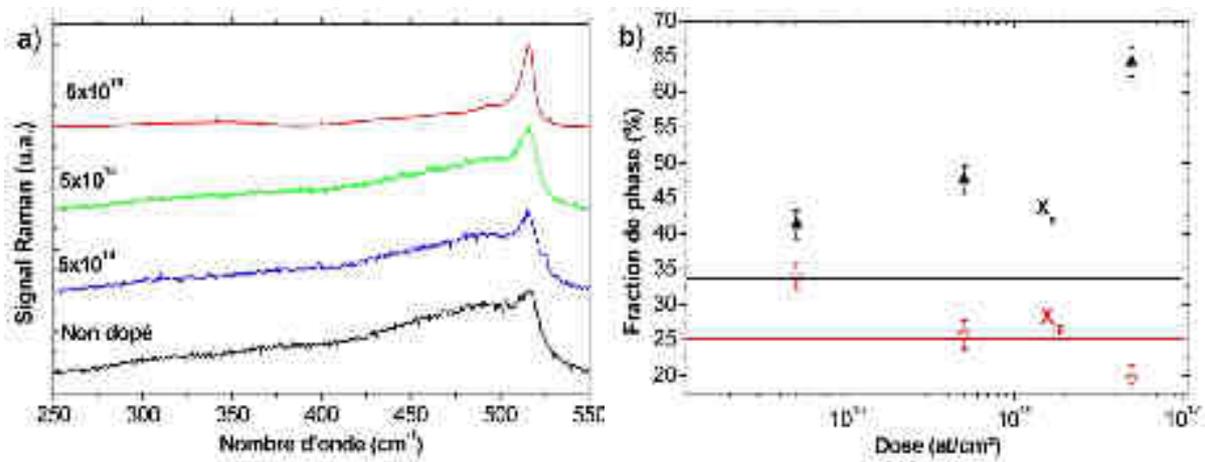


Figure 4.59 : (a) Spectres Raman pour différentes doses d'indium ; (b) fraction cristalline et fraction de phase intermédiaire en fonction de la dose d'indium.

e. Effet du dopage indium sur la photoluminescence des nanoparticules Si

Nous finissons ces investigations sur l'Indium par l'étude des propriétés de luminescence des films ONRS contenant de l'Indium. Le signal de photoluminescence a été mesuré avant et après le recuit. La Figure 4.60a donne l'intensité de la photoluminescence à 600 nm avant recuit pour les différents dopants comparée à celle de l'échantillon non dopé EO. Une décroissance de l'intensité de la photoluminescence avant recuit est constatée avec la dose implantée. Cette diminution peut être due aux très nombreux défauts créés lors de l'implantation.

Après recuit, il y a une très légère passivation pour les très faibles doses d'indium (5×10^{14} In/cm²) mais dès que la dose augmente, l'intensité de la photoluminescence diminue fortement. L'effet Auger pourrait encore une fois être avancé. Cependant, nous avons montré que pour l'indium, les atomes In se ségrégent et forment des nanoparticules d'indium distinctes des nanoparticules de silicium. Ces particules In restent néanmoins dans le voisinage des nanoparticules Si et rien n'empêche des interactions fortes entre ces deux nanoparticules.

L'effet Auger n'est pas la seule explication qui peut être donnée pour la diminution de la photoluminescence. Différentes autres explications sont possibles comme:

- Augmentation de la taille des particules et donc diminution du rendement radiatif.
- Diminution du nombre de particules (1 large particule équivaut à plusieurs petites).
- Défauts créés par le dopant dans la matrice et/ou les nanoparticules induisant des recombinaisons non radiatives.
- Transfert des porteurs dans les nanoparticules d'In ou d'InO_x.

Il est très difficile de séparer ces différents effets et connaître leur prépondérance sur le comportement observé du signal PL.

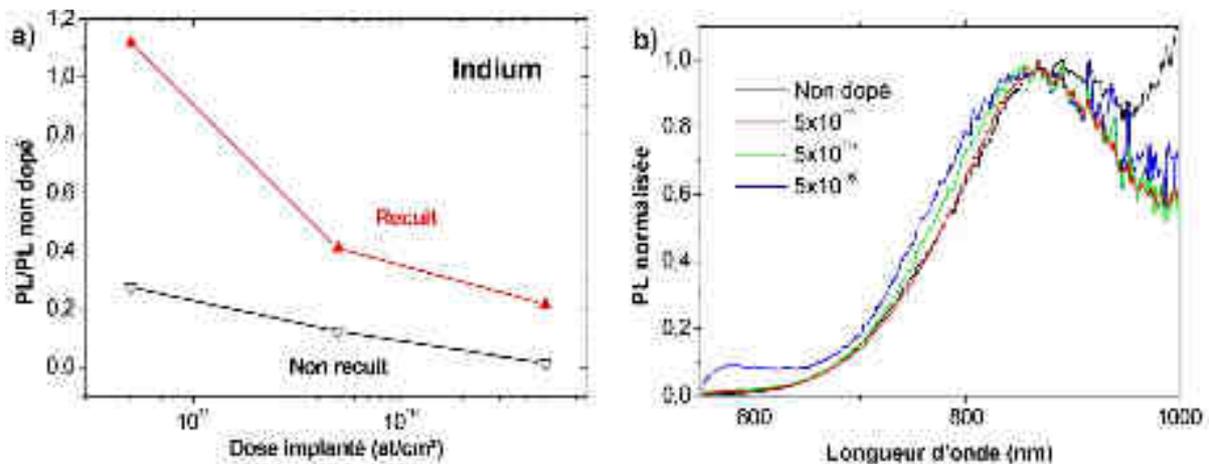


Figure 4.60 : Intensité relative de la photoluminescence par rapport à l'intensité d'un échantillon non implanté à 600 nm pour l'échantillon non recuit et 870 nm pour l'échantillon recuit (a) et spectres de photoluminescence normalisés (b) pour les échantillons EOIn.

Dans le cas d'un transfert de charge des nanoparticules de silicium aux nanoparticules d'Indium, il pourrait y avoir l'apparition d'une nouvelle bande d'émission PL. La Figure 4.60b représente les spectres PL normalisés des échantillons EOIn. Aucune autre bande d'émission n'ayant été mesurée, on en déduit que ces nanoparticules d'indium n'émettent pas dans le visible. Un décalage de la photoluminescence vers le bleu a été mesuré pour la dose 5×10^{16} at./cm². Ce décalage n'est clairement pas dû à une diminution de la taille des particules dans le cas du dopage à l'indium. D'autres causes doivent influencer sur ce décalage. Une explication possible est le changement dans la matrice autour des particules. En effet si l'indium pompe une partie de l'oxygène, la matrice autour des particules est plus riche en azote et pourrait expliquer ce décalage⁶⁸.

Résumé :

Dans ce paragraphe, nous avons étudié la possibilité d'un dopage à l'indium. Grâce aux analyses EDX et à l'imagerie électronique en transmission en mode énergie filtrée, nous avons montré que le procédé d'implantation ionique d'Indium suivi d'un recuit thermique à haute température conduit à

la formation de nanoparticules d'indium et d'oxyde d'indium en même temps que des nanoparticules de silicium. Les différentes espèces sont complètement séparées.

Nous avons montré par ailleurs que cette voie d'incorporation de l'indium a des conséquences très importantes sur les propriétés structurales et de luminescences de la matrice contenant ces nanoparticules. En effet, il a été trouvé que la taille augmentait de manière importante au pic d'implantation de l'In. De plus ce type de dopage est celui qui permet d'obtenir les nanoparticules les plus cristallines, à un niveau de 90%.

Le comportement du signal de photoluminescence en fonction de la dose implantée suggère la formation de nombreux défauts après l'implantation. Après recuit, l'intensité de la photoluminescence reste faible pour les échantillons dopés fortement à l'indium sans qu'aucune autre bande d'émission ne soit détectée indiquant la présence de nombreux chemins de désexcitation non radiatifs.

4.4. Discussion autour des défauts d'implantation

4.4.1. Comparaison des résultats du dopage à très forte dose

Nous avons montré dans les parties précédentes une augmentation importante de la taille des particules après implantation des différents éléments à la dose la plus élevée, 5×10^{16} at./cm². Les données de la taille des nps-Si sont rappelées dans le Tableau 4.7 pour les différents atomes implantés. Dans le cas où le dopant est présent dans la particule comme c'est le cas pour le phosphore ou l'arsenic, cette augmentation paraîtrait logique car le nombre d'atomes disponibles pour la formation de nanoparticules augmente de près de 30%, participant ainsi à l'accroissement de la taille finale. Pour les autres éléments, la question reste entière. Cette augmentation de la taille ne peut donc pas être expliquée uniquement par la présence des atomes dopants dans les nanoparticules. Lors de nos analyses ci-dessus, nous avons souvent avancé l'hypothèse que les défauts créés lors de l'implantation pouvaient être une cause de l'augmentation de la taille comme montré par Mokry *et al.*³³. Cette hypothèse est séduisante pour expliquer l'augmentation de la taille avec les dopants comme le gallium ou l'indium car dans ces cas précis, les dopants ne sont pas présents dans les nanoparticules. Nous allons tenter d'y voir plus clair plus loin en proposant de nouvelles expériences.

Type de dopant	Non dopé	B	P	Ga	As	In
Diamètre max (nm)	4,3	5,6	16,8	8,4	13,3	11,8

Tableau 4.7 : Diamètre moyen mesuré au maximum de la distribution pour l'échantillon EO et les échantillons EO dopé à 5×10^{16} at./cm².

Rappelons que d'une façon générale, l'implantation d'ions induit de nombreux défauts dans la matrice cible, même quand elle est de nature amorphe. Le nombre de défauts crée est d'autant plus élevé que l'ion est lourd et volumineux et que l'énergie d'implantation est grande (son parcours dans la matrice sera alors plus grand). Le simulateur TRIM® permet de calculer le nombre d'atomes déplacés (DPA) dans la matrice ainsi que la distribution spatiale des défauts dans celle-ci. Nous avons calculé le DPA pour les différents ions implantés lors de cette étude. Les valeurs du nombre de lacunes créées par ion implanté sont reportées sur la Figure 4.61. Ces simulations ont été réalisées avec les conditions proches de celles utilisées pour l'implantation dans notre matrice EO. On constate bien que plus l'ion est lourd, plus il crée de défauts autour de lui. On remarque également que pour l'arsenic As et l'indium In, implantés à la même énergie, le nombre de défauts n'a que peu augmenté

alors que la masse a progressé d'un facteur 1,5. Qu'en est-il de la cristallinité des particules et les défauts ?

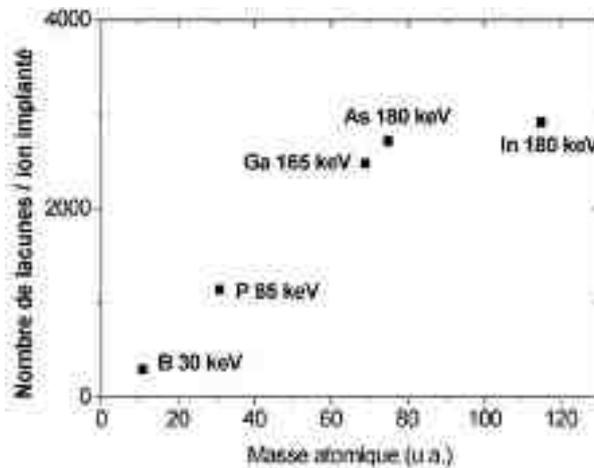


Figure 4.61 : Nombre de lacunes par ion implanté en fonction de la masse de l'atome implanté.

Lors des analyses Raman, nous avons trouvé une augmentation importante de la cristallinité avec les fortes doses de dopants (5×10^{16} at./cm²). Par ailleurs, nous avons vu dans le chapitre 2 que la taille des particules influence la cristallisation, en accord avec la littérature^{47,69}. La Figure 4.62a donne la fraction cristalline en fonction de la taille des particules au niveau du maximum d'implantation pour les différents dopants. On constate alors que la taille n'est pas l'unique explication de l'augmentation de la cristallinité.

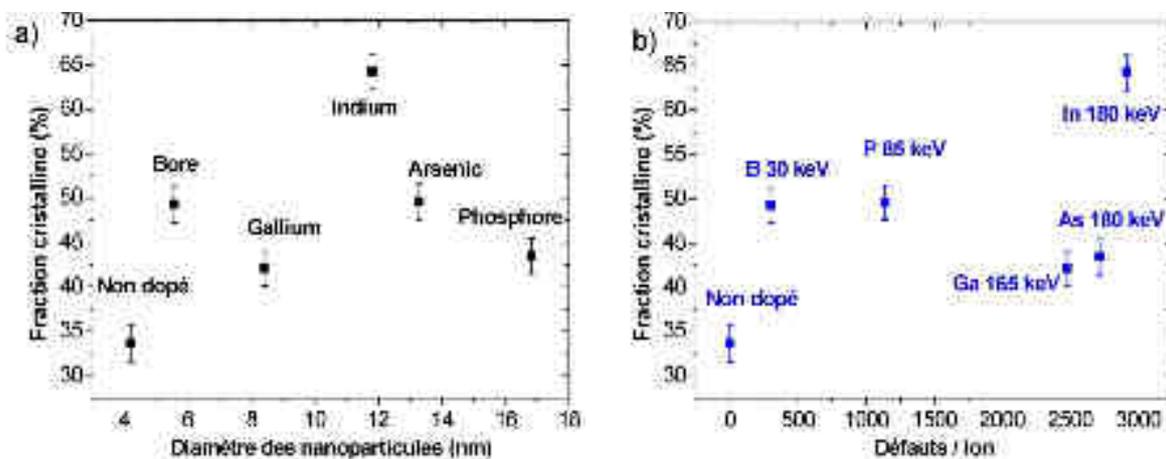


Figure 4.62 : Fraction cristalline en fonction du diamètre maximum mesuré en EFTEM (a) et en fonction du nombre de défauts par ion implanté (b) pour les échantillons EO implantés à des doses de 5×10^{16} at./cm².

Pour considérer une vue plus complète, nous avons voulu savoir si le degré de cristallinité des nanoparticules Si formées lors du recuit était également corrélé au nombre de défauts créés lors de l'implantation ionique. Nous avons alors rassemblé sur la Figure 4.62b toutes nos données disponibles de la fraction cristalline en fonction des défauts induits par ion. Il est difficile de tirer une conclusion tranchée mais on peut tout de même remarquer que, d'une façon globale, plus le nombre de défaut augmente, plus les particules sont cristallines. Ainsi, on peut avancer que les défauts induits lors de l'implantation de ces éléments dopants favorise la nucléation et en conséquence facilite la cristallisation des nps-Si. Pour se passer de l'influence éventuel du caractère « dopant » de l'élément implanté et de ne considérer que l'effet associé qui est la création de défauts, il a semblé plus judicieux d'implanter un gaz neutre « chimiquement » et « électroniquement » par rapport au

silicium. C'est ce que nous avons fait en implantant des ions Argon, et les résultats correspondants sont montrés dans la partie 4.4.2.

4.4.2. Effet exclusif des défauts d'irradiation sur la formation des nanoparticules de Si

Pour séparer entre les effets chimiques (cas des dopants dans le silicium) et les défauts juste dus à l'implantation, nous avons implanté des atomes d'un gaz neutre, l'Argon, dans les mêmes couches d'oxynitride de silicium (EO) que celles ayant servi au dopage. Nous avons choisi d'implanter un atome suffisamment lourd afin de générer un maximum de défauts par ion implanté. D'un autre côté, l'argon est suffisamment léger pour permettre l'obtention le parcours projeté R_p souhaité de 100 nm en utilisant notre implanteur. Chimiquement, l'atome Argon est inerte, il ne va donc pas réagir avec les autres atomes présents (Si, O, N) dans la couche et ne va pas créer des liaisons avec les espèces chimiques environnantes. Lors du recuit, l'argon va pouvoir en théorie se mouvoir dans la couche, peut être exodiffuser. Mais quelle dose d'ions Ar implanter pour parfaire l'étude??

A l'aide du logiciel TRIM® nous avons effectué quelques simulations simples. Pour obtenir un parcours projeté des ions argon de 100 nm dans la couche ONRS de 200 nm d'épaisseur, une énergie de 110 keV s'est avérée nécessaire. Le nombre de défauts par ion d'argon dans ce cas est égal à 1420. En utilisant une simple règle de trois, on peut calculer la dose d'ions argon nécessaire pour induire le même nombre de défauts (nombre d'atomes déplacés) que celui induit par la dose la plus élevée (5×10^{16} at./cm²) d'un des dopants utilisé ci-dessus. Toutes les équivalences sont données dans le Tableau 4.8. Ce tableau montre par exemple que pour créer dans la matrice EO le même taux de lacunes qu'une dose de 5×10^{16} at./cm² de Bore, il faudra implanter 1×10^{16} at./cm² d'Argon.

Type de dopant	Dose implantée (at./cm ²)	Dose équivalente en argon (at./cm ²)	Défauts créés (cm ⁻³)
B	5×10^{16}	10^{16}	$1,4 \times 10^{19}$
P	5×10^{16}	4×10^{16}	$5,7 \times 10^{19}$
Ga	5×10^{16}	$8,5 \times 10^{16}$	$1,2 \times 10^{20}$
As	5×10^{16}	$9,5 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{20}$
In	5×10^{16}	10^{17}	$1,4 \times 10^{20}$

Tableau 4.8 : Dose équivalente d'ions Ar nécessaire pour générer le même nombre de défaut qu'un échantillon dopé par différents ions dopants à une dose fixe de 5×10^{16} at./cm².

Expérimentalement, nous avons utilisé des films SiO_xN_y de type EO. Nous les avons ensuite implanté à une énergie de 110 keV aux différentes doses d'argon du Tableau 4.8. Finalement un recuit à 1100°C pendant 1h a été réalisé de manière à obtenir la formation des nanoparticules de silicium. Nous avons ensuite analysé les films structurellement et optiquement.

- **Etude de la croissance des nanoparticules de Si dans les couches irradiées**

Sur la Figure 4.63, nous présentons des images EFTEM filtrées sur le plasmon du silicium à -17 eV pour des films EO implantés par des ions Ar à 10^{16} , 4×10^{16} et 10^{17} Ar/cm² puis après recuit. Pour les trois doses, les nanoparticules de Si sont bien présentes dans la couche EO (taches blanches). Cependant leur taille ne semble pas changer sérieusement même pour la plus forte dose. Rappelons que le nombre de défauts créés à cette dose de 10^{17} Ar/cm² est comparable à celui engendré après implantation de 5×10^{16} d'ions arsenic ou indium (Tableau 4.8) alors que pour ces derniers la taille a beaucoup augmenté. Si le nombre de défauts engendrés lors de l'implantation joue un rôle sur la nucléation, nous devrions avoir constaté une augmentation de la taille des particules. Nous devrions

également trouver un profil de taille correspondant qui correspond au profil des dopants. Ce n'est pas ce qu'on observe ici. Nous pouvons donc avancer que les défauts créés lors de l'implantation ne sont pas la cause de l'augmentation de la taille des nanoparticules.

L'image EFTEM de la Figure 4.63c, qui correspond à l'échantillon EO implanté Ar à 10^{17} at./cm² est bien différente de celles des doses plus faibles. Elle montre clairement des zones assez sombres. Ceci correspond à des zones contenant moins de matière. Lorsque l'on analyse la Figure 4.63d qui est l'image TEM correspondant à cet échantillon, on constate l'apparition de bulles. Ces bulles ont des diamètres allant de 20 nm à près de 100 nm de diamètre. La porosité induite par ces bulles a entraîné un gonflement de la couche passant de 170 nm à près de 260 nm.

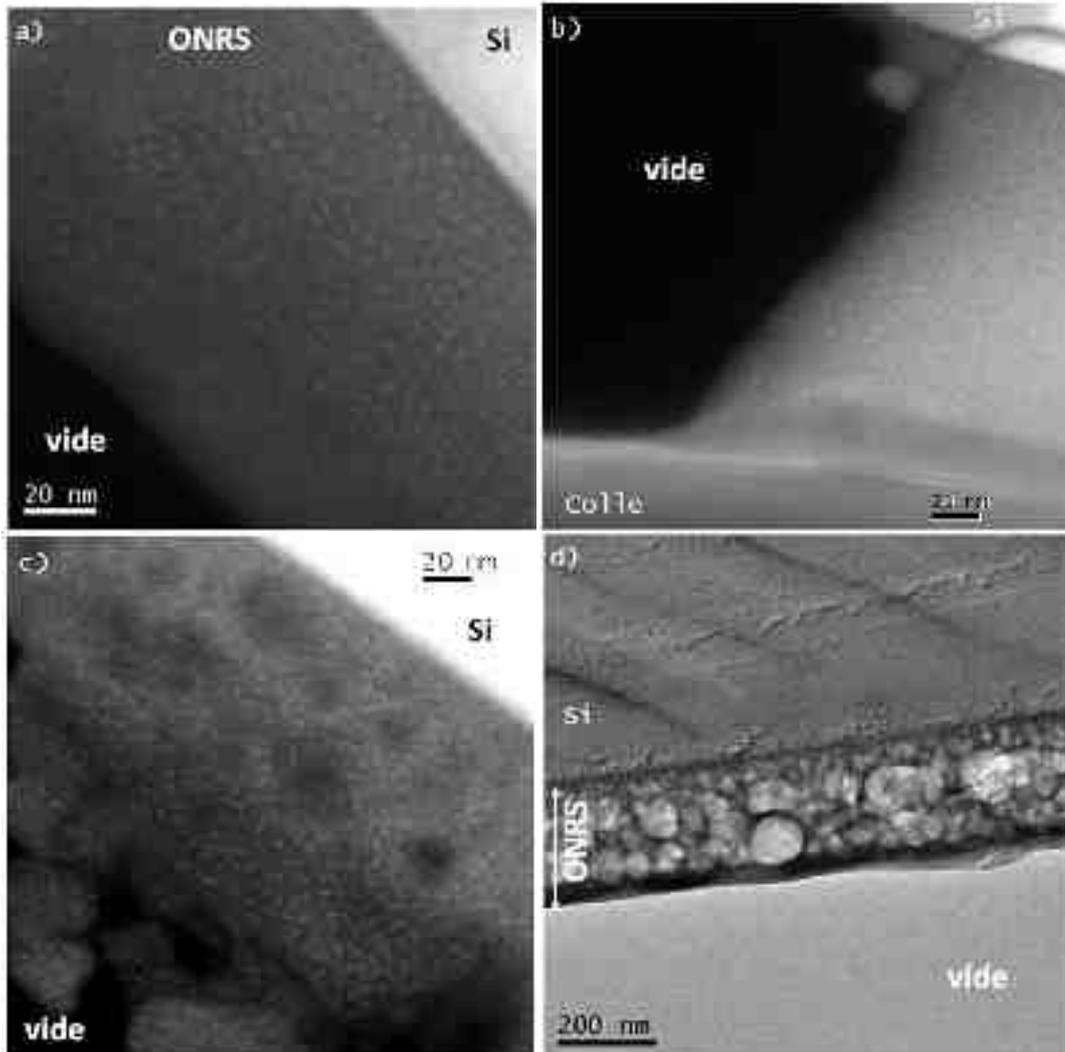


Figure 4.63 : Images EFTEM pour une dose d'Ar de (a) 10^{16} at./cm², (b) 4×10^{16} at./cm² et (c) 10^{17} at./cm²; (d) Image haute résolution TEM pour une dose d'argon de 10^{17} at./cm².

En fait, la formation de bulles lors d'implantation d'argon ou d'un autre gaz inerte dans du silicium cristallin est bien connue⁷⁰. En effet, une bulle va être obtenue grâce à la création d'une cavité par accumulation de lacunes qui sera alors remplie de gaz. Ces bulles sont souvent produites pour servir de pièges à des atomes métalliques à l'interface comme de l'or ou du platine⁷¹.

Contrairement aux travaux de la littérature, nous n'implantons pas dans notre cas dans un cristal mais dans une matrice amorphe. La définition de lacune n'est pas aisée dans ce contexte. Malgré ces

zones de défauts et ces nombreuses interfaces, les nanoparticules ne voient pas leur taille se modifier.

Il nous a paru intéressant de vérifier la présence ou non d'Argon dans la couche. Ainsi on pourra savoir si la couche comporte des bulles vides ou pleines d'Argon. Lors de l'analyse par microscopie électronique sur l'échantillon EOAr117, l'analyse par dispersion X n'a pas révélé de présence d'argon. Nous avons tout de même réalisé une analyse par RBS sur cet échantillon et le profil est montré sur la Figure 4.64. On constate qu'il reste encore une certaine quantité d'argon dans la couche malgré le recuit à 1100°C pendant 1h. Malgré tout, la dose a fortement diminué, passant de 10^{17} at./cm² (dose implanté) à 2×10^{16} at./cm². Seul un cinquième des ions implantés est donc toujours présent après le recuit. On peut également noter qu'après recuit le profil est loin d'être gaussien. On observe une queue d'implantation assez importante. Ainsi même si cela n'était pas détectable par microscopie électronique, il reste toujours une part non négligeable d'argon dans la couche.

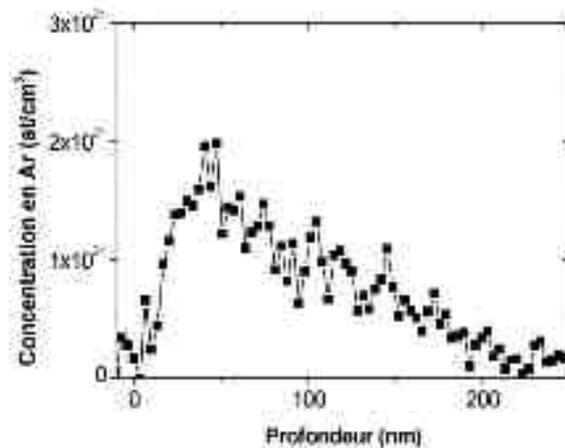


Figure 4.64 : Profil de concentration en Argon en fonction de la profondeur dans l'échantillon dopé avec une dose de 10^{17} at./cm² après recuit.

Les résultats obtenus avec l'implantation d'argon sont comparés avec ceux obtenus par l'implantation des dopants sur la Figure 4.65. Pour les échantillons implantés avec de l'Argon, la taille est quasi identique à la valeur de référence (non implanté) et ce quelque soit la dose implantée d'Ar. L'autre enseignement de la figure est que la taille des nps-Si après Ar est systématiquement plus faible que celles obtenues avec les autres éléments, à densité de défauts créée équivalente. L'augmentation du diamètre des particules n'est pas due aux défauts obtenus lors de l'implantation. Les défauts obtenus tels que des interfaces avec les bulles (cas $1,4 \times 10^{20}$ cm⁻³) n'engendrent pas non plus d'augmentation notable de la taille. Enfin l'hypothèse de l'augmentation du coefficient de diffusion du silicium induit par la création de beaucoup de défauts d'implantation ne semble pas être satisfaisante.

Nous avançons l'hypothèse que pour expliquer l'accroissement de la taille, il faut considérer l'augmentation de la diffusion des espèces qui diffèrent d'un élément introduit à l'autre. L'argon est un gaz inerte et ne forme pas de liaison avec le silicium ou tout autre atome de la matrice. Ainsi lorsque ce dernier diffuse, il ne va pas engendrer de modification dans la diffusion du silicium. Les autres atomes de dopant au contraire doivent pour bouger, modifier leur environnement. La diffusion dans les cristaux est bien connue, notamment la diffusion lacunaire ou interstitielle. Des systèmes plus complexes peuvent alors en découler. Le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés pour plus d'information⁷². En particulier, la diffusion dans les amorphes est un concept assez mal maîtrisé. Des auteurs ont cependant tenté de décrire les mécanismes de diffusion⁷³.

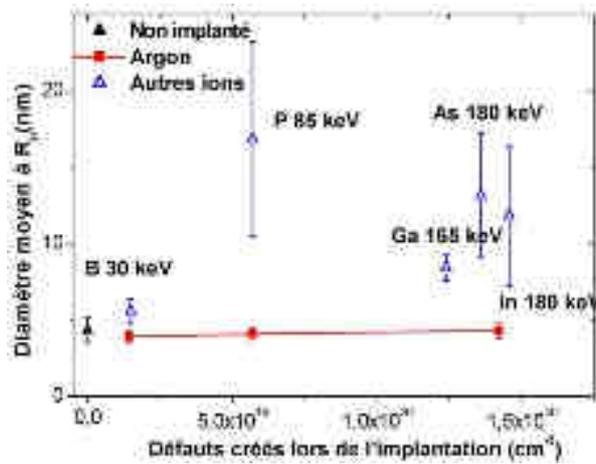


Figure 4.65 : Diamètre des nps de Si autour du pic d'implantation en fonction du nombre de défauts créés.

