



HAL
open science

Croissance et caractérisation de nano-cristaux fonctionnels de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ éventuellement dopés dans diverses matrices diélectriques

Abdellatif Chelouche

► **To cite this version:**

Abdellatif Chelouche. Croissance et caractérisation de nano-cristaux fonctionnels de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ éventuellement dopés dans diverses matrices diélectriques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2018. Français. NNT : 2018STRAD019 . tel-02159414

HAL Id: tel-02159414

<https://theses.hal.science/tel-02159414>

Submitted on 18 Jun 2019

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.

ÉCOLE DOCTORALE
Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur
Laboratoire ICube

THÈSE

présentée par :

Abdellatif CHELOUCHE

soutenue le : **03 juillet 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**
Électronique, microélectronique, photonique
(Physique et Technologies des Composants)

**Croissance et caractérisation
de nano-cristaux fonctionnels de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$
éventuellement dopés dans diverses matrices
diélectriques**

THÈSE dirigée par :

M. MATHIOT Daniel

Professeur, Université de Strasbourg

Co-encadrant :

M. FERBLANTIER Gérald

Maître de conférences, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BEN ASSAYAG Gérard

Directeur de recherche, CEMES Toulouse

M. RINNERT Hervé

Professeur, Université de Lorraine

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M^{me}. CARRADA Marzia

Chargée de recherche, CEMES Toulouse

M^{me}. CARRADO Adele

Professeure, Université de Strasbourg

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier vivement mon directeur de thèse M. Daniel MATHIOT pour la confiance qu'il m'a accordé pour réaliser ce travail. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande expérience, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Enfin, je le remercie encore une fois pour ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse.

Je suis très honoré à remercier :

M. Hervé RINERT et M. Gérard BENASSAYAG pour avoir accepté d'être membres de jury de ma thèse en qualité de rapporteurs.

Mdm. Adèle CARRADO et Mdm. Adele CARRADA Marzia pour avoir accepté d'être membres de jury de ma thèse en qualité d'examineurs.

J'adresse de chaleureux remerciements à mes encadrants de thèse :

Gérald FERBLANTIER, pour son implication de tout instant sur mes travaux (de m'avoir formé sur la PECVD et jusqu'à la finalisation du manuscrit), pour ses conseils et son écoute qui ont été précieux pour le déroulement de cette thèse.

Dominique MULLER, pour sa formation et son expertise en RBS, pour laquelle j'ai pu avancer considérablement dans mes travaux. Sa bienveillance et sa bonne humeur m'ont donné du courage dans ce parcours.

Je remercie Yann Le GALL, qui sans lui cette thèse n'aurait pas pu aboutir. Son perfectionnisme dans la réalisation des échantillons et son optimisme ont donné une bonne allure à l'avancement de cette thèse.

Je tiens également à remercier Emilie STEVELER pour les nombreuses tentatives sans succès pour obtenir de la PL et Guy SCHMERBER pour les mesures de DRX. Leurs contributions m'ont été très appréciables.

Je remercie encore tout le personnel de l'équipe MaCEPV, plus particulièrement Stéphane Roques, MUGLER Florian, BARTRINGER Jérémy, FALL Sadiara

Merci à mes amis pour leur soutien moral (Kader, Brahim, Nacer, Ninou) durant la période difficile de la thèse.

Un grand MERCI papa pour ton soutien moral et matériel ainsi que ta confiance indéfectible, sans oublier ma chère maman malgré la distance qui nous sépare, leurs présences et ses encouragements sont pour moi un pilier de ce que je suis et de ce que je

fais . Ces remerciements ne peuvent s'achever sans une pensée pour ma femme qui m'a supporté en tant que doctorant et à ma petite Lina que j'aime tant.

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : État de l'art	5
I.1 Généralités sur les nanocristaux	6
I.2 Propriétés physiques de l'alliage du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	15
I.3 Synthèse des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans un oxyde par implantation ionique	18
I.4 Synthèse des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans des couches minces de SiON par PECVD et par implantation ionique	27
I.5 Théories de formation des NCx	32
I.6 L'intérêt du dopage	38
I.7 Références du chapitre I	40
Chapitre II : Techniques expérimentales	48
II.1 Dispositifs expérimentaux pour la synthèse des nanocristaux.....	49
II.2 Méthodes d'analyse et de caractérisation	55
II.3 Références du chapitre II.....	71
Chapitre III : Propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans une matrice de SiO_2	72
III.1 Etude préliminaire du choix de la dose de Si et de Ge.	73
III.2 Synthèse de NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans une matrice de SiO_2	77
III.3 Caractérisation de NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans matrice de SiO_2	77
III.3.1 Caractérisation des oxydes implantés avec la dose D1.....	77
III.3.2 Caractérisation des oxydes implantés avec la dose D2.	83
III.3.3 Influence de l'ordre de l'implantation des espèces Ge et Si.	101
III.3.4 Observation des échantillons par microscopie.....	107
III.4 Conclusion de chapitre III.	109
III.5 Références du chapitre III.	111
Chapitre IV : Propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans une matrice de SiON	112
IV.1 Etat de l'art	113

IV.2 Synthèse et caractérisation des couches de SiO_xN_y .	114
IV.2.1 Synthèse des échantillons	114
IV.2.2 Caractérisation des couches minces par diffusion de Rutherford et par spectroscopie Raman.	115
IV.2.3 Discussion	117
IV.3 Synthèse et caractérisation des couches de SiO_xN_y pour $R = 0,75$.	119
IV.3.1 Synthèse des échantillons.	119
IV.3.2 Caractérisation.	119
IV.3.3 Discussion	126
IV.4 Conclusion du chapitre IV	128
IV.5 Références du chapitre IV	129
Chapitre V : Propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopés enfouis dans SiO_2	131
V.1 Synthèse des échantillons.	131
V.2 Caractérisation structurales	132
V.2.1 Caractérisation par RBS.	132
V.2.2 Caractérisation par DRX	134
V.2.3 Caractérisation par Raman	136
V.3 Caractérisation électrique C(V)	138
V.4 Conclusion du chapitre V.	140
V.5 Référence du chapitre V.	143
Conclusion générale et perspectives.	144
Liste des publications associées à la thèse.	146

Introduction Générale

L'alliage de silicium et de germanium ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) est un matériau important pour les futurs dispositifs silicium. En effet, sa technique de préparation est totalement compatible avec la technologie silicium existante. En outre, L'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a été également recommandé comme matériau de substitution pour le Silicium dans la fabrication d'écrans à cristaux liquides. Ceci est dû à la faible température de fusion du germanium (940°C) comparé au silicium (1412°C) et au fait que les propriétés physiques de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ telles que la croissance des grains, la cristallisation et l'activation du dopant se produisent à des températures plus basses que le poly-Si. [1]. La possibilité de traiter l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à une température plus basse est avantageuse parce que le traitement à haute température est incompatible avec la tendance technologique actuelle sur la fabrication de dispositifs de circuits intégrés submicroniques [1-3]. De plus, Dans les cristaux d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ massif, l'énergie de bande interdite peut être contrôlée en changeant la teneur en Ge. Quand la teneur en Ge augmente, la bande interdite passe continument de l'énergie du gap de Si (1,12 eV) à celle du Ge (0,66 eV) [4].

A l'échelle nanométrique, les nanostructures à base de silicium et de germanium, enfouies dans une matrice diélectrique, ont été largement étudiées ces dernières années, en raison de leurs applications potentielles dans la nanoélectronique et l'optoélectronique [5,6]. En nanoélectronique, l'utilisation de nanocristaux (NCx) semi-conducteurs dans des mémoires flash au lieu d'une grille flottante conventionnelle devrait améliorer la fiabilité du dispositif [7]. Pour l'optoélectronique, l'intérêt vient de la modulation de la photoluminescence (PL) des NCx qui dépend de leurs tailles. Par exemple, dans le cas du Si, la PL a été rapportée dans la région rouge et proche infrarouge [8-11]. En diminuant la taille, le pic PL se déplace de la bande interdite de Si massif à la région visible.

Donc, les NCx d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ offrent un tout nouveau degré de liberté pour optimiser leurs propriétés optoélectroniques, en modifiant les contenus relatifs des deux matériaux. La variation de la composition de l'alliage des NCx modifie les propriétés optiques et physiques, tout en conservant leurs petites tailles. Pour les applications photovoltaïques, les NCx d'alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ peuvent être conçus pour absorber une large gamme du spectre solaire, en variant leur composition.

Afin de fabriquer des dispositifs de haute performance avec des nanocristaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, il est nécessaire de connaître et de contrôler leurs propriétés structurales et électriques, qui dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille des particules, la forme, la composition atomique et l'uniformité de la composition.

C'est dans cette optique que nous avons réalisé notre étude, en élaborant des NCx d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans différentes matrices diélectriques. Dans la littérature, l'étude des propriétés physique des NCx d'alliage homogène de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a été rapporté pour des NCx élaborés par la pulvérisation cathodique [12]. J. G. Zhu ont montré la possibilité de les former par implantation ionique dans le SiO_2 [33]. Le premier but de cette thèse est d'étudier dans le détail les propriétés physiques des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en utilisant la co-implantation ionique. Ce procédé est utilisé en premier lieu pour former des NCx non dopés en implantant du Si et du Ge dans le SiO_2 . En second, ce procédé est utilisé également pour l'étude de l'impact de la présence des dopants sur les NCx formés en implantation du Si et du Ge avec le dopant.

Par ailleurs, certaines applications des NCx semi-conducteurs nécessitent une distribution des NCx dans toute la couche par l'exigence du transport électronique dans l'oxyde. La formation des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ répartis dans toute la couche du diélectrique est une autre piste également étudiée dans cette thèse par l'implantation du Ge dans un film mince d'oxynitride de Si riche en Si élaborée par dépôt en phase vapeur assisté par plasma.

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- Chapitre I : nous présentons les nanocristaux semi-conducteurs, leurs propriétés et leurs applications. Nous détaillerons ensuite les propriétés de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à l'échelle massif et nanométrique, puis des rappels théoriques sur les voies de synthèse développées dans la littérature pour la formation des nanocristaux semiconducteurs ainsi que les mécanismes de croissances proposés.
- Chapitre II : nous décrivons d'abord les procédés expérimentaux employés lors de ce travail, ainsi que les étapes et les conditions de préparation des échantillons. Ensuite nous exposons les méthodes de caractérisation utilisées avec leurs procédés d'exploitation des résultats expérimentaux.
- Chapitre III, IV et V : nous montrons les résultats expérimentaux obtenus concernant la formation et la caractérisation des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans une matrice diélectrique sans ou avec la présence de dopants. Nous présentons :
 - Chapitre III : une étude de propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ élaborés par la co-implantation ionique de Si et de Ge avec différentes doses dans des

matrices de SiO_2 en fonction de la température de recuit. L'ordre de l'implantation a été également étudié.

- Chapitre IV : une étude des propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans une matrice en SiO_xN_y , élaborés par l'implantation ionique de Ge dans des films minces de SiO_xN_y riches en Si élaborés par PECVD.
- Chapitre V : une étude de la possibilité de doper les NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ la co-implantation des dopants avec le Si et le Ge dans le SiO_2 .

Références.

- [1] T.J. King and K.C. Saraswat, "A low temperature (≤ 550 °C) silicon germanium MOS thin film transistor technology for large area electronics", IEDM Tech. Dig., pp. 567-570, (1991).
- [2] K.C. Saraswat, V. Subramaniam and S. Jurichich, "A low temperature polycrystalline Si TFT technology for large area AMLCD drivers", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 472, pp. 439-449, (1997).
- [3] L. Plevert, L. Haji, M. Bonnel, N. Duhamel and B. Loisel, "Thermal Stability of Glass substrates during solid phase crystallization of a-Si on Glass by Rapid Thermal Annealing", Solid State Phenomena, 37-38, pp. 547-552, (1994).
- [4] J.C. Bean, in: R. Hull, J.C. Bean (Eds.), Germanium Silicon: Physics and Materials, Academic Press, San Diego, 1999, pp. 1-48.
- [5] D. J. Lockwood, *Light Emission in Silicon: From Physics to Devices* (Academic, San Diego, 1998).
- [6] A. Rodriguez, M. I. Ortiz, J. Sangrador, T. Rodriguez, M. Avella, A. C. Prieto, J. Jimenez, A. Kling, and C. Ballesteros, Phys. Status Solidi, A **204**, 1639 (2005).
- [7] D.-W. Kim, T. Kim, and S. K. Banerjee, IEEE Trans. Electron Devices **50**, 1823 (2003).
- [8] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2379.
- [9] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, Y.-H. Xie, F.M. Ross, Y.J. Chabal, T.D. Harris, L.E. Brus, W.L. Brown, E.E. Chanban, P.F. Szajowski, S.B. Christman, P.H. Citrin, Phys. Rev. B 52 (1995) 4910.
- [10] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Solid State Commun. 102 (1997) 53.
- [11] G. Polisski, H. Heckler, D. Kovalev, M. Schwartzkopff, F. Koch, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1107.
- [12] M. Fujii, D. Kovalev, J. Diener, F. Koch, S. Takeoka, and S. Hayashi, J. Appl. Phys. 88, 5772 (2000).
- [13] J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, and Y. Chen, J. Appl. Phys. 78, 4386 (1995).

Chapitre I : État de l'art

État de l'art

I.1 Généralités sur les nanocristaux

I.1.1 Le confinement quantique

I.1.2 Propriétés optoélectroniques des NCx

I.1.3 Propriétés du transport dans les NCx

I.1.4 Applications des NCx semi-conducteurs

I.2 Propriétés physiques de l'alliage du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

I.2.1 Propriétés de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ massif

I.2.2 Propriétés de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanostructuré

I.3 Synthèse des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans un oxyde par implantation ionique

I.3.1 L'implantation ionique

I.3.2 La formation des NCx d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par implantation ionique

I.4 Synthèse des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans des couches minces de SiO_xN_y par PECVD et par implantation ionique

I.4.1 Propriétés structurales des films de SiO_xN_y

I.4.2 Principe de la PECVD

I.4.3 Elaboration de NCx de Si dans des films de SiO_xN_y par PECVD

I. 5 Théories de formation des NCx

I. 5.1 Théorie classique de nucléation

I.5.2 Murissement Oswald

I. 5.3 Théorie de Lifshitz-Wagner

I.6 L'intérêt du dopage

I.7 Références du chapitre I

I.1 Généralités sur les nanocristaux.

Les nanocristaux (NCx) semi-conducteurs sont des particules semi-conductrices cristallines dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm. La taille des NCx influence énormément leurs propriétés optiques et électroniques quand leur taille devient inférieure au rayon de Bohr, soit des tailles de quelques nanomètres en fonction de la nature du semi-conducteur. Par ailleurs, les dimensions de NCx sont comparables à la longueur d'onde des électrons dans le matériau, ce qui a pour conséquence que les électrons sont entourés par des barrières d'énergie. Ce phénomène est appelé le confinement quantique.

I.1.1 Le confinement quantique.

La position des bandes d'états électroniques pour Si et Ge massifs est arrangée de sorte que ces matériaux aient une bande interdite indirecte, car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne sont pas dans le même axe dans l'espace des vecteurs d'onde k . Les bandes d'énergie représentent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. La figure I.1 montre la structure de bandes d'un semi-conducteur massif à gap indirect. Les transitions électroniques entre les deux bandes ne se font pas d'une façon directe car elle nécessite une absorption ou une émission d'un phonon (énergie élémentaire de vibration). Ce processus est peu probable et trop complexe ; ce qui se traduit par un faible coefficient d'absorption et une faible probabilité de recombinaison des porteurs photo-générés dans les semi-conducteurs massifs.

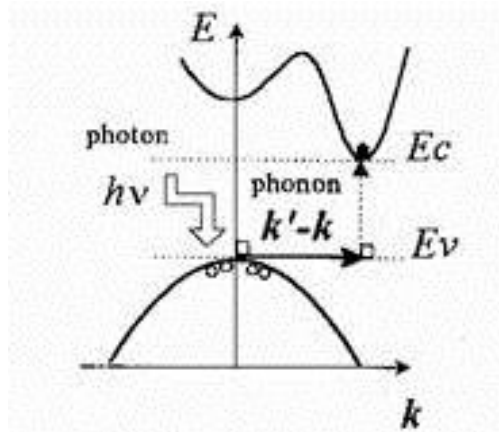


Figure I.1 Structure de bandes et mécanisme d'une transition électronique dans un matériau semi-conducteur à gap indirect [1].

Dans un nanocristal de petite dimension, le nombre d'atomes interagissant entre eux est suffisamment faible pour faire disparaître l'aspect 'continu' des bandes d'énergies : on observe alors une répartition en niveaux d'énergies discrets. Dans ces conditions, la structure de leurs bandes discrètes se rapprochent de celles d'une molécule, dont la bande de valence correspond à ce qui est appelée l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la bande de conduction à la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Par conséquent, la bande interdite (appelé souvent gap) est qualifiée de bande pseudo-directe, elle est équivalente à la différence en énergie entre l'orbitale occupée de plus haute énergie de la bande de valence et l'orbitale vacante de plus basse énergie (bande interdite HOMO-LUMO). La figure I.2 montre l'évolution de la structure de bandes en fonction du rayon de NCx.

L.T.Canham, en 1992, est le premier qui a mis en évidence le fort intérêt du confinement quantique. Il a montré une nette amélioration des recombinaisons radiatives et la possibilité de détection d'une forte luminescence à température ambiante et visible à l'œil nu dans le silicium nano-poreux [2]. Concernant les NCx, la quantification des niveaux d'énergie et l'élargissement de la bande interdite ont été prouvés dans les travaux de L.Brus [3] où les bases du calcul du confinement quantique ont été définies. En effet, les nanocristaux sont considérés comme des puits de potentiel en trois dimensions dans lesquels les charges sont confinées [3-5].

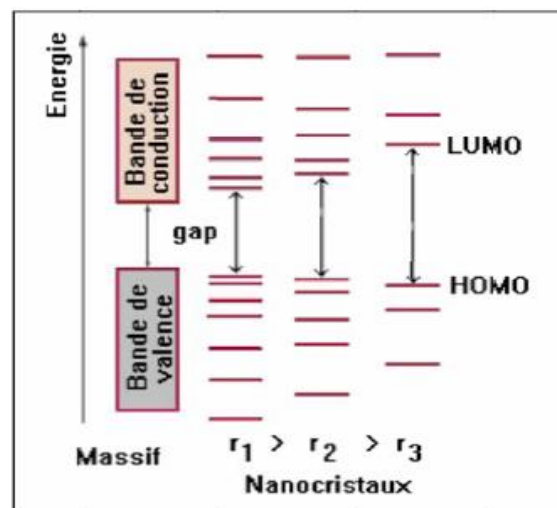


Figure I.2 Evolution de la structure de bandes en fonction de la taille des NCx [3].

Cela a permis la description d'un modèle de calcul de la bande interdite électronique en fonction de la taille des NCx. Le rayon de Bohr de ceux-ci définit la dimension maximale pour

avoir un confinement quantique. Au-delà, la structure de bandes est semblable à celle du matériau massif.

En première approximation, pour des NCx sphériques, la formule d'évolution de bande interdite en fonction de la taille est composée de trois termes : la bande interdite du matériau massif, l'énergie du confinement quantique d'un puit de potentiel sphérique, et l'énergie d'attraction coulombienne. Cela donne :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (I.1)$$

E_g est la bande interdite électronique d'un NC de rayon r , E_g^{massif} est la bande interdite du matériau massif. m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et du trou. La masse de l'électron ($m_e = 9,1.10^{-31}$ kg). \hbar est la constante de Planck réduite ($1,0546.10^{-34}$ J.s). ϵ_r et ϵ_0 sont la permittivité diélectrique relative du matériau et celle du vide ($\epsilon_0 = 8,854.10^{-12}$ F/m). Le rayon de Bohr peut s'exprimer par la relation suivante :

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) \quad (I.2)$$

A condition de connaître les paramètres m_e^* , m_h^* et ϵ_r du matériau, la bande interdite peut être calculée en fonction de la taille des NCx, si ceux-ci sont sphériques.

I.1.2 Propriétés optoélectroniques des NCx.

Dans la littérature, les deux principales propriétés optiques étudiées massivement sont l'absorption et la photoluminescence. Les excitons confinés dans un nanocristal peuvent absorber une énergie photonique supérieure à la valeur de l'énergie de la bande interdite du nanocristal (figure I.3). La détection d'un pic excitonique sur un spectre d'absorption des NCx représente alors une transition optique. L'énergie de la longueur d'onde de la transition correspond directement à la valeur de sa bande interdite. En revanche, la largeur de ce pic correspond directement à la dispersion des tailles des NCx. Il existe aussi des transitions optiques plus énergétiques (dans les faibles longueurs d'ondes) qui sont peu probables et qui sont attribués à des états excités de plus hautes énergies. Sur les spectres d'absorption, un épaulement à la longueur d'onde du pic excitonique peut être observé ; il est expliqué par la forte dispersion en taille des NCx [6,7].