Il est bien clair que l'atome dopant même va jouer un rôle pour la diffusion du silicium dans la matrice. Il est possible que si l'atome dopant diffuse très rapidement dans la matrice, celui-ci va favoriser la diffusion du silicium. Les coefficients de diffusion des espèces considérées dans ce travail dans une matrice SiO₂ (proche de la matrice EO) sont donnés dans le Tableau 4.9 pour la température 1100°C. Pour une meilleure comparaison, le rapport entre le coefficient de diffusion de l'espèce et celui du Si à 1100°C dans SiO₂ est reporté. On constate que tous les dopants diffusent plus vite dans l'oxyde de silicium que dans le silicium lui-même, le plus lent étant le Bore et le plus rapide le Gallium. La diffusion accélérée des dopants dans la matrice pourrait augmenter le coefficient de diffusion résultant du silicium et donc faciliter la formation des particules plus grosses. Ces coefficients de diffusion élevés pourraient en partie expliquer l'augmentation de la taille des nanoparticules de silicium.

Dopant	Coefficient de diffusion à 1100°C de l'espèce dans SiO ₂ (cm ² /s)	Rapport entre le coefficient de diffusion de l'espèce et celui du Si à 1100°C dans SiO ₂	Référence
Si	5×10^{-18}	1	74
B	$1,2 \times 10^{-17}$	2,4	34
P	10^{-16} à 10^{-15}	20 à 200	75
Ga	$> 10^{-11}$	$> 2 \times 10^6$	62
As	$2,4 \times 10^{-15}$	480	76
In	$1,3 \times 10^{-14}$	2600	77

Tableau 4.9 : Coefficient de diffusion des dopants dans l'oxyde de silicium.

- **Etude de la cristallinité des couches irradiées**

Bien que les caractéristiques morphologiques des nanoparticules de silicium restent inchangées après implantation d'argon, nous avons mesuré les caractéristiques cristallines des différents échantillons. Les spectres Raman des films EO implantés Ar et recuits sont donnés sur la Figure 4.66a. La fraction cristalline extraite est donnée en Figure 4.66b. La fraction cristalline augmente avec la dose implantée. Cette augmentation de la cristallinité est importante (plus de 10% absolu), mais elle n'est clairement pas due à une croissance des nanoparticules car nous avons vu en microscopie électronique que la taille reste inchangée. Nous avons déterminé qu'il restait une dose non négligeable d'argon dans la couche. Ces atomes peuvent induire des fortes contraintes et donc des

états énergétiques. Ces états peuvent alors induire des niveaux d'énergie permettant de réduire l'énergie de Gibbs et faciliter la cristallisation des particules⁴⁸.

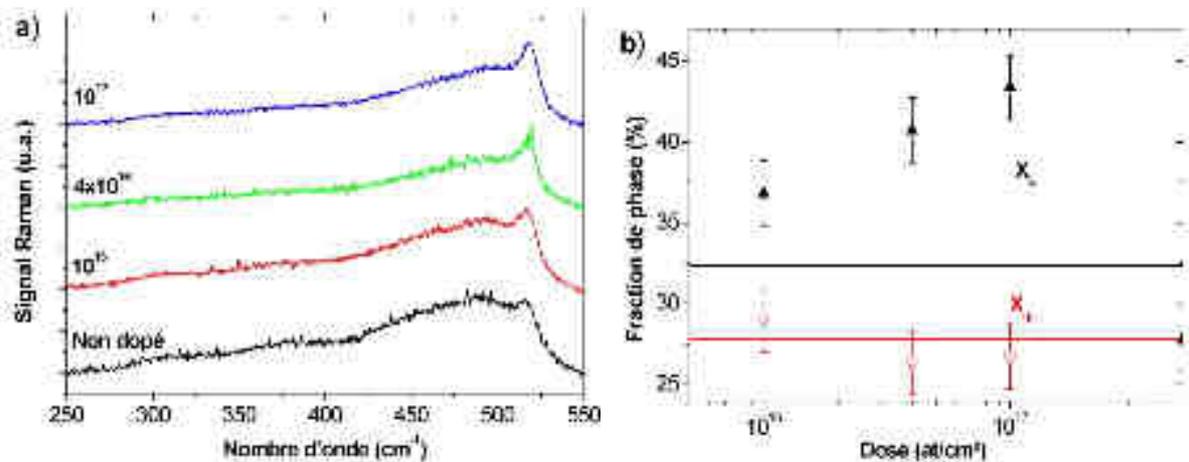


Figure 4.66 : (a) Spectres Raman pour différentes doses d'Argon ; (b) fraction cristalline et fraction de phase intermédiaire en fonction de la dose d'Argon. Les lignes continues correspondent aux valeurs pour l'échantillon non implanté.

Pour affiner notre compréhension, nous avons tracé la fraction cristalline (X_c) en fonction de la densité des défauts créés par les différents ions implantés, y compris l'argon. La Figure 4.67 indique une augmentation de X_c lorsque le nombre de défauts créés par l'argon augmente. On peut remarquer que la cristallisation obtenue avec le gallium ou l'arsenic est proche de celle obtenue pour un échantillon ayant subi une implantation d'argon. En revanche pour les autres dopants, l'écart est de plus de 10%. Les cinétiques de cristallisation ont déjà été étudiées dans le silicium amorphe. Ainsi le bore permet une cinétique de cristallisation plus rapide que le phosphore ou l'arsenic^{48,49}. Cependant toujours selon ces auteurs, la différence entre l'arsenic et le phosphore est faible ce qui n'est pas observé ici. La différence peut provenir en partie de la taille des nanoparticules, plus grande pour le dopage au phosphore (16,8 nm) que pour l'arsenic (13,3 nm). Concernant l'augmentation importante de la cristallisation avec l'implantation d'indium, les cinétiques obtenues dans la littérature sont normalement plus lentes que le phosphore ou l'arsenic⁷⁸. Rappelons toutefois que l'indium ne fait pas partie de la nanoparticule dans notre cas et qu'il « pompe » une partie de l'oxygène augmentant ainsi l'excès de silicium et donc X_c . A travers cette Figure 4.67, nous montrons l'effet bénéfique des défauts engendrés par l'implantation sur la cristallisation. Il y a une évidence d'un autre phénomène induisant une augmentation de X_c dépendant directement de l'ion implanté.

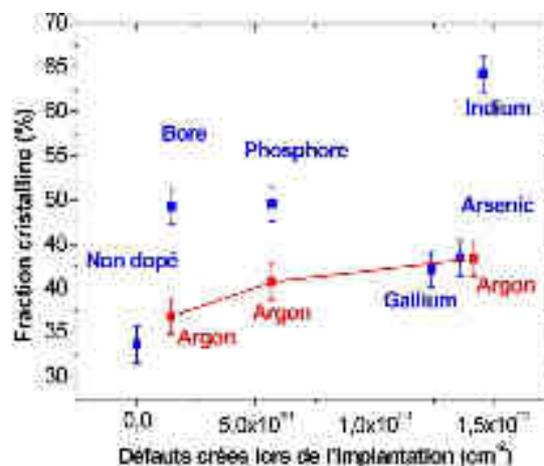


Figure 4.67 : Fraction cristalline en fonction du nombre de défauts créés pour différents ions.

Résumé :

Cette partie nous a permis d'étudier l'influence de défauts induits lors de l'implantation sur deux propriétés des nanoparticules de Si: leur taille et leur cristallinité.

Dans la première partie, nous avons comparé les diamètres des nanoparticules de silicium mesurés en EFTEM obtenus après différents types de dopages. Il est possible avec le logiciel TRIM® de simuler les défauts issus de l'implantation. Une augmentation de la cristallinité semble se produire lorsque le nombre de défauts d'implantation augmente.

Afin de décorrélérer l'influence de l'ion dopant de l'influence des défauts d'implantation, nous avons généré des défauts par implantation d'un gaz rare, l'Argon. Les doses ont été choisies de manière à obtenir un nombre de défauts proche de celui réalisé pour les plus fortes doses des différents dopants utilisés dans les études précédentes. Bien que l'intention fût de se débarrasser totalement de l'Argon lors du recuit, une part d'argon est restée piégé dans la couche (environ 1/5 pour l'échantillon EOAr117). Cet argon va alors se retrouver sous forme de bulles de 20 à 100 nm. L'échantillon avec la dose d'Ar la plus élevée présente alors de fortes bulles et son épaisseur a augmenté de près de 50%.

L'étude de la taille des nps de Si par EFTEM n'a montré aucune modification de taille, même pour une dose de 10^{17} Ar/cm². Ainsi l'augmentation de taille observée dans les différents cas de dopage ne peut être expliquée par les défauts d'implantation. L'interaction entre le dopant et le silicium reste une hypothèse plausible pour l'augmentation de la taille des nanoparticules de Si.

Cette étude n'a pas montré d'augmentation de taille des nanoparticules de Si dans le cas d'une implantation d'Ar. Cependant une augmentation significative de la cristallinité des nps Si a été mesurée. Nous avons avancé l'hypothèse d'une cristallisation améliorée par les défauts d'implantation qui pourrait expliquer au moins en partie l'augmentation de la cristallinité des nps Si dans le cas du dopage par implantation.

4.5. Dopage des nanoparticules après leur formation

L'étude précédente a été consacrée à essayer de *former et doper simultanément* des nanoparticules de silicium dans une matrice SiON. Pour cela, l'incorporation des éléments dopants a d'abord été effectuée dans la matrice ONRS par l'implantation ionique puis suivi du recuit thermique à haute température permettant de réaliser la séparation de phase entre le Si en excès et la matrice. Pendant cette deuxième étape, l'élément dopant a pu diffuser chimiquement dans la matrice et participer ou pas à la formation des nanoparticules. Nous avons montré que la taille finale des nanoparticules et leur localisation par rapport aux nanoparticules étaient différentes d'un élément dopant à l'autre. Les paramètres qui rentrent en jeu sont le coefficient de diffusion de l'espèce dans le silicium et dans la matrice, sa solubilité en fonction de l'environnement, et son coefficient de ségrégation.

Une autre alternative au dopage des particules pendant leur formation est de les former d'abord et de les doper ensuite. Ce procédé est celui couramment employé pour le dopage du silicium massif pour l'électronique ou photovoltaïque sauf qu'ici la matrice est un film diélectrique ONRS contenant des nanoparticules de silicium de taille contrôlée. Avec cette démarche, on sépare entre la phase de formation des nanoparticules Si de celle de la diffusion du dopant et son activation chimique et électrique. Alors qu'un recuit à 1100°C est nécessaire pour obtenir la formation de nanocristaux de

silicium de bonne qualité, le procédé de dopage est généralement effectué à des températures bien plus réduites, typiquement entre 800 et 1000°C.

Pour l'étude de dopage des nanoparticules Si préalablement formées, la procédure expérimentale utilisée est décrite dans la Figure 4.68. Le processus de fabrication est décomposé en quatre étapes. Tout d'abord un dépôt de 200 nm d'échantillon type EON est réalisé par PECVD. Cette couche d'oxynitride de silicium riche en silicium est ensuite recuite à 1100°C pendant 1h. Ce traitement permet la formation des nanoparticules de silicium. On notera ces échantillons Si-SiON dans la suite. Une image EFTEM typique de ces échantillons Si-SiON est donnée en Figure 4.69a. L'analyse Raman de ces couches a révélé une fraction cristalline de 55%, indiquant qu'une majorité des nanoparticules sont en fait cristalline. Cette image montre la présence de nanoparticules d'une taille de 6,8 nm environ. Par la suite, ces couches Si-SiON ont été implantées par des ions Arsenic ou des ions Bore à une dose unique de 10^{16} at./cm². Ces films Si-SiON dopés ont été analysés par des méthodes structurales et optiques.



Figure 4.68 : *Processus de fabrication des couches d'oxynitride de silicium dopées.*

- **Dopage des films Si-SiON à l'arsenic**

La Figure 4.69b montre l'image EFTEM du film Si-SiON implanté à l'arsenic mais non recuit encore. La préparation de cet échantillon a fait l'objet d'une attention particulière. On peut constater l'absence de nanoparticules silicium au milieu de la couche, c'est à dire dans la zone qui correspond au maximum d'atomes d'arsenic implanté. Par contre on peut bien apercevoir la présence de nanoparticules Si proches de l'interface et proches de la surface. Comme cet échantillon n'a pas subi de recuit thermique, il n'est pas dans sa structure stable. Il fallait éviter au maximum l'utilisation de l'amincisseur ionique qui risquait de permettre la re-formation des nanoparticules sous faisceau et la modification de la matrice⁷⁹. Ainsi cet échantillon n'a été préparé que par polissage mécanique.

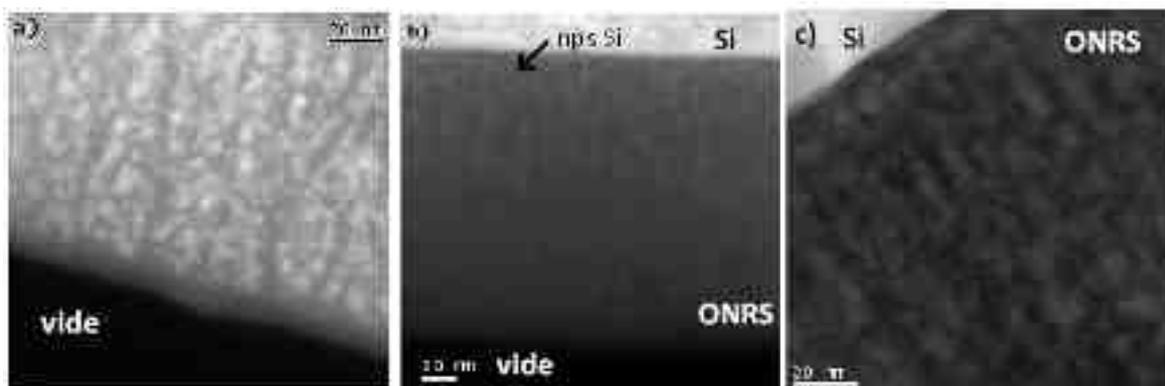


Figure 4.69 : *Image EFTEM de l'échantillon : (a) après recuit de formation, (b) juste après implantation d'arsenic et (c) après recuit 1100°C 1h.*

L'image EFTEM de la Figure 4.69b suggère qu'une grande partie des atomes de silicium formant les nanoparticules a été re-dissoute dans la matrice suite à l'implantation ionique conduisant en grande majorité à une nouvelle couche d'oxynitride de silicium riche en silicium, instable et contenant des atomes d'arsenic. Ce phénomène est dû aux défauts découlant de l'implantation. Lors

de l'implantation, les ions implantés vont entrer en collision avec les atomes déjà présents dans la matrice et vont en déplacer certains. Kachurin *et al.*²⁹ ont démontré que déplacer environ 20% des atomes d'un nanocrystal suffit à l'amorphiser et que dans le cas du phosphore cette amorphisation se passe pour des doses faibles de l'ordre de 10^{14} at./cm² à 180 keV. En utilisant TRIM®, il nous a été possible de déterminer le seuil d'amorphisation et de comparer ces résultats à nos conditions expérimentales. Nous trouvons que nous pouvons amorphiser nos particules avec une dose de seulement 5×10^{13} at./cm² pour l'arsenic. Cette dose est bien inférieure à celle que nous avons incorporé dans nos couches lors de nos expériences ci-dessus en vue de la formation d'un méta-matériau de type N. Compte tenu de notre mode opératoire, on a donc forcément amorphisé les nanoparticules Si présentes dans la couche Si-SiON.

L'autre effet majeur qu'on peut rencontrer lors de l'utilisation de l'implantation ionique comme outil d'incorporation d'éléments dans une matrice est une mixtion totale des éléments composant cette dernière. Murakami *et al.*²⁵ ont déterminé qu'un mélange total de la couche d'oxyde de silicium apparaissait pour des doses de l'ordre de 5×10^{15} at./cm² de phosphore implanté à 100 keV. Rapporté au cas de l'arsenic, cela correspond à une dose d'à peine $1,8 \times 10^{15}$ at./cm², presque 3 fois moins. Comme nous avons implanté notre couche Si-SiON avec une dose de 1×10^{16} As/cm², il n'est pas étonnant d'observer une totale mixtion après implantation. En observant les diffractions de la Figure 4.70, on constate bien l'absence totale de nanocristaux pour l'échantillon juste après implantation. Les quelques particules qui semblent rester sont amorphes.

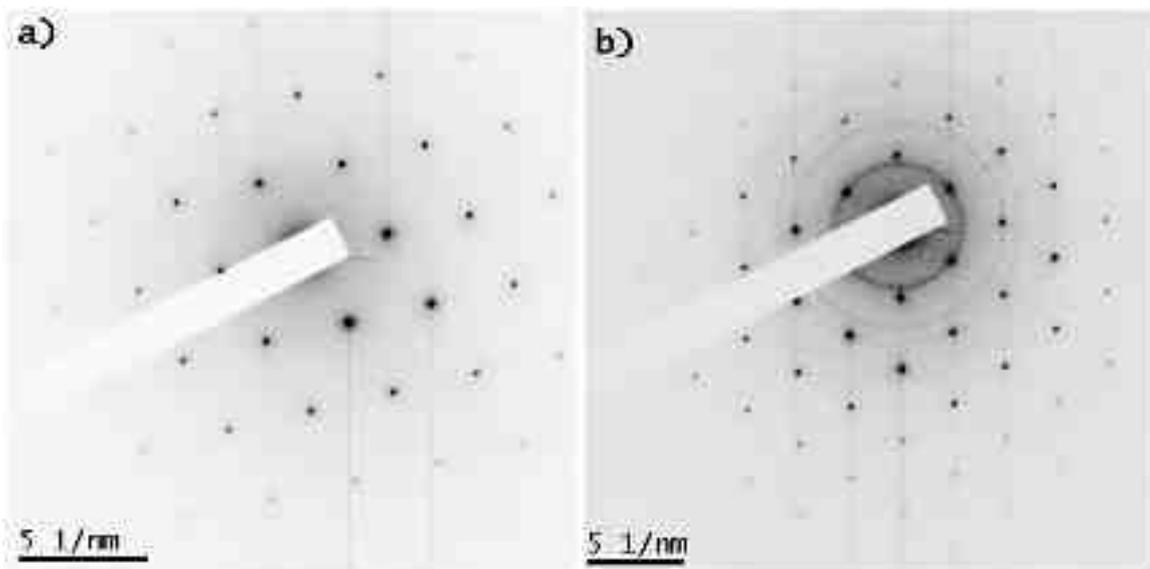


Figure 4.70 : diffraction juste après implantation (a) et après recuit 1100°C 1h (b).

Les couches Si-SiON implantées ont ensuite subi différents recuits thermiques pour permettre la diffusion et l'activation des dopants. Des températures de 800 à 1100°C pendant 1h ont été utilisées. L'image EFTEM de la Figure 4.69c présente la structure de la couche pour l'échantillon recuit à la température la plus élevée, à savoir 1100°C. La Figure 4.69c montre bien la présence de nanoparticules Si sur toute la couche. L'image de diffraction de la Figure 4.70b confirme la cristallinité des nanoparticules après recuit à 1100°C.

Pour confirmer la cristallinité des nanoparticules Si après implantation et recuit, des mesures en spectroscopie Raman ont été réalisées sur les différents échantillons fabriqués. La Figure 4.71a compare les spectres Raman obtenus pour les films Si-SiON avant et après recuit (noté F), juste après implantation d'Arsenic (F+As), et après implantation et recuit thermique à la température X (noté

F+As+RTX°C). Les spectres après implantation ne montrent pas de bande du c-Si à 520 cm^{-1} pour l'échantillon juste implanté alors que cette bande était bien présente avant l'implantation. Après recuit d'activation, cette bande caractéristique réapparaît plus nettement aux températures élevées ($>1000^\circ\text{C}$). Cela montre que le recuit a permis de retrouver la cristallinité des nanocristaux Si après avoir été amorphisés par l'implantation, à l'instar de ce qu'on peut obtenir dans le cas du dopage du silicium massif mais à des températures plus faibles.

La Figure 4.71b donne les fractions cristallines déduites des spectres Raman après dopage par Arsenic. Après le recuit de formation des nanoparticules, on mesure une fraction cristalline de l'ordre de 55 % pour les couches Si-SiON qui sert de référence (ligne continue sur la figure). Après implantation, une perte totale du signal du silicium cristallin est observée comme conséquence de l'amorphisation des nanoparticules de Si et de la dissolution de beaucoup d'entre elles dans la matrice. Après implantation de l'arsenic, le silicium présent en excès s'est totalement mélangé à la matrice. On peut remarquer qu'il faut un recuit thermique d'au moins 900°C pour voir apparaître 2% de fraction cristalline. Cette température est certainement le seuil pour reformer les nanoparticules avant de pouvoir les cristalliser. Dans ce cas, seules les plus grosses particules vont cristalliser. Ceci est cohérent avec les données du chapitre 1, où nous avons vu qu'il fallait une température d'au moins 900°C pour commencer à obtenir des nanoparticules^{80,81}.

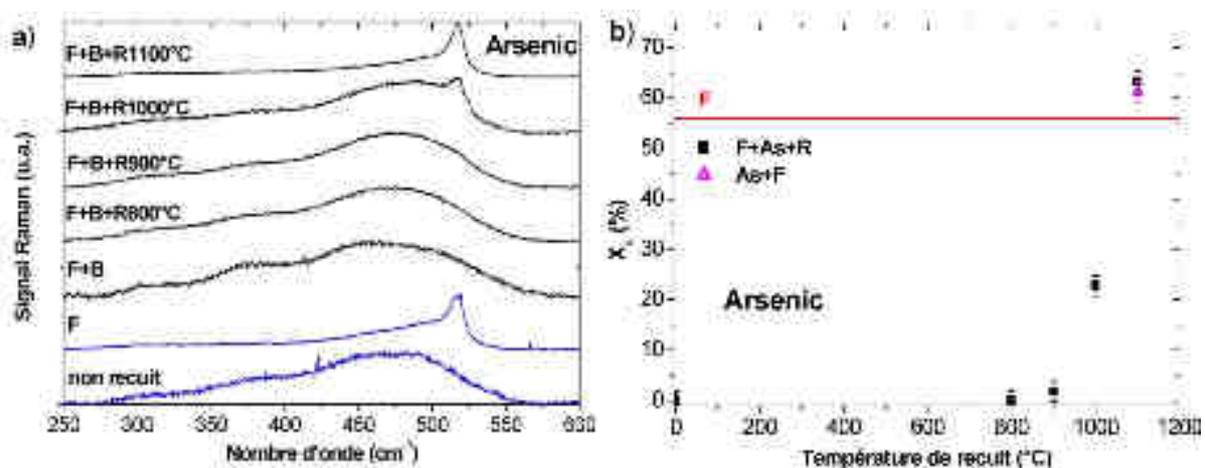


Figure 4.71 : (a) Spectre Raman avant recuit, après recuit de formation (F), après implantation de As (F+As) et après un recuit d'activation pour le As à la température T (F+As+RT°C) ; (b) Fraction cristalline extraite des spectres Raman pour les échantillons dopés au As. A titre de comparaison, l'échantillon n'ayant pas subi de recuit de formation préalable est reporté (As+F).

La Figure 4.71b montre clairement que la fraction cristalline augmente fortement avec la température de recuit pour atteindre des valeurs légèrement supérieures à la référence lorsque le recuit est effectué à 1100°C . On peut également remarquer que pour l'arsenic la différence entre un échantillon qui a été recuit avant implantation (F+As+R) ou non (As+F) n'est pas très importante. Cela peut provenir du fait que le bénéfice du recuit de formation a été totalement masqué par les défauts issus de l'implantation et par la mixtion totale de la couche d'ONRS.

- **Dopage des films Si-SiON au bore**

Comme dans le cas de l'arsenic, les couches Si-SiON implantées au bore ont subi différents recuits thermiques pour permettre la diffusion et l'activation des dopants. Des températures de 800 à 1100°C pendant 1h ont également été utilisées. L'étude de la cristallinité a été réalisée par spectroscopie Raman (cf. Figure 4.72). Après dopage, une perte importante du signal du silicium

cristallin est observée due aux défauts d'implantation. On remarque tout de même une petite contribution restante mais la fraction cristalline est seulement de 4 % environ (Figure 4.72b). Ces nanoparticules cristallines doivent se trouver en surface et à l'interface avec le quartz, là où le nombre de défauts causés par l'implantation est le plus faible.

Après recuit thermique des couches Si-SiON implantées bore, la cristallisation des nanoparticules augmente dès 800°C et à 900°C, on mesure déjà 24% de fraction cristalline alors que X_c valait seulement 2% dans le cas de l'arsenic. Afin de former des nanocristaux, il est nécessaire de former tout d'abord des nanoparticules. C'est seulement ensuite que la cristallisation opère.

En utilisant les résultats de Kachurin *et al.*²⁹ et le logiciel TRIM®, on a pu déterminer la dose pour le seuil d'amorphisation qui correspond à une dose de 5×10^{14} at./cm² pour le cas du bore. La dose implantée étant de 10^{16} at./cm², nous devrions avoir amorphisé tous les nanocristaux. La dose est cependant inférieure à $1,6 \times 10^{16}$ at./cm² correspondant à la dose induisant un mélange total de la couche selon Murakami *et al.*²⁵ et nos calculs. Ainsi, il reste encore dans la matrice des nanoparticules formées lors du premier recuit de formation. Le recuit post-implantation sert essentiellement à re-cristalliser les nanoparticules. En réalité, la température de cristallisation du silicium amorphe peut être aussi basse que 450-500°C⁴⁸ mais avec des temps longs. Dans le chapitre 1, nous avons vu qu'il fallait une température d'au moins 900°C pour commencer à obtenir des nanoparticules^{80,81}. Ainsi la cristallisation peut recommencer à une température bien plus faible que la séparation de phase. Ceci est cohérent avec nos observations.

Dans le cas du recuit post-implantation à 1100°C, on peut remarquer que la cristallinité est bien plus importante pour l'échantillon Si-SiON dopé à l'arsenic que pour celui dopé au bore. La Figure 4.72b indique aussi une meilleure cristallisation (X_c plus élevé) pour le dopage au bore s'il a été réalisé après le recuit de formation (F+B+R) comparé à un échantillon implanté puis recuit (B+F). On observe une augmentation de 10% environ. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il y a déjà des nanoparticules formées avant le recuit d'activation.

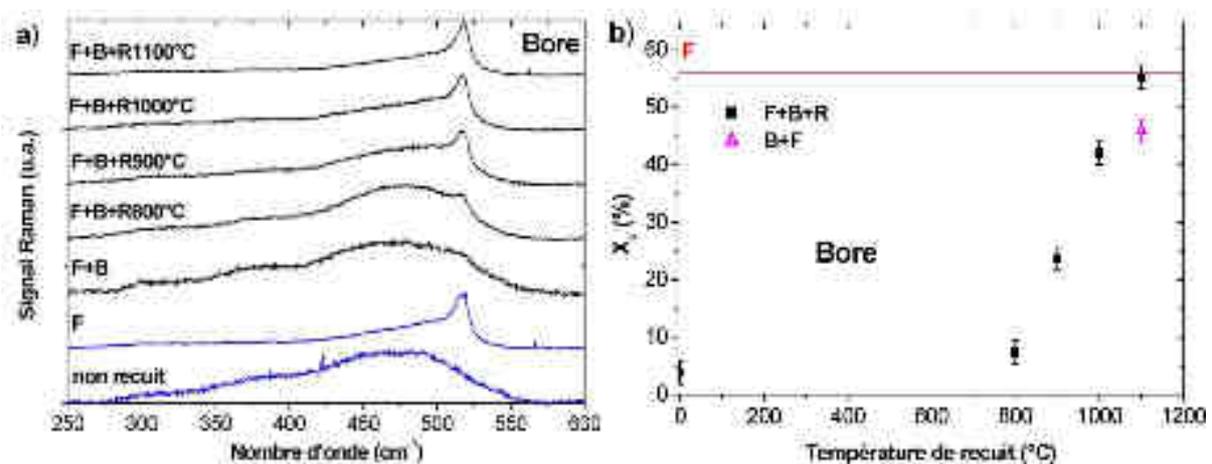


Figure 4.72 : (a) Spectre Raman avant recuit, après recuit de formation (F), après implantation de B (F+B) et après un recuit d'activation pour le B à la température T (F+B+RT) ; (b) Fraction cristalline extraite des spectres Raman pour les échantillons dopés au B. A titre de comparaison, l'échantillon n'ayant pas subi de recuit de formation préalable est reporté (B+F).

Résumé :

L'étude du recuit d'activation du dopant découplée de la formation des nanoparticules a été réalisée dans cette partie. Le découplage cependant n'est pas total puisque l'implantation ionique

engendre des défauts qui peuvent totalement remixer la couche. Ceci apparait d'autant plus vrai pour des ions lourds qui créeront un grand nombre de défauts. Par exemple, une dose de 10^{16} at./cm² d'arsenic est suffisante pour remixer quasiment intégralement la couche alors qu'avec la même dose en bore il reste quelques nanocristaux présents dans la couche.