La photoluminescence est par définition une désexcitation radiative. L'énergie du photon émis définit la nature de la photoluminescence. Si cette énergie est plus faible ou plus grande que l'énergie absorbée par l'exciton pendant l'excitation, alors il s'agit d'une fluorescence. Si c'est la même énergie absorbée qui est émise, on parle de fluorescence de résonance.

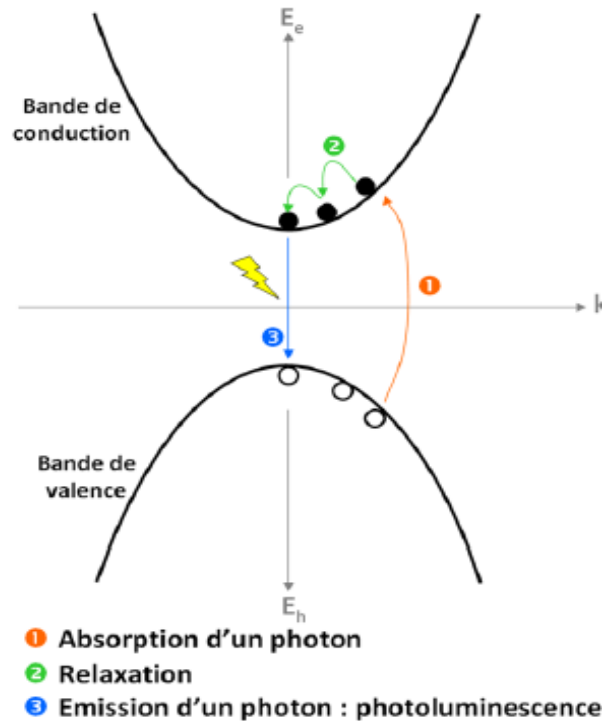


Figure I.3 Les différentes transitions radiatives dans les NCx [6].

La différence en énergie entre l'absorption et la photoluminescence est due généralement à l'absorption ou l'émission d'un phonon (vibration quantifiée du réseau). En effet, le phonon intervient quand l'exciton excité n'est pas dans un état stable dans la bande de conduction. Ce phénomène est aussi qualifié de relaxation.

Dans le cas où l'énergie du photon émis est plus faible que l'énergie du photon absorbé, ce décalage est appelé décalage de Stokes (figure I.4). Ce déplacement vers les énergies plus faibles (Redshift) est observé dans la majorité des cas des NCx [8]. Le décalage anti-Stokes existe aussi mais il est beaucoup moins probable. Il correspond à l'émission d'un photon plus énergétique que le photon absorbé, cette énergie est composée de l'énergie du photon absorbé et une faible quantité dans l'infrarouge sous forme de chaleur.

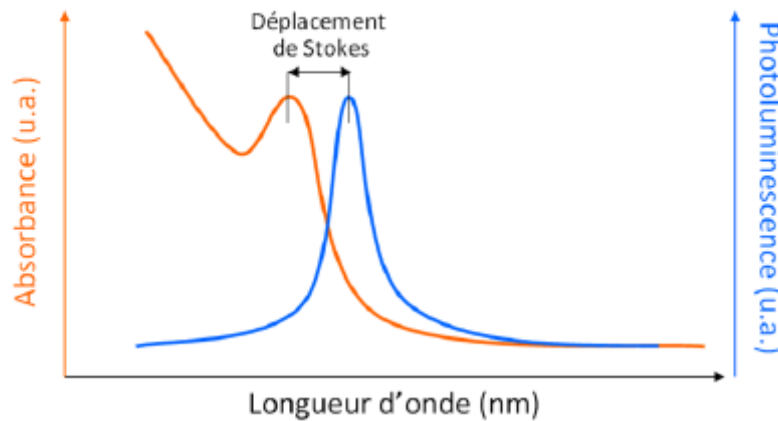


Figure I.4 Décalage de Stokes sur un spectre d'absorption et un spectre de photoluminescence [7].

Le deuxième type de luminescence est la phosphorescence. Elle est caractérisée par une transition non permise qui est devenue possible grâce au couplage spin-orbite. Cette transition s'effectue plus lentement que la première. Dans ce cas, la longueur d'onde d'émission correspond exactement à l'énergie d'absorption. La longueur d'onde ou la couleur de la lumière émise dépend de l'énergie de la bande interdite du matériau, d'où l'intérêt de maîtriser la fabrication des NCx afin de pouvoir ajuster leurs bandes interdites.

La figure I.5 montre le déplacement de la bande de photoluminescence en fonction de la taille des NCx de Si. On remarque que le déplacement de la bande en énergie n'a pas un comportement linéaire en fonction des dimensions des NCx. De plus, la présence de défauts de surface, ou une mauvaise passivation peuvent inhiber cette émission.

Dans le cas d'un alliage semi-conducteur, un autre facteur peut ajuster la fréquence de photoluminescence. Dans le cas d'un alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ présenté sur la figure I.6, nous pouvons voir que lorsque la teneur en Ge augmente le pic de la PL se déplace vers des énergies plus basses et atteint 1,21 eV pour l'échantillon avec $x=31\%$. Bien que la taille des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ augmente légèrement avec la teneur en Ge, le décalage observé est considéré comme étant principalement causé par le changement de la composition de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, car, si la taille de NCx de Si augmente de 3,8 à 4,7 nm, le déplacement du pic PL est seulement de 50 meV, (figure I.5) ce qui est beaucoup plus petit que le décalage actuel (240 meV) [9].

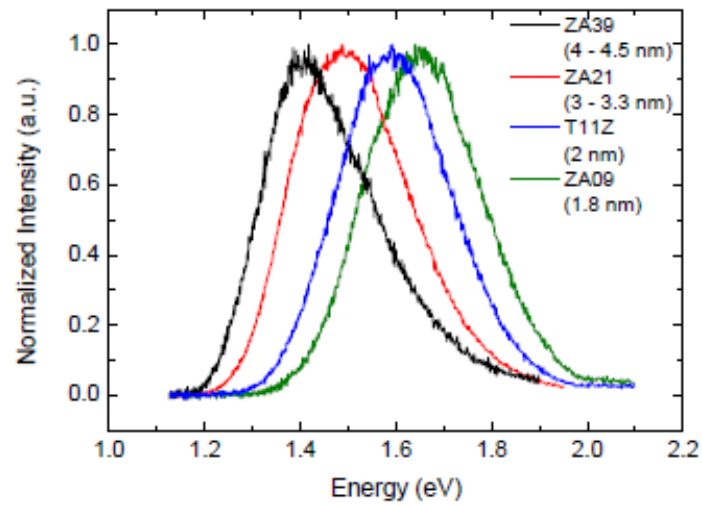


Figure 1.5 Spectres d'émission et d'absorption des NCx de Si de différentes tailles mesurées à 300 K [9].

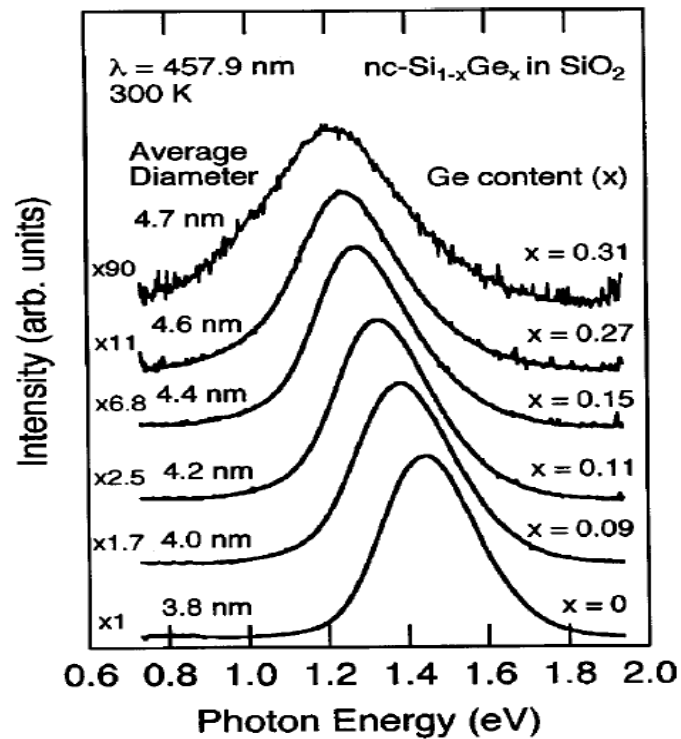


Figure 1.6 Spectres d'émission et d'absorption des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de différentes compositions dans le SiO_2 élaboré par co-pulvérisation cathodique [10].

I.1.3 Propriétés du transport dans les NCx.

Quand on parle généralement du transport de charges dans les NCx, on se réfère à un réseau de NCx, autrement dit, à un assemblage des NCx dans une matrice. Une distance suffisamment proche entre les NCx et une température relativement faible peuvent déclencher un fort couplage électronique [11-13]. C'est-à-dire que les NCx n'ont plus les propriétés électroniques des NCx isolés. Les états électroniques sont couplés et forment des états délocalisés sur les NCx. C'est le même phénomène qu'on peut remarquer sur les liaisons chimiques [14,15] où l'orbitale moléculaire est formé par le couplage des orbitales atomiques. Les états électroniques des NCx forment des bandes d'énergie permises comme des états électroniques des atomes dans un solide [16].

Le couplage dépend de plusieurs paramètres ; il diminue avec la distance entre les NCx et la hauteur de la barrière. D'autres éléments tels que les défauts de la structure, l'énergie des charges..., peuvent influencer ce couplage. Il est évident que la modulation du couplage demande la mise en œuvre de toute une ingénierie. Sachant qu'il existe deux régimes de couplage, régime à fort couplage et régime à faible couplage, vous trouverez ici une étude plus approfondie rapportée par les travaux de Talapin [17] et de Guyot-Sionnest [18].

I.1.4 Applications des NCx semi-conducteurs.

La dépendance de la bande interdite des NCx avec leurs tailles, leur permet d'être un candidat idéal pour de nombreuses applications dès lors que l'on maîtrise leurs propriétés optiques et électriques. Les NCx sont déjà utilisés comme émetteurs de lumière sous forme de diodes électroluminescentes où différentes couleurs du spectre peuvent être générées en utilisant le même matériau [19, 20]. Ils sont utilisés également dans la fabrication des batteries en lithium [21], ils suscitent l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs pour des applications biologiques [22]. Deux exemples d'application des NCx à base de semi-conducteurs dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque et la micro-électronique sont évoqués ci-dessous.

I.1.4.1 Application aux cellules solaires photovoltaïques.

Les NCx à base de silicium sont intéressants pour de potentielles applications dans le photovoltaïque, car le silicium massif domine le marché des cellules solaires commerciales. Par leur utilisation, les mécanismes de perte de puissance les plus importants dans les cellules solaires à bande interdite unique, peuvent être surmontés. Dans le premier concept, les NCx de Si avec leurs propriétés quantiques en fonction de la taille, peuvent permettre d'atteindre

des rendements plus élevés en absorbant la lumière d'un spectre solaire plus large. Avec les cellules solaires de troisième génération (tout en Silicium all-Si) et la maîtrise de l'ingénierie de la bande interdite, théoriquement le rendement est de l'ordre de 42,5% et 47,5% pour les cellules tandem à deux et à trois cellules, respectivement, en comparaison à 31 % pour une cellule Si à une seule jonction [23].

Une cellule entièrement constituée de silicium et de ses composés diélectriques avec d'autres éléments abondants (c'est-à-dire ses oxydes, nitrures ou carbures) fabriquée avec des techniques de couches minces est donc avantageuse en termes de potentiel de fabrication à grande échelle et de disponibilité à long terme de ses constituants. Une telle mise en œuvre en couche mince implique un dépôt à basse température sans traitement par fusion, ce qui implique également une cristallisation imparfaite avec des densités de défauts élevées. Par conséquent, les dispositifs doivent être fins pour limiter la recombinaison en raison de leurs courtes longueurs de diffusion, ce qui signifie qu'ils doivent avoir des coefficients d'absorption élevés [26]. Les nanostructures confinées de silicium avec des barrières de SiO_2 , Si_3N_4 ou SiC peuvent potentiellement remplir ces critères et permettre la fabrication d'une cellule tandem.

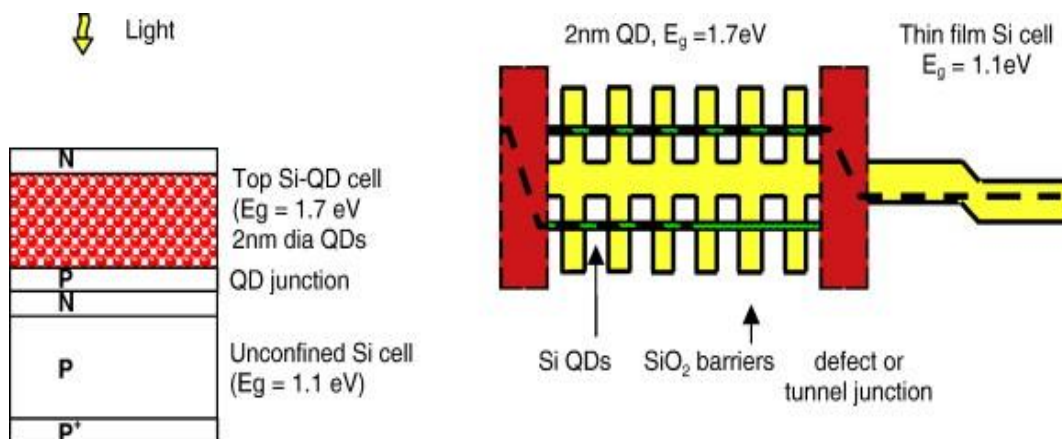


Figure 1.7 Schéma de cellule solaire tandem "tout silicium" et diagramme de bande. [24].

Dans le second concept, les NCx peuvent être utilisés pour la gestion avancée des photons suivant deux modes. On distingue la conversion ascendante (la génération d'un exciton unique avec plusieurs photons de basse énergie), et la conversion descendante (la génération d'excitons multiples après l'absorption d'un seul photon de haute énergie).

I.1.4.2 Application en micro-électronique : mémoire flash à base des NCx.

Le stockage d'informations dans les mémoires flash conventionnelles est basé sur le changement de la tension de seuil des transistors à effet de champ (TEC ou FET en anglais) par des impulsions de tension appropriées. Lors de la phase d'écriture, les porteurs de charges se dirigent vers la « grille flottante » où ils sont stockés en traversant l'oxyde par l'effet tunnel. La lecture est basée sur l'application d'une basse tension à la grille du TEC, et vérifié au fur et mesure en mesurant le courant source-drain. Les futures applications de grande performance telles que l'intégration des NCx dans les ordinateurs portables à la place des disques durs nécessite des éléments de dispositif de mémoire plus petits et plus rapides qui fonctionnent avec des tensions plus faibles. Cependant, la réduction des dimensions de l'oxyde de la grille est limitée dans le cas des mémoires flash conventionnelles. Le remplacement de la grille flottante par des nanocristaux isolés est une nouvelle technologie possible pour remplacer les dispositifs conventionnels. Un schéma d'un transistor à mémoire flash à base de nanocristaux est représenté sur la figure I-8. En cas de fuite, seule une partie des nanocristaux s'épuise et l'information est conservée.

S. Tiwari et al. [25] décrivent le mécanisme de stockage d'informations dans un tel dispositif. L'injection d'électrons s'effectue par l'effet tunnel direct de la couche d'inversion vers les NCx en appliquant une polarisation inverse au niveau de la grille. En conséquence, la charge stockée masque la charge de grille qui entraîne la réduction de la conductance dans la couche d'inversion, c'est-à-dire qu'elle décale efficacement la tension de seuil du dispositif.

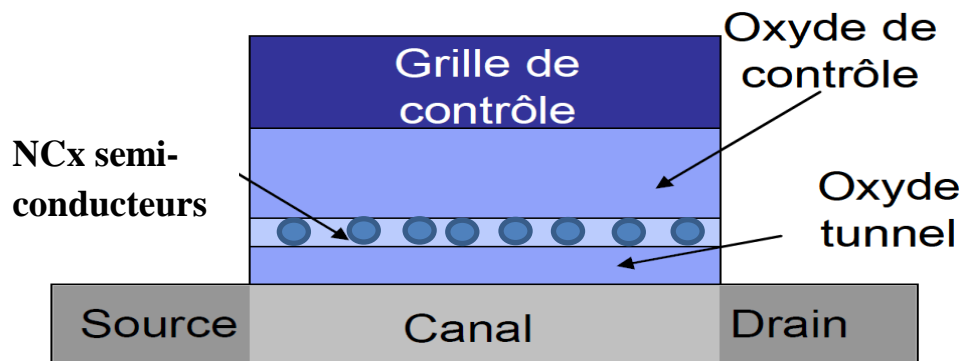


Figure I.8 Schéma d'une mémoire flash avec des NCx.

Les auteurs suggèrent un dispositif avec des tailles de NC de 5 nm avec une séparation de 5 nm et une épaisseur d'oxyde supérieure de 7 nm.

I.2 Propriétés physiques de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

I.2.1 Propriétés de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ massif.

Le silicium (Si) et le germanium (Ge) sont classés dans la colonne IV du tableau périodique de Mendeleiev, ils ont une structure cristalline de type diamant. Cette structure est constituée d'un système de cubique à faces centrées dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés, deux dans la moitié basse du cube, suivant une petite diagonale, et deux dans la moitié haute. La figure I.9 illustre la structure cristallographique diamant.

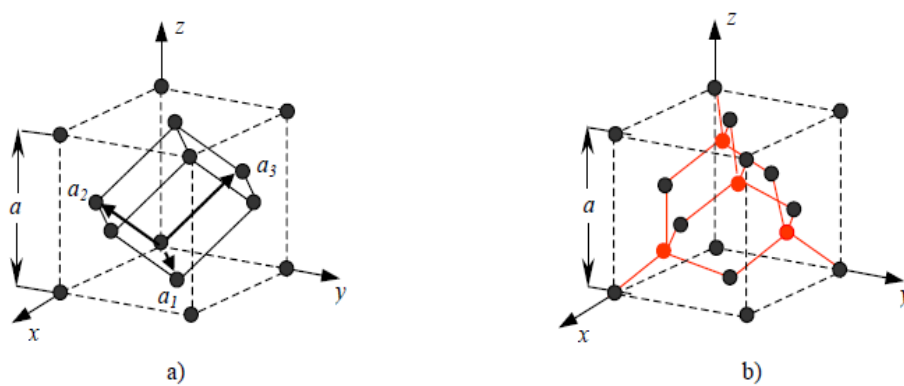


Figure I.9 Schéma d'une structure : a) : cubique à face centrée avec la maille primitive, b) diamant (en rouge, les atomes au quart de la diagonale principale du cube).

Le Si et le Ge ont des propriétés électroniques et cristallographiques voisines [26]. Ces deux éléments sont complètement miscibles et leur alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est une solution solide idéale dans toute la gamme de composition ($0 < x < 1$). Les propriétés physiques du Si et Ge massifs sont résumés dans le tableau I.1.

Paramètres	Si	Ge
Densité atomique (atomes/cm ³)	$5,0 \times 10^{22}$	$4,42 \times 10^{22}$
Densité D (g/cm ³)	2,329	5,323
Température de fusion °C	1412	940
Constant diélectrique	11,9	16
Paramètre de maille a (Å)	5,431	5,6575
Energie de gap indirect (eV)	1.12	0.66

Tableau I.1 : Différentes valeurs des propriétés structurales et électriques du Si, Ge à température ambiante [27, 28].

La différence de paramètre de maille entre le Si et le Ge est de 4,17% et le paramètre de maille de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ varie linéairement selon la loi de Végard [26] :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Si}} + x(a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}}) \quad \text{II.2)}$$

Dismukes et al [29] a proposé un autre modèle de calcul plus précis concernant le paramètre de maille de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à partir de sa composition. Ce modèle suggère de rectifier la variation linéaire du paramètre de maille par une variation parabolique de type :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 0,002733x^2 + 0,01992x + 0,5431 \text{ (nm)} \quad \text{(I.3)}$$

En utilisant les deux relations, nous avons tracé les courbes de variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la teneur en Ge dans l'alliage. D'après la figure I.10, nous constatons que la différence entre les deux méthodes du calcul de paramètre de maille est très légère.