D'un point de vue pratique, on déduit de cette étude que le dopage à posteriori de la formation des nanoparticules n'est intéressant que pour des faibles doses et pour des ions légers. Dans ce cas une cristallinité importante peut apparaître dès 900°C. Pour les ions plus lourds comme le cas de l'arsenic, s'il y a eu un mélange total de la couche, un recuit thermique de l'ordre de celui utilisé à la formation des nanoparticules est nécessaire (1100°C). Pour la formation réelle de jonction pour l'application solaire, il faut regarder cas par cas s'il faut ou non découpler les recuits de formation des nanoparticules et leur dopage effectif.

4.6. Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre une étude exhaustive du dopage des nanoparticules a été abordée suivant deux approches différentes.

Dans la première approche, des films d'oxynitride de silicium riche en silicium (ONRS) ont été implantés par différents ions dopants (B, P, As, Ga, In, Ar) et le recuit post-implantation a servi à former simultanément les nanoparticules de silicium et l'incorporation effective des dopants dans le composé (dans les nanoparticules ou dans la matrice environnante). L'implantation ionique est une excellente technique car elle permet à la fois un bon contrôle de la position du dopant et de sa concentration. Dans notre cas, le profil des atomes implantés a été simulé grâce au logiciel TRIM®.

La localisation des éléments chimiques introduits dans la couche diélectrique a montré des comportements d'incorporation très différents d'un cas à l'autre, et qui peuvent être résumés comme ceci :

- Les atomes de phosphore et d'arsenic font partie intégrante des nanoparticules de silicium puisqu'on les retrouve essentiellement en volume dans la particule.
- Les atomes de gallium ségrégent en surface de la couche ONRS en prenant la forme d'un oxyde de gallium.
- Les atomes d'indium forment des nanoparticules d'indium et d'oxyde d'indium bien distinctes des nanoparticules de silicium formées également dans la matrice de SiON.
- Aucune information directe à l'échelle nano n'a pu être obtenue pour le bore mais quelques résultats semblent indiquer, indirectement, qu'une portion des atomes Bore se trouve à la périphérie des nanoparticules de Si et également dans la matrice.

Nous avons montré que le dopage par cette approche a des répercussions importantes sur les propriétés structurales et optiques des films ONRS implantés et recuits. En particulier, le type de dopant et la dose incorporée influencent fortement la formation des nanoparticules silicium et leur taille finale mais également la position (et la forme dans certains cas) des atomes dopants dans le composé. Par exemple, on a observé une forte augmentation de la taille des nanoparticules de silicium pour la majorité des dopants, et jusqu'à 4 fois la taille des nanoparticules dans le cas d'un échantillon dopé au phosphore par rapport à l'échantillon non dopé.

Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer cette augmentation de la taille:

- (a) Accroissement de la diffusivité due aux défauts d'implantation.
- (b) Accélération de la diffusion des espèces due à une diffusion accrue en milieu dopé.
- (c) Augmentation du nombre d'atomes disponibles pour la formation des particules.
- (d) Diminution du nombre d'atomes d'oxygène lié au silicium.
- (e) Augmentation du paramètre de maille des nanoparticules induit par la présence de nouvelles espèces.

L'hypothèse (a) a été réfutée grâce à l'expérience utilisant un gaz neutre l'Argon pour générer des défauts d'implantation. Nous avons montré en effet que ces défauts n'influaient pas sur la formation des nanoparticules puisque même aux fortes doses d'argon, la taille des nanoparticules restait inchangée. Nous avons par contre montré que la cristallinité des couches a été modifiée suite à l'incorporation de l'Argon qui elle peut être corrélée à la densité de défauts créés.

Pour les autres hypothèses, les arguments diffèrent d'un type de dopant à l'autre :

Dans le cas du phosphore et de l'arsenic, il a été observé que ces dopants sont présents dans le volume des nanoparticules. Pour autant, le paramètre de maille ne semble pas avoir augmenté, peut être même diminué légèrement pour le phosphore. De plus, nous n'avons pas pu dire avec certitude qu'il n'y a pas formation de nanoparticules de SiP ou de SiAs. L'hypothèse (e) peut être réfutée. Par ailleurs, l'arsenic et le phosphore étant principalement dans la nanoparticule, l'hypothèse (d) ne semble pas se passer. Nous avançons donc que pour ces deux dopants majeurs, l'hypothèse (c) est très plausible. Néanmoins, l'augmentation du nombre d'atomes dans la particule a elle seule n'a pas pu justifier l'accroissement important de la taille des nanoparticules Si. De ce fait, on peut également considérer l'hypothèse (b) comme plausible. Pour conclure sur les cas du dopage par phosphore ou arsenic, l'augmentation de la taille peut être attribuée à un accroissement de la diffusivité du silicium en milieu dopé et à une augmentation du nombre d'atome pour la formation des nanoparticules en incorporant du phosphore ou de l'arsenic au sein des nanoparticules.

Dans le cas de l'incorporation des atomes gallium, ceux-ci migrent et ségrégent en surface formant un oxyde de Gallium. Aucun atome de gallium n'a pu être détecté à l'intérieur des nanoparticules de silicium ce qui exclut l'hypothèse (c) et (e). La formation de cet oxyde de gallium en surface plaide fortement pour l'hypothèse (d) ; à savoir un fort pompage des atomes oxygène par le gallium laissant libre les atomes de silicium pour former des nps-Si. On conclut que pour le gallium l'augmentation de la taille peut être attribuée à une accélération de la diffusion du silicium en milieu dopé et à une diminution du nombre d'atomes d'oxygène lié au silicium.

Pour le cas de l'indium, on a démontré la formation de nanoparticules distinctes d'indium et d'oxyde d'indium en parallèle à la formation des nanoparticules de silicium de grands diamètres. Nous n'avons pas pu affirmer avec certitude qu'il n'y a pas d'indium dans les nanoparticules de silicium, mais cela semble assez peu probable. Ceci exclut la participation de l'In dans la formation des nps-Si et donc annule l'hypothèse (c). Il en va de même pour l'hypothèse sur le paramètre de maille. La présence de l'oxyde d'Indium, à l'instar du cas du Gallium, plaide en faveur de l'hypothèse (d). L'explication avancée pour le cas de l'indium pour l'augmentation de la taille est très semblable à celle pour le gallium, à savoir que une diffusivité accrue du silicium dans la matrice et à une réduction notable du nombre d'atomes d'oxygène lié au silicium.

Enfin pour le dopage au Bore, il n'a malheureusement pas été possible de déterminer la position du bore à l'échelle atomique par les techniques utilisées dans ce travail. Ainsi l'hypothèse (c) n'a pas pu être vérifiée. Au travers des mesures de photoluminescence d'une part et des caractéristiques

électriques de diodes qui seront présentées dans le chapitre 5 d'autre part, nous pouvons admettre la présence de bore en volume dans les nanoparticules Si. Les mesures en haute résolution n'ont pas permis d'observer un changement du paramètre de maille excluant l'hypothèse (e). Les analyses de spectroscopie infrarouge ont révélé la présence de liaisons B-O dans la couche, qui signifie le pompage des atomes Oxygène par les atomes de bore, laissant libre des atomes de silicium. Ainsi l'hypothèse (d) est justifiée. On peut donc conclure que l'augmentation de la taille peut être attribuée à une augmentation de la diffusivité du silicium en milieu dopé, à une diminution du nombre d'atomes d'oxygène lié au silicium et peut être à une incorporation de bore au sein des nanoparticules.

Le but de ce chapitre n'était pas uniquement de mesurer des tailles de nanoparticules mais bien de savoir quels éléments pouvaient être des dopants potentiels pour la réalisation de nanomatériaux semi-conducteurs dopés à base de films d'oxynitride de silicium contenant des nanoparticules de silicium, le dopage se faisant via les nanoparticules Si. D'un point de vue applicatif, le dopage au phosphore ou l'arsenic nous semble judicieux comme ces dopants semblent être à l'intérieur des nanoparticules. De plus l'effet Auger qui a été avancé pour expliquer le comportement de la photoluminescence indiquerait un dopage effectif de la bande de conduction. Par contre, le gallium et l'indium ne sont certainement pas des bons candidats pour le but recherché puisque ces dopants se situent en dehors des nanoparticules et forment souvent des oxydes, rendant le composite encore plus résistif. Enfin le bore est un élément à considérer pour réaliser le dopage de type P de notre composite. Cela repose essentiellement sur les observations de photoluminescence et sur des considérations de la littérature.

La deuxième approche que nous avons testé à la fin de ce chapitre a consisté à former d'abord les nanoparticules Si dans la matrice SiON (Si-SiON), et ensuite de les doper par implantation ionique et recuit thermique. C'est une démarche similaire à ce qui se fait classiquement en technologie microélectronique ou photovoltaïque pour réaliser la jonction sauf qu'ici ce sont des nanoparticules qu'on essaie de doper et non un silicium cristallin massif ou silicium amorphe en couche mince. Nous avons montré que pour le recouvrement efficace de la cristallinité des nanoparticules dans le cas du dopage par arsenic exigeait une température aussi élevée que celle nécessaire à la formation des nanoparticules Si, à savoir 1100°C. Cela veut dire que finalement deux recuits seront nécessaires pour aboutir au même résultat. Pour le cas du Bore, la température de recouvrement est certes plus réduite (900-1000°C) mais il n'est pas sûr que la qualité électrique finale soit équivalente au cas d'un dopage simultané. Pour ces raisons, nous avons choisi pour la suite de réaliser les composants « optoélectroniques » test en suivant la première approche minimisant ainsi le budget thermique, important dans le cas d'une application.

Références du chapitre 4

¹ N. Konofaos, E.K. Evangelou, X. Aslanoglou, M. Kokkoris, and R. Vlastou, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 50 (2004).

² I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski, A.G. Nassiopoulou, and S. Gardelis, *Phys. Rev. B* **75**, 235329 (2007).

³ D. Nesheva, N. Nedev, Z. Levi, R. Brüggemann, E. Manolov, K. Kirilov, and S. Meier, *Semiconductor Science and Technology* **23**, 045015 (2008).

⁴ P.A. Forsh, A.S. Gavriluk, E.A. Forsh, D.M. Zhigunov, M.N. Martyshov, A.A. Antonovskii, I.D. Sysoev, A.S. Vorontsov, and P.K. Kashkarov, *Nanotechnologies in Russia* **6**, 125 (2011).

⁵ R. Olesinski and G. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria* **6**, 254 (1985).

⁶ R. Olesinski and G. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria* **5**, 478 (1984).

- ⁷ R. Olesinski and G. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria* **6**, 445 (1985).
- ⁸ R. Olesinski, N. Kanani, and G. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria* **6**, 128 (1985).
- ⁹ R. Olesinski, N. Kanani, and G. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria* **6**, 362 (1985).
- ¹⁰ R. Olesinski, N. Kanani, and G. Abbaschian, *Journal of Phase Equilibria* **6**, 130 (1985).
- ¹¹ D.J. Norris, A.L. Efron, and S.C. Erwin, *Science* **319**, 1776 (2008).
- ¹² G.M. Dalpian and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226802 (2006).
- ¹³ Zhizhong Yuan, A. Anopchenko, N. Dalbosco, R. Guider, D. Navarro-Urrios, A. Pitanti, R. Spano, and L. Pavesi, *Proceedings of the IEEE* **97**, 1250 (2009).
- ¹⁴ D.V. Melnikov and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 046802 (2004).
- ¹⁵ Z. Zhou, M.L. Steigerwald, R.A. Friesner, L. Brus, and M.S. Hybertsen, *Phys. Rev. B* **71**, 245308 (2005).
- ¹⁶ Q. Xu, J.-W. Luo, S.-S. Li, J.-B. Xia, J. Li, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* **75**, 235304 (2007).
- ¹⁷ X.J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, G. Conibeer, and M.A. Green, *Nanotechnology* **19**, 424019 (2008).
- ¹⁸ X.J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, S.C. Park, G. Conibeer, and M.A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 273 (2009).
- ¹⁹ G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, V.A. Volodin, D.M. Marin, D.I. Tetel'baum, and H. Becker, *Semiconductors* **40**, 72 (2006).
- ²⁰ R. Janssen, A. Janotta, D. Dimova-Malinovska, and M. Stutzmann, *Phys. Rev. B* **60**, 13561 (1999).
- ²¹ K. Sato, N. Fukata, and K. Hirakuri, *Applied Physics Letters* **94**, 161902 (2009).
- ²² G. Conibeer, M.A. Green, D. König, I. Perez-Wurfl, S. Huang, X. Hao, D. Di, L. Shi, S. Shrestha, B. Puthen-Veetil, Y. So, B. Zhang, Z. Wan, G. Conibeer, M.A. Green, D. König, I. Perez-Wurfl, S. Huang, X. Hao, D. Di, L. Shi, S. Shrestha, B. Puthen-Veetil, Y. So, B. Zhang, and Z. Wan, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**, **19**, 813 (2011).
- ²³ X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, Y.S. Shen, S. Huang, Y.D. Huang, G. Conibeer, and M.A. Green, *Thin Solid Films* **517**, 5646 (2009).
- ²⁴ D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, V.A. Burdov, A.I. Golovanov, D.G. Revin, and D.M. Gaponova, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **174**, 123 (2001).
- ²⁵ K. Murakami, R. Shirakawa, M. Tsujimura, N. Uchida, N. Fukata, and S. Hishita, *Journal of Applied Physics* **105**, 054307 (2009).
- ²⁶ A.R. Stegner, R.N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M.S. Brandt, *Phys. Rev. B* **80**, 165326 (2009).
- ²⁷ X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, Y.S. Shen, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, G. Conibeer, and M.A. Green, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1524 (2009).
- ²⁸ X.D. Pi, R. Gresback, R.W. Liptak, S.A. Campbell, and U. Kortshagen, *Applied Physics Letters* **92**, 123102 (2008).
- ²⁹ G.. Kachurin, S.. Cherkova, V.. Volodin, V.. Kesler, A.. Gutakovsky, A.. Cherkov, A.. Bublikov, and D.. Tetelbaum, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **222**, 497 (2004).
- ³⁰ Y.-H. So, S. Huang, G. Conibeer, and M.A. Green, *EPL (Europhysics Letters)* **96**, 17011 (2011).
- ³¹ L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, and S. Giorgio, *Journal of Applied Physics* **87**, 3829 (2000).
- ³² F. Ruffino, M.V. Tomasello, M. Miritello, G. Nicotra, C. Spinella, and M.G. Grimaldi, *Applied Physics Letters* **96**, 093116 (2010).
- ³³ C.R. Mokry, P.J. Simpson, and A.P. Knights, *Journal of Applied Physics* **105**, 114301 (2009).
- ³⁴ M. Uematsu, H. Kageshima, Y. Takahashi, S. Fukatsu, K.M. Itoh, and K. Shiraishi, *Journal of Applied Physics* **96**, 5513 (2004).
- ³⁵ M. Roussel, *Etude et Modélisation de La Précipitation de Particules de Silicium Dans Des Couches de Silice Nanométriques.*, Université de Rouen, 2012.
- ³⁶ G. Servanton, *Analyse Quantitative de La Distribution de L'arsenic Dans Les Composants de Silicium Nanométriques Par Spectroscopie de Perte D'énergie Des Électrons, et Contribution à L'étude de Son Incorporation Par Différentes Techniques Résolues à L'échelle Atomique.*, Université de Grenoble, 2010.

- ³⁷ C.T. Langlois, T. Oikawa, P. Bayle-Guillemaud, and C. Ricolleau, *J Nanopart Res* **10**, 997 (2008).
- ³⁸ K. Sakamoto, K. Nishi, F. Ichikawa, and S. Ushio, *Journal of Applied Physics* **61**, 1553 (1987).
- ³⁹ D. Mathiot, R. Khelifi, D. Muller, and S. Duguay, *MRS Online Proceedings Library* **1455**, null (2012).
- ⁴⁰ G. Servanton, R. Pantel, M. Juhel, and F. Bertin, *Micron* **40**, 543 (2009).
- ⁴¹ J. Kutzner, J. Kortus, O. Pätzold, U. Wunderwald, and G. Irmer, *Journal of Raman Spectroscopy* **42**, 2132 (2011).
- ⁴² Swanson, Fuyat. Natl. Bur. Stand. (U.S.) *Circ.* **539 II**, 6 (1953).
- ⁴³ Wadsten T., *Acta Cham. Scand.* **19**, 1232 (1965).
- ⁴⁴ S.M. Hu, *Journal of Applied Physics* **70**, R53 (1991).
- ⁴⁵ G.S. Cargill, J. Angilello, and K.L. Kavanagh, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1748 (1988).
- ⁴⁶ G. Borot, L. Rubaldo, L. Clement, R. Pantel, D. Dutartre, K. Kuitunen, J. Slotte, F. Tuomisto, X. Mescot, M. Gri, and G. Ghibaud, *Journal of Applied Physics* **102**, 103505 (2007).
- ⁴⁷ S. Hernández, A. Martínez, P. Pellegrino, Y. Lebour, B. Garrido, E. Jordana, and J.M. Fedeli, *Journal of Applied Physics* **104**, 044304 (2008).
- ⁴⁸ B.C. Johnson and J.C. McCallum, *Phys. Rev. B* **76**, 045216 (2007).
- ⁴⁹ L. Csepregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallagher, J.W. Mayer, and T.W. Sigmon, *Journal of Applied Physics* **48**, 4234 (1977).
- ⁵⁰ A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, and F. Koch, *Phys. Rev. B* **62**, 12625 (2000).
- ⁵¹ S. Cheylan and R.G. Elliman, *Applied Physics Letters* **78**, 1225 (2001).
- ⁵² S. Schamm, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Tencé, and C. Colliex, *Ultramicroscopy* **108**, 346 (2008).
- ⁵³ R. Khelifi, D. Mathiot, R. Gupta, D. Muller, M. Roussel, and S. Duguay, *Applied Physics Letters* **102**, 013116 (2013).
- ⁵⁴ Osugi et al., *J. Chem. Soc.* **87**, 1169 (1966).
- ⁵⁵ S. Gutsch, A.M. Hartel, D. Hiller, N. Zakharov, P. Werner, and M. Zacharias, *Applied Physics Letters* **100**, 233115 (2012).
- ⁵⁶ L. Vegard, *Zeitschrift für Physik* **5**, 17 (1921).
- ⁵⁷ M. Duchamp, C.B. Boothroyd, A. Kovács, S. Kadkhodazadeh, T. Kasama, M.S. Moreno, B.B.V. Aken, J.-P. Barnes, M. Veillerot, S.B. Newcomb, and R.E. Dunin-Borkowski, *Journal of Physics: Conference Series* **326**, 012052 (2011).
- ⁵⁸ B.B. Van Aken, M. Duchamp, C.B. Boothroyd, R.E. Dunin-Borkowski, and W.J. Soppe, *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**, 2179 (2012).
- ⁵⁹ P.J. Wu, Y.C. Wang, and I.C. Chen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 125104 (2013).
- ⁶⁰ A. Mattoni and L. Colombo, *Phys. Rev. B* **69**, 045204 (2004).
- ⁶¹ A.S. Grove, O. Leistiko, and C.T. Sah, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **25**, 985 (1964).
- ⁶² A.H. van Ommen, *Journal of Applied Physics* **57**, 1872 (1985).
- ⁶³ Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.) *Circ* **539 4**, 25 (1955).
- ⁶⁴ V.D. Gorobchenko, M.V. Zharnikov, and V.A. Batarov, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **78**, 119 (1994).
- ⁶⁵ C.C. Ahn and O.L. Krivanek, *EELS Atlas* (n.d.).
- ⁶⁶ M. Wołczyr, R. Kubiak, and S. Maciejewski, *Physica Status Solidi (b)* **107**, 245 (1981).
- ⁶⁷ Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.) *Circ* **539 5**, 26 (1955).
- ⁶⁸ D. König, J. Rudd, M.A. Green, and G. Conibeer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 753 (2009).
- ⁶⁹ M. Zacharias, J. Bläsing, P. Veit, L. Tsybeskov, K. Hirschman, and P.M. Fauchet, *Applied Physics Letters* **74**, 2614 (1999).
- ⁷⁰ A.G. Cullis, T.E. Seidel, and R.L. Meek, *Journal of Applied Physics* **49**, 5188 (1978).
- ⁷¹ P. Rohr, J.I. Grob, and P. Siffert, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* **80-81**, 640 (1993).
- ⁷² J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides* (Éd. de Physique, 1985).
- ⁷³ P.K. Hung, L.T. Vinh, and P.H. Kien, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 1213 (2010).
- ⁷⁴ D. Tsoukalas, C. Tsamis, and P. Normand, *Journal of Applied Physics* **89**, 7809 (2001).
- ⁷⁵ T. Yamaji and F. Ichikawa, *Journal of Applied Physics* **59**, 1981 (1986).
- ⁷⁶ A.H. van Ommen, *Journal of Applied Physics* **56**, 2708 (1984).

- ⁷⁷ A.H. van Ommen, *Journal of Applied Physics* **57**, 5220 (1985).
- ⁷⁸ J. Narayan, O.W. Holland, and B.R. Appleton, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1**, 871 (1983).
- ⁷⁹ E. Eberg, Å.F. Monsen, T. Tybell, A.T.J. van Helvoort, and R. Holmestad, *J Electron Microsc (Tokyo)* **57**, 175 (2008).
- ⁸⁰ F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo, *Journal of Applied Physics* **95**, 3723 (2004).
- ⁸¹ M. Roussel, E. Talbot, P. Pareige, and F. Gourbilleau, *Journal of Applied Physics* **113**, 063519 (2013).

Chapitre 5 : Propriétés optoélectroniques de nanocristaux dopés

D'un point de vue applicatif, les nanocristaux semi-conducteurs et en particulier à base de silicium, peuvent avoir des applications en électronique (mémoires non volatiles), optique (diode luminescente) et optoélectronique (photovoltaïque). Les deux premières ont été largement étudiées dans la littérature alors que peu de travaux ont concerné l'application photovoltaïque à cause en particulier de la complexité du composant.

En effet, rappelons que le composant photovoltaïque exige trois actions très contraignantes :

- l'absorption des photons par le matériau semi-conducteur ; c'est à dire bien connaître ses propriétés de réflexion et d'absorption
- la conversion de ces photons en paires électron-trou et leur séparation ; c'est à dire bien maîtriser les propriétés de conduction
- l'extraction des porteurs de charge vers les contacts et connexion avec la charge extérieure; c'est à dire assurer une métallisation appropriée (hauteur de barrière).

Nous allons analyser chacune de ces fonctions (absorption, conversion, extraction) pour les matériaux à nanoparticules de silicium que nous avons produits dans les chapitres 3 et 4. Ce sont des investigations préliminaires afin de tester les potentialités optoélectroniques de ces composites contenant des nanoparticules et de dresser éventuellement les voies à suivre.

5.1. Propriétés optiques des couches ONRS

Cette première partie se propose de déterminer l'absorption optique des couches ONRS-ON et ONRS-O non dopées. Cette grandeur peut être extraite des mesures de la réflectance R et de la transmittance T dans la gamme de longueur d'onde 200 – 1200 nm de nos couches déposées sur un substrat de quartz. Comme nous recherchons une absorption conséquente et mesurable, nous avons produit des couches ONRS-ON et ONRS-O présentant une large gamme d'excès de silicium (>6%). La Figure 5.1 trace les spectres de transmittance pour des films ONRS-ON contenant des excès de silicium de 6 à 38%. Le schéma de mesure est donné en insert de la Figure 5.1.

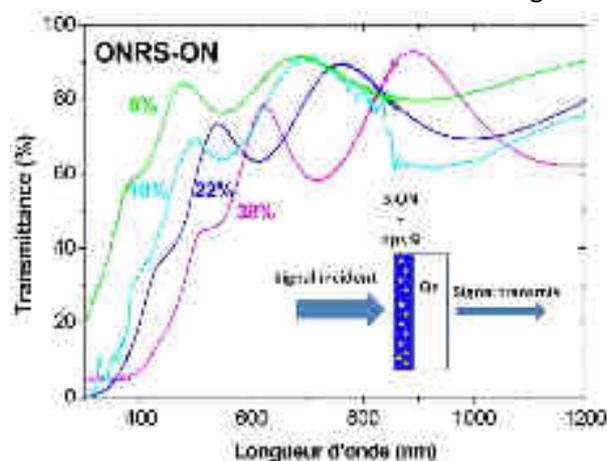


Figure 5.1 : Spectres de transmittance d'échantillons ONRS-ON présentant différents excès de silicium.

On peut remarquer que les spectres T se décalent vers les grandes longueurs d'onde au fur et à mesure que la quantité de Si dans la couche SiON est élevée. Les interférences observées sont dues au changement d'indice des couches qui change avec la teneur en silicium dans la matrice.

La Figure 5.2 présente les spectres d'absorption déduits des mesures R et T avec l'équation (1-3) sur une large gamme d'énergie et pour des couches contenant différents excès de silicium. Les spectres d'absorption du silicium cristallin et amorphe sont également montrés pour comparaison. Les mêmes données R et T ont déjà servies à extraire les énergies de gap présentées dans les chapitres 3.1.1 et 3.2.1. La Figure 5.2a dont les données correspondent aux couches ONRS-ON présentant des concentrations en oxygène et azote comparable, montre bien une augmentation de l'absorption lorsque l'excès de silicium augmente. Les mesures sont assez bruitées pour des absorptions élevées. Il est difficile de mesurer des absorptions supérieures à $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. De plus entre 3,3 et 4 eV, le bruit est amplifié dû au changement de détecteur du spectrophotomètre utilisé. Les mesures pour les échantillons présentant un excès plus faible que 5% ne sont pas données car l'absorption est proche de zéro.

Notre matériau est composé d'une matrice de SiON et de nanoparticules de silicium. En supposant que le gap de la matrice soit compris entre celui du Si_3N_4 et du SiO_2 , le gap du SiON est certainement compris entre 5,3 et 9 eV. Ainsi l'absorption de la matrice ne va être influente que pour les échantillons présentant un très faible excès comme celui à 5% par exemple. De plus aux hautes énergies les échantillons sont très réfléchissants induisant un faible signal pour la transmission. On peut facilement conclure que l'absorption observée est due principalement à l'excès de silicium. A mesure que l'excès de silicium augmente, les faibles énergies seront de plus en plus absorbées.

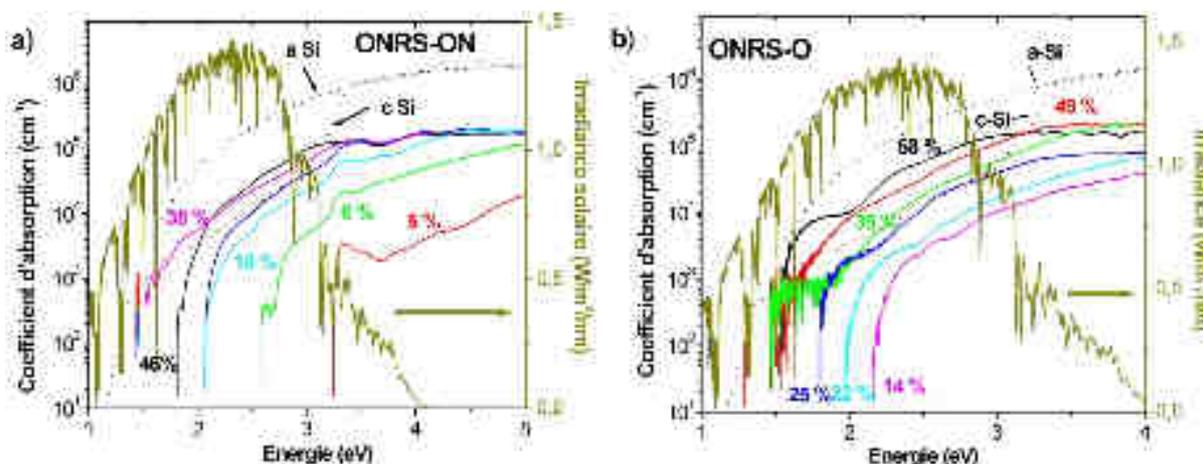


Figure 5.2 : Absorption des échantillons ONRS-ON(a) et ONRS-O (b) pour différentes fractions volumiques d'excès de silicium. Les absorptions du silicium amorphe et cristallin sont données en pointillé. L'allure du spectre solaire est aussi donnée pour cette plage d'énergie.