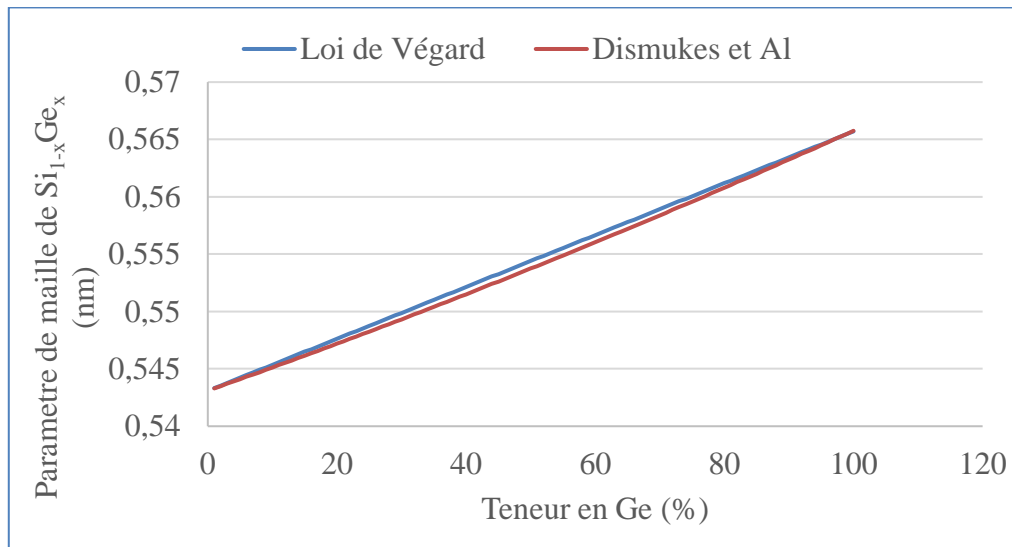


Figure I.10 Variation des paramètres de maille du $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à partir de la loi de Vegard et la relation du Dismukes et Al.

Puisque l'erreur relative entre les deux méthodes est faible, nous utiliserons la loi de Végard pour estimer la composition de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans la suite de ce travail.

Concernant la structure des bandes électroniques, les deux relations donnent une bande interdite indirecte. La bande interdite fondamentale est donnée par la différence d'énergie entre les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction. La bande interdite indirecte est de 1,17 eV à 0 K [30] (1,12 eV à 300 K) pour le silicium et 0,74 eV à 1,5 K [31] (0,66 eV à 300 K) pour le germanium, respectivement. Le système de matériaux

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est un système d'alliage avec des propriétés exceptionnelles. Il forme un alliage aléatoire idéal. Le Si et le Ge sont miscibles dans des proportions arbitraires dans la phase solide.

En effet, le Si et le Ge ont des propriétés structurales et chimiques suffisamment similaires pour être utilisées dans une technologie purement Si. Dans les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, la bande interdite fondamentale peut être ajustée avec la teneur en Ge dans le mélange [32]. Dans les cristaux massifs de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, le caractère natif de la bande de conduction de silicium est maintenu jusqu'à $x=0,84$. Au-delà de cette valeur, les minimums de bande de conduction deviennent de type germanium. L'énergie de bande interdite calculée de l'alliage est représentée en fonction de la teneur en Ge sur la figure I.11, et comparée aux données de luminescence [33].

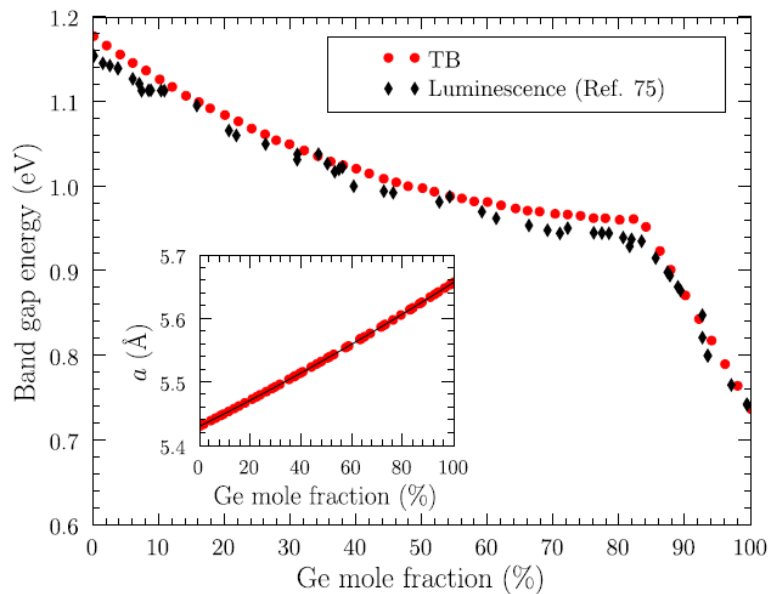


Figure I.11 Variation de l'énergie de bande interdite d'un alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la teneur en Ge [33].

I.2.2 Propriétés de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanostructuré.

En comparaison avec les propriétés électroniques du Si, le Ge a une constante diélectrique plus grande et des masses effectives pour les électrons et les trous plus petites. Les nanostructures de Ge présentent des effets quantiques plus importants que les nanostructures de Si [34,35]. Le rayon de Bohr de l'exciton (R_b) est plus grand pour le Ge, de l'ordre de $R_b = 24,3$ nm alors que pour le Si, il est de l'ordre de $R_b = 4,9$ nm. En mélangeant le Si et le Ge, les

NCx en alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ offrent un tout nouveau degré de liberté en modifiant les contenus relatifs des deux matériaux pour optimiser leurs propriétés optoélectroniques. De ce fait les NCx de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ peuvent être utilisés pour répondre à plusieurs exigences de taille car la variation compositionnelle des NCx en alliage modifie les propriétés optiques et physiques, tout en conservant une petite taille.

Il a été démontré que l'énergie de la photoluminescence de NCx Si est ajustable de l'énergie de la bande interdite du Si massif jusqu'à la gamme du visible (vers ~ 2 eV) en contrôlant simplement sa taille [36-41]. Cette gamme de photoluminescence peut être étendue par la formation d'alliage de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, parce que l'énergie de la bande interdite des NCx d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ passe de la bande interdite élargie de NCx de Si à celle de NCx de Ge en fonction de la teneur en Ge [42-45]. La grande possibilité de contrôler l'énergie de la bande de photoluminescence suscite un grand intérêt dans le développement de dispositifs émetteurs de lumière à base de Si. De même pour les applications photovoltaïques, les NCx d'alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ peuvent être conçus pour absorber une large gamme du spectre solaire, en variant leur composition.

Les NCx semi-conducteurs ont également une intéressante application en nanoélectronique [46,47]. En particulier, les mémoires flash qui utilisent des NCx permettant d'améliorer la fiabilité du dispositif [48] au lieu d'utiliser une porte flottante conventionnelle. Les NCx d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ offrent l'avantage de régler finement la structure de bande électronique, qui joue un rôle important dans les propriétés de charge / décharge et de rétention de l'élément de mémoire.

I.3 Synthèse des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans un oxyde par implantation ionique.

La fabrication des dispositifs de hautes performances à base des nanocristaux de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nécessite le contrôle et la maîtrise de leurs propriétés structurales et électriques [49,51]. Ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs tels que la taille des particules, la composition atomique, leur forme, l'état de leur surface et l'uniformité de la composition.

En prenant en compte seulement la thermodynamique des matériaux massifs, les nanocristaux de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans une matrice de SiO_2 doivent avoir une structure d'alliage homogène dans laquelle les atomes de Si et de Ge sont répartis aléatoirement [46]. Cette situation a été

rapportée pour le recuit d'un film de SiO₂ sursaturé en Si et en Ge obtenu par la pulvérisation cathodique [42] et l'implantation ionique [52].

Cependant d'autres structures ne peuvent pas être négligées dans un tel système de matériau quand on prend en considération d'autres facteurs qui rentrent dans la cinétique de formation. Il y a eu plusieurs études théoriques sur les amas d'alliages de Si_{1-x}Ge_x indiquant qu'une structure cœur-coquille peut être plus stable qu'une structure homogène [52,53]. Expérimentalement, cette structure a été obtenue pour des échantillons préparés par co-pulvérisation cathodique magnétron et recuits à haute température. Il a été rapporté que les NCx de Si_{1-x}Ge_x riches en Ge ne présentent pas une structure homogène, mais plutôt une structure cœur-coquille constituée d'un cœur cristallin de Ge pur et d'une coquille Si_{1-x}Ge_x amorphe [54,55]. Cette structure coquille-cœur des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x a été rapportée dans d'autres travaux.

Alonso et al [56] par MBE, Malachias et al [57] en utilisant la gravure chimique ont observé des ilots de Si_{1-x}Ge_x qui présentent un profil sphérique constitué d'un noyau riche en Si recouvert d'une coquille riche en Ge. En effet, Plusieurs effets peuvent contribuer au résultat final, qui pourrait être différent pour une particule de Si_{1-x}Ge_x homogène relaxée. La transition entre les deux structures a été étudiée en fonction de la température de recuit pour des NCx de Si_{1-x}Ge_x dans une matrice de SiO₂ élaborée par co-pulvérisation par N.A.P Mogaddam et al. [58]. Les auteurs ont montré qu'à haute température pour des durées de recuit de moins d'une heure, les NCx de Si_{1-x}Ge_x présentent une structure homogène. L'augmentation du temps de recuit d'une heure à trois heures, pour les échantillons à grande teneur en Ge, conduit à une séparation de phase des NCx. Ceci donne des NCx avec un cœur en alliage riche en Si recouvert par une coquille en alliage Si_{1-x}Ge_x riche en Ge.

Après les observations de ce phénomène par tous ces auteurs, jusqu'à ce jour, le mécanisme de formation et/ou de séparation de phase des NCx de Si_{1-x}Ge_x n'est pas encore étudié dans le détail. En revanche, la seule étude de l'élaboration de NCx de Si_{1-x}Ge_x par implantation ionique a été réalisée par J. G. Zhu [51], les NCx cristaux obtenus ont une structure homogène.

I.3.1. L'implantation ionique

I.3.1.1 Principe de l'implantation ionique.

L'implantation ionique est un procédé inventé en 1954 par William Shockley. Cette technique consiste à introduire des ions énergétiques dans un matériau pour modifier ses propriétés. A l'origine, l'utilisation de l'implantation ionique était exclusivement réservée pour le dopage des semi-conducteurs. Avec le progrès technologique, l'implantation ionique a permis d'améliorer les propriétés des métaux ; par exemple l'implantation d'azote améliore les propriétés tribologiques des aciers [59, 60, 61].

L'intérêt majeur de l'implantation ionique est de s'affranchir des limites de la thermodynamique (limite de solubilité d'un élément A dans un élément B) et de créer des nouvelles phases dans les matériaux. La modification des propriétés du matériau est l'application recherchée dans de nombreux domaines, ce qui fait que ce procédé est présent dans l'aéronautique où les constructeurs s'en servent pour augmenter la résistance des matériaux à la corrosion.

C'est dès les années 90, que l'implantation ionique a été utilisée pour la première fois pour former des particules de taille nanométrique d'argent et d'or dans des verres de silice [62].

Les principales étapes du procédé sont :

- **L'ionisation** : généralement la source du l'élément à planter est sous forme gazeuse, la décomposition de la molécule se fait dans une chambre d'ionisation. La décomposition s'effectue à l'aide d'un filament émetteur d'électrons, c'est la technique la plus répandue. Les collisions entre les électrons et les molécules du gaz vont créer un plasma qui est constitué d'ions, d'électrons et d'atomes neutres. Ce plasma est maintenu grâce un champ électrique alternatif.

- **L'extraction et l'accélération** : une fois que le plasma est créé et stabilisé, les ions positifs sont extraits et accélérés par un fort champ électrique dans un canal sous vide vers un aimant analyseur. Le champ magnétique généré par l'aimant assure le tri des ions en fonction de leurs masses (force de Lorentz) et permet de sélectionner l'espèce souhaitée qui subit l'accélération finale.

-L'implantation : les ions à implanter pénètrent le matériau avec une énergie choisie, acquis par accélération, afin de maîtriser la profondeur d'implantation. La structure du matériau cible est modifiée et influence ses propriétés.

I.3.1.2. Le pouvoir d'arrêt du matériau

Les ions incidents pénètrent dans le matériau cible et subissent diverses interactions avec les atomes du matériau ; au cours de la trajectoire des ions leurs énergies diminuent jusqu'à s'annuler à une profondeur appelé parcours moyens de pénétration R_p . La perte d'énergie des ions lors de la pénétration dépend des propriétés du matériau cible. Cette perte est caractérisée par le pouvoir d'arrêt du matériau.

Le pouvoir d'arrêt du matériau traduit la diminution de l'énergie cinétique des ions incidents dans le solide qui est appelé également la section efficace de ralentissement, cette propriété est caractérisée par la perte d'énergie par unité de profondeur ($\frac{\Delta E}{\Delta x}$).

Dans la littérature existe deux processus qui décrivent cette perte d'énergie [63,64], ils dépendent de l'énergie et de la masse atomique de l'ion. Le premier processus est basé sur les collisions nucléaires (S_n) qui se produites par un choc élastique des ions avec les atomes du matériau. Quant au deuxième processus, il est basé sur les interactions électroniques (S_e) qui se produisent lors des diffusions inélastiques des ions avec le nuage électronique des atomes du matériau cible. Le pouvoir d'arrêt total (S) qui est proportionnel à la perte d'énergie de l'ion résulte de la superposition de ces deux processus. Il peut être écrit comme suit [65] :

$$S(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} = S_n + S_e \quad (I.4)$$

Où :

E : l'énergie cinétique de l'ion incident.

S_n : le pouvoir d'arrêt nucléaire.

S_e : le pouvoir d'arrêt électronique.

N : concentration atomique de la cible.

Dans le cas d'un matériau composé de plusieurs espèces atomique, le pouvoir d'arrêt total est la somme pondérée des contributions de ces différentes espèces (loi de Bragg) :

$$S(E) = \sum_i N_i S_i(E) \quad (I.5)$$

La variation du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident est présentée sur la figure I.12. Cette variation est valable quelle que soit la nature de l'ion incident et le matériau cible. Trois régions distinctes apparaissent :

Zone I : Correspond à la région des faibles vitesses, dans cette zone les interactions nucléaires sont prépondérantes ($S_n > S_e$). La contribution de S_n est plus importante quand la masse de l'ion est plus grande.

Zone II : Dans cette zone, le pouvoir d'arrêt électronique est dominant et passe par un maximum pour une vitesse égale à $2Z_1V_0$ (V_0 est la vitesse de Bohr, soit $2.2 \cdot 10^8$ cm/s, et Z_1 est le numéro atomique de l'ion incident).

Zone III : Dite de Bethe-Block, dans cette zone la probabilité d'ionisation complète de l'ion devient importante. Les interactions électroniques seront par conséquent moins nombreuses. Le pouvoir d'arrêt diminue avec l'augmentation de l'énergie.

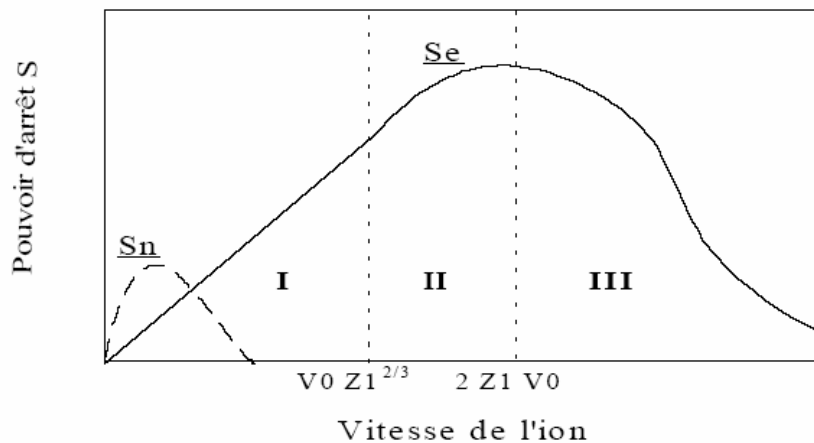


Figure I.12 Composantes nucléaires et électroniques du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident [66].

I.3.1.3. Effets secondaires lors de l'implantation

Lors de la pénétration des ions accélérés dans le matériau, différentes interactions peuvent se produire entre ceux-ci et les atomes du matériau cible (Figure I.13). Ces interactions sont [63] :

- Des chocs élastiques : transfert de l'énergie cinétique (quantité de mouvement) aux atomes du matériau cible.
- Des chocs inélastiques : excitation-ionisation de la cible (peut être accompagné par une émission de photon).
- Apparition de diverses réactions nucléaires.

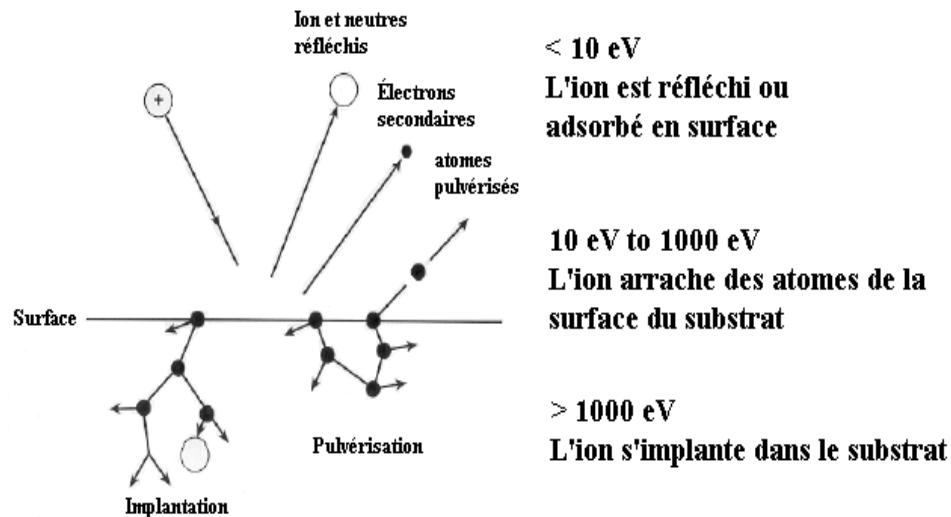


Figure I.13 Les différentes interactions ion-matière lors d'une implantation [67].

L'apparition de chacune de ces interactions dépend des caractéristiques de l'ion incident telles que la masse, la charge et l'énergie. Par ailleurs, d'après la figure I.13, il est clair que pendant l'implantation d'autres phénomènes peuvent se produire, il s'agit de :

- *La rétrodiffusion des ions incidents* : L'ion incident peut diffuser sur les noyaux des atomes du matériau cible, dont certains peuvent rétrodiffuser, cela peut induire un écart entre la dose prévue et la quantité d'ions réellement implantés.
- *La pulvérisation de la surface* : ce phénomène se produit par un transfert d'énergie cinétique de l'ion incident à des atomes proches de la surface ; ceci a pour conséquence l'arrachement de ces derniers. On appelle également ce phénomène par l'érosion de la surface.
- *La création de défauts* : Dues aux interactions nucléaires, plusieurs défauts peuvent se créer dans le matériau cible en fin de parcours (S_n prépondérant) : lacunes, amorphisation, agrégats atomiques. Ce phénomène se produit quand l'énergie transférée aux atomes cibles est supérieure à l'énergie de liaison du solide.

I.3.1.4. Profil d'implantation.

Le profil de concentration des ions implantés en profondeur dépend essentiellement de l'énergie de l'ion (énergie cinétique acquise pendant l'accélération), de sa masse et la densité du matériau cible. Le profil montré dans la figure I.14 a la forme d'une distribution Gaussienne centrée autour d'une distance appelée le parcours moyen des ions R_p (Projected Range). Selon la nature et l'énergie des ions, l'érosion de la surface résultante de la pulvérisation de la surface peut être importante. Ce phénomène peut entraîner une modification du profil de distribution. Le profil de distribution en profondeur est caractérisé par le parcours moyen de pénétration R_p et l'écart ΔR_p .

A partir de ces deux entités on peut déterminer la concentration de l'élément implanté à la profondeur x par le biais de l'équation I.4.