L'absorption des films ONRS-ON peut être comparée à celles du silicium cristallin et amorphe massif dont les spectres sont fournis par la bibliothèque du logiciel Delta Psy®. Pour les échantillons jusqu'à 22 % de fraction de silicium en excès, l'absorption du silicium cristallin est toujours plus élevée que celle de nos structures à nanoparticules. Ceci est logique car il y a une part de silicium plus faible dans nos couches que dans le silicium cristallin. Pour des échantillons avec des excès de silicium supérieurs à 22 %, l'absorption pour des énergies comprises entre 2 et 3 eV est plus élevée dans nos échantillons que dans le silicium cristallin massif qui contient 100 % de silicium! Cette différence peut provenir de la nature du gap. En effet dans le silicium massif, le gap est indirect et d'environ 1,12 eV. Dans le cas de nos nanostructures, le fait de diminuer les tailles des particules influence la nature du

gap qui devient quasi direct. De plus, la taille des nanoparticules diminue lorsque l'excès de silicium diminue. De ces faits, même si la teneur en silicium est plus faible dans nos couches, l'absorption se fait de manière plus efficace. Pour des énergies supérieures à 3,3 eV, Le silicium cristallin absorbe mieux que les couches d'ONRS car il se comporte comme un semi-conducteur à gap direct pour des énergies supérieures à 3,5 eV. L'absorption reste néanmoins en dessous de celle du silicium amorphe qui présente la particularité d'avoir un gap direct.

La Figure 5.2b présente les données de l'absorption des couches ONRS-O, c'est à dire des nanoparticules silicium dans une matrice SiON riche en oxygène. Les comportements sont comparables aux données de la Figure 5.2a montrant également un accroissement de l'absorption lorsque l'excès de silicium augmente. Dans ce cas une absorption plus élevée est observée dans les matrices nanostructurées que dans le silicium massif pour des excès au dessus de 25 % et des énergies inférieures à 3 eV.

Afin de déterminer quelle matrice est plus avantageuse pour une forte absorption, nous avons comparé les spectres d'absorption à taux d'excès égal mais dans les deux matrices ONRS-ON et ONRS-O. Le résultat est montré sur la Figure 5.3 en fonction des longueurs d'onde. On peut constater que plus la fraction volumique de silicium en excès est faible dans la couche, plus l'écart entre les absorptions par les composites est important. Néanmoins, on peut considérer que la matrice ONRS-ON est certainement plus intéressante, justifiant du coup notre travail sur des couches SiO_xN_y , plutôt que SiO_2 . Remarquons surtout que, le coefficient d'absorption est loin d'être négligeable même si on coupe assez tôt en énergie et donc en spectre solaire exploitable.

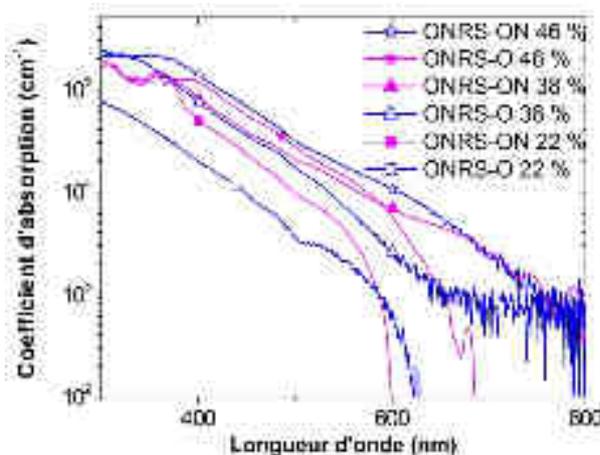


Figure 5.3 : Comparaison entre les échantillons dans une matrice de la série ONRS-ON et dans une matrice de la série ONRS-O.

Résumé :

Dans cette partie, l'absorption de couches d'oxynitride de silicium contenant des nanoparticules de Si a été mesurée pour différents excès de silicium et teneur en oxygène. On a montré d'abord que des couches minces contenant les nanoparticules pouvaient absorber autant que le silicium massif pour des longueurs d'onde inférieure à 800 nm, et qu'au delà d'un certain excès de silicium, l'absorption était même plus élevée sur une large gamme du spectre solaire. Ce dernier résultat peut être expliqué par le caractère quasi direct du gap des nanoparticules silicium induit par la réduction du diamètre des nanoparticules.

En considérant une longueur d'onde de 600 nm, une couche de silicium cristallin doit mesurer une épaisseur de $1/\text{coefficient d'absorption} = 2,5 \mu\text{m}$ afin d'absorber 63 % du rayonnement. Les couches ONRS-O avec 58% de silicium en excès permettent de réduire cette longueur d'absorption à 750 nm !

L'utilisation de ce type de nanostructures peut donc être très intéressante afin de réduire la matière première.

Les analyses ci-dessus ont concerné les caractéristiques optiques des films ONRS non dopés. Il est fortement probable d'avoir une modification de l'absorption pour les couches dopées. Ainsi il est important de vérifier l'absorption après dopage. C'est ce qu'on verra dans la partie 5.3.3 qui va utiliser des couches dopées pour réaliser des composants optroniques de test.

5.2. Propriétés électriques des couches ONRS dopées

Dans cette partie, nous allons évaluer les propriétés de conduction dans les couches ONRS. C'est une étude préalable pour des applications dans les composants électroniques et optoélectroniques.

- **Procédure expérimentale**

Pour favoriser la conduction dans nos couches ONRS, nous les avons dopées par implantation ionique et recuit thermique. Le caractère dopant de la couche est vérifié au moyen de mesure courant tension. Les structures étudiées sont les films EO de la série ONRS-O avec différents types de dopage. Les conditions d'élaboration de ces structures sont très brièvement rappelées :

Des films ONRS-O ont été déposés par PECVD en utilisant 40 sccm de SiH_4 et 60 sccm de N_2O pendant 2 minutes sur un substrat épais (350 micromètre) de silicium dopé au bore. Les films déposés mesurent environ 200 nm d'épaisseur. Ensuite le dopage dans ces couches a été réalisé par implantation de bore, de phosphore ou d'arsenic à des énergies de respectivement 30, 85 ou 180 keV à différentes doses de 10^{14} à 5×10^{16} at./ cm^2 . La formation des nanoparticules et leur dopage ont été obtenus suite au recuit thermique à 1100°C pendant 1h. Après recuit, la couche s'est trouvée densifiée et l'épaisseur de la couche finale s'est réduite à 170 nm. On rappelle que le choix des dopants est basé sur les résultats du chapitre 4 où on a montré que les atomes phosphore et arsenic sont présents dans les nanoparticules de silicium alors que les atomes bore seraient à priori en périphérie des nanoparticules. Pour fabriquer les diodes, une série de plots d'aluminium à l'avant et un film d'aluminium en pleine face arrière ont été déposés par canon d'électron. Enfin un recuit à 450°C pendant 30 minutes sous un mélange de gaz (N_2/H_2) a été appliqué pour améliorer le contact. Les différentes étapes sont résumées dans la Figure 5.4. Compte tenu du composite (matrice + nps Si dopés) fabriqué, nous sommes à la limite entre une structure MIS (Métal-Isolant-Semi-conducteur) et une structure Schottky (Métal-Semi-conducteur).

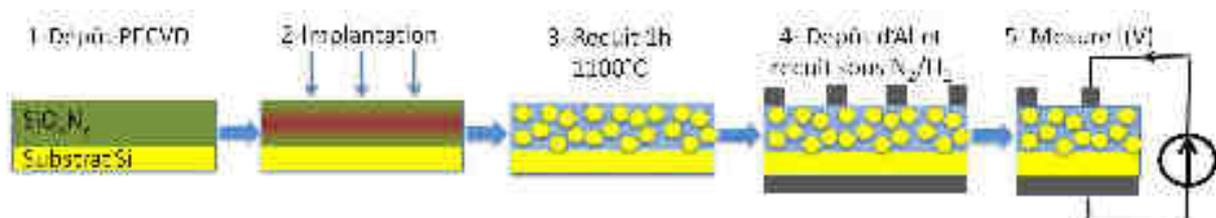


Figure 5.4 : Résumé de la procédure expérimentale.

Les mesures électriques courant-tension (I-V) ont été réalisées sur ces diodes fabriquées à l'aide d'un picoampèremètre. Lors des mesures I(V) nous avons noté un caractère aléatoire des caractéristiques d'un plot à l'autre sur une même couche d'oxynitride de silicium contenant des nanoparticules de silicium.

- **Détermination du type de transport**

Les Figure 5.5a, b, c présentent les caractéristiques I(V) mesurées sous obscurité sur les couches ONRS dopées respectivement par bore, phosphore ou arsenic à différentes doses. Quelque soit le type de dopant utilisé, on peut noter une augmentation du courant avec la dose implantée, ce qui est indicateur d'une conduction accrue. L'efficacité de dopage des couches par notre méthode peut être avancée. L'autre remarque importante est que la tension seuil qui permet la conduction diminue au fur et à mesure que le dopage augmente. Sauf pour le cas du dopage au Bore, une chute très importante du courant est cependant observée pour la dose la plus élevée (5×10^{16} at./cm²) de phosphore et d'arsenic. Dans ces cas, la densité de courant générée est même inférieure à celle de l'échantillon non dopé. Comment interpréter ces comportements de I(V) pour des structures aussi complexes ??

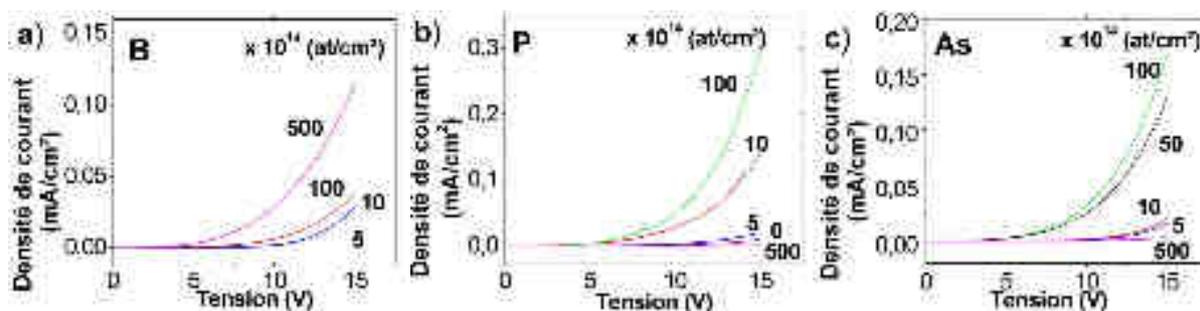


Figure 5.5 : Densité de courant en fonction de la tension pour différentes doses de dopant. Les dopants étudiés sont le bore (a), le phosphore (b) et l'arsenic (c)

Il faut convenir que l'effet du dopage sur le transport dans une matrice nanostructurée n'est pas encore bien compris et a été peu considéré dans la littérature. Dans notre cas, la taille des particules n'est que faiblement modifiée jusqu'à des doses de 10^{16} at./cm² et pour les différents dopants, alors que la conduction est continuellement améliorée. Il n'y a donc pas d'effet de taille pouvant expliquer un meilleur transport. L'explication basique à ce comportement pourrait être que les nanoparticules seraient « dopées » et posséder des charges en leur sein. Le transport serait alors amélioré comme dans le cas du matériau massif car le nombre de charges pouvant se déplacer augmenterait. Dans ce cas il faudrait que des charges mobiles soient créées dans les nanoparticules.

Une autre explication qui pourrait justifier l'augmentation de la conduction est la présence de défauts en grande quantité dans le diélectrique séparant deux nanoparticules. Le dopage de la nanoparticule n'est pas nécessaire dans ce cas. La conduction se ferait via le courant de fuite entre deux nanoparticules. Le principe de ce transport est illustré en Figure 5.6a pour le cas idéal et en Figure 5.6b dans le cas d'une matrice défectueuse.

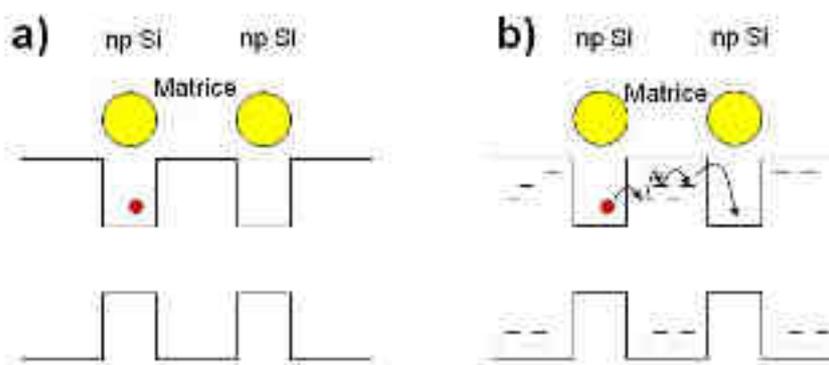


Figure 5.6 : Transport dans une matrice "parfaite"(a) et dans une matrice très défectueuse (b).

Pour aller plus loin dans notre compréhension, nous allons confronter nos données $J(V)$ avec différents modèles de transports de charges dans les composants. En effet, différentes théories sont utilisées pour décrire le transport de charges dans des structures MIS. Les plus courantes sont schématisées sur la Figure 5.7. On a considéré ici : le transport ohmique¹, l'effet tunnel², la conduction Fowler-Nordheim¹, le courant limité par la charge d'espace^{1,3,4}, la conduction Poole-Frenkel^{1,5,6} et le transport par saut (courant de hopping)⁷. Pour chacun des cas, les relations liant le courant à la tension sont différentes. Quand c'était possible, on a pris en compte le transport de charge entre les nanoparticules dans notre analyse.

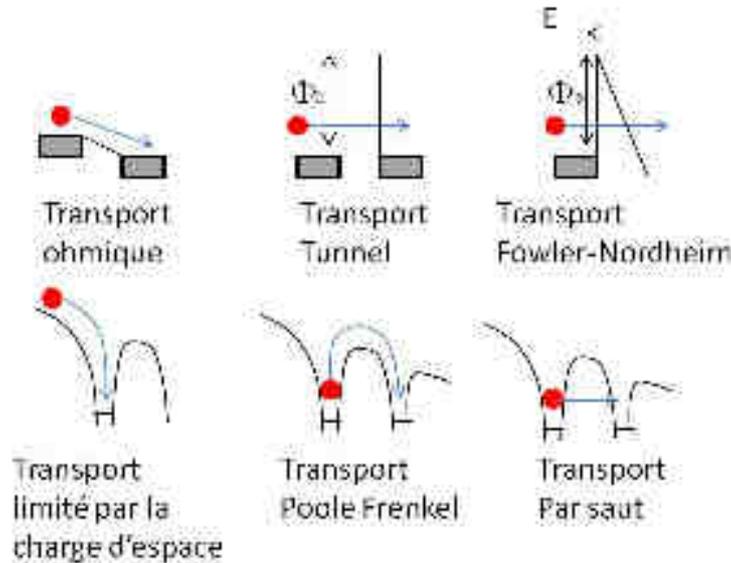


Figure 5.7 : Différents schémas de conceptions.

■ Dans le cas du *transport ohmique*, la relation reliant la densité de courant (J) au champ électrique (E) est bien connue et peut s'écrire :

$$J \propto E \quad 5-1$$

■ Dans le cas de *l'effet tunnel*, la probabilité (T_e) pour une charge de se déplacer d'une nanoparticule à une autre est donnée par la relation (5-2).

$$T_e = 16 \exp \left(-d \sqrt{\frac{8m^*}{\hbar^2} \Phi_b} \right) \quad 5-2$$

Dans cette relation m^* représente la masse effective des électrons et \hbar la constante de Planck réduite. Ainsi plus la distance (d) séparant deux nanoparticules est élevée, plus la probabilité de déplacement des charges est faible. De même, plus la hauteur de barrière Φ_b est importante, plus la probabilité de déplacement des charges est faible. Pour avoir la même probabilité de transition entre du SiO_2 et du Si_3N_4 ², la distance entre les particules pourra être plus importante dans le nitrure de silicium que dans l'oxyde de silicium. La relation (5-2) nous révèle que pour le transport, il est plus favorable d'utiliser un nitrure de silicium qu'un oxyde de silicium.

■ Dans le cas de la *conduction Fowler-Nordheim*, les charges se déplacent par effet tunnel entre deux nanoparticules proches. Le champ électrique va alors abaisser la bande d'énergie et la barrière de potentiel sera en conséquence triangulaire. Le courant va dépendre de l'inverse de la hauteur de barrière (Φ_b). Ainsi, plus la barrière est importante, plus le courant sera faible. La densité de courant suit la loi:

$$J \propto E^2 \exp \left(-\frac{4(2m^*)^{\frac{1}{2}}(2\Phi_b)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar E} \right) \quad 5-3$$

Où q est la charge élémentaire.

A nouveau, le transport devrait être facilité dans une matrice SiN comparée à SiO₂.

■ Lorsqu'il y a beaucoup d'impuretés présentes dans le matériau, le *transport Poole Frenkel* apparaît à forte polarisation. Le transport en volume limite fortement le courant. Le champ électrique (E) a tendance à diminuer la barrière de potentiel entre deux pièges. L'effet Poole Frenkel correspond à l'émission thermoïonique d'électron provenant des pièges. La loi régissant le transport s'écrit dans ce cas:

$$J \propto E \exp\left(-\frac{q\Phi_b - \left(\frac{qE}{\pi\epsilon_i}\right)^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad 5-4$$

avec ϵ_i la permittivité du milieu.

■ Les charges peuvent également se déplacer non plus par effet thermoïonique comme pour le modèle de Poole Frenkel mais par effet tunnel entre les pièges. Cette conduction se fait par saut (*hopping*). Dans ce cas la densité de courant de saut s'écrit :^{8,9}

$$J = \frac{q^2 d^2}{kT \tau_0} n^* E \exp\left(-\frac{2m^*}{\hbar} \Phi_b d\right) \quad 5-5$$

τ_0 étant la fréquence de saut et n^* le nombre d'électron dans la bande de conduction.

■ Le modèle de *courant limité par la charge d'espace (SCLC pour Space Charge Limited Current)* est fréquemment utilisé pour les matériaux amorphes contenant de nombreux défauts. Une partie des charges sera alors piégée dans ces défauts réduisant ainsi la conduction. La relation entre la densité de courant et la polarisation est :¹⁰

$$J \propto \frac{V^{l+1}}{t^{2l+1}} \quad 5-6$$

l traduit le désordre dans la couche et t est l'épaisseur de la couche. En fonction de la nature des défauts et de leur distribution, plusieurs cas doivent être envisagés :

- Le matériau peut être considéré comme un isolant sans piège, on a $l=1$ ¹⁰. C'est la loi classique du courant de charge d'espace en V^2 .
- Le matériau présente une distribution exponentielle de défauts (voir Figure 5.8a), on peut écrire pour le paramètre l :^{10,11}

$$l = \frac{T_t}{T} \quad 5-7$$

avec T la température et T_t une température caractéristique. En prenant la référence des énergies comme étant le bas de la bande de conduction, la distribution des défauts peut dans ce cas s'écrire:^{10,12}

$$N_t(E) = N_0 \exp\left(\frac{-(E - E_t)}{kT_t}\right) \quad 5-8$$

k étant la constante de Boltzmann et E_t un niveau présent dans la bande interdite. La distribution de défaut peut se faire à partir de la bande de conduction, E_t sera alors pris égal à 0.

On déduit de cette analyse que plus la densité de défaut N_t est large, plus élevé sera le coefficient de puissance ($l+1$) reliant le courant et la polarisation V .

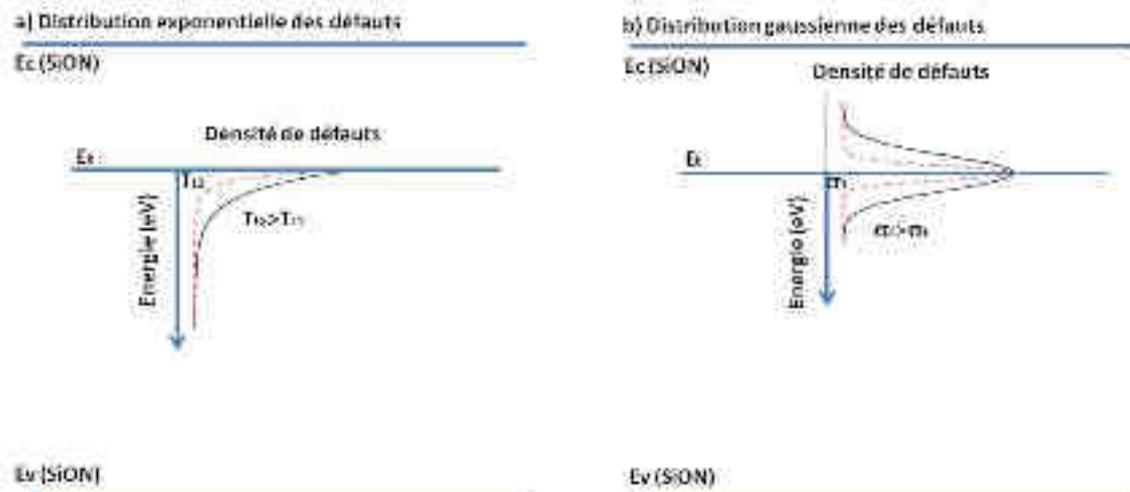


Figure 5.8 : Distribution exponentielle (a) et gaussienne (b) des défauts dans la bande interdite du SiON.

- Le matériau présente une distribution gaussienne de défauts (voir Figure 5.8b):

$$N_t(E) = \frac{N_0}{(2\pi)^{1/2}\sigma_t} \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma_t^2}\right) \quad 5-9$$

E_t et σ_t représentant respectivement le niveau moyen et l'écart type de la distribution de défaut. Le désordre est donc traduit par l'écart type σ_t . Le paramètre l est alors défini par :¹²

$$l = \left(1 + \frac{2\pi\sigma_t^2}{16k^2T^2}\right)^{1/2} \quad 5-10$$

A nouveau on en déduit que plus le désordre est important, plus élevé sera le coefficient de puissance ($l+1$) reliant le courant et la polarisation V .

Au vu de la Figure 5.5, les caractéristiques $J(V)$ reliant la densité de courant J à la polarisation V ne montrent pas un comportement linéaire. Le courant ne suit clairement pas un modèle ohmique. Nous avons alors tracé $J-V$ sous différentes formes afin de tenter de déterminer le type de transport dans nos couches. Plusieurs graphiques sont donnés dans la Figure 5.9 pour les cas de dopage par les éléments bore ou arsenic.

- Les Figure 5.9a et b tracent les caractéristiques $I(V)$ dans les coordonnées de Poole-Frenkel, c'est-à-dire $\log(J/V)=f(V^{1/2})$. On peut remarquer qu'à des tensions supérieures à 4V ($V^{1/2}=2$), le modèle de Poole Frenkel pourrait également être plausible. Cependant, pour les échantillons au bore faiblement dopés (OB514 et OB115) on remarque un point d'inflexion au delà des tensions de polarisation supérieures à 9V ($V^{1/2}=3$).

- Les Figure 5.9c et d donnent les caractéristiques $I(V)$ suivant le modèle de Fowler-Nordheim, c'est-à-dire $\log(J/V^2)=f(1/V)$. Nous n'observons pas un domaine linéaire important, et donc ce modèle semble être le moins plausible pour expliquer le comportement.

- Les Figure 5.9e et f représentent les caractéristiques $I(V)$ dans le système de coordonnée SCLC, c'est-à-dire $\log(J)=f(\log(V))$. Dans ce système, un comportement linéaire indiquerait que la densité de courant J est proportionnelle à V^n . Il est clair que Le comportement observé ne suit pas une droite dans tout le domaine de tension V ni pour toutes les doses de dopants. On peut suggérer que la densité de courant J résultante dans nos couches dépend de plusieurs contributions. Deux domaines peuvent être identifiés. Un premier domaine est clairement observé aux tensions de polarisation

inférieures à 3-4V et pour les échantillons peu dopés. Dans ce cas, la puissance qui relie J et V est proche de 1, ce qui signifie un comportement ohmique. Pour des tensions de polarisation élevées, la puissance reliant J et V est supérieure à 2.

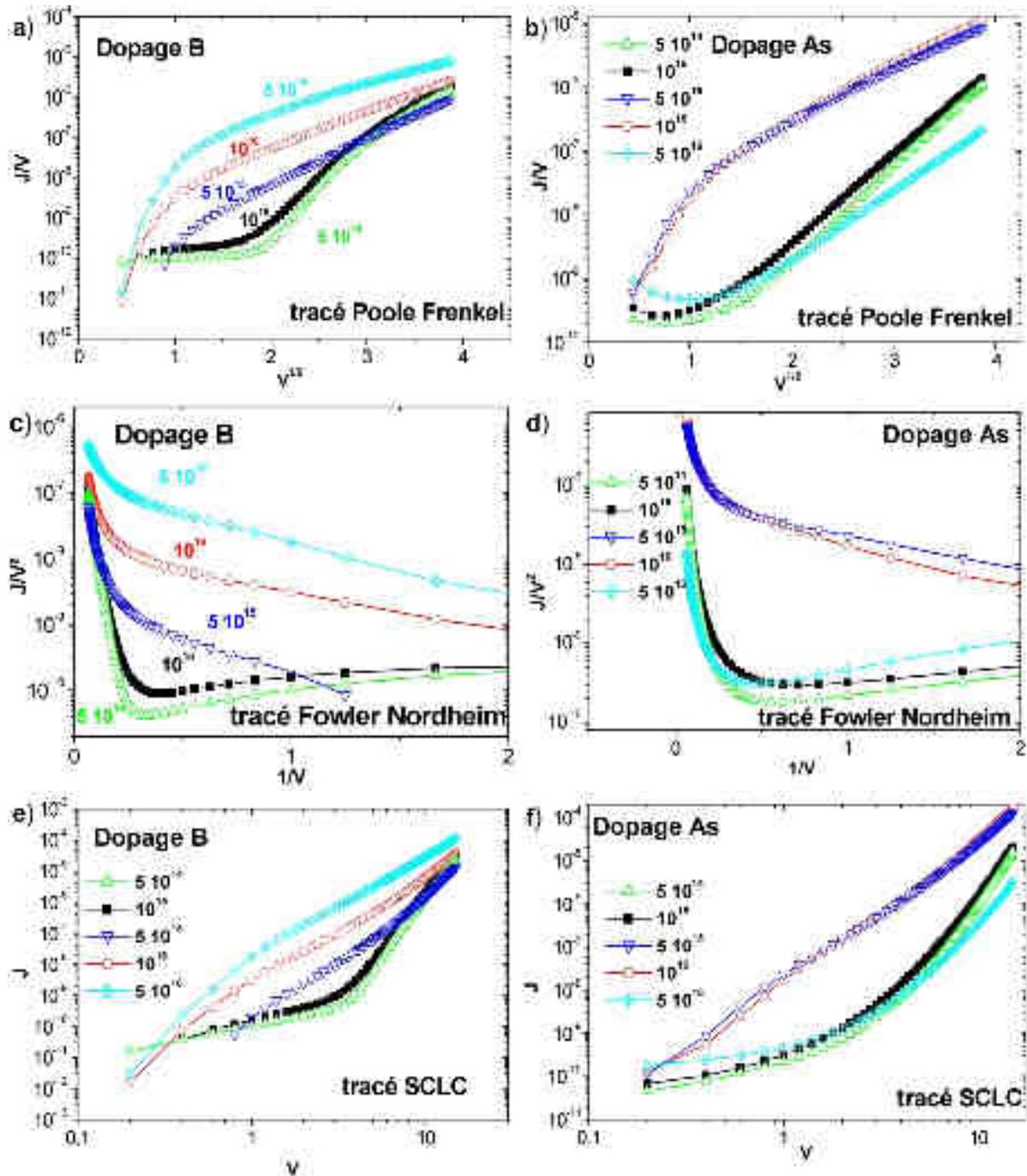


Figure 5.9 : Tracé des courbes IV dans les coordonnées pour extraire le courant Poole Frenkel pour le B(a) et l'As (b), Fowler-Nordheim pour le B(c) et l'As (d) et de charge d'espace (SCLC) pour le B(e) et l'As(f) pour différentes doses implantées.

En résumé, des trois modèles considérés ci-dessus, c'est le modèle de courant limité par la charge d'espace qui a permis de mieux coller au comportement de toutes les courbes correspondantes à différentes doses et à différents dopants. La discussion qui va suivre sera donc basée sur ce modèle.

- **Considération du transport de charges par SCLC dans les couches ONRS**

Les résultats issus de la Figure 5.9e et f correspondent au cas d'un comportement du courant limité par la charge d'espace à tensions élevées. En déduisant le coefficient directeur de la droite modélisant le comportement SCLC pour chacune des courbes, nous sommes remontés au paramètre I dans l'expression (5-6). Ce paramètre étant supérieur à 1 dans tous les cas, le cas d'un matériau sans pièges est exclu. Cependant, nous devons définir si la distribution de ces pièges est exponentielle ou gaussienne (cf. Figure 5.8).