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (\text{I.5})$$

n_0 est la concentration maximum d'atomes. On peut la calculer à partir de la fluence (la dose N) de la quantité à implanter. Dans le profil de distribution, elle correspond à l'intégrale de la concentration en fonction de profondeur et s'exprime par l'équation I.5.

$$n_0 = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (\text{I.6})$$

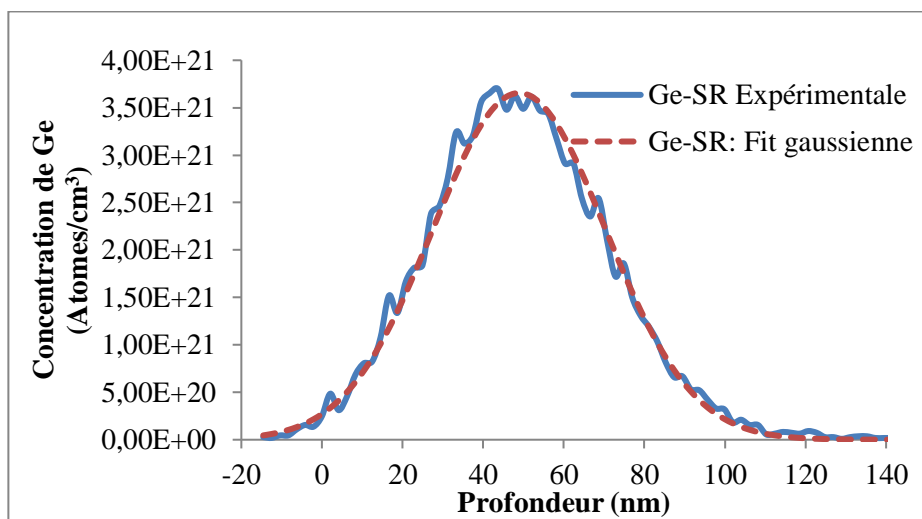


Figure I.14 Profil expérimental obtenu par RBS et sa courbe d'ajustement par simulation de distribution de Ge implanté dans une couche de SiO_2 non recuit (SR).

I.3.1.5 Avantages et inconvénients de l'implantation ionique.

L'implantation ionique est caractérisée essentiellement par :

- La pureté du faisceau sélectionné au niveau isotopique.
- Un contrôle précis de la dose et de la profondeur de pénétration des ions.
- La répartition spatiale des atomes : celle-ci est contrôlée par l'énergie des ions.

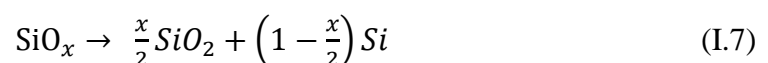
Les inconvénients majeurs de la technique sont :

- Le phénomène d'érosion superficielle.
- L'endommagement inévitable de la cible durant le ralentissement des ions.
- La diffusion inévitable de certaines espèces implantées durant le recuit obligatoire après l'implantation.

I.3.2 La formation des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x par implantation ionique.

L'enrichissement des oxydes en silicium (SiO_x avec x<2) suivi d'un traitement thermique est une méthode largement employée pour la formation des NCx de Si [68,69].

L'implantation ionique offre la possibilité de former les NCx dans une région précise où l'énergie et la dose des ions sont les seuls facteurs qui déterminent le profil de distribution des NCx et leurs tailles dans la matrice. L'apport de l'énergie sous forme de chaleur déclenche la séparation en deux phases le Si et le SiO₂, avec la formation des NCx de Si. Cette variation de la structure est conforme au diagramme de phase Si-O [70] où on observe que le SiO_x n'est pas stable thermodynamiquement en dessous de 1687K. Dans ce cas, on observe la formation de deux phases du Si pur et du SiO₂. Cette décomposition peut être décrite par l'équation de démixtion suivante :



La formation des NCx de Si_{1-x}Ge_x dans le SiO₂ s'appuie sur le même principe, c'est-à-dire avec une sursaturation de la matrice par les deux éléments Si et Ge. Le Ge est un élément qui ne précipite pas dans une matrice hôte de SiO₂ à température ambiante. Des auteurs ont montré que la formation des NCx de Ge dans la matrice de SiO₂ nécessite une température de recuit relativement basse comparée à celle de la formation des NCx de Si. Ceci peut être justifié par la forte mobilité des atomes de Ge dans SiO₂ par rapport aux atomes de Si. Des valeurs

très élevées de l'énergie d'activation pour la diffusion « intrinsèque » du Si dans le SiO₂ ont été mesurées, par exemple 5,34 eV [71]. Un excès d'interstitiels de silicium (et/ou de lacunes d'oxygène) semble accélérer cette diffusion [71], [72] mais elle reste toujours très inférieure à celle du germanium, dont l'énergie d'activation a été estimée par des calculs ab-initio à 3,5 eV [72]. L'implantation du Ge et du Si dans le SiO₂ conduit à l'endommagement de la structure de l'oxyde sur toute la zone implantée. Dans cette zone, l'introduction du Si et du Ge mène à la formation du GeO₂ avec le SiO_x. L'oxyde de Ge sera réduit en la présence du Si suivant la réaction suivante :



Cette réaction est spontanée selon le calcul effectué par I. Barin [73]. Elle a été expérimentalement validée en utilisant la Co-pulvérisation cathodique de SiO₂-Si-Ge (Ge variable), Takeoka et al [74].

D'après les deux relations précédentes, l'alliage Si_{1-x}Ge_x se forme après la démixtion du Si et du Ge implantés dans l'oxyde pendant le recuit thermique en deux phases solides : le SiO₂ et le Si_{1-x}Ge_x homogène. Les mécanismes de la nucléation et la croissance des NCx de Si_{1-x}Ge_x restent toujours flou, car il s'agit d'un alliage de deux éléments en sursaturation dans la matrice. Dans notre travail, nous considérons que les mécanismes de nucléation et la croissance de NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x sont les mêmes pour les NCx de Si pur ou de Ge pur. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la miscibilité du Si et du Ge et sur leurs structures cristallographiques qui sont identiques.

La problématique de la croissance des particules [75] a été traitée en 1900 par W. Ostwald et al. C'est ce qu'on appelle la maturation d'Ostwald. La théorie moderne de la croissance des particules a été développée par Lifshitz et Slyozov [76], C. Wagner [77] et G.W.Greenwood [78] ont révisé cette théorie. Récemment, elle a été adaptée à la formation des nanocristaux dans des matrices diélectriques [79]. Le déclenchement de la nucléation des espèces introduites dans le cas de l'implantation ionique est possible au cours de l'implantation (matrice sursaturée), il dépend du coefficient de diffusion de l'espèce implantée dans la matrice et du bilan thermique lors de l'implantation comme le montre la figure I.15. Quand ces amas se forment, ils sont extrêmement petits, probablement de l'ordre de 1 nm, et ils sont considérés comme étant de forme sphérique. Pendant le processus de recuit, la croissance de ces structures minuscules se produit via un mécanisme de diffusion. Par la suite,

les plus gros grains formés se développent au détriment des plus petits grains, c'est la maturation Ostwald.

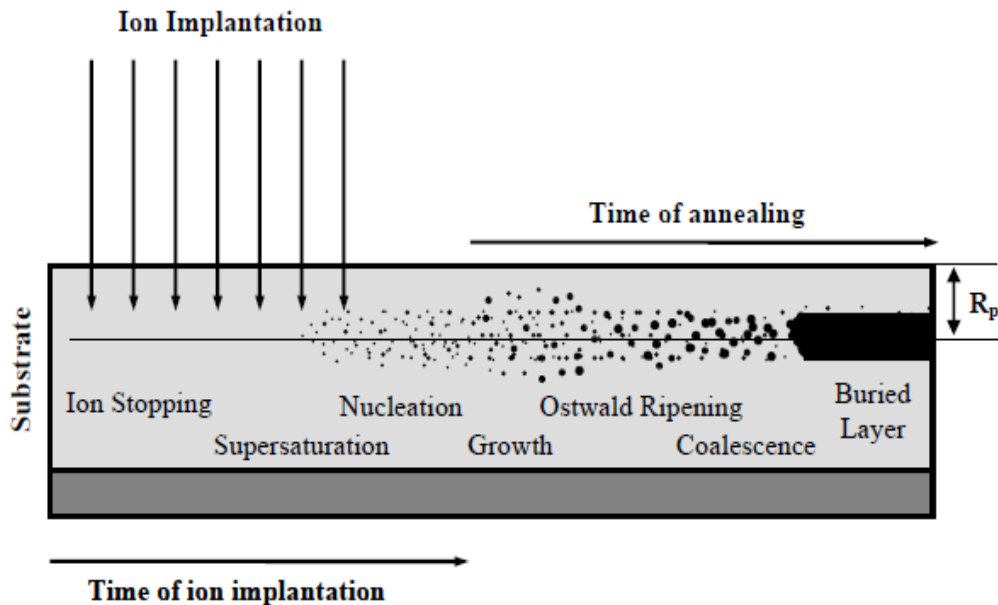


Figure I.15 Les étapes de la formation des NCx par implantation ionique [79].

I. 4 Synthèse des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans des couches minces de SiO_xN_y par PECVD et par implantation ionique.

I. 4.1 Propriétés structurales des films de SiO_xN_y .

Les films minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) ont été largement étudiés pour leur utilisation dans la nouvelle génération de dispositifs microélectroniques et optoélectroniques en raison de la possibilité de contrôler leurs propriétés optiques et électriques par l'ajustement de leur composition chimique [80,81].

L'oxynitride de silicium stœchiométrique, donné par la formule Si_2ON_2 , est un composé régi par la règle de Mott [82-87], où chaque atome de Si est lié quatre fois avec quatre atomes de O et/ou de N [83,84]. Dans le cas de l'oxynitride de silicium non stœchiométrique (SiO_xN_y), comme pour tous les alliages non stœchiométriques amorphes tétraédriques, deux modèles différents peuvent décrire sa structure, les modèles de liaison aléatoire (RBM) et de mélange aléatoire (RMM). Le modèle RMM suppose que les films a- SiO_xN_y sont formés par un mélange de deux phases : SiO_2 et Si_3N_4 . Le modèle RBM considère que ces matériaux sont

constitués par des liaisons Si-O et Si-N combinées dans cinq types de tétraèdres : $\text{SiO}_v\text{N}_{4-v}$ où $v = 0, 1, 2, 3, 4$ [82-84]. Dans le cas de matériaux riches en Si, des liaisons Si-Si sont également présentes et donc les tétraèdres autorisés sont du type $\text{SiSi}_j\text{O}_k\text{N}_{4-(j+k)}$ où $j, k = 0, 1, 2, 3, 4$ et $j + k \leq 4$.

Pour certaines applications telles que les transistors MOS, les condensateurs et les guides d'ondes, il est nécessaire d'utiliser un film homogène de type RBM, pour ne pas modifier la constante diélectrique ou l'indice de réfraction qui endommagent les performances du dispositif. En revanche, pour les dispositifs à LED, la PL visible à température ambiante dans les films d'oxynitride riche en Si a été attribuée à la présence de clusters de silicium amorphe dans le film, mieux expliqués par le modèle RMM [85].

I.4.2 Principe de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur CVD sont variées et diffèrent principalement par la méthode d'activation des réactions chimiques nécessaires au dépôt de couches minces. La technique PECVD présente plusieurs avantages par rapport à ses concurrents. Son principal intérêt est une température de dépôt relativement faible, inférieure à 500°C contre plus de 800°C pour les CVD à activation thermique. Cette température basse de dépôt est permise par l'excitation électromagnétique induisant le plasma. Par ailleurs, l'excitation électromagnétique peut être assurée par radiofréquence (RF) ou par micro-onde (MW), ce qui va générer une chimie différente lors de la production du plasma, et donc des films de composition, de nature et de propriétés différentes.

I. 4.2.1. Nature du plasma.

Un plasma est un milieu gazeux ionisé, caractérisé par ses densités d'espèces neutres (n_0), d'ions positifs (n_i) et d'électrons (n_e). Le plasma est conducteur et globalement neutre ($n_e = n_i$). Pour initier un plasma dans le réacteur, de l'énergie fournie par une excitation électromagnétique (RF ou MW) apporte aux espèces gazeuses présentes une énergie suffisante pour engendrer des collisions entre les espèces. Ces collisions engendrent l'extraction d'électrons et la création d'ions. Le plasma est généré dans le réacteur. La faible proportion d'électrons présente au départ dans l'enceinte suffit à lancer le plasma pour ioniser localement les espèces et créer un effet d'avalanche. Lorsque le plasma est généré, il est nécessaire que

l'énergie apportée via les sources électromagnétiques reste supérieure aux pertes enregistrées (recombinaisons, chocs inélastiques, . . .) pour éviter qu'il ne s'éteigne. L'excitation électromagnétique va entretenir les collisions entre les espèces dans l'enceinte du réacteur. Les collisions élastiques vont entraîner une répartition de l'énergie dans le gaz alors que les collisions inélastiques vont faire apparaître de nouvelles espèces. Les interactions entre les différentes espèces chimiques qui se produisent dans un plasma sont diverses et dépendent de nombreux paramètres (température, pression, densité d'espèce...). Pour le dépôt proprement dit, on distingue deux étapes : la production d'espèces réactives et les mécanismes de surface qui entraînent le dépôt de ces espèces.

I.4.3 Elaboration de NCx de Si dans des films de SiO_xN_y par PECVD.

Les nanocristaux semi-conducteurs incorporés dans les oxydes de silicium peuvent être appliqués dans des dispositifs microélectroniques et optoélectroniques [86-88], cellules solaires tout-silicium à haute efficacité [89-91], capteurs d'image ou photodiodes. Cependant, un contrôle précis de leur taille ainsi qu'une bonne qualité d'interface sont essentiels pour de telles applications. Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) semblent être un moyen très approprié pour produire de tels dispositifs. En particulier, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) qui répond à plusieurs exigences de la technologie MOS et offre de nombreux avantages en termes de qualité de film, de reproductibilité et de flexibilité. Un avantage supplémentaire de la technologie PECVD, en particulier pour les applications de cellules solaires, est le fait qu'elle est facilement évolutive.

Jusqu'en 2002, cette technique était principalement appliquée à des superstructures composées de couches minces alternées de silicium amorphe (a-Si) et de SiO₂ [92, 93]. Par un traitement thermique, le silicium amorphe (a-Si) forme des nano-agrégats cristallins. Leur diamètre est contrôlé par l'épaisseur du film de a-Si tandis que la couche de SiO₂ agit comme une barrière de diffusion. Cependant, cette méthode de préparation conduit à une cristallisation mal maîtrisée dans les barrières de SiO₂ et conduit à des joints de grains entre les différentes régions cristallines (Figure I.16) qui agissent comme des centres de recombinaison non radiatifs [94].

En 2002, ce problème a été résolu par M. Zacharias et al avec l'introduction de l'approche super-réseau en combinaison avec la décomposition des oxydes sous-

stœchiométriques (SiO_x) [95]. Au lieu de a-Si, ce sont des couches de SiO_x qui sont utilisées comme couches de cristallisation. Comme le SiO_x n'est pas stable à haute température, il se décompose lors du recuit dans les deux composants stables Si et SiO_2 de la même manière que nous l'avons évoqué dans le cas de l'implantation de Si dans le SiO_2 . Le traitement à haute température des super-réseaux $\text{SiO}_x / \text{SiO}_2$ conduit à la cristallisation de l'excès de Si en des NCx de Si quasi sphériques et noyés dans une matrice de SiO_2 .

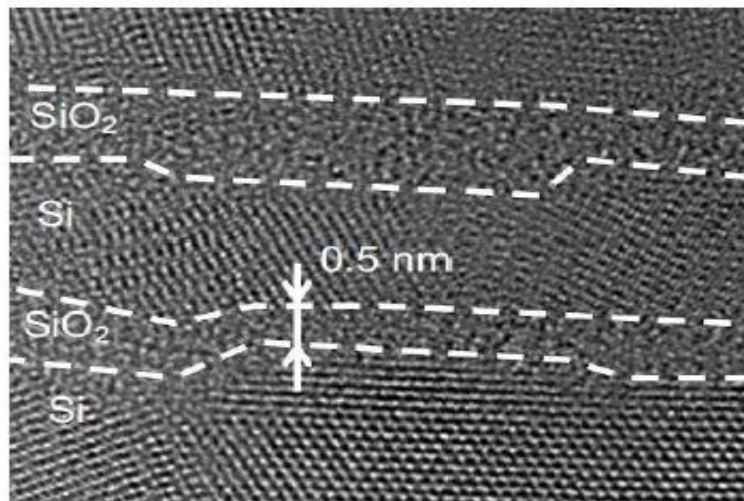


Figure I.16 Image HRTEM de la structure d'un réseau de a-Si/SiO₂ après un recuit à haute température [94].

Un schéma de ce processus et un exemple de résultat expérimental sont montrés sur la figure I.17a et la figure I.17b, respectivement. Comme le montre le schéma de la Figure I.17(c), la taille des NCx de Si est contrôlée par l'épaisseur de la couche de SiO_x , et la densité latérale des NCx de Si est contrôlée par l'épaisseur des barrières de diffusion. En outre, l'utilisation de SiO_x offre également la possibilité de contrôler la densité latérale de NCx de Si via la valeur x.

Il convient de rappeler que le présent travail concerne les oxynitrides (SiO_xN_y) et non seulement les oxydes SiO_x . Dans la littérature, Kim *et al.* [96], F. Delachat [97,98] et M. Carrada *et al.* [99] ont réussi à élaborer des couches de nitrure de silicium contenant des nanoparticules de Si. La structure d'oxynitride de silicium riche en silicium n'est pas stable également lors du recuit thermique [100]. L'excès de silicium sera défini dans ce cas, selon la valence de

chacun des atomes, en supposant que le nombre de liaisons O-O, N-N et O-N est négligeable (forte énergie de liaison [101,102]). Le Si en excès est alors estimé selon la relation I.8.

$$[Si]_{excès} = \frac{1}{4}(4[Si] - 2[O] - 3[N]) \quad (I.9)$$

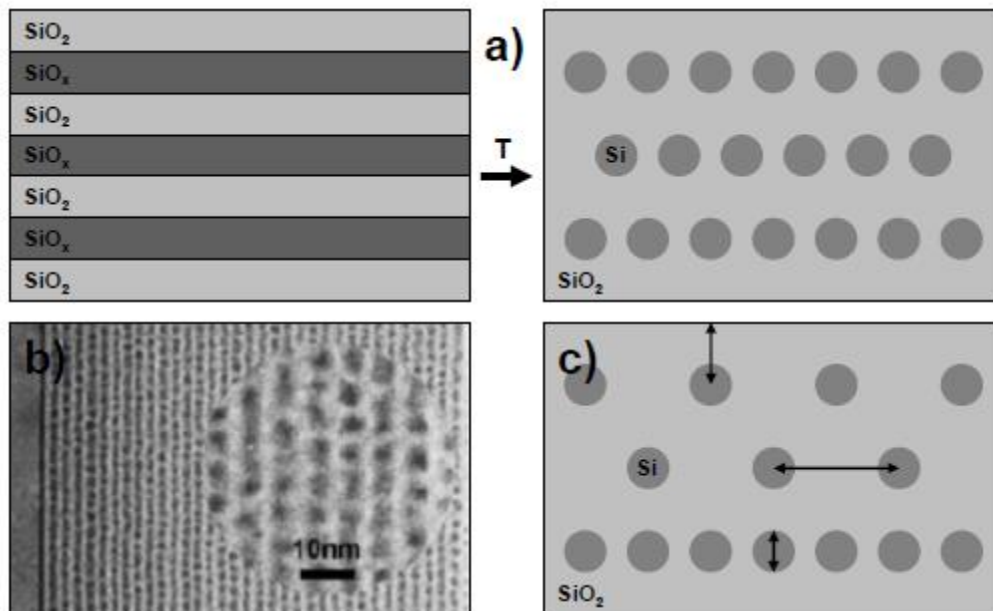


Figure I.17 a) : Schéma d'un super-réseau SiO_x/SiO_2 pour le contrôle de la taille des NC_x de Si grâce à l'épaisseur de la couche de SiO_x . (b) Image MET d'un super-réseau SiO_1/SiO_2 après recuit, (c) Schéma des possibilités de contrôle de la taille de NC_x de Si et de leur densité [95].

Dans notre cas, les dépôts de couche minces de SiO_xN_y ont été réalisés par la méthode de dépôt PECVD. L'utilisation conjointe de deux gaz SiH_4 et N_2O permet de disposer des atomes nécessaires à la formation d'oxynitride de silicium [103]. La taille des nanoparticules est d'autant plus grande que le bilan thermique et l'excès de Si le sont (Figure I.18).

Afin de fabriquer des NC_x de $Si_{1-x}Ge_x$ dans un film de SiO_xN_y , nous avons utilisé l'implantation ionique pour l'introduction de Ge dans un film sursaturé en Si. En effet, l'oxyde de silicium comme le nitrure de silicium, riches en silicium, ne sont pas des phases stables [100]. Le recuit thermique favorise alors la démixtion des trois phases : SiO_2 , Si_3N_4 et $Si_{1-x}Ge_x$.