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons commencé par calculer l'énergie correspondante à la taille de la nanoparticule en utilisant la formule de Zunger *et al.*¹³ Nous avons supposé avoir une distribution régie par une loi gaussienne avec un maximum pour la taille des nanoparticules de 4,3 nm (1,7 eV) et un écart type de 0,8 nm (cf Figure 5.10a). Nous avons ensuite simulé la distribution des énergies de gap à partir de cette distribution de taille (Figure 5.10b). Il est évident que cette distribution n'est pas symétrique. Elle n'est donc pas gaussienne. Elle n'est clairement pas exponentielle non plus. Le résultat peut être vu comme une combinaison de ces deux contributions. Nous allons alors considérer les deux cas de distribution de défauts caractérisés par T_t dans le cas d'une distribution exponentielle et par σ_t dans le cas d'une distribution gaussienne.

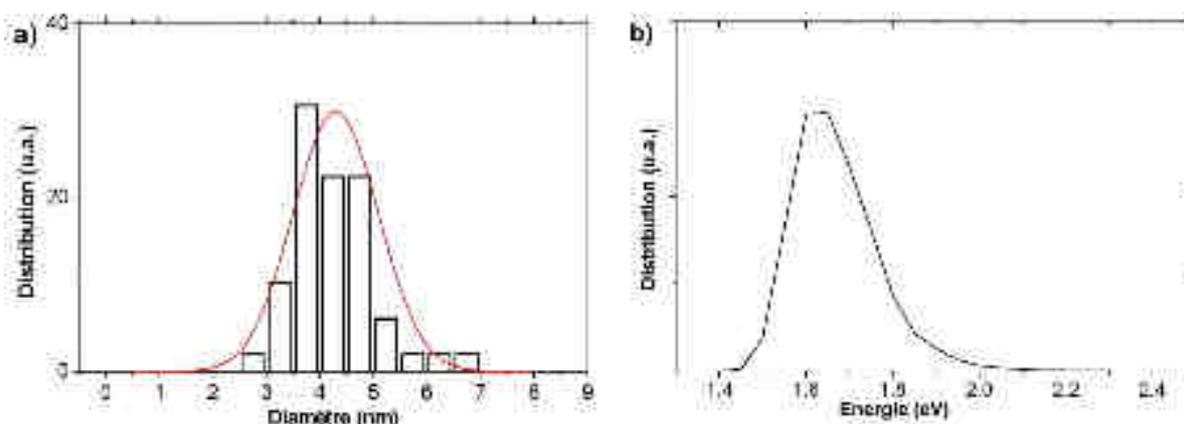


Figure 5.10 : (a) Distribution des tailles et modélisation par une gaussienne sur les valeurs réelles; (b) Distribution des énergies de gap.

- Cas d'une distribution exponentielle des défauts dans la bande interdite

En utilisant la formule (5-7) avec le paramètre I , il est possible de remonter à la température caractéristique T_t (énergie kT_t) du matériau. Ces températures sont présentées sur la Figure 5.11 obtenues pour les différents dopants et doses. Des valeurs très élevées de T_t comprises entre 600 et 2300 K sont trouvées. Des valeurs assez proches, jusqu'à 1670 K^{3,4,14}, ont été reportées pour des nanocristaux. A titre de comparaison, les valeurs de T_t correspondantes à celle du silicium amorphe sont comprises entre 300 et 1300 K^{4,15}. Les fortes valeurs dans notre cas indiquent que nos couches nanostructurées contiennent un désordre plus important que dans le silicium amorphe.

La Figure 5.11 montre que quelque soit le dopant, la température caractéristique T_t diminue lorsque le dopage augmente jusqu'à une certaine valeur de dose. Cela corrobore certains travaux qui ont également montré une diminution de la température T_t dans du silicium amorphe de plus en plus dopé en phosphore¹⁶ ou en azote¹⁵. La Figure 5.11 montre qu'aux très fortes doses de phosphore ou d'arsenic, la température T_t augmente à nouveau indiquant un désordre plus important dans la couche. Une explication sera donnée après l'étude du cas d'une distribution gaussienne.

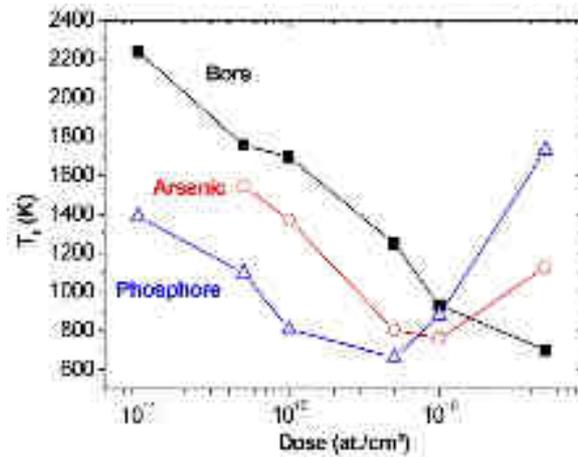


Figure 5.11 : Températures caractéristiques extraites des courbes IV pour le bore, le phosphore et l'arsenic.

- **Cas d'une distribution gaussienne des défauts dans la bande interdite**

Les valeurs du paramètre σ_t extraites à partir des valeurs de I et de la formule (5-10) sont présentées dans la Figure 5.12. On trouve une diminution de σ_t à mesure que le dopage augmente jusqu'à une valeur seuil d'environ 0,08 eV. Pour les doses plus importantes, σ_t augmente à nouveau. On peut remarquer que les valeurs de σ_t sont légèrement supérieures à kT_c . Les conclusions sur le désordre sont comparables à celle obtenues dans le cas d'une distribution exponentielle de défaut : le désordre diminue jusqu'à une certaine dose dépendant des dopants et ensuite augmente à nouveau.

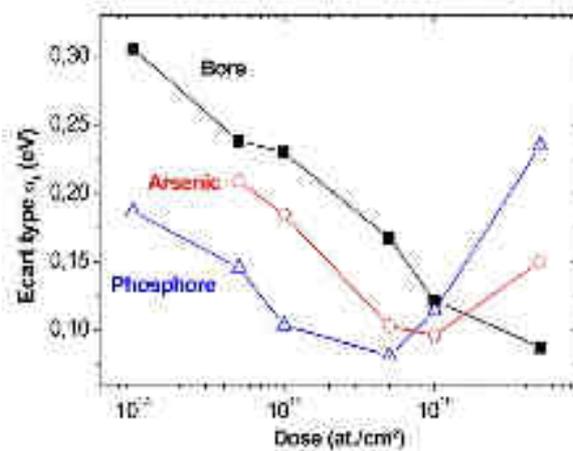


Figure 5.12 : Ecart type σ_t en fonction de la dose de dopant.

Comment expliquer ces comportements ?? Les images EFTEM pour l'échantillon non dopé, dopé à 10^{16} et dopé à 5×10^{16} at./cm² en arsenic sont rappelées en Figure 5.13. La taille des nps-Si n'est quasiment pas modifiée ($4,3 \pm 0,8$ nm à $4,1 \pm 0,5$ nm) jusqu'à des doses de 10^{16} As/cm², et s'accroît d'un facteur 4-5 pour la dose la plus élevée, 5×10^{16} As/cm². Un comportement similaire a été observé pour le phosphore (cf. chapitre 4). L'énergie de gap et la taille des nanoparticules étant liées, une dispersion en taille va induire une dispersion en énergie de gap conséquente. Ainsi de nombreux niveaux énergétiques différents seront présents dans la bande interdite de notre couche, induisant un fort désordre énergétique. Nous avons schématisé sur la Figure 5.14 les niveaux d'énergie (puits quantiques) de nos nanoparticules Si dans la matrice en considérant plusieurs cas : une couche ne présentant pas de dispersion de taille de nps Si, ou avec une dispersion de taille importante ; et en intégrant le dopage des nps-Si ou non.

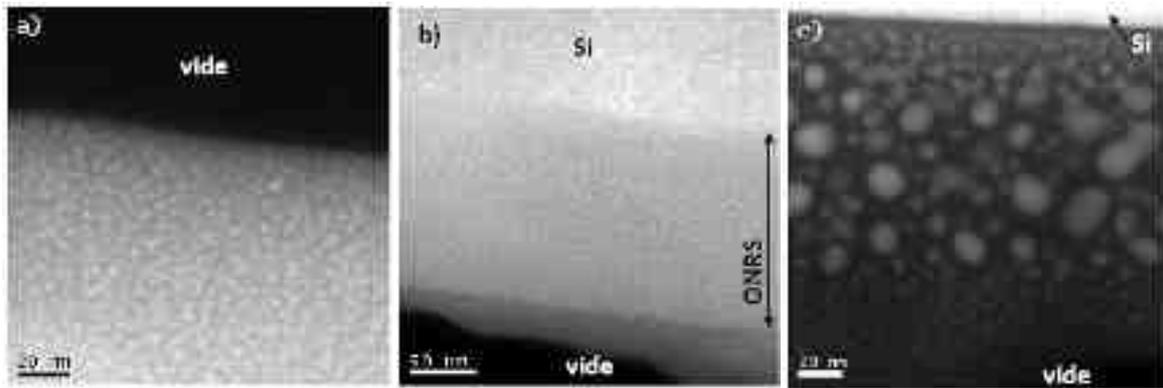


Figure 5.13 : Images EFTEM pour un échantillon non dopé (a) et dopé à l'arsenic avec une dose de 10^{16} at/cm² (b) et $5 \cdot 10^{16}$ at/cm² (c).

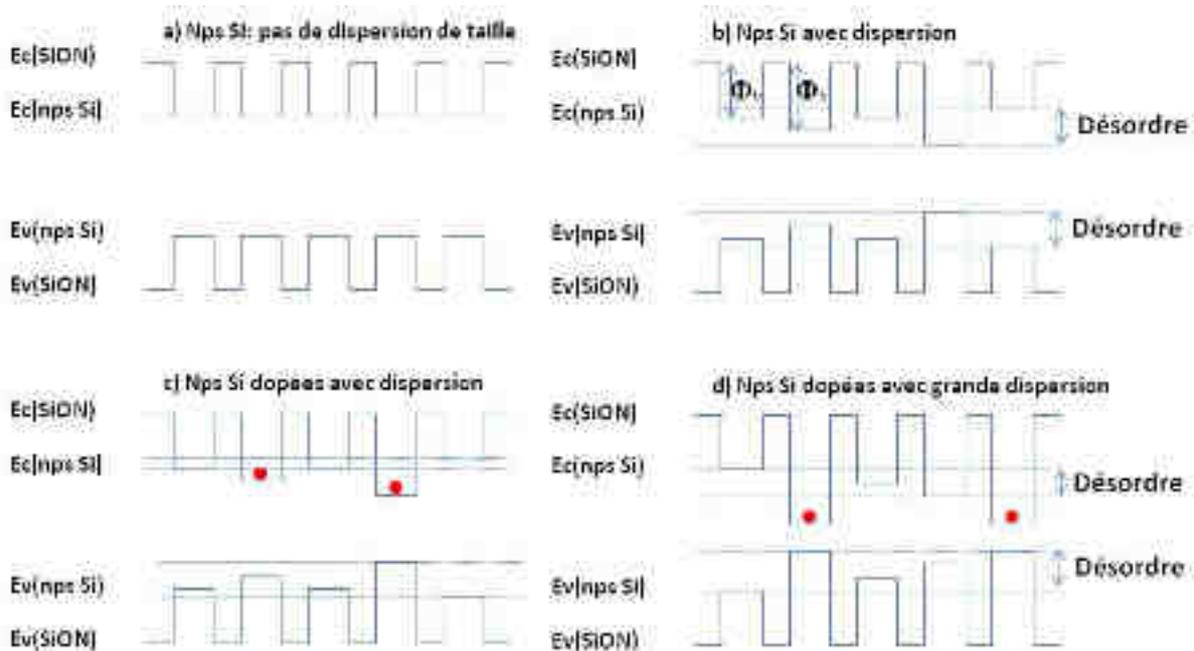


Figure 5.14 : Schéma représentant la distribution des niveaux énergétiques : cas d'une matrice contenant (a) des nps Si identiques ; (b) des nps Si présentant une distribution de taille ; (c) des nps Si dopées présentant une distribution de taille ; (d) des nps Si dopées présentant une distribution de taille importante;

La Figure 5.14b suggère que la dispersion en taille des nanoparticules Si induit indirectement « un désordre énergétique » dans la bande interdite, équivalent à celui créé par des queues de bandes dans le silicium amorphe. Ces pseudo-niveaux peuvent faciliter la conduction.

Les Figure 5.14c et d schématisent la distribution énergétique dans le cas d'un dopage effectif. Dans ce cas, les charges auront tendance à se diriger vers le niveau énergétique le plus bas. En occupant ces niveaux, ces états ne pourront plus piéger d'autres charges et le désordre sera réduit. Dans le cas de la Figure 5.14c, la taille et sa dispersion sont inchangées et c'est juste le dopage qui évolue, le désordre est réduit. Ce désordre est d'autant plus réduit que la densité de charges (dopage fourni) est importante. C'est ce que nous observons jusqu'à des doses de $5 \cdot 10^{15}$ P./cm² et 10^{16} As./cm².

Pour les doses à $5 \cdot 10^{16}$ at./cm² en arsenic et en phosphore, la dispersion en taille doit être tellement importante que malgré le fait que des états soient remplis, le désordre redevient important (cf. Figure 5.14d). En fait, pour ces doses très importantes, d'autres phénomènes viennent

s'additionner pour expliquer aussi bien le comportement des courbes $J(V)$ (Figure 5.5) que celui de T_t ou σ_t (Figure 5.11).

En effet, à ces très fortes doses, outre que la taille s'accroît de manière importante, la distance entre deux nanoparticules Si augmente également (cf. Figure 5.13). La conséquence est que la probabilité pour une charge de passer d'une nanoparticule à une autre est fortement réduite. La conduction peut devenir quasi-nulle car la probabilité de transition tunnel est exponentiellement proportionnelle à la distance. D'autres auteurs ont réalisé des mesures dans des systèmes à multicouches contenant des nanoparticules et ils ont également démontré l'influence importante de la distance inter nanoparticule¹⁷.

Un autre facteur important pouvant perturber la conduction pour ces doses très élevées est la barrière de potentiel à traverser pour les charges. La taille des particules étant plus grande pour ces doses importantes, la bande interdite de ces nanoparticules est diminuée et en conséquence la barrière de potentielle (Φ_b) associée augmente. Ceci est illustré dans la Figure 5.14b pour deux nanoparticules de taille différente. Cette barrière devient plus importante à franchir pour les charges qui souhaitent passer d'une nanoparticule à l'autre.

Toutes ces explications nous confortent dans l'idée d'avancer le modèle SCLC pour expliquer le comportement de la conduction dans nos couches composites.

Résumé:

Dans cette partie, les caractéristiques électriques des couches ONRS-O ont été étudiées via les caractéristiques $J(V)$ mesurées sous obscurité. Le dopage a permis d'augmenter sensiblement la conduction dans les couches. Une augmentation continue de la conductivité a été observée pour les couches dopées jusqu'à un certain seuil de dopage. Pour des doses de 5×10^{16} at./cm², d'arsenic ou de phosphore, une diminution de plus de deux ordres de grandeur de la conduction a été observée. Une explication à ce phénomène est l'augmentation importante de la taille et de la distance interparticules.

Nous avons montré que le modèle de courant limité par la charge d'espace (SCLC) est assez bon pour décrire la conduction dans ces couches composites. Le désordre mesuré est en accord avec ce qui est donné dans la littérature, avec des valeurs de température caractéristiques de l'ordre de 600 à 2300 K dans le cas d'une distribution exponentielle de niveaux d'énergie des pièges. Nous avons également considéré un modèle de distribution gaussienne et nous avons trouvé des désordres énergétiques du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, à mesure que le dopage dans les couches augmente, ce désordre tend à diminuer. Ceci pourrait être expliqué par une homogénéisation des niveaux énergétiques par l'intermédiaire du dopage.

Les paramètres optiques et électriques des couches ayant été étudiés, nous pouvons envisager la réalisation de cellules solaires.

5.3. Propriétés photovoltaïques des couches ONRS dopées

5.3.1. Nanoparticules semi-conductrices dans les cellules : Etat de l'art

Les cellules solaires sont actuellement majoritairement fabriquées en silicium monocristallin ou multicristallin. Le rendement maximal d'une cellule en silicium est aujourd'hui de 25% sous une

lumière non concentrée et de 27,6% sous une lumière concentrée¹⁸. Ces rendements sont assez proches du rendement théorique prévu par Shockley et Queisser (environ 29%)¹⁹. Néanmoins ces rendements record ne sont pas ceux que l'on trouve dans le commerce. Les rendements des panneaux sont actuellement aux alentours de 18-20%, à cause d'un certain nombre de pertes plus ou moins contrôlables.

Afin de réduire les coûts du module et en particulier celui de la matière première silicium, la tendance est à la diminution de l'épaisseur de la couche absorbante. Les cellules solaires voient ainsi leur épaisseur diminuer au cours des dernières années passant de 350 à 200 μm avec comme objectif d'atteindre 100 μm en 2020²⁰. Le silicium sous forme ruban est aussi à l'étude afin d'utiliser des épaisseurs encore plus faibles. Pour autant, il est nécessaire d'avoir une bonne absorption des photons solaires dans la couche absorbante et de réduire au minimum les pertes énergétiques entre le spectre solaire et l'énergie électrique obtenue.

Les principales pertes dans une cellule solaire à gap unique sont de deux types :

- Les pertes par transparence dues aux photons ayant une énergie inférieure au gap du matériau.
- Les pertes par thermalisation pour les photons de très grande énergie par rapport à l'énergie de gap.

Dans la suite, nous nous intéressons uniquement à comment réduire les pertes par thermalisation. Ainsi les concepts de conversion de photons peu énergétiques ne seront pas traités²¹.

Parmi les solutions avancées pour réduire ces pertes mais impliquant des nanoparticules, on peut citer trois concepts :

- a) la génération de un ou plusieurs photons d'énergie proche de celle du gap par photons de grande énergie ;
- b) la récupération des porteurs chauds avant leur thermalisation ;
- c) la formation de multijonctions avec des matériaux de différentes largeurs de bandes interdites.

Les schémas représentant les trois solutions sont donnés sur la Figure 5.15.

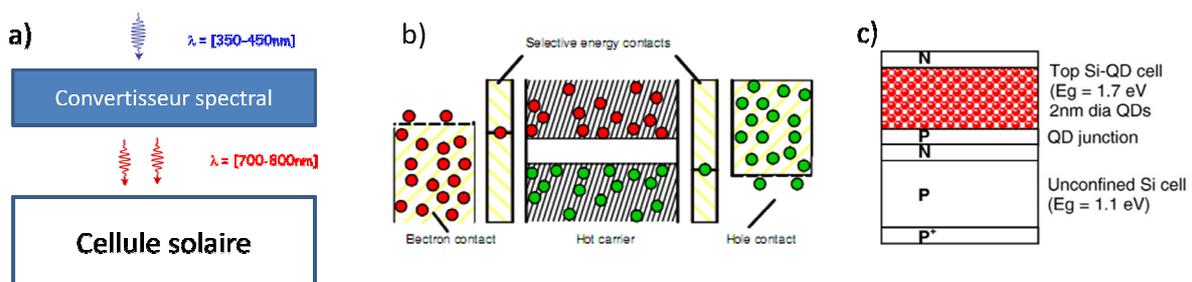


Figure 5.15 : Schéma des différents principes^{2,22}.

La première solution (Figure 5.15a) ne nécessite que de bonnes propriétés optiques. En effet ces couches ne doivent « que » absorber et réémettre des photons²³ avec une très bonne efficacité. Ce sont les propriétés d'absorption et d'émission qui sont les plus importantes. Pour augmenter les propriétés de la cellule, ces couches de conversion doivent émettre plus d'un photon par photon incident. Le principe utilisé sera alors l'inverse de la recombinaison Auger. Les gains théoriques pourraient être de plusieurs pourcents sur le rendement final de la cellule. L'amélioration sera d'autant plus importante que la cellule sous jacente absorbe mal les photons de haute énergie (ex : silicium multicristallin). Le phénomène de multigénération a déjà été observé dans des nanocristaux de PbSe^{24,25}. Pour avoir multigénération - qui se passe quand un photon génère plusieurs excitons-, il faut un rendement quantique supérieur à 100%²⁶. Bien qu'en 2008, avec les matériaux alors disponibles, il n'était pas aisé de réaliser cette condition²⁷, on trouve néanmoins ces dernières années de plus en plus de résultats encourageants. Par exemple, Pi *et al.*²⁸ ont réussi à améliorer

l'absorption dans le bleu en utilisant un film riche en nanoparticules de silicium déposé par centrifugation (spin coating) sur une cellule solaire en silicium cristallin. Le rendement global de la cellule est passé de 16,9 à 17,5%. Par ailleurs, des couches d'oxyde de silicium contenant des nanoparticules déposées par différentes méthodes ont permis d'augmenter les rendements quantiques internes²⁹ et la réponse dans le bleu³⁰. Ces résultats bien qu'encore très peu mature sont encourageants pour cette voie.

La récupération des porteurs chauds (Figure 5.15b) nécessite des contacts sélectifs pour les électrons et les trous. Théoriquement un rendement de 65% peut être espéré pour ces cellules. De plus il faut un matériau dans lequel la vitesse de thermalisation est faible. Dans cette optique, les matériaux avec des masses atomiques très différentes ou des matériaux nanostructurés pourraient être utiles³¹. Les travaux réalisés dans cette voie sont essentiellement théoriques et les quelques résultats expérimentaux sont encore très préliminaires²².

La dernière solution (Figure 5.15c) propose une juxtaposition de matériaux présentant au final plusieurs niveaux d'énergie de récolte des porteurs. Afin d'augmenter le nombre de niveau d'énergie, il est nécessaire d'avoir différentes énergie de gap. Cette condition peut être réalisée à l'aide de nanostructures qui permettent d'avoir un matériau à gap variable grâce au confinement quantique généré par la dimensionnalité des particules. Si les nanoparticules sont insérées dans une matrice diélectrique, la conduction induite serait faible. Le dopage électrique devient très important car il permet d'espérer une amélioration des caractéristiques électriques et du transport des charges dans la matrice. Dans la suite, trois différentes structures impliquant des nanoparticules sont présentées.

a. Cellule « nanocomposite »

La Figure 5.16 montre un schéma de la structure de cellule qu'on notera « nanocomposite » dans le texte. Le cœur de la cellule est le matériau à base de nanoparticules semi-conducteurs (Si, Ge...) enfouies dans une matrice. L'absorbeur « nanostructuré » doit évidemment absorber le rayonnement solaire pour être une part active de la cellule finale. Pour la configuration montrée, le dopage du nanoabsorbeur n'est pas nécessaire. En fait, la séparation des charges se fait grâce aux contacts sélectifs de part et d'autre de la couche contenant les nanoparticules. La couche nanostructurée est alors coincée entre une couche de silicium dopé P et une couche de silicium dopé N. Cette couche fait office de la zone intrinsèque (I) dans une structure P-I-N conventionnelle. Cette couche de nanoparticules permet une sélection plus efficace des photons absorbés. Ce type de cellules a été parmi les premières à être réalisées car elle ne nécessite aucun dopage. Néanmoins de telles cellules ne permettent pas de dépasser la limite de Shockley.

Si le substrat est absorbant lui même, on est dans une approche multijonctions. Des tensions de circuit ouvert allant de 70 mV à 340 mV ont été mesurées^{32,33} dans le cas de cellules à base de silicium. L'effet de la matrice autour des nanoparticules a également été étudié. Une matrice de nitrure de silicium (SiN_x) autour des nanoparticules Si semble engendrer de meilleures caractéristiques qu'une matrice en oxyde de silicium (SiO_x) après un recuit thermique rapide³⁴. Les caractéristiques électriques sont souvent assez médiocres dues à la faible conductivité dans le matériau nanostructuré, induisant une résistance série importante. Il faut cependant rappeler que, comparée à des nanofils qui seraient perpendiculaires au substrat et donc dans le sens du courant, la configuration en nanoparticules présente un meilleur confinement³⁵.

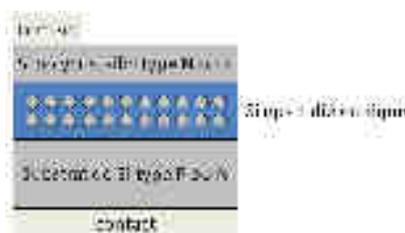


Figure 5.16 : Schéma de principe des cellules nano-absorbeur.

Dans le cas où le substrat utilisé est en quartz, il est nécessaire de disposer d'abord d'une fine couche de silicium dopé P (ou N) pour servir de contact (et éventuellement champ) arrière. Sur de telles structures, une tension de circuit ouvert de 220 mV et un rendement de 0,04% ont été mesurés³⁶. Ce faible rendement doit être associé à la faible portion (<10%) de lumière absorbée dans ce film ultramince. Plus récemment, Löper *et al.*³⁷ ont réalisé une structure avec une partie absorbante (170 nm) composée d'une multicouche de nanoparticules de silicium dans une matrice de SiC. Moyennant l'utilisation d'électrodes fines (environ 50 nm) en a-Si_xC_{1-x} dopées au bore et au phosphore, ils ont obtenu une tension de circuit ouvert de l'ordre de 370mV pour un courant de court circuit de 4,8 μA, ce qui est remarquable.

Une version plus exotique reprenant le principe des cellules solaires organiques a été réalisée par Rölver *et al.*³⁸ Les contacts sélectifs sont cette fois deux métaux présentant des travaux de sortie différents, l'aluminium et le platine (respectivement 4,2 et 5,5 eV) et le transport se fait en latéral sur un substrat isolant de saphir. Ce travail utilise l'approche multicouche avec des fines couches de Si et de SiO₂. Après recuit, ils obtiennent bien des nanocristaux. Un comportement complémentaire est observé pour le courant de court circuit et la tension de circuit ouvert qui augmente (respectivement diminue) lorsque l'épaisseur de silicium amorphe déposé avant le recuit augmente. L'augmentation de la tension jusqu'à 190 mV peut être expliquée par une augmentation du gap lorsque l'épaisseur de silicium diminue. L'augmentation de la densité de courant jusqu'à 20 μA/cm² peut elle être expliquée par une meilleure cristallisation lorsque l'épaisseur de silicium est importante.

b. Cellule à hétérojonctions

Le schéma de principe de la structure à hétérojonction impliquant des nanostructures est donné en Figure 5.17. Dans ce cas, la couche contenant les nanoparticules devra être dopée. La jonction se trouve alors entre le substrat et la couche. L'avantage de ce type de structure est la possibilité de prendre le contact par l'arrière si le substrat est conducteur. De plus, elles sont assez aisées à réaliser car elles ne nécessitent qu'un type de dopage. Le dopage de la zone à nanostructure peut se faire par différentes méthodes : implantation ionique, in situ, diffusion... Ce type de structure permet de sonder si le dopage est de type N ou P et également de réaliser la jonction.

Le fait d'utiliser des nanoparticules dans la région supérieure permet d'obtenir une tension de circuit ouvert élevée et d'améliorer la réponse aux faibles longueurs d'onde³⁹. Dans la littérature, on peut trouver différents types de matrices pour les cellules solaires : SiC⁴⁰, SiO₂^{41,42,43,44,39}, Si₃N₄⁴⁵ ... La concentration en silicium dans la matrice joue un rôle important dans les performances des cellules. A mesure que la teneur en oxygène augmente dans la couche de SiO_x, il a été observé une diminution de la tension de circuit ouvert et du courant de court circuit⁴⁴.

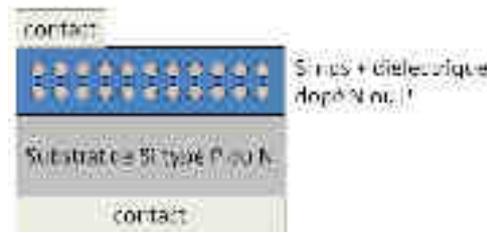


Figure 5.17 : Les cellules à hétérojonctions.

Comme connu, la taille des nanoparticules influence le gap des nanoparticules et donc le gap effectif du matériau composite. On peut à priori s'attendre à une augmentation de la tension de circuit ouvert (Voc) lorsque la taille des nanoparticules diminue. Park *et al.*³⁹ l'a mesuré expérimentalement comme on peut le voir sur la Figure 5.18. Ils ont également montré sur la même figure que la tension Voc mesurée dépend également du type de dopant utilisé pour la réalisation de la couche en matériau nanostructuré.

Ce type de structures présente actuellement le meilleur rendement pour des composants solaires à nanoparticules. Des tensions de circuit ouvert de près de 525-600 mV tout en gardant de bons facteurs de forme de plus de 75% ont ainsi pu être obtenues sur substrat de type N^{39,42}. Le rendement de cette cellule est près de 13%. Il faut noter que de telles cellules ont été réalisées sans champs arrière, ni texturation, et sont potentiellement encore améliorables³⁹.

Bien que ce type de structure ait permis d'extraire des grandeurs photovoltaïques, il n'est pas aisé de distinguer la part due aux nanoparticules, à l'effet de passivation de la surface, et/ou à celle du substrat.

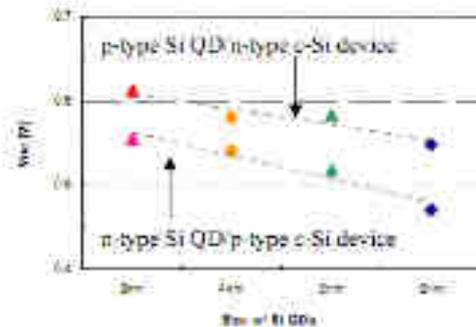


Figure 5.18 : Tension de circuit ouvert mesurée en fonction de la taille des nanoparticules³⁹.

c. Structure « tout nano »

Le schéma de principe de cette structure est donné en Figure 5.19. La structure « tout nano » est composée d'une région émetteur et d'un matériau absorbeur contenant des nanoparticules. Pour réaliser ce type de cellules, le substrat ne doit avoir aucune influence électrique sur le transport des charges ; C'est le cas si un substrat de quartz ou de silicium oxydé est utilisé comme support. Dans ce cas, le substrat étant isolé électriquement de la cellule ; le contact arrière doit être pris soit en gravant la couche, soit en gravant le substrat par l'arrière.

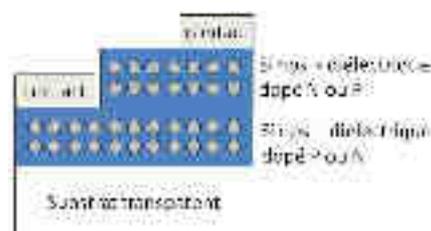


Figure 5.19 : Schéma de principe de la cellule "tout nano".

Dans cette perspective, le groupe de l'UNSW en Australie a développé une structure qui a permis d'atteindre la tension de circuit ouvert record encore aujourd'hui (492mV)^{46,47}. Dans leur cas, la cellule se compose de soixante bicouches d'oxyde de silicium riche en silicium / oxyde de silicium stœchiométrique contenant des nanoparticules de Si dopées au bore ou au phosphore comme représenté sur la Figure 5.20a. Le contact se fait entièrement en face avant grâce à la gravure d'une partie de la couche comme représenté sur la Figure 5.20b. Là encore, en diminuant l'excès de silicium dans la matrice d'oxyde, il a été possible d'augmenter la tension de circuit ouvert^{46,47}. Il a été également montré que les résistances dans la cellule⁴⁸ sont fortement sensibles à la couche barrière permettant de confiner les nanoparticules en taille. Pour avoir la même probabilité de passage tunnel il faut 1-2 nm de SiO₂ contre 4 nm pour le Si₃N₄. Cependant, utiliser uniquement la matrice Si₃N₄ a un effet négatif puisqu'il a été montré que les nanoparticules Si insérées dans ce type de matrice cristallisaient nettement moins bien et en un moins grand nombre⁴⁹. On peut penser qu'une matrice de composition intermédiaire, c'est à dire SiO_xN_y, permettrait une bonne réponse électrique.

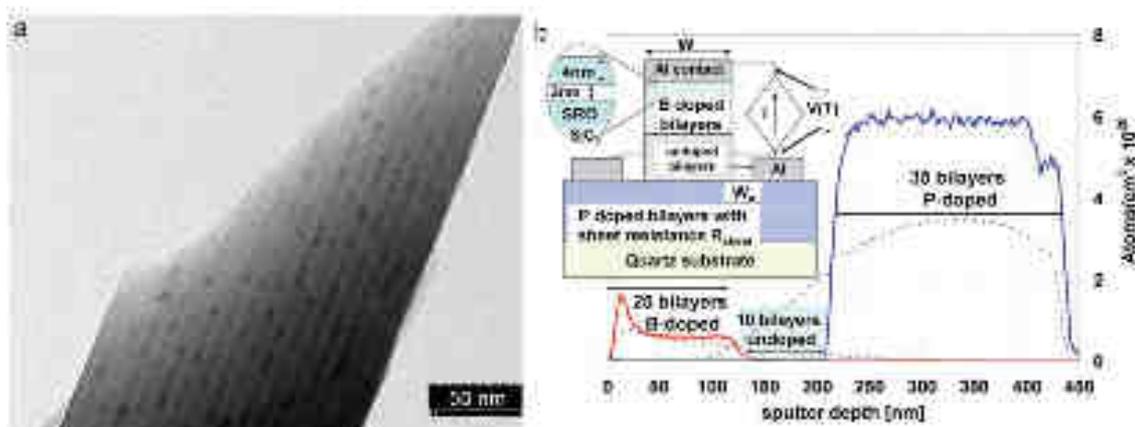


Figure 5.20 : a : image TEM de l'échantillon multicouche oxyde de silicium riche en silicium (sombre) / oxyde de silicium stœchiométrique (plus clair)⁵⁰ ; b : Structure de la cellule de l'UNSW⁴⁶.

Résumé :

Dans ce paragraphe, un état des lieux des différentes cellules solaires impliquant des nanoparticules - essentiellement silicium - a été donné. Les performances photovoltaïques, quand disponibles, ont été rappelées et leur validité discutée au regard de la structure utilisée. Dans la partie qui suit, nous allons présenter les résultats mesurés sur des cellules solaires tests qu'on a fabriquées dans le cadre de ce travail.

5.3.2. Réalisation de Cellules PV à nanoparticules Si sur substrat silicium

Les substrats silicium utilisés pour cette partie sont d'orientation (100) et de résistivité de respectivement 0,5 – 1 Ω cm pour le Si de type P et 10 – 42 Ω cm pour le silicium de type N. Sur ces substrats, un film d'oxynitride de silicium riche en silicium (ONRS) d'environ 200 nm a été déposés dans des conditions de flux de 20, 10 et 40 sccm pour respectivement le silane, le protoxyde d'azote et l'argon. Ces échantillons ont ensuite été divisés en différents lots pour produire différentes cellules photovoltaïques. La structure de chacune des cellules (A-D) est donnée dans la Figure 5.21.

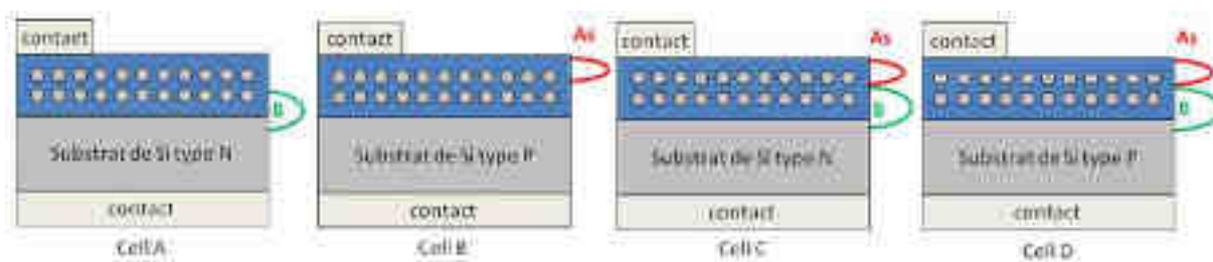


Figure 5.21 : Schémas des différentes structures réalisées.

Pour la cellule A, nous avons implanté des ions bore avec les énergies 30, 45 et 70 keV afin de réaliser un dopage uniforme de type p de la couche nanostructurée. Le profil simulé du Bore par TRIM en considérant les conditions d'implantation est donné en Figure 5.22a. Les doses sont respectivement de 5×10^{15} , 7×10^{15} et 2×10^{16} at./cm² et le recuit qui a suivi a été effectué à 1100°C pendant 1h. Dans ce cas les nanostructures devraient être des nanocolonnes de silicium d'une dizaine de nanomètre de diamètre.

Pour la cellule B, les couches ONRS ont été implantées par des ions arsenic avec les énergies 30, 70 et 100 keV afin de réaliser une couche nanostructurée de type N. Le profil simulé d'Arsenic par TRIM en considérant les conditions d'implantation est donné en Figure 5.22b. Les doses sont respectivement de 5×10^{15} , 7×10^{15} et 7×10^{15} at./cm². Les mêmes conditions de recuit ont été utilisées que dans le cas du bore.

Pour les cellules C et D, une double implantation a été réalisée. D'abord, des ions bore ont été implantés aux mêmes conditions que la cellule A afin de réaliser une couche nanostructure de type p. Ensuite des ions arsenic ont été implantés aux mêmes conditions que la cellule B afin de réaliser une couche nanostructure de type n. Les profils simulés des ions par TRIM en considérant les conditions d'implantation sont donnés en Figure 5.22c. Les mêmes conditions de recuit ont été appliquées à ces échantillons.

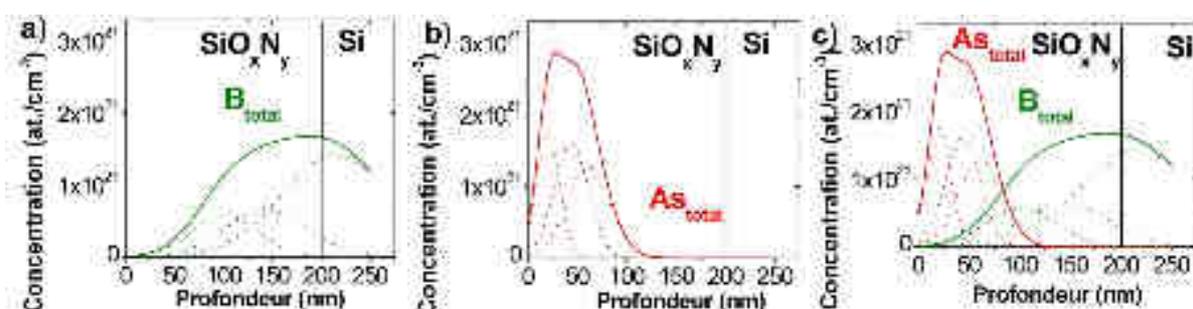


Figure 5.22 : Profils TRIM dans les 3 cas de dopage : (a) uniquement B; (b) uniquement As; (c) As + B.

Pour toutes les cellules, nous avons procédé à la même méthode de réalisation des contacts que pour les diodes. Un dépôt d'aluminium a été déposé par canon d'électron en pleine face arrière alors qu'un masque photolithographique a été utilisé pour définir la grille sur la face avant. Le masque de photolithographie est le même que celui exposé en Figure 5.23. Un recuit de contact 450°C pendant 30 minutes a été appliqué après dépôt des contacts.

Les paramètres photovoltaïques de ces différentes cellules ont été extraits à partir de mesures de courant-tension (J(V)-ill.) sous éclairement AM1.5 issu d'un simulateur solaire. La Figure 5.24a présente les caractéristiques J(V) pour la cellule A. La cellule A présente une structure PN avec la couche nanostructurée dopée de type P sur un substrat de silicium de type N. Les profils TRIM montrent clairement la présence de dopant de type P au sein du silicium. Une tension de circuit

ouvert de 400 mV et une densité de courant de court circuit de 10 mA/cm^2 sont mesurées pour ces films de 200 nm d'épaisseur. Le facteur de forme FF est cependant faible, autour de 25%, certainement causé par un très faible niveau de dopage en surface en dessous des contacts. Le faible FF est également indicatif d'une résistance assez grande du matériau absorbant. On ne peut pas exclure que ce soit la jonction PN dans le silicium qui soit responsable de la photogénération.



Figure 5.23 : Masque de photolithographie utilisé.

La Figure 5.24b présente les résultats $J(V)$ sous éclairage pour la cellule B. Une tension de circuit ouvert plus importante autour de 470 mV et une densité de courant de court circuit légèrement supérieure de 12 mA/cm^2 sont mesurées. Le résultat le plus important est que le facteur de forme est vraiment meilleur autour de 43%. Cette structure NP réalisée avec une couche nanostructurée de type N sur un substrat P présente de « bonnes » caractéristiques photovoltaïques avec un rendement de l'ordre de 2,4%.

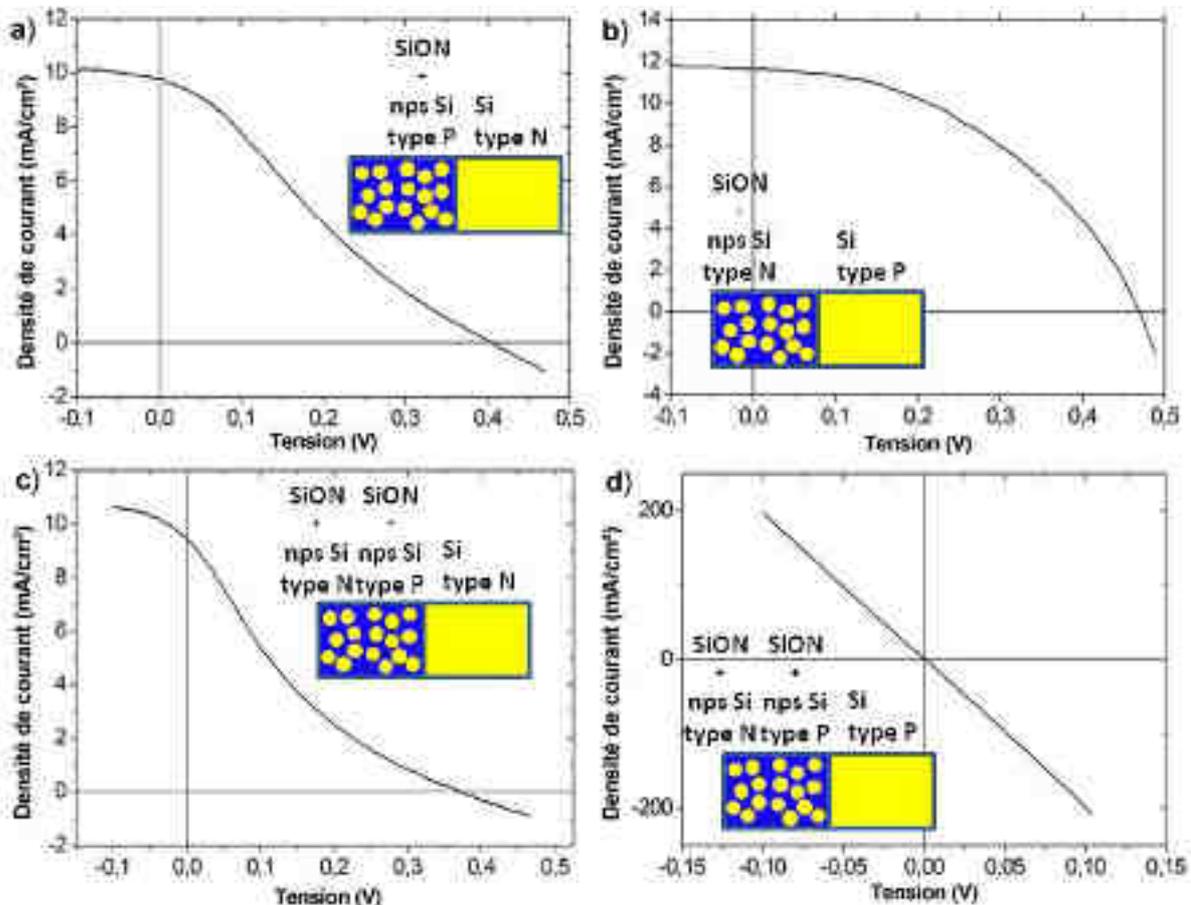


Figure 5.24 : Caractéristiques $J(V)$ sous éclairage pour Cell A (a), Cell B (b), Cell C (c) et Cell D (d).

Revenons à la caractéristique $J(V)$ -III de cette cellule. Afin de s'assurer que la couche nanostructurée participe de manière notable à l'absorption, nous voulions vérifier l'absence

d'arsenic dans le silicium substrat. Le profil de ce dopant a été mesuré par une mesure par RBS. La Figure 5.25 montre une queue de distribution de l'arsenic dans le silicium correspondant à environ 0,2 at.% d'arsenic soit environ 10^{19} at/cm³. Or le dopage P dans le substrat de silicium est de l'ordre de $3 \cdot 10^{16}$ at/cm³ soit très inférieur à la concentration obtenue avec l'arsenic implanté. Une part du silicium est donc dopé N et la jonction s'effectue à nouveau dans le substrat de silicium...

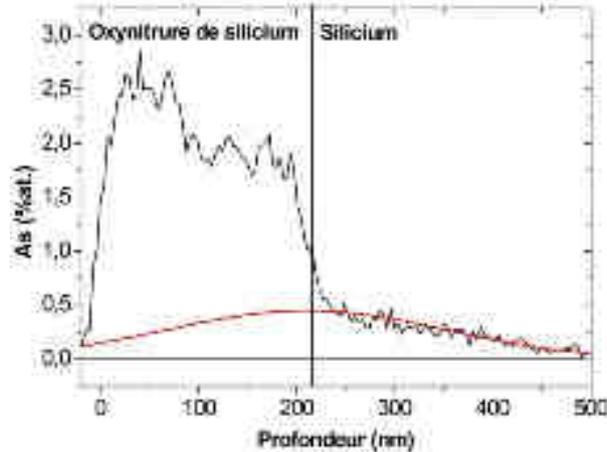


Figure 5.25 : Profil d'arsenic mesuré par RBS. En rouge gaussienne permettant d'approximer la queue de concentration dans le silicium

Les résultats J(V)-ill. pour la cellule C sont représentés sur la Figure 5.24c. Une tension de circuit ouvert autour de 370 mV et une densité de courant de court circuit de 9,5 mA/cm² sont mesurées. Le facteur de forme est à nouveau assez faible autour de 20%. La structure fabriquée est NPN puisque le substrat est de type N. Il y a donc à priori deux diodes en tête bêche. Le courant devrait être très faible. Un effet photovoltaïque est cependant mesuré. La réponse électrique est très proche de la réponse de Cell A où il n'y a pas d'arsenic et où la jonction se fait entre l'oxynitrure et le silicium. De plus, du fait de l'implantation, une part non négligeable de bore est présent dans le silicium de type N assez faiblement dopé. Du coup la jonction PN se fait dans le silicium. Le fait que Cell A et Cell C soient très proche indique qu'il n'y a que peu de photons efficacement absorbés dans la couche d'oxynitrure de silicium.

La Figure 5.24d montre qu'il n'y a pas d'effet photovoltaïque dans la cellule D. Aucune cellule de cette série n'a montré un effet photovoltaïque. Pour cette cellule, la structure obtenue est NPP avec une partie P dans l'oxynitrure de silicium et le substrat P. La présence des deux types de dopant devait permettre la réalisation d'une jonction au sein de la couche nanostructurée. De plus le fait d'avoir un dopage du même type que celui du substrat à l'interface SiO_xN_y/Si permet de réduire l'influence du substrat sur l'absorption de la cellule. Or il n'y a clairement aucun effet photovoltaïque.

Résumé :

Dans cette partie, nous avons tenté de réaliser des cellules à partir de couches ONRS très minces déposées sur substrat silicium. Le dopage se faisant par implantation, il existe à chaque fois une concentration non négligeable de dopants. Ceci peut conduire à ce qu'une part des dopants se retrouve dans le silicium du substrat.

Des mesures par RBS pour l'arsenic et des analyses en simulation pour le bore ont indiqué une forte présence de dopants dans le silicium. Des quatre types de structures, les seules présentant un effet photovoltaïque sont ceux ayant une jonction dans le silicium. La structure la plus favorable pour

la réalisation d'une cellule avec des nanoparticules où l'effet du substrat pouvait être négligé est la structure de Cell D. Or elle n'a pas démontré d'effet photovoltaïque.

Afin de ne plus avoir de doute sur la contribution des différents éléments constituant de la cellule, la prochaine partie de cette thèse ne portera que sur l'utilisation de substrats isolants. Ainsi tout effet photovoltaïque mesuré sera uniquement dû à la couche d'oxynitride de silicium.

5.3.3. Réalisation de Cellules PV à nanoparticules de Si sur substrat quartz

Afin de s'affranchir de toutes contributions du substrat de silicium à l'absorption, nous avons choisi de travailler sur un substrat transparent aux photons : du quartz. De plus ceci est adapté à la réalisation de cellules tandem tout silicium sans substrat de silicium qui est coûteux

La procédure générale de fabrication de ces cellules est donnée sur la Figure 5.26. Les substrats de quartz de 3mm d'épaisseur ont été nettoyés par un traitement chimique standard: trichloréthylène, acétone, puis éthanol pendant 5 minutes à chaque fois dans un bac à ultrason. Des films ONRS de 800 nm environ ont ensuite été déposés sur les substrats quartz. Afin de réaliser la jonction, les couches ont ensuite été implantées au bore puis à l'arsenic pour réaliser respectivement les dopages P profond et N superficiel. Les implantations ont été réalisées par implantation à 30 keV et 180 keV pour respectivement l'arsenic et le bore dans la même couche ONRS. Les profondeurs d'implantation sont alors respectivement 20 nm et 530 nm. Le profil par simulation TRIM est donné sur la Figure 5.27. Un traitement thermique à 1100°C pendant une heure a été appliqué pour permettre à la fois la nucléation des nanoparticules et l'activation des dopants. Une fois la jonction N-P réalisée, il est nécessaire de prendre le contact sur la zone P (en profondeur). Ceci nécessite de graver la couche dopée As pour prendre le deuxième contact.

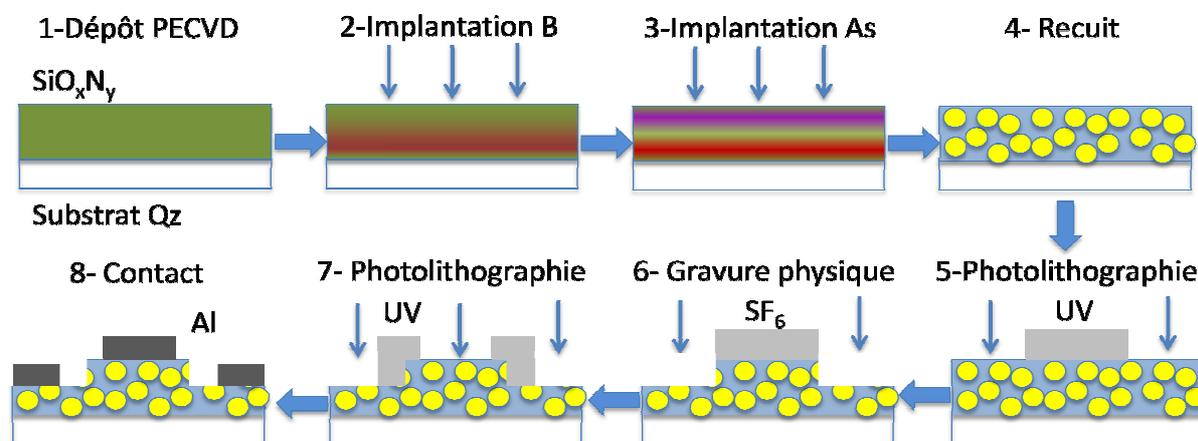


Figure 5.26 : Processus de fabrication des cellules solaires avec nanoparticules.

Cette prise de contact à l'arrière est un nœud technologique. En effet il n'est pas possible d'avoir un contact déposé avant le dépôt car il faudrait que ce dernier supporte un recuit thermique à 1100°C ce qui n'est pas le cas de nombreux métaux. De ce fait, le contact se fait directement sur le matériau nanostructuré en structure méssa comme Perez-Wurfl *et al.*⁴⁶. Notre procédure est schématisée par les différentes étapes données en Figure 5.26 (5 à 8). Une première étape de photolithographie suivie d'une gravure physique par plasma à l'aide d'un gaz fluoré (SF_6) permet de réaliser la gravure. Une deuxième photolithographie permet cette fois-ci de déposer les contacts par canon à électrons. 200 nm d'aluminium ont alors été déposés. Enfin un recuit thermique sous un mélange de gaz (N_2/H_2 90%/10%) à 450°C pendant 30 minutes permet d'améliorer le contact. Les dimensions des contacts n'étant pas optimisées, le taux d'ombrage de ces cellules est très important.

Ainsi les cellules ainsi réalisées ont une surface efficace de 4,95 mm². Une image réalisée par profilométrie est donnée en Figure 5.28.

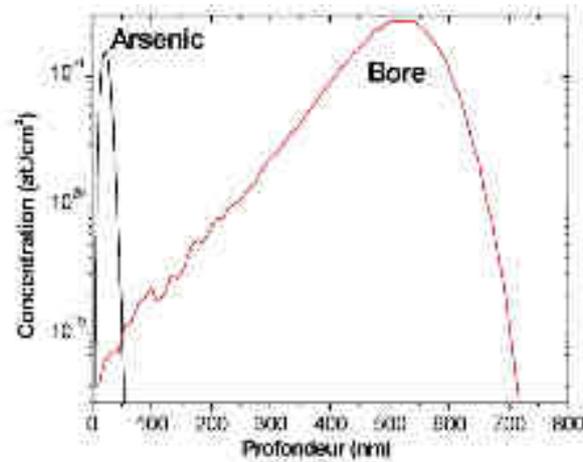


Figure 5.27 : Résultats de la simulation TRIM[®] pour la distribution des dopants.

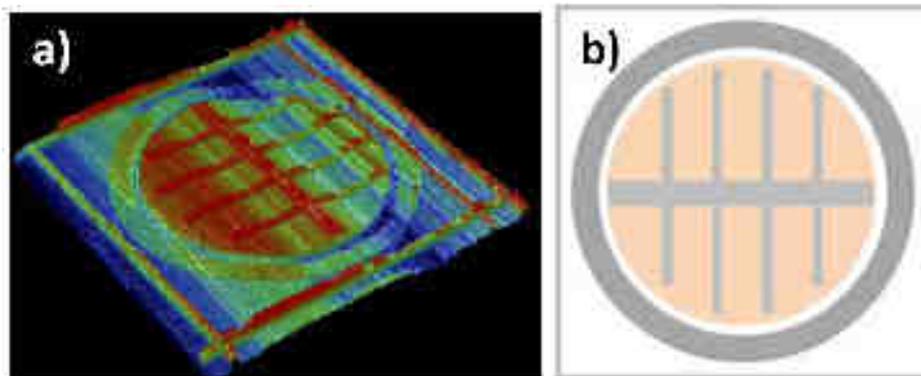


Figure 5.28 : Cartographie 3D d'une cellule réalisée sur quartz réalisée par Dektak[®] (a) et schéma en vue de dessus (b).

Parmi les étapes de fabrication, la gravure physique dépend très fortement de la composition chimique de la couche. Il a fallu donc d'abord qu'on détermine la vitesse de gravure en fonction du type de matrice diélectrique utilisé. Les courbes donnant l'épaisseur gravée en fonction du temps de gravure pour deux échantillons types, EO et EON non dopés sont données en Figure 5.29. On peut remarquer une vitesse de gravure deux fois plus importante pour l'échantillon plus riche en azote : 4,1 nm/sec pour EON comparé à 1,9 nm/s pour EO. Ainsi pour obtenir une profondeur de gravure définie, il est nécessaire de faire attention à la composition.

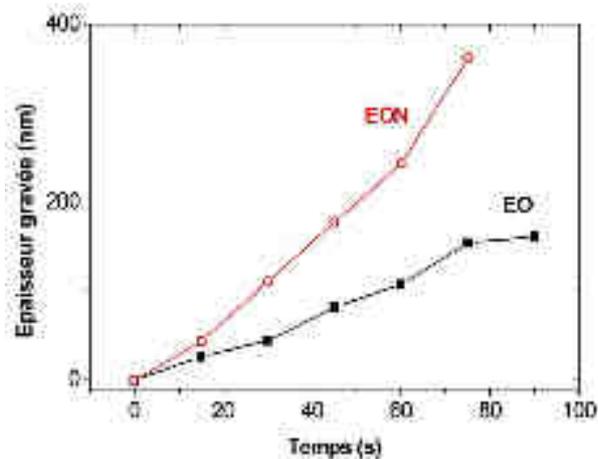


Figure 5.29 : Epaisseur gravée en fonction du temps.

Des cellules avec différentes compositions de couches ont été fabriquées. Les conditions expérimentales de dépôt des films ONRS sont données dans le Tableau 5.1 ci dessous. Ces conditions conduisent à des structures différentes et à différentes tailles de nanoparticules silicium.

Nom	Type de matrice	SiH ₄	N ₂ O	Temps (min)	Epaisseur (nm)	Fraction volumique de silicium en excès	Diamètre des nps Si (nm)
cell1	ONRS-ON EON	20	10	45	989	38,4%	6,8 nm
cell2	ONRS-O	40	40	23	1106	38,9%	6,3 nm
cell3	ONRS-O	40	50	20	1042	25,1%	4,9 nm
cell4	ONRS-O EO	40	60	10	815	21,8%	4,3 nm

Tableau 5.1 : Conditions de dépôt des différentes cellules.