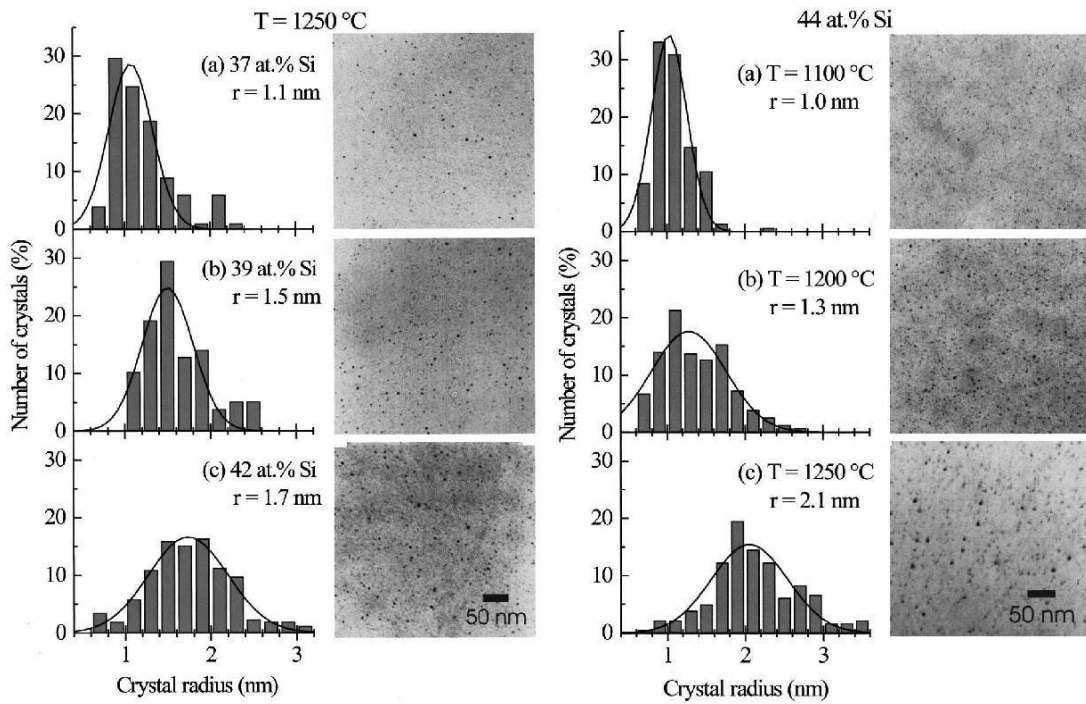


Figure I.18 Image MET et histogrammes de dispersion de taille des NCx de Si dans une matrice de SiO_xN_y pour différentes teneurs de Si et pour différents recuits [103].

I.5 Théories de formation des NCx.

I. 5.1 Théorie classique de nucléation.

La théorie classique de la nucléation est née à partir des idées de Volmer et Weber en 1925 [104]. Le changement de l'énergie libre de Gibbs quand un noyau se forme, ΔG , est le résultat de deux énergies de formation, celle du volume, et celle de la surface [105]. La relation qui représente ce changement d'énergie libre pour former un noyau est la suivante :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_B + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{I.10})$$

Où l'énergie libre de surface a été simplement prise en tant que la tension de surface γ , ΔG_B est le changement d'énergie libre en volume et r est le rayon d'un nucléon donné. Les deux termes de l'équation I.10 sont représentés sur la Fig. I.19.

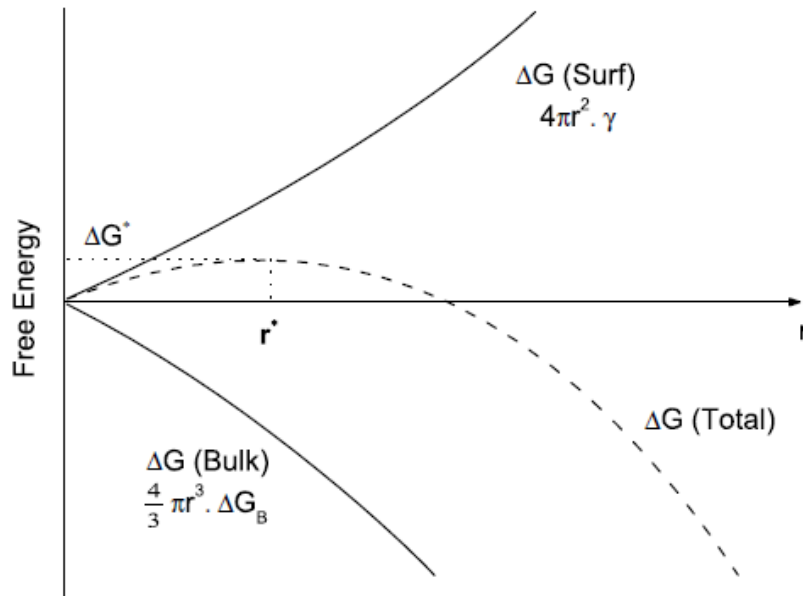
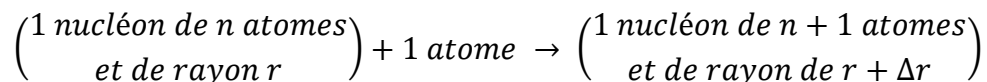


Figure I.19 L'énergie libre de la formation de nucléons en fonction de son rayon [106].

Pour expliquer cette théorie, on suppose la réaction suivante :



Si le changement d'énergie libre de cette réaction est négatif, alors la nucléation est favorisée. D'après la Fig. I.19, la courbe en pointillée décrit la variation de l'énergie libre, qui permet de former des noyaux, en fonction de r . Lorsque que $r > r^*$, la réaction montre une évolution négative de l'énergie libre. Autrement dit, au-dessus de r^* la croissance d'un noyau est favorisée. r^* est donc le rayon critique et sa valeur peut être déterminée à partir de l'équation I.10, valeur qui sera celle de r quand le dérivé de ΔG s'annule :

$$r^* = -2\gamma \Delta G_B \quad (\text{I.11})$$

Finalement, le changement d'énergie libre pour former un noyau de taille critique ΔG^* est déterminée par l'équation :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_b)^2} \quad (\text{I.12})$$

I.5.2 Maturation d'Oswald.

La maturation d'Oswald est un processus spontané qui se produit parce que les grands cristaux sont plus favorisés énergétiquement que les plus petits cristaux. Au premier stade, la

formation de nombreux petits cristaux est favorisée cinétiquement (étape de la nucléation et début de croissance), puis la croissance des agrégats entre dans une phase compétitive. L'énergie motrice à ce stade est l'énergie interfaciale du système agrégat/matrice, cette énergie que le système tend à minimiser. Les molécules à l'interface du système sont énergétiquement moins stables que celles déjà bien ordonnées et enveloppées par d'autres molécules. Par ailleurs, les grandes nanoparticules ont un plus petit rapport de surface / volume, donc elles présentent un état d'énergie inférieure à celles des petites nanoparticules. À ce stade on observe une diffusion des atomes de l'élément en sursaturation vers les grandes nanoparticules pour atteindre un état d'énergie plus faible. Cette diffusion s'explique par la différence de solubilité des nanoparticules de rayons différents dans la matrice hôte.

Après la période initiale de croissance, la phase précipitée approche de très près la fraction volumique que l'on pourrait prédire à partir du diagramme de phase en utilisant la loi du levier [75]. Après ce temps, la croissance ne s'arrête pas et on rentre dans un processus par lequel les plus grosses particules se développent au détriment des plus petites pour réduire le potentiel de surface. Par conséquent, la fraction volumique de la phase de précipitation reste essentiellement constante et on peut écrire :

$$\sum_{\text{toutes les tailles des particules}} \left(\frac{\text{taux de perte d'atomes}}{\text{particules}} \right) = 0 \quad (\text{I.13})$$

En prenant V comme le volume d'une particule, V' celui occupé par un atome dans la particule, on peut écrire le taux de perte d'atomes d'une particule comme $(dV / dt) (1 / V')$.

Pour une sphère $dV / dR = 4\pi R^2$, où R est le rayon du précipité, de sorte que l'équation I.13 devient :

$$\sum_i \frac{4\pi R_i^2}{V'} \frac{dR_i}{dt} = 0 \quad (\text{I.14})$$

Le taux de perte d'atomes d'une particule est contrôlé soit par le taux de transfert à travers l'interface particule-matrice, soit par la diffusion à partir de la particule dans la matrice. Ces deux cas ont été traités par la théorie de Lifshitz-Wagner. Les résultats expérimentaux [79, 107] indiquent que la croissance des précipités homogènes est contrôlée par diffusion. On suppose que la particule est un seul composant, c'est-à-dire un élément pur. On peut

écrire le taux de perte atomique par diffusion à partir d'une particule sphérique pure de rayon R de la manière suivante :

$$J = 4\pi R^2 (-D) \left(\frac{dC}{dr} \right)_s \quad (\text{I.15})$$

où D est le coefficient de diffusion dans la matrice, $(dC/dr)_s$ est le gradient de concentration des atomes précipités dans la matrice à l'interface de la particule-matrice. Un point important ici est que la courbure de surface augmente la concentration de surface au-dessus de la valeur d'équilibre. Comme on suppose que la particule est un composant pur, la concentration de surface C_s peut s'écrire comme :

$$C_s = C \left(1 + \frac{2V'\gamma}{kTR} \right) \quad (\text{I.16})$$

Où C est la concentration d'équilibre si l'interface était plate et γ est la tension superficielle, c' est à dire l'énergie libre de surface.

D'après l'équation I.16 la concentration des atomes à la surface d'une petite particule augmentera plus qu'à la surface d'une grande particule, de sorte que la diffusion se fera des petites particules vers les grosses particules. Étant donné que l'augmentation de la concentration à la surface est très faible, on peut supposer que les particules progressent dans des conditions quasi stables. En régime permanent, on peut exprimer le gradient de concentration radial à la surface d'une sphère de rayon R :

$$\left(\frac{dC}{dr} \right)_s = \frac{C_s - C_0}{R} \quad (\text{I.17})$$

Où C_0 est la concentration loin de la surface, vers l'intérieur de la particule. Si nous réécrivons le taux de perte d'atome d'une particule comme :

$$\left(\frac{dV}{dt} \right) \left(\frac{1}{V'} \right) = \left(\frac{dV}{dR} \frac{dR}{dt} \right) \left(\frac{1}{V'} \right) \quad (\text{I.18})$$

Et que l'on combine (I.18) avec l'équation (I.15), on obtient :

$$\left(4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \right) \left(\frac{1}{V'} \right) = 4\pi R^2 (-D) \left(\frac{dC}{dr} \right)_s \quad (\text{I.19})$$

$$\frac{dR}{dt} = -V'D \left(\frac{dC}{dr} \right)_s \quad (\text{I.20})$$

Par substitution de l'équation (I.17) dans l'équation (I.20), on obtient :

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{-V'D(C_0 - C)}{R_i} \quad (\text{I.21})$$

En utilisant cette équation (I.21) et l'équation (I.16) nous pouvons réécrire l'équation. I.14 comme :

$$(C_0 - C) \sum_i R_i = nC \frac{2V'\gamma}{kT} \quad (I.22)$$

Où n est le nombre de particules que l'on additionne. La taille moyenne R' est R_i/n , donc à partir d'un petit calcul on obtient :

$$(C_0 - C) = \frac{2V'\gamma}{kT} C \left(\frac{1}{R'} - \frac{1}{R} \right) \quad (I.23)$$

En substituant cette équation dans l'équation (I.19), on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\gamma V'^2 DC}{kT} \frac{1}{R^2} \left(\frac{R}{R'} - 1 \right) \quad (I.24)$$

La figure I.20 montre le tracé de cette équation.

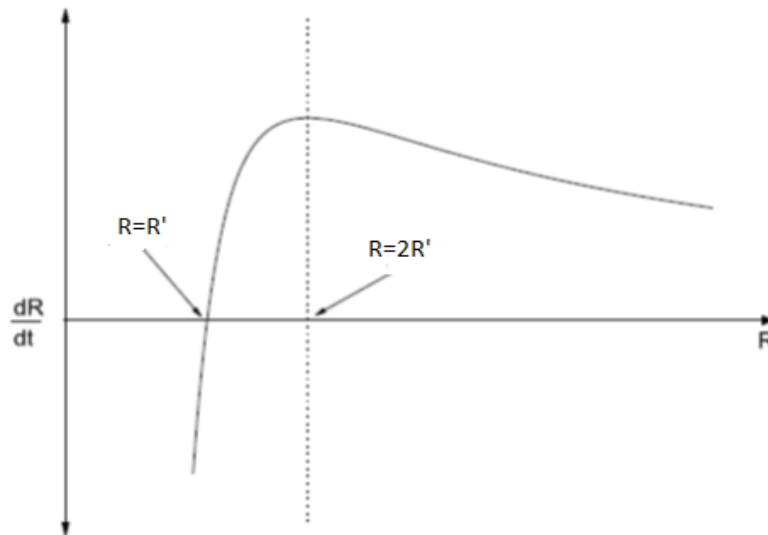


Figure I.120 Représentation graphique de l'équation I.24.

Ce graphique montre clairement que les particules de rayon $R < R'$ se dissolvent rapidement. Une autre caractéristique importante de ce graphique est que si une particule a $R > 2R'$, sa vitesse de croissance ralentit par rapport aux plus petites particules. Par conséquent, à partir de cette simple théorie de Greenwood [79], on ne s'attend pas à voir des particules de $R > 2R'$ dans le système considéré. En plus de cela, la croissance nette serait nulle si toutes les particules avaient la même taille R' . Si nous résolvons l'équation (I.24) pour les particules de taille maximale, $R = R_{\max} = 2R'$, on obtient :

$$R_{\max}^3 = (R_{\max})_0^3 + 6 \left(\frac{V^2 \gamma_{CD}}{kT} \right) t \quad (I.25)$$

Cette équation indique que les particules qui ont une taille égale à $2R'$ sont présentes dans la distribution initiale. La taille moyenne des particules augmentera à un rythme plus lent que celle estimée par cette équation. En plus de cela, cette théorie simple ne peut pas déterminer la croissance de la taille moyenne.

I.5.3 Théorie de Lifshitz-Wagner.

La théorie de Lifshitz-Wagner propose une approche différente basée sur l'analyse statistique [108]. Cette analyse prend en compte l'existence d'une distribution en taille des particules dans le système. Il est prédit qu'une distribution de taille de particule "quasi-stable" est approchée indépendamment de la distribution de taille d'origine. La distribution prédite est très limitée et indique que les particules supérieures à $1,5 R'$ ne devraient pas exister. La dépendance temporelle prévue, du rayon moyen, est trouvée sous la forme suivante :

$$R'^3 = R_0'^3 + \left[\frac{8 V^2 \gamma_{CD}}{9 kT} \right] t \quad (I.26)$$

Où R_0' est la taille moyenne initiale des particules au début de la croissance.

Les résultats expérimentaux [78,104] ont montré que la croissance de particules homogènes peut, dans un certain nombre de cas, être décrite par l'équation (I.25) Une distribution de taille limite est trouvée, mais elle n'est pas aussi étroite que la prédiction. Cette étude montre que les précipités (agrégats) augmentent de taille lorsque R_0 est inférieur à $R=2R'$ comme le montre la figure I.20. De plus, leurs rayons évoluent en fonction de $(C, t, \gamma)^{1/3}$ qui est un phénomène lent. Par conséquent, d'après cette théorie les précipités homogènes grossissent plus lentement que les précipités non homogènes.

Sur la base des théories présentées dans ce chapitre, pour former des nanocristaux de $Si_{1-x}Ge_x$ dans les matrices de SiO_2 , il faut d'abord atteindre la valeur de sursaturation en Si et Ge. Cette valeur est contrôlée par la dose implantée de Si et de Ge dans le cas de l'implantation ionique et de la dose implantée de Ge et le Si en excès présent dans la couche de $SiON$ déposé par PECVD. Une fois la valeur de sursaturation atteinte, des amas sphériques d'atomes se forment par une fluctuation thermodynamique. Un cluster formé qui a un rayon inférieur à

r^* (voir Fig. I.17) est instable et se rétrécira en perdant des atomes. Les nucléons qui ont un rayon plus grand que r^* , surmontent la barrière de nucléation, sont donc stables et ont tendance à croître tout en abaissant l'énergie du système par maturation d'Ostwald pendant le processus de recuit.

I.6 L'intérêt du dopage.

Depuis le rapport pionnier de Zhao et al [109] en 2009 démontrant que les nanocristaux de sulfure de cuivre (Cu_{2-x}S) présentent des résonances de plasmons de surface localisés (LSPR) dans le proche infrarouge (NIR), le domaine des semi-conducteurs dopés s'est fortement accru [110-121]. Peu de temps après, J.M. Luther et al. [119] ont démontré que pratiquement tout NC semi-conducteur avec des concentrations de porteurs libres significatives peut présenter des effets de LSPR. En fonction de la taille et du niveau de dopage de la nanostructure, les LSPR du visible au térahertz peuvent être atteints [119]. Les stratégies pour ajouter intentionnellement des dopants dans un cristal semi-conducteur nanostructuré ont connu des progrès rapides et divers NCx ont été synthétisés, [116] y compris les NCx de silicium dopé au bore et phosphore [122-124], des NCx de l'oxyde de zinc dopé en aluminium, germanium, à l'indium-or [125].

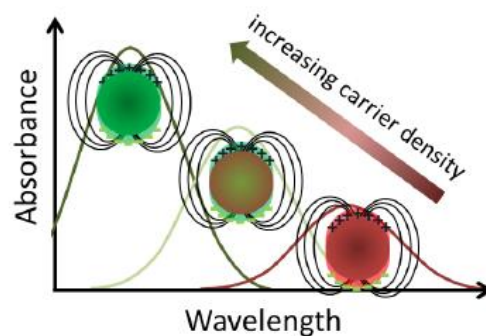


Figure 1.21 Illustration de l'accord LSPR avec l'augmentation de la densité de porteurs dans les NCx semi-conducteurs dégénérés.

En faisant varier le niveau de dopage, on peut produire des résonances plasmoniques dans toute la gamme spectrale allant du milieu au proche IR [118]. Le faible ordre de grandeur de la densité de porteurs dans les semi-conducteurs dopés par rapport aux métaux nobles a une conséquence très attrayante : même une modification mineure de la densité de porteurs a un

effet important sur la position spectrale du LSPR (Figure I.21). Cela permet un réglage de l'effet de résonance des plasmons sur une large gamme spectrale via un traitement chimique, soit pendant la synthèse [109,116,126] soit après la synthèse, [119-121,127] rendant ces matériaux très attractifs pour de nombreuses applications telles que [118-134] :

- Spectroscopie d'amplification de champ proche NIR
- Conversion de photons en énergie.
- Dispositifs optoélectroniques modulable impliquant des NCx plasmoniques.
- Applications biomédicales.

Plusieurs méthodes chimiques et physiques sont actuellement utilisées pour la fabrication de telles matériaux composites (matrice contenant des NCx dopés) [135], R. Khelifi [136] et al ont démontré que la synthèse par la co-implantation ionique du silicium et du dopant est une voie efficace pour la croissance de NCx de Si dopés intégrés dans une couche de SiO₂. De plus, ils ont montré par l'imagerie directe à l'échelle atomique par la sonde atomique APT qu'une forte concentration de P et d'As est éjecté de l'intérieur des NCx de Si vers l'interface nanocristal/oxyde.

Dans cette de thèse nous allons montrer que la synthèse par la co-implantation ionique de silicium, de germanium et sans/avec dopant (P ou As), suivie d'une seule étape de recuit à haute température, est un moyen efficace d'élaborer des NCx de Si_{1-x}Ge_x non-dopés/éventuellement dopés incorporés dans une matrice hôte de SiO₂.

I.7 Références du chapitre I.

- [1] A. Ricaud, "Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés," *Presses polytechniques et universitaires romandes*, 1997
- [2] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox and L. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992).
- [3] L. Brus, « Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, p. 2555-2560, juin (1986).
- [4] R. Rossetti et L. Brus, « Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, p. 4470-4472, nov.(1982).
- [5] L. E. Brus, « Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, p. 4403, mai (1984).
- [6] P. Reiss, *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Vienna: Springer, (2008).
- [7] S. Tamang, *Synthèse et fonctionnalisation des nanocristaux émettant dans le proche infrarouge pour l'imagerie biologique*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [8] F. Wang et X. Liu, « Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped up conversion nanocrystals. », *Chemical Society reviews*, vol. 38, p. 976-989, avril (2009).
- [9] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Solid State Commun.* **102**, 533 (1997).
- [10] S. Takeoka, K. Toshiyuki, *Photoluminescence from Si_{1-x}Gex alloy nanocrystals*, *PHYSICAL REVIEW B VOLUME 61*, 23(2000).
- [11] P. Liljeroth, K. Overgaard, A. Urbieto, B. Grandjean, S. G. Hickey et D. Vanmaekelbergh. *Variable Orbital Coupling in a Two-Dimensional Quantum-Dot Solid Probed on a Local Scale*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, (2006).
- [12] K. J. Williams, W. A. Tisdale, K. S. Leschkes, G. Haugstad, D. J. Norris, E. S. Aydil et X.-Y. Zhu. *Strong Electronic Coupling in Two-Dimensional Assemblies of Colloidal PbSe Quantum Dots*. *ACS Nano*, vol. 3, no. 6, pages 1532–1538, (2009).
- [13] J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, J. Huang, D. S. Chung et D. V. Talapin. *Band-like transport, high electron mobility and high photoconductivity in all-inorganic nanocrystal arrays*. *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pages 348–352, (2011).
- [14] H. J. Krenner, M. Sabathil, E. C. Clark, A. Kress, D. Schuh, M. Bichler, G. Abstreiter et J. J. Finley. *Direct Observation of Controlled Coupling in an Individual Quantum Dot Molecule*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, (2005).