Les propriétés d'absorption de ces couches ont été mesurées après dopage et recuit de formation des nanoparticules et sont données en Figure 5.30. La Figure 5.30 indique que plus la couche est riche en silicium, plus l'absorption se fait à grande longueur d'onde. Les absorbances de cell1 et cell2 sont comparables. Il faut souligner que ces deux couches ont des excès de silicium comparables et ont des tailles de nanoparticules assez proches (respectivement 6,8 et 6,3 nm). Les mesures du coefficient d'absorption sont très proches de celles mesurées en 5.1 sur des échantillons non dopés indiquant une faible influence du dopage sur les propriétés optiques.

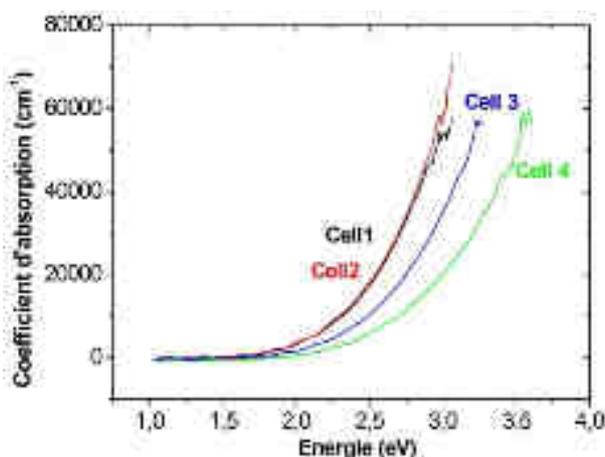


Figure 5.30 : Coefficient d'absorption des couches.

Des mesures $I(V)$ sous obscurité et sous éclaircissement ont été réalisées pour toutes les cellules. Puisque les courants étaient très faibles, un picoampèremètre a été utilisé pour les détecter. La cellule 1 présente un courant de court-circuit de 30 pA/cm² et une tension de circuit ouvert V_{oc} de 64 mV (Figure 5.31a). La Figure 5.31b présente les résultats pour la cellule 2. Un courant de court-circuit de 1,6 nA/cm² et une tension de circuit ouvert V_{oc} de 110 mV ont pu être mesurés. Les courants correspondant aux cellules 3 et 4 étaient quand à eux trop faibles et aucun effet photovoltaïque n'a pu être mesuré.

Entre les cellules 1 et 2, on peut constater une amélioration notable en termes de photocourant généré (même s'il reste faible) et de tension V_{oc} . Nous avons déduit des valeurs du facteur de forme FF de la courbe $I(V)$ de la cellule 2 autour de 25%. Ce facteur de forme est très faible à cause d'une résistance série importante. Les tensions de circuit ouvert mesurées ici sont encore trop faibles pour espérer une application immédiate mais rappelons que les couches mesurent à peine 1 micromètre d'épaisseur et que la jonction est très loin d'être optimisée. L'impossibilité de mesurer des courants pour les cellules 3 et 4 peut être due à la baisse de l'absorption et de la conductivité due à un excès de silicium plus faible.

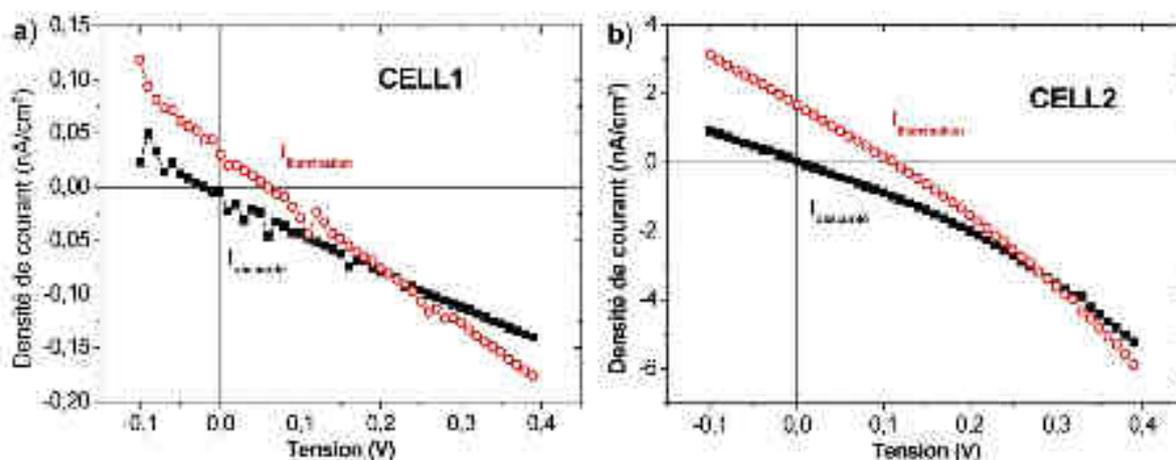


Figure 5.31 : Mesure $I(V)$ sous obscurité et sous éclairement.

La différence observée entre les deux cellules 1 et 2 peut provenir de la composition du matériau mais aussi d'une différence dans la profondeur de gravure. La Figure 5.29 indiquait que la vitesse de gravure dépendait de la composition en Si, O et N dans la couche absorbante. Le dopage modifie également la composition. Ainsi un ralentissement de la vitesse de gravure a été observé dans la région dopée N comparée à la région dopée P. Du coup une gravure a été réalisée par itération successive. Cependant, puisque la résine également est gravée lors du processus, il est difficile d'avoir exactement la même profondeur de gravure pour les différents échantillons. L'utilisation d'un masque en aluminium pourrait être une piste mais de nombreuses expériences restent à faire.

Résumé :

Des cellules avec différents excès de silicium dans les couches ONRS ont été fabriquées. Pour ce faire, il a également été nécessaire de réviser toutes les étapes technologiques de fabrication des cellules solaire silicium de manière à l'adapter lors de l'utilisation de substrats transparents en quartz. Ainsi deux étapes de photolithographie ont été nécessaires pour la gravure et le dépôt des contacts en aluminium. La gravure a fait l'objet d'une étude approfondie car elle influence de manière critique la prise de contacts sur la zone profonde.

Les mesures électriques ont permis de déduire les propriétés photovoltaïques de ces cellules. Pour notre meilleure cellule, une densité de courant de l'ordre de quelques nA/cm^2 a été détectée sur des films ONRS ultra-minces (1000nm d'épaisseur) et une tension de circuit ouvert de 100 mV a pu être mesurée. Il a été nécessaire d'avoir une quantité de silicium importante (38% volumique) pour pouvoir mesurer des grandeurs avec le dispositif expérimental. Ces résultats, extrêmement préliminaires, sont encourageants et de nouvelles cellules optimisées sont nécessaires pour sonder véritablement l'intérêt de la voie des nanoparticules Si pour le photovoltaïque.

5.4. Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, nous avons cherché à appliquer les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4 à un dispositif concret : les cellules solaires photovoltaïques. Le but est alors d'utiliser de nouveau matériau afin de réduire le coût de fabrication et d'augmenter les rendements de conversion. Différentes voies auraient pu être étudiées au vu de nos résultats :

- La conversion spectrale ou le décalage spectral
- L'amélioration de l'absorption de la cellule
- Les cellules tandem

La conversion spectrale nécessite un bon rendement de conversion. Le phénomène qui est alors utilisé est la photoluminescence de nos échantillons. Bien que cette dernière ait été mesurée dans

les chapitres 2 et 3, nous n'avons pas poussé des investigations très loin dans ce domaine par manque de temps.

Nous avons alors choisi de nous concentrer sur la réalisation non pas de cellule tandem mais de sous cellules qui seraient des briques de base pour la réalisation des cellules tandem. Afin de réaliser une sous cellule, deux paramètres sont essentiels : une bonne absorption et une bonne conduction. Avant de réaliser le dispositif photovoltaïque, nous avons étudié les propriétés optoélectroniques des couches d'ONRS.

Nous avons trouvé que l'absorption dans les couches composites dépend de l'excès de silicium qu'elle contient. En effet plus l'excès de silicium est important, plus l'absorption est importante. De plus en gardant une matrice nanostructurée, il a été possible de mesurer une absorption même plus importante que le silicium massif dans la gamme spectrale 400-600 nm. Néanmoins en augmentant la quantité de silicium, le gap du matériau diminue aussi. Or l'intérêt des cellules tandem est l'utilisation de matériaux à différent gap.

Bien que ceci n'ait pas été montré dans cette thèse, le courant dépend lui aussi de l'excès de silicium. Plus il y a de silicium, meilleure est la conductivité⁵¹. Néanmoins afin d'augmenter la conductivité en gardant un excès de silicium donné, l'utilisation de dopants peut être judicieux. Nous avons ainsi montré que, en augmentant la quantité d'atomes bore, phosphore ou arsenic dans les couches ONRS, les courants électriques produits deviennent plus importants. Néanmoins au-delà d'une dose critique, la conductivité s'est trouvée diminuée très fortement. Ceci a été mis en relation avec un accroissement important de la taille des nanoparticules mais surtout de la distance entre ces grandes nanoparticules. Nous avons également avancé que le modèle de courant limité par la charge d'espace pouvait expliquer le comportement des caractéristiques courant-tension de nos structures impliquant des nanoparticules de Si présentes dans les matrices SiON.

Enfin, nous avons réalisé différentes structures de cellules solaires. On a montré que le choix du substrat est important. En effet l'utilisation de silicium comme substrat risque d'être la source de l'effet photovoltaïque et du coup la jonction dans les nanoparticules n'est pas mesurable.

Afin de s'affranchir de ce phénomène, des cellules solaires à base de films ONRS sur substrats quartz ont été réalisées. Ces structures ont bien sur été dopées pour augmenter la conduction. Le verrou technologique reste la prise du contact en face à l'arrière. Nous avons montré que la quantité de silicium est un paramètre important car il permet d'avoir un bon courant et une forte absorption. Une tension de circuit ouvert maximal de 110 mV et une densité de courant de court circuit de 1,6 nA/cm² ont ainsi été obtenues pour des couches absorbantes très minces. C'est les prémices d'un comportement photovoltaïque. De nombreuses améliorations restent cependant encore à apporter à la structure pour obtenir de meilleures caractéristiques.

Références du chapitre 5

¹ D. Nesheva, N. Nedev, Z. Levi, R. Brüggemann, E. Manolov, K. Kirilov, and S. Meier, *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 045015 (2008).

² G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. Kämpf, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Mansfield, *Thin Solid Films* **516**, 6748 (2008).

³ M.A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, S. Uno, Z.A.K. Durrani, and W.I. Milne, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182101 (2005).

⁴ Z. Shen, U. Kortshagen, and S.A. Campbell, *J. Appl. Phys.* **96**, 2204 (2004).

- ⁵ S. Habermehl and R.T. Apodaca, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 215 (2004).
- ⁶ S. Prezioso, A. Anopchenko, Z. Gaburro, L. Pavesi, G. Pucker, L. Vanzetti, and P. Bellutti, *J. Appl. Phys.* **104**, 063103 (2008).
- ⁷ P.A. Forsh, A.S. Gavriluk, E.A. Forsh, D.M. Zhigunov, M.N. Martyshov, A.A. Antonovskii, I.D. Sysoev, A.S. Vorontsov, and P.K. Kashkarov, *Nanotechnologies Russ.* **6**, 125 (2011).
- ⁸ P. Hesto, *Instabilities in Silicon Devices; The Nature of Electronic Conduction in Thin Insulating Layers* (Elsevier Science Publisher, 1986).
- ⁹ B. Rezgui, *Etude Des Propriétés Optiques, Électriques et Structurales de Nanoparticules de Silicium Insérées Dans Une Matrice Diélectrique et Étude de Leur Intégration Pour Des Cellules Photovoltaïques à Haut Rendement*, université de Lyon, 2010.
- ¹⁰ A. Rose, *Phys. Rev.* **97**, 1538 (1955).
- ¹¹ P. Mark and W. Helfrich, *J. Appl. Phys.* **33**, 205 (1962).
- ¹² K.-C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids: With Particular Reference to Organic Semiconductors* (Pergamon Press, 1981).
- ¹³ A. Zunger and L.-W. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **102**, 350 (1996).
- ¹⁴ T.A. Burr, A.A. Seraphin, E. Werwa, and K.D. Kolenbrander, *Phys. Rev. B* **56**, 4818 (1997).
- ¹⁵ S. Furukawa, T. Kagawa, and N. Matsumoto, *Solid State Commun.* **44**, 927 (1982).
- ¹⁶ S. Furukawa and N. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **27**, 4955 (1983).
- ¹⁷ B. Berghoff, S. Suckow, R. Rölver, B. Spangenberg, H. Kurz, A. Sologubenko, and J. Mayer, *J. Appl. Phys.* **106**, 083706 (2009).
- ¹⁸ National Renewable Energy Laboratory, [Http://www.nrel.gov/](http://www.nrel.gov/) (n.d.).
- ¹⁹ W. Shockley and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- ²⁰ (n.d.).
- ²¹ T. Trupke, M.A. Green, and P. Würfel, *J. Appl. Phys.* **92**, 4117 (2002).
- ²² G.J. Conibeer, C.-W. Jiang, D. KÄ¶nig, S. Shrestha, T. Walsh, and M.A. Green, *Thin Solid Films* **516**, 6968 (2008).
- ²³ T. Trupke, M.A. Green, and P. Würfel, *J. Appl. Phys.* **92**, 1668 (2002).
- ²⁴ R.D. Schaller and V.I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186601 (2004).
- ²⁵ R.D. Schaller, M. Sykora, J.M. Pietryga, and V.I. Klimov, *Nano Lett* **6**, 424 (2011).
- ²⁶ W.G.J.H.M. van Sark, A. Meijerink, R.E.I. Schropp, J.A.M. van Roosmalen, and E.H. Lysen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87**, 395 (2005).
- ²⁷ T. Loucas, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **62**, 175 (2008).
- ²⁸ X. Pi, Q. Li, D. Li, and D. Yang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2941 (2011).
- ²⁹ Z. Yuan, G. Pucker, A. Marconi, F. Sgrignuoli, A. Anopchenko, Y. Jestin, L. Ferrario, P. Bellutti, and L. Pavesi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1224 (2011).
- ³⁰ J. Carrillo-López, J.A. Luna-López, I. Vivaldo-De la Cruz, M. Aceves-Mijares, A. Morales-Sánchez, and G. García-Salgado, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 39 (2012).
- ³¹ G. Conibeer, R. Patterson, P. Aliberti, H. Xia, S. Huang, D. König, B. Puthen-Veetil, S. Shrestha, and M.A. Green, (n.d.).
- ³² *PHOTOVOLTAIC DEVICES WITH SILICON QUANTUM WELLS AND DOTS STRUCTURES IN SILICON NITRIDE FILMS* (n.d.).
- ³³ A.K. Panchal, D.K. Rai, M. Mathew, and C.S. Solanki, *J. Nanoparticle Res.* **13**, 2469 (2010).
- ³⁴ R. Nalini, C. Dufour, J. Cardin, and F. Gourbilleau, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 156 (2011).
- ³⁵ S. Yamada, Y. Kurokawa, S. Miyajima, A. Yamada, and M. Konagai, in *2010 35th IEEE Photovolt. Spec. Conf. PVSC* (IEEE, 2010), pp. 000766–000769.
- ³⁶ Zhizhong Yuan, C. Schuster, G. Pucker, A. Anopchenko, A. Marconi, and L. Pavesi, in *2010 7th IEEE Int. Conf. Group IV Photonics GFP* (IEEE, 2010), pp. 90–92.
- ³⁷ P. Löper, D. Stüwe, M. Künle, M. Bivour, C. Reichel, R. Neubauer, M. Schnabel, M. Hermle, O. Eibl, S. Janz, M. Zacharias, and S.W. Glunz, *Adv. Mater.* **24**, 3124 (2012).
- ³⁸ R. Rölver, B. Berghoff, D.L. Bätzner, B. Spangenberg, and H. Kurz, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 212108 (2008).
- ³⁹ Sangwook Park, Euncheol Cho, Xiaojing Hao, G. Conibeer, and M.A. Green, in *Conf. Optoelectron. Microelectron. Mater. Devices 2008 COMMAD 2008* (IEEE, 2008), pp. 316–319.

- ⁴⁰ D. Song, E.-C. Cho, G. Conibeer, C. Flynn, Y. Huang, and M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 474 (2008).
- ⁴¹ E.-C. Cho, S. Park, X. Hao, D. Song, G. Conibeer, S.-C. Park, and M.A. Green, *Nanotechnology* **19**, 245201 (2008).
- ⁴² S.H. Hong, Y.S. Kim, W. Lee, Y.H. Kim, J.Y. Song, J.S. Jang, J.H. Park, S.-H. Choi, and K.J. Kim, *Nanotechnology* **22**, 425203 (2011).
- ⁴³ M. Yedji, J. Demarche, G. Terwagne, R. Delamare, D. Flandre, D. Barba, D. Koshel, and G.G. Ross, *J. Appl. Phys.* **109**, 084337 (2011).
- ⁴⁴ S.H. Hong, J.H. Park, D.H. Shin, C.O. Kim, S.-H. Choi, and K.J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 072108 (2010).
- ⁴⁵ S.-K. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, S.-J. Park, and J. Won Lee, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 143120 (2009).
- ⁴⁶ I. Perez-Wurfl, X. Hao, A. Gentle, D.-H. Kim, G. Conibeer, and M.A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 153506 (2009).
- ⁴⁷ I. Perez-Wurfl, L. Ma, D. Lin, X. Hao, M.A. Green, and G. Conibeer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (n.d.).
- ⁴⁸ G. Conibeer, M.A. Green, D. König, I. Perez-Wurfl, S. Huang, X. Hao, D. Di, L. Shi, S. Shrestha, B. Puthen-Vetil, Y. So, B. Zhang, and Z. Wan, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* (n.d.).
- ⁴⁹ M. Morgano, I. Perez-Wurfl, and S. Binetti, *Sci. Adv. Mater.* **3**, 388 (2011).
- ⁵⁰ X.J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, S.C. Park, G. Conibeer, and M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 273 (2009).
- ⁵¹ I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski, A.G. Nassiopoulou, and S. Gardelis, *Phys. Rev. B* **75**, 235329 (2007).

Conclusions et perspectives

Les propriétés optoélectroniques de nanoparticules semi-conductrices peuvent être d'un grand intérêt pour les futurs composants électroniques et photovoltaïques. Le rapport surface/volume, la bande interdite de ces nanomatériaux devenant pseudo direct, l'émission et l'absorption de photons par ces structures... sont des propriétés à valoriser individuellement ou collectivement. Pour des raisons pratiques, ces nanoparticules sont rarement à l'air libre et sont plutôt insérées dans des matrices diélectriques. Les propriétés de ces composites peuvent différer ou être les mêmes que celle des nanoparticules qu'elles contiennent. Un contrôle des nanoparticules aussi bien que de la matrice qui les englobe est primordial pour envisager leur application. Par exemple, l'énergie de gap des nanoparticules même insérées dans une matrice étant modulable, on peut penser réaliser des cellules solaires multijonctions ayant des rendements de conversion supérieurs aux rendements actuels. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé ce travail de thèse.

Nous nous sommes focalisés essentiellement sur deux aspects:

- le premier est la réalisation d'un matériau composite à base d'une matrice d'oxynitride et contenant des nanoparticules de silicium de taille variable, donc d'énergie de gap variable.
- le deuxième est la compréhension du procédé de dopage des nanoparticules de silicium, et d'évaluer son efficacité via la fabrication de cellules photovoltaïques test.

Le choix de la matrice dans notre travail s'est porté sur l'oxynitride de silicium, SiO_xN_y . Ce composé ternaire permet une grande flexibilité de fabrication comparée à des oxydes ou des nitrures de silicium. Pour élaborer ce matériau nous avons utilisé un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Après un recuit thermique, si l'excès de silicium dans la couche SiO_xN_y est suffisant, les nanoparticules sont obtenues dans la matrice diélectrique. Nous avons exploré différentes conditions opératoires permettant de réaliser des couches avec des propriétés variées.

Ainsi, en modifiant le rapport entre le silane et le protoxyde d'azote, nous avons obtenu des couches de compositions différentes. L'augmentation de l'excès de silicium dans ces couches induit une croissance de la taille des nanoparticules de Si. Les propriétés optiques ont également varié. Nous avons montré que le gap effectif de la couche à nanoparticules diminuait à mesure que la taille des particules augmentait. Enfin les propriétés structurales ont montré une meilleure cristallinité des couches contenant de grosses nanoparticules.

Le rapport des gaz silane et le protoxyde d'azote n'est pas le seul paramètre influant le dépôt. En augmentant les flux de gaz tout en gardant un rapport des gaz constant, il a été possible faire tendre la composition de la matrice environnant les nanoparticules de plus en plus vers un oxyde de silicium. A contrario, en ajoutant au mélange initial du diazote ou de l'ammoniac, la matrice résultante est plutôt riche en azote. Grâce au jeu des gaz, nous avons donc été capables d'élaborer des nanoparticules d'une taille donnée et dans un environnement (matrice) qu'on peut modifier à notre guise ; la matrice ayant un rôle direct sur les nanoparticules.

Les propriétés induites par la matrice sur les propriétés des nanoparticules ont été largement étudiées au chapitre 3. La technique de spectroscopie infrarouge s'est avérée une méthode pratique pour avoir une estimation de la composition de la matrice autour des nanoparticules. En mesurant le maximum d'absorption, on a pu remonter aux fractions volumiques de SiO_2 et de Si_3N_4 autour des nanoparticules. Nous avons ainsi montré que la composition de la matrice a un effet important sur la passivation de la surface des petites nanoparticules de silicium. Plus précisément, plus la matrice est

riche en oxygène, plus les nanoparticules sont cristallines à une taille donnée. En plus, la matrice influence aussi le gap effectif du composé final. Plus la matrice contient d'azote, plus l'énergie de gap des nanoparticules est élevée.

Nous avons également trouvé que la matrice agit sur la nucléation des nanoparticules. En effet, à un excès de silicium donné, la taille la plus grande n'est pas trouvée dans un oxyde de Si ou un nitrure de Si mais bien dans un matériau composite SiO_xN_y avec des proportions comparables d'oxyde et de nitrure de silicium. Ceci n'est pas encore totalement compris. D'ailleurs le phénomène de croissance des nanoparticules est toujours sujet à débat, ne tranchant pas entre si c'est majoritairement le silicium qui diffuse vers la nanoparticule ou l'oxygène et l'azote qui diffuse en dehors.

Pour tenter de comprendre ce phénomène, nous avons proposé deux modèles de croissance: (i) la croissance pure, (ii) la maturation d'Ostwald prenant en compte ou pas de l'interaction entre nanoparticules. Le processus de croissance semble être du type maturation d'Ostwald. Ce phénomène dépend de trois paramètres inhérents à la couche : l'excès de silicium, la diffusion des espèces dans la matrice et la solubilité des espèces dans la matrice. Ainsi, à un excès donné, deux paramètres influent encore sur la croissance, dépendant directement de la matrice : la solubilité en silicium et la diffusion apparente du silicium.

D'autres expériences de dépôt impliquant l'ajout d'un flux d'argon au mélange gazeux permettant la formation de la couche SiO_xN_y nous ont permis de réaliser des couches présentant différentes morphologies, passant de nanocristaux séparés à des nanoagrégats pour finir par des nanocolonnes. Nous n'avons pas insisté sur cette dernière structure *mais elle pourrait être avantageuse pour des dispositifs électroniques. Par exemple, il serait intéressant d'étudier les propriétés électriques et l'influence du dopage sur de telles structures. Les colonnes formant des chemins avec aucune transition tunnel pourraient permettre d'avoir des densités de courant bien plus élevées, ainsi que moins de résistance série dans les dispositifs solaires tout en gardant un confinement quantique dans une direction.*

Dans nos investigations d'optimisation, un autre paramètre important a été considéré qui est la température de recuit de formation nécessaire à l'obtention de nanoparticules. Une température d'au moins 1000°C est trouvée comme nécessaire à la formation de nanocristaux. Des recuits à des températures aussi importantes peuvent être prohibitifs pour l'utilisation de telles couches pour des dispositifs. De plus il reste une part non négligeable de particules amorphes. Une étude préliminaire de recuit avec un laser à diode émettant à des longueurs d'onde de 808 et 940 nm a montré qu'il n'y avait pas de cristallisation des particules. Ceci peut être dû à l'absorption par le silicium qui n'est pas suffisante à cette longueur d'onde. L'utilisation d'un laser à 532 nm a permis une cristallisation (démontrée lors d'analyses Raman). *Il pourrait s'avérer intéressant de persévérer dans cette direction en optimisant les conditions opératoires.* On peut noter à ce propos qu'il est plus facile de cristalliser un échantillon où la séparation de phase a déjà eu lieu. *De ce fait une combinaison d'un recuit thermique et laser peut être une bonne piste pour former des petites nanoparticules très bien cristallisées.*

Dans le chapitre 4 de ce travail, nous avons porté notre attention au dopage des nanoparticules silicium en associant implantation et le recuit thermique. Le dopage a pu se faire avant ou après formation des nanoparticules.

Dans le premier cas, nous avons appliqué un recuit thermique unique pour simultanément former les nanoparticules Si dans la matrice et faire migrer les dopants implantés. Les éléments chimiques implantés considérés ici ont été le bore, le phosphore, le gallium, l'arsenic et l'indium qui sont potentiellement des dopants dans le silicium massif. Nous nous sommes efforcés à localiser spatialement les atomes dopants dans les couches SiO_xN_y en utilisant principalement deux techniques: (i) Une méthode grossière qui est la spectroscopie par RBS permettant d'avoir une mesure quantitative de la concentration en dopant dans la couche et de réaliser des profils; cette mesure est cependant moyennée par la largeur du spot soit environ un disque de 2 mm de diamètre. (ii) une méthode plus locale à l'échelle du nanomètre qui associe la microscopie électronique à balayage en transmission et la spectroscopie de diffraction des rayons X ou de spectroscopie des pertes d'énergie des électrons. Cette association a permis un contraste chimique de nos couches.

En plus de ces investigations sur la localisation des éléments dopants sur les nanoparticules, nous avons effectué des analyses exhaustives sur les propriétés optiques et structurales des films SiO_xN_y contenant les nanocristaux Si et les éléments dopants.

Les principaux enseignements de ces analyses appliquées à chacun des éléments sont les suivants :

- Nous avons montré que les atomes d'arsenic s'insèrent à l'intérieur des nanoparticules. De plus, le niveau de dopage est très important, de l'ordre de 25% soit 10 fois plus que la solubilité. Des analyses supplémentaires ont été réalisées de manière à vérifier si les nanoparticules sont un « silicium très dopé » ou un « alliage SiAs ». Ainsi la diffraction sur une vue plane et la spectroscopie Raman n'ont donné aucune preuve de l'existence de la phase SiAs et plaide plutôt pour une structure de type silicium dopé. De plus la diminution de la photoluminescence a été interprétée comme due à des recombinaisons non radiatives relatives à l'effet Auger et favorise l'hypothèse d'un très fort dopage. *Des études complémentaires devraient être réalisées notamment sur les contraintes à l'intérieur des nanoparticules (grâce à une collaboration avec le laboratoire CEMES). Il pourrait être intéressant de voir s'il est possible de doper encore plus les nanoparticules et de déterminer la dose seuil pour le passage à des nanoparticules de SiAs.* Ce dopage « excessif » a été observé sur les nanoparticules Si les plus grandes. Il a été possible de montrer une augmentation de la densité de courant électrique à mesure que le dopage à l'arsenic augmente. Ceci est en accord avec une bonne efficacité du dopage. A très forte dose, une décroissance forte du courant est observée. Ceci peut provenir d'une augmentation de la distance entre les nanoparticules dans la zone comportant de grosses nanoparticules.

- Nos analyses ont montré que les atomes de phosphore se situent également dans les nanoparticules. A nouveau le dopage est très important et 10 fois supérieur à la solubilité dans le massif. Les différentes caractérisations n'ont pas permis de faire ressortir l'existence d'une phase de SiP. Le très fort dopage influe cependant dans ce cas sur le paramètre de maille. En effet la structure reste celle du silicium mais le paramètre de maille est un peu réduit. Cette diminution du paramètre de maille est en accord avec les lois reliant concentration en dopant et paramètre de maille. *Comme pour l'arsenic, des études des contraintes seront prochainement réalisées au CEMES. Pour des raisons de visualisation, le dopage de nanoparticules a été observé sur des grandes particules de 15 nm de diamètre environ. Il pourrait être intéressant de savoir s'il est possible de déterminer visuellement le dopage de nanoparticules de tailles plus petites.* Les observations concernant cette question sont indirectes puisque le courant mesuré dans les couches s'est vu augmenté de manière importante avec le dopage, attestant le gain obtenu par le dopage même faible. Pour les très fortes doses, le

courant diminue très nettement. Ceci peut être lié à nouveau à la distance entre particules qui augmente fortement.