- [15] R. Koole, P. Liljeroth, C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh et A. Meijerink. *Electronic Coupling and Exciton Energy Transfer in CdTe Quantum-Dot Molecules*. Journal of the American Chemical Society, vol. 128, no. 32, pages 10436–10441, (2006).
- [16] C.-W. Jiang et M. A. Green. *Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications*. Journal of Applied Physics, vol. 99, no. 11, (2006).
- [17] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko et E. V. Shevchenko, « Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. », Chemical reviews, vol. 110, p. 389 458, jan. (2010).
- [18] P. Guyot-Sionnest, « Electrical Transport in Colloidal Quantum Dot Films », The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 3, p. 1169 1175, mai (2012).
- [19] L. Mangolini, E. Thimsen and U. Kortshagen, "High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 5, p. 655, (2005).
- [20] T. V. Torchynska, A. V. Hernandez, M. Dybiec, Yu. Emirov, I. Tarasov, S. Ostapenko and Y. Matsumoto, "Optical characterization of crystalline silicon embedded in a-Si matrix," *Phys Status Solidi C*, vol. 2, p. 1832, (2005).
- [21] Y. Kwon, G-Su. Park and J. Cho, "Synthesis and electrochemical properties of lithium-electroactive surface-stabilized silicon quantum dots," *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 4663, (2007).
- [22] X. Cheng, Stuart B. Lowe, P. J. Reece and J. J. Gooding, "Colloidal silicon quantum dots: from preparation to the modification of self-assembled monolayers (SAMs) for bio-applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, p. 2680, (2014).
- [23] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, C. Miazza Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90 (2006), p. 29522.
- [24] 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, D. Mansfield, "Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 6748, (2008).
- [25] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, and K. Chan, A silicon nanocrystals-based memory, Applied Physics Letters 68, 1377–1379 (1996).
- [26] R. A. Logan, J. M. Rowell, and F. A. Trumbore, *Phonon Spectra of Ge-Si Alloys*, Phys. Rev., 136(6A), 1751 (1964).
- [27] R. Braunstein, R. A. Moore, and F. Herman, *Intrinsic optical absorption in germanium-silicon alloys*, Phys. Rev., 109(3), 695 (1958).
- [28] E. E. Haller, *Germanium: From its discovery to SiGe devices*, Mat. Sci. in Sem. Proc., 9, 408 (2006).

- [29] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, and R. J. Paff, *Lattice Parameter and Density in Germanium-Silicon Alloys*, J. Phys. Chem., 68(10), 3021 (1964).
- [30] W. Bludau, A. Onton, and W. Heinke, J. Appl. Phys. 45 (1974) 1846.
- [31] S. Zwerdling, B. Lax, L. Roth, and K. Button, Phys. Rev. 114 (1959) 80.
- [32] Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, and X. Blase, Phys. Rev. B79 (2009) 245201.
- [33] J. Weber and M. I. Alonso, Phys. Rev. B 40 (1989) 5683.
- [34] A.N. Kholod, V.L. Shaposhnikov, N. Sobolev, V.E. Borisenko, F.A. Davitaya, S. Ossicini, Phys. Rev. B 70 (2004) 035317.
- [35] J.R. Heath, J.J. Shiang, A.P. Alivisatos, J. Chem. Phys. 101 (1994) 1607.
- [36] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. 56, 2379 (1990).
- [37] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. -H. Xie, F. M. Ross, Y. J. Chabal, T. D. Harris, L. E. Brus, W. L. Brown, E. E. Chanban, P. F. Szajowski, S. B. Christman, and P. H. Citrin, Phys. Rev. B 52, 4910 (1995).
- [38] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, Phys. Status Solidi B 215, 871 (1999).
- [39] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Solid State Commun. 102, 533 (1997).
- [40] M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, in *Recent Research Development in Applied Physics*, edited by S. G. Pandalai, Transworld Research Network, Trivandrum, (1998), Vol. 1, p. 193.
- [41] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, Phys. Rev. B 62, 16820 (2000).
- [42] S. Takeoka, K. Tshikiyo, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Phys. Rev. B 61, 15988 (2000).
- [43] M. Fujii, D. Kovalev, J. Diener, F. Koch, S. Takeoka, and S. Hayashi, J. Appl. Phys. 88, 5772 (2000).
- [44] K. Tshikiyo, M. Tokunaga, S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, J. Appl. Phys. 89, 4917 (2001).
- [45] K. Tshikiyo, M. Tokunaga, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Moriwaki, J. Appl. Phys. 90, 5147 (2001).
- [46] D. J. Lockwood, *Light Emission in Silicon: From Physics to Devices* (Academic, San Diego, 1998).
- [47] A. Rodriguez, M. I. Ortiz, J. Sangrador, T. Rodriguez, M. Avella, A. C. Prieto, J. Jimenez, A. Kling, and C. Ballesteros, Phys. Status Solidi A 204,1639 (2005).
- [48] D.-W. Kim, T. Kim, and S. K. Banerjee, IEEE Trans. Electron Devices 50, 1823 (2003).
- [49] O. Nur, M. Karlsteen, M. Willander, R. Turan, B. Aslan, M. O. Tanner, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 73, 3920 (1998).

- [50] L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, D. Wang, and C. M. Lieber, *Nature (London)* 420, 57 (2002).
- [51] J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, and Y. Chen, *J. Appl. Phys.* 78, 4386 (1995).
- [52] J. Tarus, M. Tantarimaki, and K. Nordlund, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 228, 51 (2005).
- [53] A. M. Asaduzzaman and M. Springborg, *Phys. Rev. B* 74, 165406 (2006).
- [54] Y. H. Kuo, Y. K. Lee, Y. Ge, S. Ren, J. E. Roth, T. I. Kamins, D. A. B. Miller, and J. S. Harris, *Nature London* 437, 1334 (2005).
- [55] Y. M. Yang, X. L. Wu, G. G. Su, G. S. Huang, J. C. Shen, and D. S. Hu, *J. Appl. Phys.* 96, 5239 (2004).
- [56] M. I. Alonso, M. D. Calle, J. O. Osso, M. Garriga, and A. R. Goni, *J. Appl. Phys.* 98, 033530 (2005).
- [57] A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Ribeiro, R. Magalhaes-Paniago, T. I. Kamins, and R. S. Williams, *Phys. Rev. Lett.* 91, 176101 (2003).
- [58] N. A. P. Mogaddam, A. S. Alagoz, S. Yerci, R. Turan, S. Foss, and T. G. Finstad, *J. Appl. Phys.* 104, 124309 (2008).
- [59] N.E.W. Hartley, G. Dearnaley, J.F. Turner, J. Saunders, *Proc. Conf. on Applications of ion beams to metals*, Albuquerque, 1973 (Plenum Press, New York, 1974) 123.
- [60] G. Dearnaley, N.E.W. Hartley, *Proc. 4th Conf. on scientific and industrial applications of small accelerators*, Denton, 1975 (IEEE, N.Y., 1976) 20.
- [61] N. Hartley, *Ion implantation and surface modification in tribology*, *Wear* 34 (1975) 427-438.
- [62] H. A. Atwater, K. V. Shcheglov, S. S. Wong, K. J. Vahala, R. C. Flagan, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 316, 409, 1994.
- [63] Lindhard, Scharff, Schiott, *Range Concepts and Heavy Ion Ranges*, *Mat. Fys. Medd.*, 33, (1963).
- [64] M. Nastasi, J. W. Mauer, J. K. Huvonen. *Ion-Solid Interaction: "Fundamentals and Application"*, University Press Cambridge, (1995).
- [65] N. Bohr, *Kgl. Danske Videnskab. Mat-Fys. Medd.*, 18 (8), (1948).
- [66] G. Dearnaley, J. H. Freman, R. S. Nelson and J. Stephen, *Ion Implantation*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1973).
- [67] C. Chabrol, *Implantation ionique. Les Techniques de l'ingénieur*, M 1219
- [68] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 87(3) :1295–1303, 2000.
- [69] F. Iacona, C. Bongiorno, C. Spinella, S. Boninelli, and F. Priolo. Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of *SiOx* films. *Journal of Applied Physics*, 95(7) :3723–3732, 2004.
- [70] S.M. Schnurre, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer. Thermodynamics and phase stability in the Si–O system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336(1) :1–25, 2004.

- [71] D. Mathiot, J. P. Schunck, M. Perego, M. Fanciulli, P. Normand, C. Tsamis, and D. Tsoukalas,, journal. of applied physics vol. 94, (2003).
- [72] Decai Yu, Multiscale Modeling of Formation and Structure of Oxide Embedded Silicon and Germanium Nanocrystals, University of Texas at Austin, USA, (2005).
- [73] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances (VCH, Wienheim, 1989).
- [74] S. Takeoka, K. Toshikiyo, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Phys. Rev. B 61, 15988 (2000).
- [75] Fundamentals of Physical Metallurgy, *J. D. Verhoeven, John Wiley and Sons* (1975) 400.
- [76] J. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem Solids* 19 (1961) 35.
- [77] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 581.
- [78] The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Fundamentals of Physical Metallurgy, *J. C. Cahn, Institute of Metals: London* (1969) 103.
- [79] C. Bonafos, B. Colombeau, M. Carrada, A. Altibelli and A. Claverie *Mat. Sci. Eng. B* 88 (2002) 112.
- [80] Zhenrui Yu, Mariano Aceves, Jesus Carrillo, Rosa Lo´pez-Estopier, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2366.
- [81] Byungwhan Kim, Dong Hwan Kim, Jaeyoung Park, Seung Soo Han, *Curr. Appl. Phys.* 7 (2007) 434.
- [82] F. Pinakidou, M. Katsikini, E.C. Paloura, *Nucl. Instr. Meth. B* 200 (2003) 66.
- [83] V.A. Gritsenko, J.B. Xu, R.W.M. Kwok, Y.H. Ng, I.H. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1054.
- [84] V.A. Gritsenko, R.W.M. Kwok, Hei Wong, J.B. Xu, *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2002) 96.
- [85] Sandeep Kohli, Jeremy A. Theil, Patricia C. Dippo, Richard K. Ahrenkiel, Christopher D. Rithner, Peter K. Dorhout, *Thin Solid Films* 473 (2005) 89.
- [86] R. J. Walters, G. I. Bourianoff, and H. A. Atwater, *Nature Mater.* 4, 143 (2005).
- [87] A. G. Nassiopoulos, S. Grigoropoulos, and D. Papadimitriou, *Appl. Phys. Lett.* 69, 2267 (1996).
- [88] A. Marconi, A. Anopchenko, M. Wang, G. Pucker, P. Bellutti, and L. Pavesi, *Appl. Phys. Lett.* 94, 221110 (2009).
- [89] G. Conibeer, M. Green, E. C. Cho, D. Konig, Y. H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. D. Huang, T. Puzzer, S. J. Huang, D. Y. Song, C. Flynn, S. Park, X. J. Hao, and D. Mansfield, *Thin Solid Films* 516, 6748 (2008).
- [90] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. C. Cho, C. W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. D. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, and K. L. Lin, *Thin Solid Films* 511, 654 (2006).
- [91] I. Perez-Wurfl, X. J. Hao, A. Gentle, D. H. Kim, G. Conibeer, and M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.* 95, 153506 (2009).

- [92] L. Tsybeskov, G.F. Grom, M. Jungo, L. Montes, P.M. Fauchet, J.P. McCaffrey, J.M. Baribeau, G.I. Sproule, and D.J. Lockwood, *Mat. Sci. Eng. B, Nanocrystalline silicon superlattices: building blocks for quantum device*, 69 (2000) 303
- [93] V. Vinciguerra, G. Franzò, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella, *J. Appl. Phys., Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices*, 87 (2000) 8165
- [94] R. Rölver, *Si/SiO₂-Quantentopfstrukturen für Solarzellen der nächsten Generation*. Berichte aus der Halbleitertechnik. 2008, Aachen: Shaker Verlag. ISBN 978-3- 8322-6944-9
- [95] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, *Appl. Phys. Lett., Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach*, 80 (2002) 661.
- [96] 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).
- [97] B.S. Sahu, F. Delachat, A. Slaoui, M. Carrada, G. Ferblantier, D. Muller, Effect of annealing treatments on photoluminescence and charge storage mechanism in silicon-rich SiN_x:H films, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 178.
- [98] F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, J.-J. Grob, A. Slaoui, Properties of silicon nanoparticles embedded in SiN_x deposited by microwave-PECVD, *Nanotechnology* 20 (2009) 415608.
- [99] M. Carrada, A. Zerga, M. Amann, J.J. Grob, J.P. Stoquert, A. Slaoui, C. Bonafos, S. Schamm *Mat. Sci. Eng. B*, 147 (2008), p. 218
- [100] M. Hillert, S. Jonsson, and B. Sundman, *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques* 83, 648 (1992).
- [101] 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).
- [102] M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, *Thin Solid Films* 515, 3779 (2007).
- [103] F. Iacona, G. Franzò, and C. Spinella, *Journal of Applied Physics* 87, 1295 (2000).
- [104] M. Volmer and A. Weber, *Z. Physik. Chem.* 119 (1925) 277.
- [105] *Fundamentals of Physical Metallurgy*, J. D. Verhoeven, John Wiley and Sons (1975) 220.
- [106] *Fundamentals of Physical Metallurgy*, J. D. Verhoeven, John Wiley and Sons (1975) 222.
- [107] *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Fundamentals of Physical Metallurgy, J. C. Cahn, Institute of Metals: London (1969) 110.
- [108] *Fundamentals of Physical Metallurgy*, J. D. Verhoeven, John Wiley and Sons (1975) 402.
- [109] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, C. Burda, Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4253–4261.

- [110] A. Comin, L. Manna, New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3957–3975.
- [111] F. Scotognella, G.D. Valle, A.R.S. Kandada, M. Zavelani-Rossi, S. Longhi, G. Lanzani, F. Tassone, Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals, *Eur. Phys. J. B.* 86 (2013) 1–13.
- [112] T.M. Mattox, X. Ye, K. Manthiram, P.J. Schuck, A.P. Alivisatos, J.J. Urban, Chemical Control of Plasmons in Metal Chalcogenide and Metal Oxide Nanostructures, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5830–5837.
- [113] A.L. Routzahn, S.L. White, L.-K. Fong, P.K. Jain, Plasmonics with Doped Quantum Dots, *Isr. J. Chem.* 52 (2012) 983–991.
- [114] Y. Zhao, C. Burda, Development of plasmonic semiconductor nanomaterials with copper chalcogenides for a future with sustainable energy materials, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5564–5576.
- [115] J.A. Faucheaux, A.L.D. Stanton, P.K. Jain, Plasmon Resonances of Semiconductor Nanocrystals: Physical Principles and New Opportunities, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 976–985.
- [116] R. Buonsanti, D.J. Milliron, Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1305–1317.
- [117] S.D. Lounis, E.L. Runnerstrom, A. Llordés, D.J. Milliron, Defect Chemistry and Plasmon Physics of Colloidal Metal Oxide Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1564–1574.
- [118] E.L. Runnerstrom, A. Llordés, S.D. Lounis, D.J. Milliron, Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals, *Chem. Commun.* 50 (2014) 10555–10572.
- [119] J.M. Luther, P.K. Jain, T. Ewers, A.P. Alivisatos, Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, *Nat. Mater.* 10 (2011) 361–366.
- [120] I. Kriegel, C. Jiang, J. Rodríguez-Fernández, R.D. Schaller, D.V. Talapin, E. da Como, J. Feldmann, Tuning the Excitonic and Plasmonic Properties of Copper Chalcogenide Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1583–1590.
- [121] D. Dorfs, T. Härtling, K. Miszta, N.C. Bigall, M.R. Kim, A. Genovese, A. Falqui, M. Povia, L. Manna, Reversible Tunability of the Near-Infrared Valence Band Plasmon Resonance in Cu_{2-x}Se Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11175–11180.
- [122] Z. Ni, X. Pi, S. Zhou, T. Nozaki, B. Grandidier, D. Yang, Size-Dependent Structures and Optical Absorption of Boron-Hyperdoped Silicon Nanocrystals, *Adv. Opt. Mater.* (2016) n/a-n/a.
- [123] N.J. Kramer, K.S. Schramke, U.R. Kortshagen, Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus, *Nano Lett.* 15 (2015) 5597–5603.
- [124] S. Zhou, Z. Ni, Y. Ding, M. Sugaya, X. Pi, T. Nozaki, Ligand-Free, Colloidal, and Plasmonic Silicon Nanocrystals Heavily Doped with Boron, *ACS Photonics.* 3 (2016) 415–422.

- [125] E. Della Gaspera, A.S.R. Chesman, J. van Embden, J.J. Jasieniak, Non-injection Synthesis of Doped Zinc Oxide Plasmonic Nanocrystals, *ACS Nano*. 8 (2014) 9154–9163.
- [126] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B.A. Helms, D.J. Milliron, Tunable Infrared Absorption and Visible Transparency of Colloidal Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals, *Nano Lett.* 11 (2011) 4706–4710.
- [127] G. Garcia, R. Buonsanti, E.L. Runnerstrom, R.J. Mendelsberg, A. Llordes, A. Anders, T.J. Richardson, D.J. Milliron, Dynamically Modulating the Surface Plasmon Resonance of Doped Semiconductor Nanocrystals, *Nano Lett.* 11 (2011) 4415–4420.
- [128] C.M. Hessel, V. P. Pattani, M. Rasch, M.G. Panthani, B. Koo, J.W. Tunnell, B.A. Korgel, Copper Selenide Nanocrystals for Photothermal Therapy, *Nano Lett.* 11 (2011) 2560–2566.
- [129] S. Wang, A. Riedinger, H. Li, C. Fu, H. Liu, L. Li, T. Liu, L. Tan, M.J. Barthel, G. Pugliese, F. De Donato, M. Scotto D'Abbusco, X. Meng, L. Manna, H. Meng, T. Pellegrino, Plasmonic Copper Sulfide Nanocrystals Exhibiting Near-Infrared Photothermal and Photodynamic Therapeutic Effects, *ACS Nano*. 9 (2015) 1788–1800.
- [130] A. Llordes, G. Garcia, J. Gazquez, D.J. Milliron, Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites, *Nature*. 500 (2013) 323–326.
- [131] P.K. Jain, K. Manthiram, J.H. Engel, S.L. White, J.A. Fauchaux, A.P. Alivisatos, Doped Nanocrystals as Plasmonic Probes of Redox Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 13671–13675.
- [132] R.J. Mendelsberg, P.M. McBride, J.T. Duong, M.J. Bailey, A. Llordes, D.J. Milliron, B.A. Helms, Dispersible Plasmonic Doped Metal Oxide Nanocrystal Sensors that Optically Track Redox Reactions in Aqueous Media with Single-Electron Sensitivity, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 1293–1300.
- [133] Y. Xie, G. Bertoni, A. Riedinger, A. Sathya, M. Prato, S. Marras, R. Tu, T. Pellegrino, L. Manna, Nanoscale Transformations in Covellite (CuS) Nanocrystals in the Presence of Divalent Metal Cations in a Mild Reducing Environment, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7531–7537.
- [134] G. Cui, W. Wang, M. Ma, J. Xie, X. Shi, N. Deng, J. Xin, B. Tang, IR-Driven Photocatalytic Water Splitting with WO₂-Na_xWO₃ Hybrid Conductor Material, *Nano Lett.* 15 (2015) 7199–7203.
- [135] Y. Tan, Y. Li, and D. Zhu, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. S. Nalwa (American Scientific Publishers, 2004), Vol. 8.
- [136] R. Khelifi, D. Mathiot, R. Gupta, D. Muller, M. Roussel, S. Duguay, *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102, 013116.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Techniques expérimentales

II.1 Dispositifs expérimentaux pour la synthèse des nanocristaux

II.1.1 Descriptif de l'implanteur ionique

II.1.2 Descriptif du réacteur de PECVD

II.1.3 Système de recuit

II.1.4 Préparation des échantillons.

II.2 Méthodes d'analyse et de caractérisation

II.2.1 Microscope électronique à balayage

II.2.2. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

II.2.3. Spectroscopie Raman

II.2.4. Diffraction des rayons X en incidence rasante

II.2.5 Caractérisation électrique C(V)

II.3 Références du chapitre II

II.1 Dispositifs expérimentaux pour la synthèse des nanocristaux.

II.1.1 Descriptif de l'implanteur ionique.

Les implantations ont été réalisées sur un implanteur d'ions moyen courant de type EATON 200MC dont la tension d'accélération est comprise entre 5 et 200 kV. Un électro-aimant d'analyse positionné entre la source d'ions et le tube accélérateur permet de sélectionner l'ion à implanter (Figure II.1a).

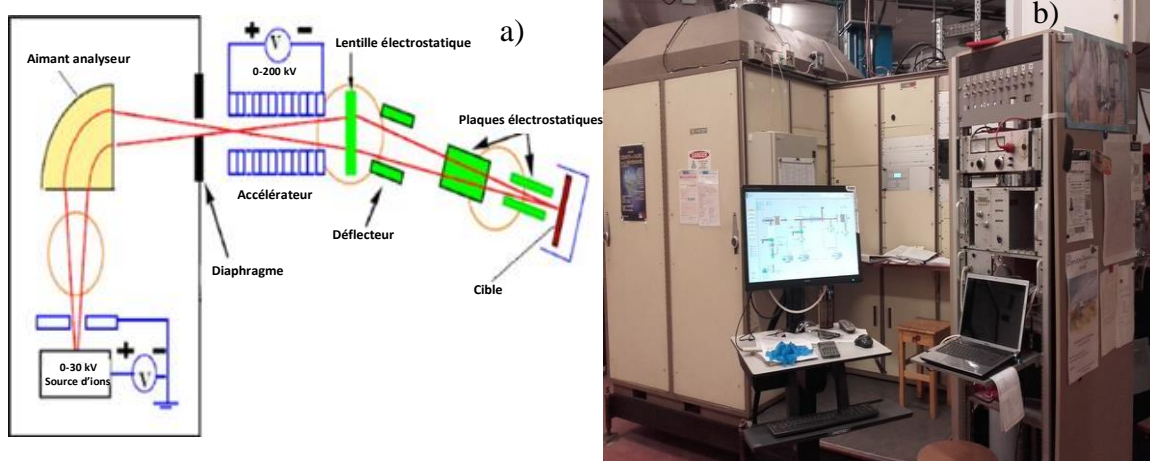


Figure. II.1 a) : Schéma d'un implanteur ionique. b) : photo de l'implanteur

Le schéma de la figure II.1a permet la visualisation des principaux éléments de l'implanteur : la source d'ion, le système d'extraction, l'électro-aimant d'analyse, le tube accélérateur et le système de focalisation et de balayage de faisceau qui permet une répartition uniforme des ions sur l'échantillon.

La mesure de la dose se fait par intégration vis-à-vis de la surface des charges électriques à partir de la mesure du courant d'ions. Le processus d'implantation ionique se fait sous vide poussé autour de 10^{-6} mbar.

II.1.2 Descriptif du réacteur PECVD.

Le dépôt de SiO_xN_y , de différentes stœchiométrie a été effectué dans un réacteur PECVD de la compagnie Roth & Rau. Le schéma en coupe verticale du bâti de dépôt PECVD utilisé est représenté par la figure II.2a Le réacteur est constitué d'une chambre cylindrique et d'un sas d'introduction. Une valve (vanne couteau) sépare la chambre de dépôt du sas d'introduction. Le sas a un rôle de chargement et de déchargement des échantillons

sans perte du vide secondaire dans la chambre de dépôt. Dans les deux compartiments un vide poussé ($\approx 10^{-7}$ mbar) est obtenu par des pompes turbo-moléculaires (vide secondaire) associées à des pompes à palettes (vide primaire). La température du substrat peut être ajustée entre 50°C et 500°C. Toutes ces parties sont entièrement contrôlées et pilotées par un automate programmable.

Le déclenchement et l'entretien du plasma est assuré par deux sources d'excitation intégrés dans la PECVD. Les deux sources sont :

- Une source d'excitation micro-onde (MW, $f=2,45\text{GHz}$) de type ECR (résonance cyclotronique électronique)
- Une source d'excitation radiofréquence (RF, $f=13,56\text{MHz}$) obtenue par une génératrice radiofréquence.

La source MW est employé dans la partie supérieure de la chambre de dépôt, son but est l'excitation des gaz précurseurs (Ar dans notre travail). La partie inférieure de la chambre contient l'arrivée des gaz réactifs (SiH_4 , N_2O) par l'intermédiaire d'un tube diffuseur circulaire. Elle contient de plus le porte substrat constitué d'une électrode conductrice qui peut être polarisée par la source de tension RF (la tension utilisée : 70 V).

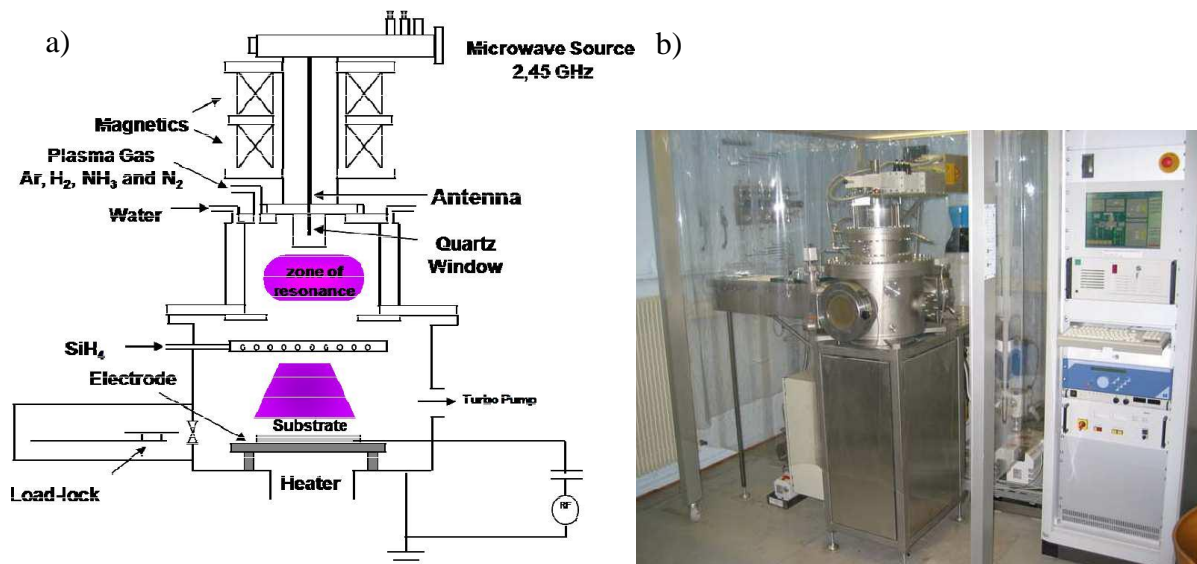


Figure II.2 a) : Coupe transverse du réacteur de PECVD b) : Photo du réacteur de PECVD.

Les flux des gaz sont contrôlés par des débitmètres (Mass Flow Controller) et leur unité est en sccm (standard cubic centimeters per minute). Une photo du bâti de dépôt PECVD du laboratoire ICube est reportée figure II.2b.

II.1.3 Système de recuit.

Le recuit thermique est une étape essentielle dans la formation des NCx. Dans notre travail nous avons utilisé un four tubulaire Carbolite à une zone de température homogène, les échantillons sont mis dans une nacelle puis placés au milieu du four dans un tube, la nacelle et le tube sont en quartz. Les spécificités du four sont :

- Gamme de températures : 400°C à 1100°C.
- Diamètre intérieur du tube : 74 mm.
- Zone à température homogène : 10 cm.

Le recuit est sous atmosphère contrôlée, le gaz utilisé dépend de la nature de recuit. Un recuit de formation des NCx est réalisé sous N₂, en revanche un recuit de passivation est sous N₂H₂ (Forming gaz 95% d'azote et de 5% d'hydrogène).



Figure II.3 Four Carbolite utilisé pour les recuits thermiques des échantillons

II.1.4 Préparation des échantillons.

II.1.4.1 Préparation de l'oxyde thermique.

L'oxyde de silicium thermique est l'oxyde le plus réputé dans la microélectronique à base de silicium depuis les années 50, car il est de meilleure qualité et de haute pureté. Dans notre travail les couches d'oxyde sont obtenues par oxydation thermique dans la salle blanche.

L'oxydation thermique du silicium a été réalisée à 1000°C pendant environ 1 heure dans un four parcouru par un courant gazeux d'oxygène sec. Deux type de silicium ont été utilisées, le premier est un Si de type P et le deuxième est de type N (pour les échantillons

dopés). Les épaisseurs d'oxydes réellement formées sont mesurées par ellipsométrie, elles sont de l'ordre 170 nm et 180 nm respectivement.

Les épaisseurs des couches d'oxyde de Si ont été choisies en fonction des résultats de la simulation des profils de distribution du Ge et du Si dans le SiO₂ (montrée partie suivante). Les épaisseurs choisies assurent la présence du Ge et Si implantés à l'intérieure de la couche d'oxyde loin des interfaces SiO₂/Si et air/SiO₂ afin d'éviter l'influence de ces derniers sur la formation des NCx.

Par ailleurs, l'influence de la nature de l'oxyde de silicium sur les propriétés des NCx de Si_{1-x}Ge_x a été étudiée en utilisant pour certains échantillons de la silice fondue comme matrice.

II.1.4.2 Les NCx de Si_{1-x}Ge_x non dopés enfouis dans l'oxyde de silicium (SiO₂).

Nous avons utilisé pour cette étude la co-implantation ionique de Si et de Ge dans le SiO₂, suivie par un recuit thermique afin de former des NCx de Si_{1-x}Ge_x non dopés. Le schéma présenté dans la figure II.4 montre l'étape de l'implantation de Si et de Ge dans les substrats utilisés.

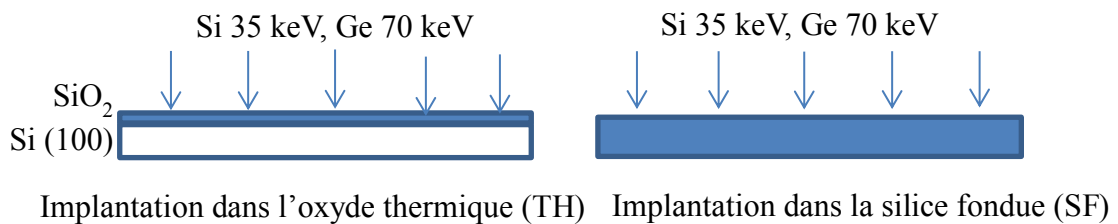


Figure II.4 Etape de l'implantation du Si et du Ge dans le SiO₂ thermique et la silice fondue.

Les énergies d'implantation choisies fournissent une distribution en profondeur de Ge implantée proche de celle obtenue pour Si avec un Rp pour les deux éléments d'environ 54 nm. Les profils d'implantation ont été simulés par le code SRIM [1] (Stopping and Range of Ions in Matter) et ils sont présentés dans la figure II.5.

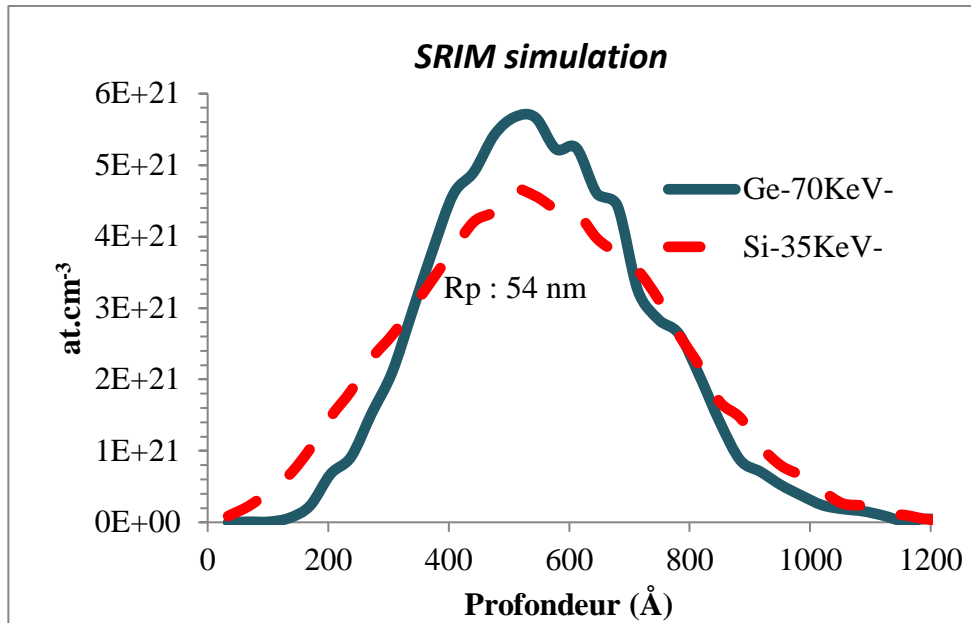


Figure II.5 Simulation SRIM de la distribution en profondeur du Si et du Ge.

II.1.4.3 Les NCx de Si_{1-x}Ge_x non dopés dans l'oxynitride de silicium (SiO_xN_y).

Cette partie de ce travail est consacrée à l'étude des propriétés des NCx de Si_{1-x}Ge_x non dopés enfouis dans une couche de SiO_xN_y. Les échantillons préparés pour cette partie sont obtenus par deux étapes suivies par un recuit thermique.

La première étape consiste au dépôt de la couche de SiO_xN_y riche en silicium par PECVD. Nous avons élaboré différentes couches de SiO_xN_y de stœchiométries différentes. Comme indiqué précédemment, nous avons utilisé deux gaz précurseurs, le ratio entre le flux de ces deux gaz est désigné par $R = N_2O/SiH_4$. La stœchiométrie de la couche et le silicium en excès dépendent de la valeur de R choisie. La figure II.6 montre les conditions de dépôts de la PECVD utilisés pendant l'élaboration des couches SiO_xN_y riches en Si.

La deuxième étape est l'implantation de Ge dans les couches de SiO_xN_y riches en Si élaborées pour former les NCx de Si_{1-x}Ge_x. La dose nominale de Ge est de $8 \cdot 10^{16}$ atomes/cm² pour tous les échantillons. L'énergie d'implantation de Ge est 70 keV, le parcours de pénétration moyen de Ge est d'environ 50 nm de profondeur (simulation SRIM).

Le recuit thermique est effectué après l'implantation de Ge à des températures de recuit de 1000-1100°C pendant 1 heure sous N₂.

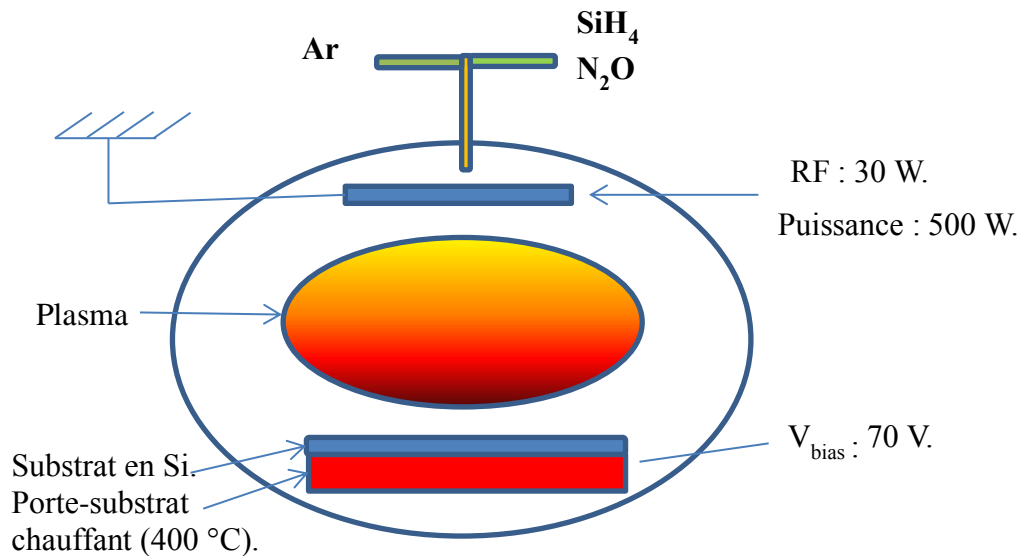
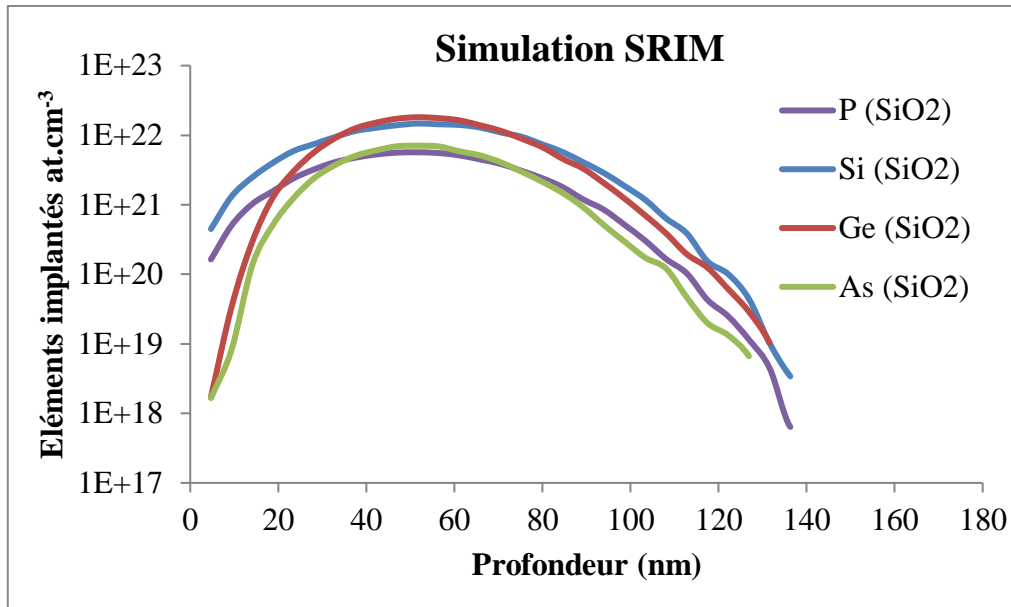


Figure II.6 Conditions de dépôts des couches de SiO_xN_y riche en Si par PECVD.

II.1.4.4 Les NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopés dans l'oxyde de silicium thermique (SiO_2).

Le dopage des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a été réalisé avec la co-implantation atomique dans l'oxyde de silicium thermique, les implantations d'As ou de P ont été effectuées après l'implantation de Si et Ge. L'énergie d'implantation des dopants a été choisie de façon que le parcours de pénétration moyen du dopant soit proche de celui de Si et Ge implantés. Une simulation SRIM a été faite afin de trouver les bonnes énergies d'implantation pour les dopants. La figure II.7 montre les profils de distribution pour les différentes espèces à planter avec les énergies suivantes :

- 35 keV pour Si et P.
- 70 keV pour Ge et As.



La figure II.7 Profils de distribution des différentes espèces.

II.2 Méthodes d'analyse et de caractérisation.

II.2.1 Microscope électronique à balayage.

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un microscope qui reconstitue des images d'un échantillon en balayant la surface avec un faisceau focalisé d'électrons. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon en produisant divers signaux qui contiennent des informations sur la topographie et la composition de la surface de l'échantillon. Le MEB est constitué de (Figure II.8) :

- Une source d'électrons
- Des lentilles "condenseur" focalisent le faisceau d'électrons sur un diaphragme.
- Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon (avec un spot très fin <15 à 200 Å).
- des bobines de déflexion permettent de déplacer le faisceau (balayage).
- Détecteur

Les résultants essentiels de l'interaction électron-matière utilisé par le MEB sont :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident.
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des atomes de la surface de l'échantillon.

L'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition : il est possible d'obtenir des grossissements entre $\times 20.000$ et $\times 50.000$ en conventionnel, jusqu'à >500.000 en haute résolution, avec des résolutions latérales limites de 1 à 20 nm, en fonction de la nature de l'échantillon, de l'appareil et des paramètres d'observation.