- Le dopage des nanoparticules Si au bore a également été étudié. Sa faible masse n'a pas permis d'utiliser la spectroscopie EDX. La spectroscopie EELS aurait pu être utilisée mais cette technique n'a donné aucun résultat. Du coup la position du bore n'a pas pu être déterminée. *Une analyse en sonde atomique pourrait être intéressante de manière à connaître la position du dopant. Les tailles étant restées assez faibles même au maximum du pic d'implantation, on pourrait alors voir s'il est possible de doper des nanoparticules de faibles tailles. La sensibilité de la sonde atomique est meilleure que notre technique et permet une imagerie en 3D. Ceci pourrait confirmer les hypothèses qui ont été postulées dans cette thèse.* En effet, les analyses de la photoluminescence peuvent indiquer un effet Auger et donc qu'une part du bore se comporte comme des dopants. Nous avons corroboré cette hypothèse par les mesures du courant électrique qui augmente à mesure que la dose de bore augmente.

- Les études du dopage par le gallium ont montré que celui-ci n'était pas un bon candidat pour le dopage pour les nanoparticules de silicium. En effet, ce dernier est localisé en surface de la couche et forme un oxyde de gallium. La photoluminescence diminue et ce même s'il n'y a pas de dopant dans la nanoparticule. Ceci n'est pas dû à l'effet Auger mais bien à des défauts. *Une analyse des courants électriques pourrait permettre de vérifier s'il y a une augmentation de la conduction due à ces défauts. Une étude de l'effet de la matrice pourrait être intéressante. En effet, avec une matrice contenant plus d'azote, il est peut-être possible de former un nitrure de gallium qui pourrait interagir avec les nanoparticules de silicium. De plus la diffusion du gallium pourrait être ralentie et le gallium resterait ainsi piégé dans la couche.*

- Nous avons également considéré le cas du dopage par l'élément indium. Nous avons montré que les atomes indium n'étaient pas présents au sein des nanoparticules de silicium mais ont plutôt formé des nanoparticules d'indium et d'oxyde d'indium indépendantes. *Le couplage entre ces nanoparticules n'a pas été étudié. Néanmoins le couplage à la fois électrique et optique pourrait faire l'objet d'une étude. De plus, il est peut-être possible via un traitement thermique adapté ou en changeant la matrice d'obtenir uniquement des nanoparticules d'indium. L'indium étant un métal, un effet plasmonique pourrait avoir lieu.*

La caractéristique principale et commune aux différents cas de dopage étudiés dans ce travail est l'augmentation de la taille des nanoparticules de silicium pour les très fortes doses d'implantation. L'autre point commun est une augmentation de la cristallinité et ce quelque soit le dopant pour une matrice riche en oxygène.

Dans une recherche des origines du comportement de la taille des nanoparticules avec la dose incorporée de dopants, nous avons cherché l'effet des défauts d'implantation proprement dits. Cela a été possible à l'aide d'une implantation d'atomes d'argon dans nos films d'oxynitride de silicium riche en silicium. Nous avons montré que ces défauts ne sont pas à l'origine de l'augmentation de la taille des particules. Cette étude prouve que l'augmentation de taille est bien liée à la nature de l'ion implanté. Nous avons cependant mesuré une augmentation de la cristallinité des nanoparticules de silicium avec la dose d'argon indiquant une influence des défauts d'implantation sur la cristallisation.

La dernière partie de ce travail a été consacrée aux caractéristiques électroniques des couches dopées à l'arsenic, au bore et au phosphore. Des diodes MIS ont été fabriquées et des analyses de conduction via des mesures courant-tension ont été réalisées. Nous avons montré que c'est le courant limité par la charge d'espace qui explique le mieux les mesures courant-tension. Nous spéculons que ce comportement est dû à la présence de défauts profonds dans la couche liés à la présence de nanoparticules dans le diélectrique. Ces défauts peuvent être distribués de manière gaussienne ou exponentielle. En dopant, quelques uns de ces défauts sont passivés comme l'indique la diminution de la puissance I et V représentative du désordre dans la couche. *Une étude complémentaire en fonction de la température pourrait permettre de déterminer si la distribution des*

états est plutôt gaussienne ou exponentielle et il serait possible de déterminer la position E_t de ce niveau profond. De plus ces études permettraient de confirmer le modèle utilisé.

Nous avons complété nos études sur ces structures SiO_xN_y à nanoparticules Si par la fabrication de cellules solaires test. Des jonctions PN sur quartz ont été réalisées à l'aide d'une co-implantation de bore et d'arsenic à des profondeurs bien choisies. La structure est loin d'être optimale mais un faible rendement de conversion a été mesuré. Cette partie pourrait faire l'objet d'une étude très approfondie. Tout d'abord il est important de bien comprendre et de bien contrôler la gravure physique car c'est un des verrous pour l'instant. Une mauvaise gravure et la cellule est ratée et non mesurable ! De même une augmentation de l'épaisseur de la cellule via un double dépôt PECVD pourrait être à l'étude. L'avantage, outre d'avoir une cellule plus épaisse, est d'avoir une zone réellement intrinsèque permettant un rendement de conversion plus efficace. Enfin l'étude de la passivation pour réduire au maximum les défauts serait importante. Des simulations pourraient permettre d'obtenir les conditions optimales pour la réalisation des cellules solaires. Il faudrait réaliser un modèle précis prenant en compte les phénomènes de recombinaisons et les interfaces. Enfin il faudrait aussi réfléchir à la réalisation de jonctions tunnels pour la mise série des différentes sous cellules.

L'ensemble de ce travail est une contribution d'une part à la compréhension de la formation des nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium, et d'autre part à l'approche du dopage des nanoparticules par différents éléments chimiques. Il y a clairement encore beaucoup de travail expérimental et de modélisation à fournir pour permettre l'utilisation de ces nanoparticules de silicium dans des dispositifs.

Publications

Publications dans des revues avec comité de lecture :

Control of silicon nanoparticle size embedded in silicon oxynitride dielectric matrix, F. Ehrhardt, G. Ferblantier, D. Muller, C. Ulhaq-Bouillet, H. Rinnert, and A. Slaoui, *Journal of Applied Physics*, **114** Issue 3, (2013)

Publications dans des revues régulières avec comité de lecture suite à des colloques :

Silicon nanostructures in silicon oxynitride for PV application: Effect of Argon, F. EHRHARDT, G. FERBLANTIER, D. MULLER, C. ULHAQ-BOUILLET, A. SLAOUI, *Physica Status Solidi c*, Vol 9/10-11/2012 pages 1878-1883, *European Material Research Society (EMRS)*, Strasbourg (France), May 14-18, 2012.

Publications dans des revues régulières sans comité de lecture suite à des colloques :

Formation of silicon nanoparticles from high temperature annealed silicon rich silicon oxynitride films, A. Slaoui, F. Ehrhardt, F. Delachat, G. Ferblantier, D. Muller, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Volume 8471, Article number 84710B, *Next Generation (Nano) Photonic and Cell Technologies for Solar Energy Conversion III*, San Diego (United States), August 12-14, 2012.

Communications dans des colloques :

Analyses structurales de couches d'oxynitride de silicium contenant des nano-particules de silicium fabriquées par la technique de PECVD, F. Ehrhardt, D. Muller, G. Ferblantier, F. Delachat, A. Slaoui, *3ème Rencontre Analyse par Faisceau d'Ions Rapides (IBAF 2010)*, Namur (Belgium), November 15-18, 2010.

Si nanoparticles for silicon solar cells, F. EHRHARDT, G. FERBLANTIER, F. DELACHAT, D. MULLER, A. SLAOUI, *4ème journée scientifique du Pôle Matériaux et Nanoscience d'Alsace (PMNA)*, Strasbourg (France), February 18, 2011.

Effect of silicon excess on nanoparticles properties in a SiO_xN_y matrix fabricated by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition technique, G. FERBLANTIER, F. EHRHARDT, F. DELACHAT, A. SLAOUI, *European Material Research Society (EMRS)*, Nice (France), May 9-13, 2011.

Structural properties of SiO_xN_y containing silicon nanoparticles deposited by ECR-PECVD, G. FERBLANTIER, F. EHRHARDT, F. DELACHAT, A. SLAOUI, *European Material Research Society (EMRS)*, Nice (France), May 9-13, 2011.

Influence d'un recuit sur la luminescence d'un film mince d'oxynitride de silicium contenant des nanoparticules pour une application à des cellules solaires photovoltaïques, F. EHRHARDT, G. FERBLANTIER, A. SLAOUI, *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM)*, Cachan (France), May 23-25, 2011.

HREM and EFTEM study of silicon nanostructures embedded in a silicon oxynitride matrix, F. Ehrhardt, G. Ferblantier, C. Ulhaq-Bouillet, A. Slaoui, *12ème colloque de la Société Française des Microscopies*, Strasbourg (France), June 27-July 1, 2011.

STRUCTURAL AND OPTICAL ANALYSIS OF SILICON-RICH SILICON OXIDE NITRIDE LAYERS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS, F. Ehrhardt, G. Ferblantier, F. Delachat, D. Muller, A. Slaoui, *Mexican Material Research Society (MMRS)*, Mexico (Mexico), August 14-19, 2011.

Preparation of different silicon nanostructures in silicon oxynitride matrices, F. Ehrhardt, G. Ferblantier, A. Slaoui, *International Conference Next Generation Solar Energy*, Erlangen (Germany), December 12-14, 2011.

Silicon nanoparticles in silicon oxynitride layer for PV application, F. EHRHARDT, G. FERBLANTIER, D. MULLER, C. ULHAQ-BOUILLET, A. SLAOUI, *European Material Research Society (EMRS)*, Strasbourg (France), May 14-18, 2012.

Réalisation de couches minces d'oxynitride de silicium contenant des nanoparticules de silicium pour une application à des cellules solaires photovoltaïques, F. EHRHARDT, G. FERBLANTIER, A. SLAOUI, *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM)*, Marseille (France), June 18-20, 2012.

Etude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium, Fabien Ehrhardt^{1*}, Gérald Ferblantier¹, Dominique Muller¹, Corinne Ulhaq-Bouillet² et Abdelilah Slaoui, *Colloque commun de la division Physique Atomique, Moléculaire et Optique de la Société Française de Physique et des Journées de Spectroscopie Moléculaire*, Metz (France), July 2-6, 2012.

Etude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium, Fabien Ehrhardt^{1*}, Gérald Ferblantier¹, Dominique Muller¹, Corinne Ulhaq-Bouillet² et Abdelilah Slaoui, *Colloque C'NANO*, Strasbourg (France), 13 September, 2012.

Etude des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium, Fabien Ehrhardt^{1*}, Gérald Ferblantier¹, Dominique Muller¹, Corinne Ulhaq-Bouillet² et Abdelilah Slaoui, *5^{ème} journée du PMNA*, Strasbourg (France), 16 October, 2012.

Influence of ion dopant implantation in a silicon rich silicon oxynitride matrix, F. Ehrhardt, G. Ferblantier, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, A. Slaoui, *GDR Nacre*, Cabourg (France), 3-5 april, 2013.

Doped silicon oxynitride layers containing silicon nanoparticles for PV application, F. EHRHARDT, G. FERBLANTIER, C. ULHAQ-BOUILLET, D. MULLER, A. SLAOUI, *European Material Research Society (EMRS)*, Strasbourg (France), May 27-31, 2013.

Distribution of dopants in silicon oxynitride layers containing Si nanoparticles, F. EHRHARDT, C. ULHAQ-BOUILLET, G. FERBLANTIER, D. MULLER, A. SLAOUI, *European Material Research Society (EMRS)*, Strasbourg (France), May 27-31, 2013.

Influence of ion dopant implantation in a silicon rich silicon oxynitride matrix, F. Ehrhardt, G. Ferblantier, C. Ulhaq-Bouillet, D. Muller, A. Slaoui, *13ème colloque de la Société Française des Microscopies*, Nantes (France), July 2-5, 2013.

A- Annexe : Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission fonctionne de manière similaire à un microscope optique. Cependant afin d'améliorer la résolution en dessous du micron, le rayonnement est différent et est composé d'un faisceau d'électron accéléré avec une très haute tension. Ces conditions permettent d'avoir des résolutions de l'ordre de l'angström.

Le schéma de principe d'un microscope électronique à transmission est donné en Figure A.1. Un canon à électron permet d'envoyer des électrons. Ces derniers sont ensuite accélérés. Dans notre cas, la tension d'accélération est de 200 kV. Afin de ne pas avoir de recombinaison, un vide très poussé doit être maintenu dans la colonne. Plusieurs lentilles mettent en forme le faisceau avant qu'il n'atteigne l'échantillon. Les électrons traversent alors l'échantillon. Ensuite un jeu de lentille permet de se focaliser sur la caméra CCD ou sur l'écran phosphorescent pour une visualisation directe par l'opérateur.

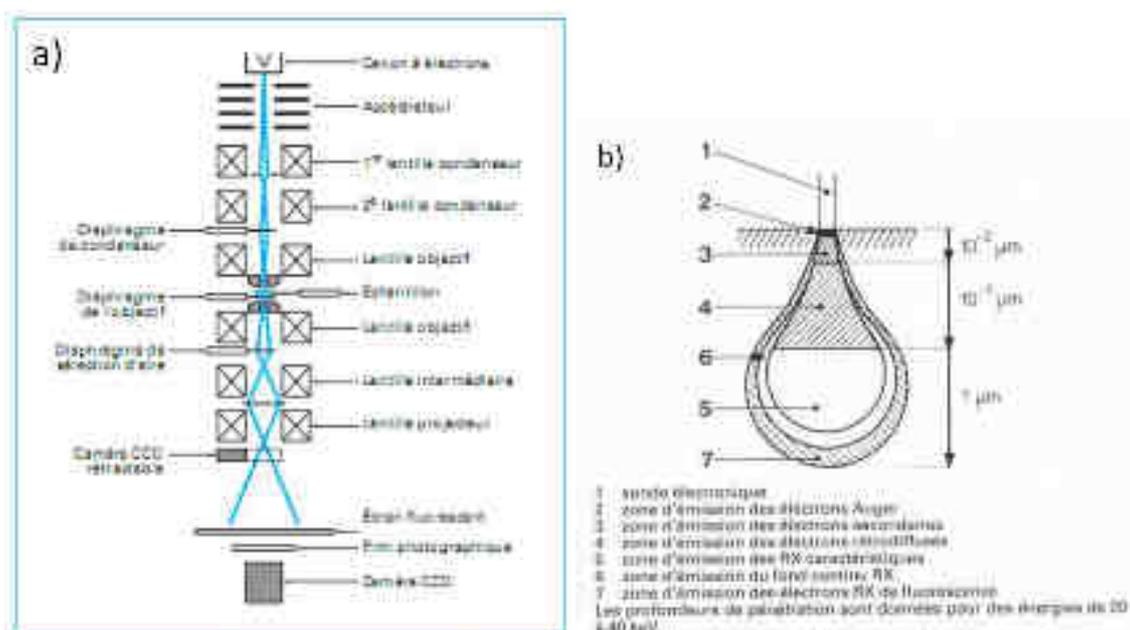


Figure A.1 : Schéma de principe du microscope électronique en transmission (a)¹, Poire d'interaction d'un faisceau d'électron avec un matériau (b)².

Puisque l'échantillon est caractérisé en microscopie électronique à transmission, il faut que des électrons soient transmis. Il est donc nécessaire d'avoir un échantillon très fin ($< \mu\text{m}$). Une préparation délicate de ces échantillons est donc nécessaire.

Plusieurs modes du microscope ont été utilisés dans cette thèse.

A.1. La diffraction électronique

La matière étant composée d'atome, il est possible, si ces derniers sont bien ordonnés, d'avoir des plans de diffraction. Ceci est valable pour les cristaux. Ce mode est une source très riche d'informations sur la structure cristallographique de l'échantillon. Le détecteur doit alors être placé dans le plan focal image de la lentille objectif ou plan de Fourier.

A.2. Les différents modes d'imagerie

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci. En fonction de la position du détecteur et des électrons détectés, il est possible d'obtenir des informations complémentaires.

Pour les mesures en champ clair, un disque détecteur est utilisé. Les électrons observés sont les électrons faiblement déviés. Ainsi ce sont les électrons n'ayant pas rencontré d'atomes lourds ou n'ayant pas été diffractés par un cristal. Les objets lourds ou bien cristallisés apparaissent donc en sombre.

Au contraire pour les mesures en champs sombre, le détecteur est un anneau. Les électrons observés sont les électrons fortement déviés. En modifiant la distance entre la lentille objectif et le détecteur, il est possible de sélectionner un contraste de diffraction et de masse (ADF) ou uniquement un contraste de masse (HAADF). Les objets lourds apparaissent donc en clair.

A.2.1. Microscopie électronique en transmission haute résolution

Les images de microscopie électronique en transmission (MET) permettent d'avoir de bonnes résolutions. Ces images sont obtenues avec un faisceau d'électron parallèle à partir des mesures en champ clair. Le mode TEM est schématisé en Figure A.1. Pour les techniques d'imagerie conventionnelle (champ clair et champ sombre), le contraste de l'image est obtenu lorsque les images sont produites à l'aide d'un seul faisceau.

Néanmoins afin d'obtenir des images en haute résolution, les informations nécessaires à l'obtention de l'image proviennent du faisceau transmis et de différents faisceaux diffractés. Cette image générée par ordinateur permet d'augmenter encore plus la résolution.

Le contraste pour nos couches nanoparticules de silicium enfouies dans une matrice d'oxynitride de silicium est faible. Ainsi seules sont distinguées les nanoparticules de silicium cristallisées et bien orientées par rapport au faisceau.

A.2.2. Microscopie électronique en transmission en énergie filtrée

Lorsque le faisceau d'électron traverse la matière, il va interagir avec les atomes de l'échantillon. Ces électrons du faisceau perdent alors une partie de leur énergie. Cette perte d'énergie est directement liée à la nature des atomes et des liaisons.

Les électrons ayant traversé l'échantillon possèdent donc des énergies différentes. Il est possible à l'aide d'un prisme magnétique d'obtenir un spectre d'énergie. L'exemple des spectres d'énergie pour des électrons ayant traversé une couche de silicium, de nitride de silicium et d'oxyde de silicium sont donnés en Figure A.2. On peut noter que la bande d'énergie liée au silicium est étroite comparée à celle de l'oxyde de silicium et du nitride de silicium.

Il est possible d'obtenir une image MET en filtrant sur l'énergie des électrons. Ainsi, pour imager le silicium, l'image sera réalisée à l'aide des électrons ayant perdu 17eV. Une fenêtre pour le filtrage est alors utilisée de plus ou moins 2 eV. Les électrons utilisés pour former l'image sont donc ceux qui ont perdu entre 15 et 19 eV. La perte d'énergie étant caractérisée par les atomes et leurs liaisons, le contraste est un contraste chimique. La technique de microscopie électronique en énergie filtrée

permet d'imager toutes les nanoparticules, qu'elles soient cristallines ou amorphes, bien orientées ou non³.

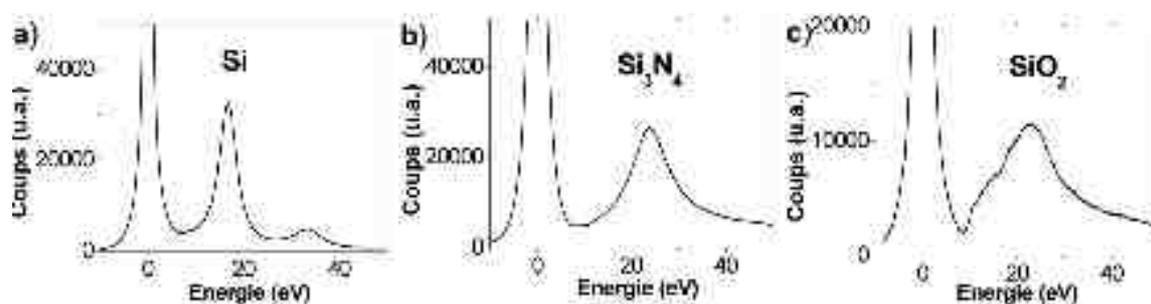


Figure A.2 : Spectres de pertes d'énergie pour différents matériaux.

Il est important de limiter l'épaisseur de la couche analysée au maximum. En effet plus la couche est épaisse plus on a de recouvrement et plus il y a d'interactions multiples avec la matière. On peut apercevoir une deuxième bande à 34 eV sur le spectre du silicium (Figure A.2) due à une double interaction. L'épaisseur qui peut être analysée sans être trop affectée par ces multiples interactions dépend du libre parcours moyen (λ) de l'électron dans matière sondée. Dans le cas du Si ou du SiO₂, cette distance est de l'ordre de 130-160 nm pour un faisceau d'électron à 200keV^{4,5}. Le graphe de la Figure A.3 donne la probabilité d'avoir 0, 1 ou 2 interactions en fonction du critère épaisseur sur libre parcours moyen (t/λ). On obtient une erreur inférieure à 10% dans le cas d'un $t/\lambda < 0,2$. Nous garderons ce critère pour la détermination des tailles des nanoparticules.

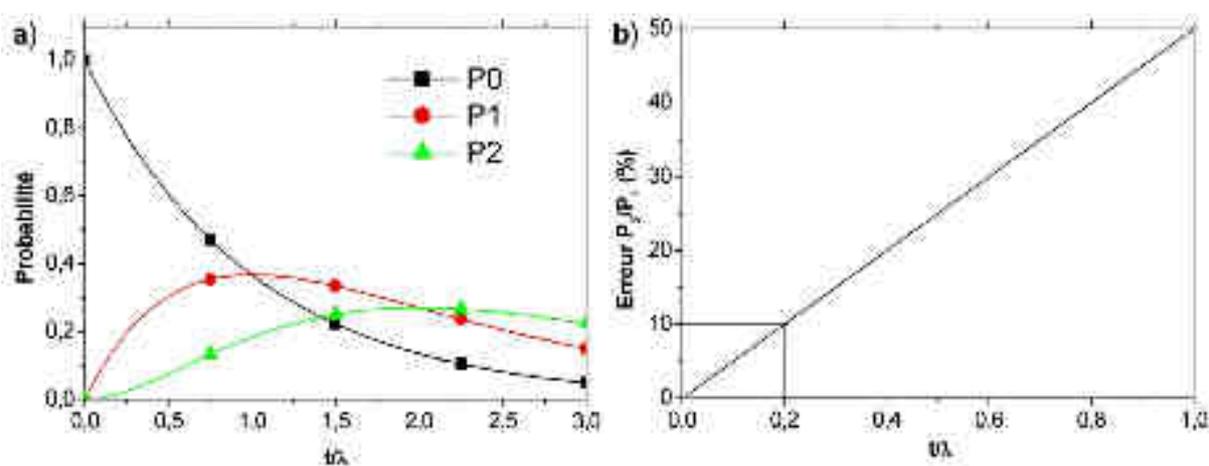


Figure A.3 : Probabilité de n'avoir aucune (P0), une (P1) ou deux (P2) interactions avec la matière en fonction de l'épaisseur relative. (a) Influence relative entre les électrons ayant subi deux interactions par rapport à ceux n'en ayant subi qu'une. (b)

A.2.3. Microscopie électronique en transmission à balayage

Il est possible à l'aide d'un jeu de bobine de balayer l'échantillon. Cette technique d'imagerie est appelé microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT ou STEM en anglais). L'échantillon sera alors balayé et chaque point fera l'objet d'une acquisition. L'image sera alors obtenue après le balayage de tout l'échantillon. Le schéma de ce mode de microscopie est donné en Figure A.4. Tous les détecteurs présents sur le microscope que nous avons utilisé sont représentés. Nous avons ainsi le détecteur champ clair (BF), champs sombre (ADF et HAADF), le détecteur de rayon X et le détecteur de pertes d'énergie des électrons.

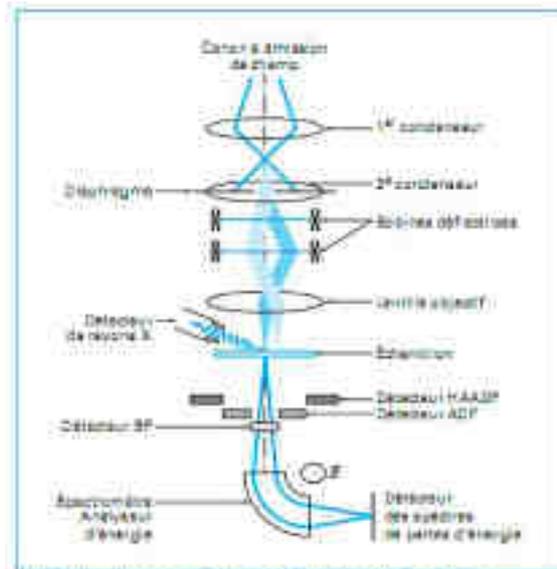


Figure A.4 : Schéma d'un microscope électronique à balayage en transmission (STEM)¹.

La technique MEBT permet de sonder l'échantillon point par point. Elle est particulièrement utile dans notre cas couplée à la détection de rayon X qui sera également mesurée point par point.

Références des annexes

- ¹ M. KARLÍK and B. JOUFFREY, Tech. Ingénieur **M4134**, (2008).
- ² J. THIBAUT-DESSEAUX, P. GUYOT, F. LOUCHET, and J.-L. VERGER-GAUGRY, **P875**, (1988).
- ³ S. Schamm, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Tencé, and C. Colliex, Ultramicroscopy **108**, 346 (2008).
- ⁴ S. Boninelli, F. Iacona, G. Franzò, C. Bongiorno, C. Spinella, and F. Priolo, J. Phys. Condens. Matter **19**, 225003 (2007).
- ⁵ C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, and A. Claverie, Appl. Phys. Lett. **76**, 3962 (2000).

Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium

Résumé

Les phénomènes quantiques des nanostructures peuvent être une opportunité pour le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques. Afin d'assurer une bonne stabilité dans le temps, il est nécessaire d'enrober ces nanoparticules dans une matrice diélectrique. Ce travail décrit la synthèse et les caractérisations de nanoparticules de silicium dans une matrice d'oxynitride de silicium réalisée par dépôt en phase vapeur assisté par plasma. Cette structure ternaire du matériau permet une grande flexibilité de composition. Il est possible via les conditions d'élaboration d'obtenir des nanoparticules de silicium de diamètre compris entre 3 et 7 nm dans des matrices allant du nitrure de silicium à l'oxyde de silicium. Les propriétés des nanoparticules telles que leur degré de cristallinité aussi bien que l'énergie de gap effective du composé dépendent très fortement de la composition de la matrice. Afin d'accroître la conduction dans ces couches essentiellement diélectriques, nous avons effectué un dopage électrique par implantation ionique. La localisation et la densité des ions implantés ont été observées par des techniques associées de microscopie électronique en transmission et de rayons X. Nous avons montré que les atomes de phosphore et d'arsenic s'insèrent parfaitement dans la nanoparticule de silicium alors que les atomes de gallium et d'indium se positionnent à l'extérieur des nanoparticules. Des concentrations bien au-delà de la solubilité des dopants dans le silicium ont ainsi pu être obtenues sans engendrer la formation d'une nouvelle phase. Une importante augmentation de la conduction a également été démontrée lors du dopage avec des atomes d'arsenic, de phosphore et de bore permettant au final d'observer un effet photovoltaïque sur une structure comportant des nanoparticules de silicium.

Mots Clés : Nanoparticules de silicium ; Oxynitride de silicium ; Microscopie électronique en transmission ; Dopage ; Cellules photovoltaïques ;

Résumé en anglais

Quantum effects in nanostructures, such as silicon nanoparticles, exhibit properties that can be very useful for the development of a new generation of solar cells. In this thesis we investigated the synthesis of silicon nanostructures in silicon oxynitride made by a plasma enhanced chemical vapour deposition technique, and we characterized the composite materials by different means. This ternary structure provided flexibility to control both silicon excess and matrix composition and thus modify the optical and electrical properties of the composite layer. Thus, silicon nanoparticles of diameter between 3 and 7 nm were obtained in different matrix ranging from silicon oxide to silicon nitride. The crystallinity of the Si nanoparticles as well as the effective band gap energy of the composite material can be easily tuned. Another feature of the work is the incorporation of impurities in the films with the aim of increasing the electrical conductivity of the structure. This was done by implanting different ions in the structure followed by thermal annealing. We have investigated the position of the ion and its content in the composite by combining Transmission Electron Microscopy and X-ray diffraction. We demonstrated that phosphorous or arsenic atoms are located inside the Si nanoparticles while gallium and indium elements are located outside the nanoparticles by in the matrix. Furthermore, the amount of incorporated arsenic and phosphorous are found to be far above their solid solubility with no formation of a new phase. Finally, N+/P junctions were fabricated using highly doped films containing silicon nanoparticles as absorbing layers and a photovoltaic effect was demonstrated.

Keywords: Silicon nanoparticles ; silicon oxynitride ; Transmission Electron Microscopy ; Doping ; Photovoltaic cells ;