L'image en électrons rétrodiffusés se caractérise par une résolution latérale très grande de l'ordre de > 0.1 mm. L'utilisation d'un détecteur spécialisé (à semi-conducteur ou à scintillateur) permet de donner un contraste qui dépend du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense (une zone claire), un élément léger donnera un signal faible (une zone sombre). En revanche, l'identification des éléments n'est pas possible avec le MEB, cette étape nécessite l'utilisation de la microanalyse X.

Le **contraste** (la variation locale de l'émission électronique) de l'image provient d'effets topographiques, chimiques et structuraux, régissant la rétrodiffusion et l'émission secondaire.

Le **grossissement** est le rapport entre la surface balayée sur et la dimension de l'image sur l'écran d'observation.

Dans ce travail, nous avons utilisé le MEB JEOL6700F (laboratoire IPCMS) pour l'observation de nos échantillons. Les NCx élaborés sont enfouis dans la couche d'oxyde. L'observation des NCx n'est possible que par une coupe transversale. Le clivage de l'échantillon a été effectué par une pointe en diamant. Le schéma de la préparation de l'échantillon avant l'observation est montrée dans la figure II.9.

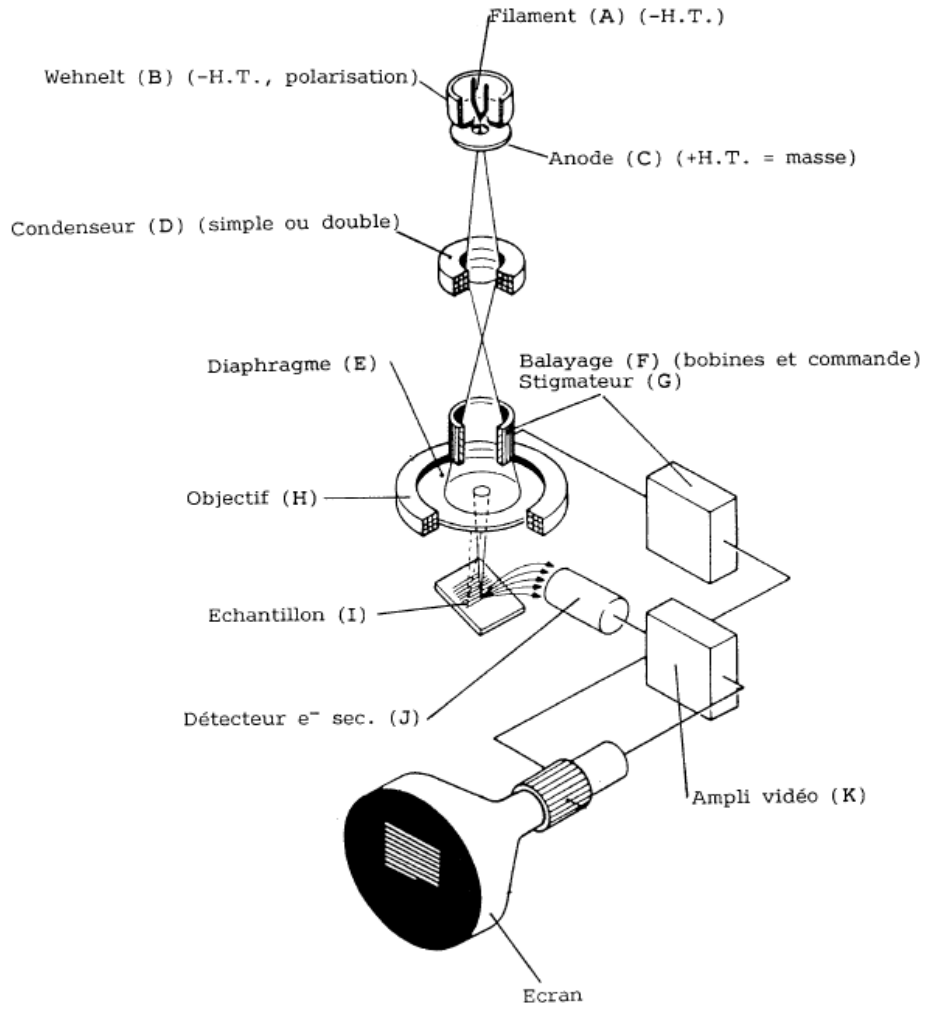


Figure II.8 La composition du Microscope électronique à balayage (Doc Jeol).

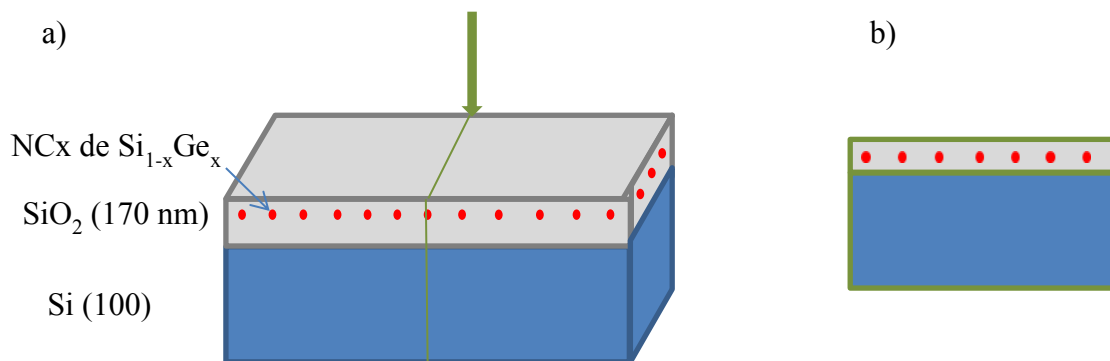


Figure II.9 Préparation de l'échantillon pour l'observation MEB a) : clivage par une pointe en diamant b) : coupe transversale de l'échantillon.

II.2.2 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une méthode nucléaire de caractérisation largement utilisée pour l'analyse des couches minces ou les premières centaines de nm d'un échantillon. Cette technique a évolué à partir d'expériences de physique nucléaire menées au cours de la première moitié du siècle précédent. Dans les années 1960, elle a été développée comme technique d'analyse standard particulièrement utile pour le domaine des semi-conducteurs en pleine croissance.

L'échantillon cible est bombardé avec des ions à une énergie dans la gamme du MeV (0,5-4 MeV), et l'énergie des projectiles rétrodiffusés est enregistrée avec un détecteur. La RBS permet la détermination quantitative de la composition d'un matériau et la distribution en profondeur des éléments. La RBS est quantitative sans avoir besoin d'échantillons de référence, non destructif, possède une bonne résolution en profondeur de l'ordre de plusieurs nm, et une très bonne sensibilité pour les éléments lourds de l'ordre de parties par million (ppm).

Une installation de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford typique consiste à (figure II.10) :

- un accélérateur de particules capable de fournir un faisceau d'ions dans la gamme du MeV.
- Une ligne de transport sous vide pour diriger les ions accélérés vers la chambre cible
- Une chambre d'analyse, sous vide contient le porte échantillon.
- Un détecteur installé à l'intérieur de la chambre d'analyse, et monté dans un angle de rétrodiffusion par rapport au faisceau incident.
- Une chaîne d'acquisition qui permet l'enregistrement des mesures.

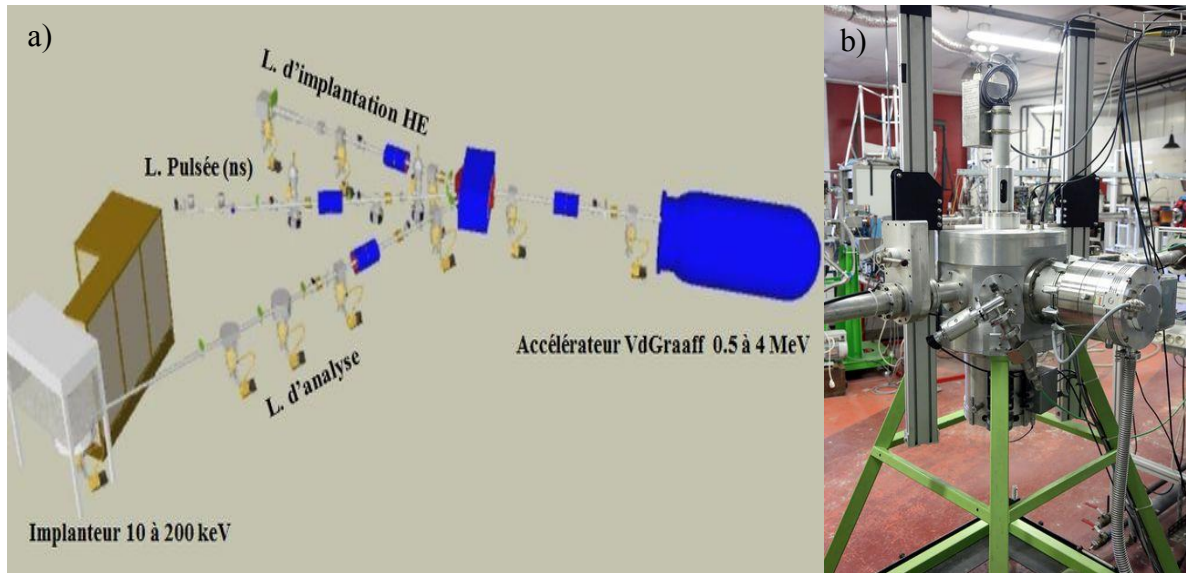


Figure II.10 a) : Schéma de l'accélérateur de faisceau d'ion du laboratoire ICube, b) : photo de la chambre d'analyse RBS installée sur la ligne d'analyse.

La rétrodiffusion du projectile accéléré est due à l'interaction coulombienne entre l'atome de la cible et le projectile (en général des ions légers de H^+ , He^{2+} , He^{3+} , He^{2+}). Cette technique est indépendante des liaisons chimiques entre les atomes du matériau cible. Lorsque les particules incidentes pénètrent dans la matrice cible, certaines d'entre elles subiront la force de Coulomb des noyaux cibles et seront déviées (rétrodiffusées) de leur trajectoire. Cette interaction est considérée comme une collision élastique dépendante de la masse du projectile et de l'atome cible. Ce rapport de masse permet d'identifier l'atome cible du matériau analysé. A la surface de l'échantillon l'énergie de l'ion rétrodiffusé (E_r) est proportionnelle à l'énergie de l'ion incident (E_0) par un facteur cinématique tel que :

$$E_r = K E_0 \quad (II.1)$$

Ce facteur K dépend seulement de l'angle de diffusion et du rapport des masses de l'ion et du noyau atomique, et il ne dépend pas de l'énergie de l'ion incident. La figure II.11 montre le principe de la spectroscopie RBS.

$$K = \left(\frac{m_1 \cos \theta_r + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta_r}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (II.2)$$

L'analyse des éléments qui sont à l'intérieur d'un matériau comme dans le cas de ce travail, (NCx de $Si_{1-x}Ge_x$ enfouis dans l'oxyde thermique), nécessite de tenir compte de la

perte d'énergie des ions dans la matière lors de l'aller-retour de ceux-ci dans le matériau cible. L'énergie d'une particule à une distance t de la surface se calcule de la façon suivante :

$$E = E_0 \frac{t}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \quad (\text{II.3})$$

De plus, la classification en énergie de toutes les particules rétrodiffusées pour un angle donné, nous permet de connaître la concentration et le profil des atomes constituant le matériau analysé.

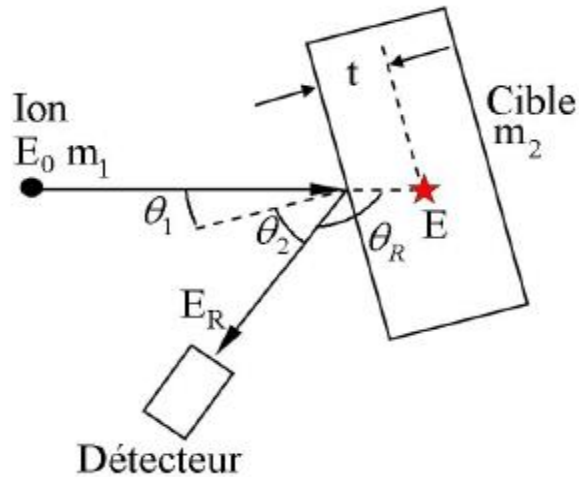


Figure II.11 Principe de la spectroscopie RBS.

La nature des atomes de la couche à analyser par rapport au substrat est importante, car un élément lourd réfléchira le projectile avec une énergie plus grande que celle d'un élément plus léger. Si le substrat est l'élément le plus lourd, son profil masquera les autres éléments puisque qu'il couvrira tout le spectre d'énergie obtenu. Dans notre cas, nous avons pu obtenir le profil de distribution de Ge implanté, par contre nous ne pouvons pas séparer directement le profil de Si implanté de celui de la couche d'oxyde de Si. La figure II.12 illustre une mesure typique d'une couche de SiO_2 implanté en Si et Ge prises avec le RBS. Sur le spectre de RBS, on voit clairement que le Ge est séparé d'autres éléments (Si, O) grâce à sa masse atomique ($m_{\text{Ge}} = 72$, $m_{\text{Si}} = 28$, $m_{\text{O}} = 16$), ce qui nous a permis d'étudier son comportement en fonction du recuit thermique, de la dose de Si co-implantée et de la nature du SiO_2 .

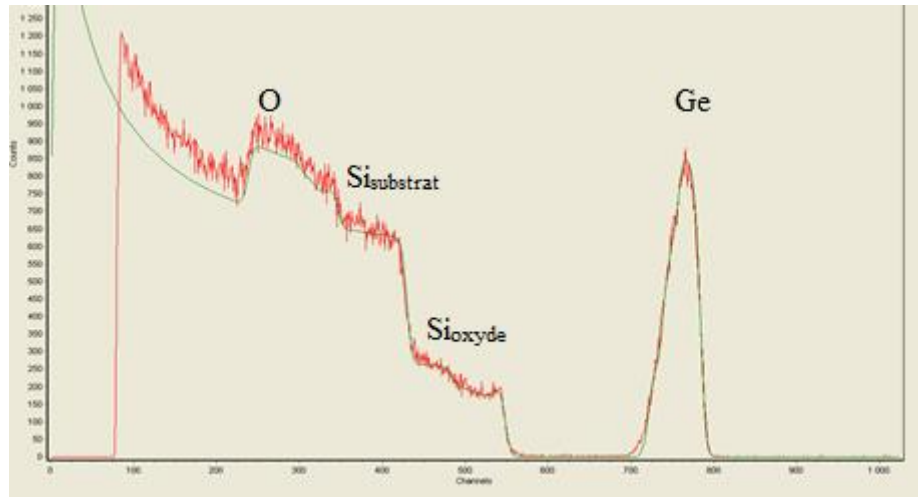


Figure II.12 Spectre brut d'une mesure RBS d'oxyde de SiO_2 implanté Ge et Si.

En premier lieu, l'exploitation des spectres expérimentaux bruts nécessite une simulation avec un logiciel dédié afin de trouver les paramètres optimaux de mesure, ces paramètres sont :

- Ω (sr) : Angle solide du détecteur.
- C (C) : la charge, correspond au nombre d'ions rétrodiffusés détectés.
- θ ($^\circ$) : L'angle θ , correspond à l'angle entre le faisceau d'ion incident et l'axe de détecteur.
- σ (barns) : section efficace de l'élément (dépend de l'énergie de l'ion accéléré).

Ces paramètres permettent de calculer la dose de Ge implanté présente dans la couche de SiO_2 et sa distribution en profondeur suivant la relation suivante :

$$N_{\text{Ge}} \text{ (atomes. cm}^{-2}\text{)} = \frac{A_{\text{Ge}} \cos(\theta)}{\Omega \cdot C \cdot \sigma_{\text{Ge}}} \quad (\text{II.4})$$

En calculant la quantité totale de Ge, la distribution de Ge en profondeur peut être tracée en convertissant les canaux (correspond à l'énergie) en unité de distance (nm), et le nombre de coups détectés en concentration (atomes/cm³). La figure II.13 montre un profil de distribution de Ge en profondeur. Cette opération permet l'étude de la diffusion de Ge et de connaître la concentration de Ge dans un endroit donné.

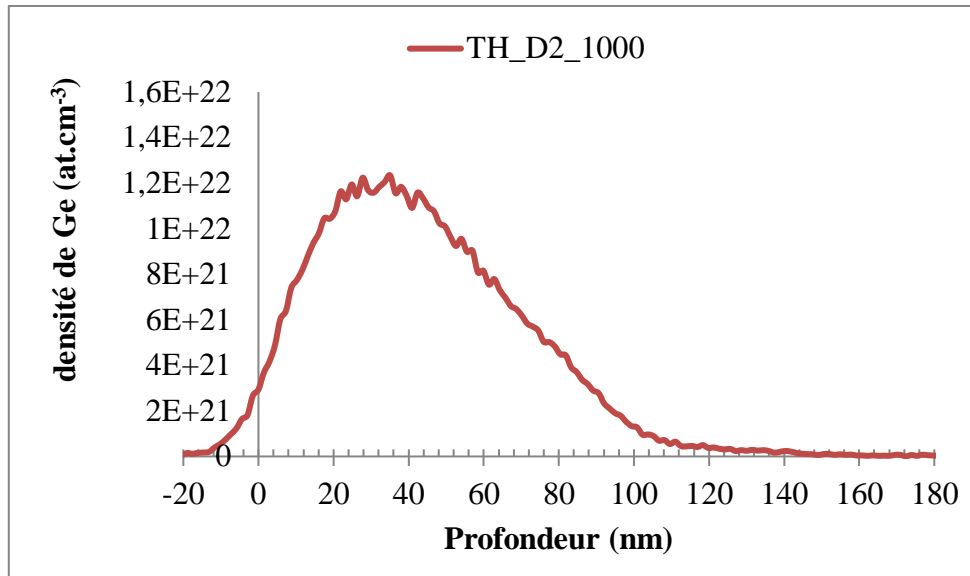
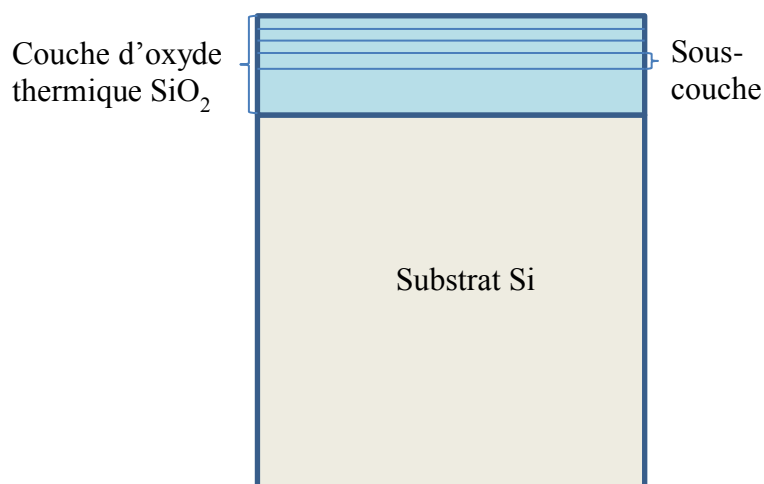


Figure II.13 Profil de distribution de Ge en profondeur.

En second lieu, la simulation des spectres de la RBS permet d'obtenir la quantité totale de Si, O et de Ge présente dans la couche d'oxyde après l'implantation et le recuit. Nous avons utilisé cet avantage de l'analyse par RBS pour calculer la concentration de ces trois éléments constituant de notre film d'oxyde en profondeur. Pour cela, nous avons considéré que notre couche d'oxyde implantée est la superposition de sous-couches de différentes compositions. La figure II.14 montre un schéma de sous-couches simulées dans la couche d'oxyde thermique.



La figure II.14 Schéma de sous-couches simulées dans l'oxyde thermique.

Comme le montre le schéma de la figure II.14 l'ensemble des sous-couches forme la couche d'oxyde implantée. Cette méthode nous a permis de définir la composition de la couche en profondeur.

Le logiciel utilisé pour la simulation des spectres RBS est SAM ("Simulation for Analysis of Materials", Simulation pour l'Analyse des Matériaux) [2], c'est un programme de simulations de données RBS à partir de conditions expérimentales et de la composition de l'échantillon.

II.2.3 Spectroscopie RAMAN.

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse rapide et pratique pour les études structurales et vibrationnelles. Cette technique est sensible aux arrangements locaux et aux vibrations. Elle se base sur la diffusion inélastique d'un photon émis par un milieu, qui engendre un échange d'énergie entre le photon incident et le matériau à analyser. Ce transfert d'énergie s'effectue soit par la création d'un phonon, soit par l'absorption d'un phonon.

- Le décalage Stokes : l'émission est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec la création d'un phonon.
- Le décalage anti-Stokes : l'émission est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec l'absorption d'un phonon.

Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu. La mesure de ce décalage permet de déduire certaines propriétés du matériau. Nous nous focaliserons sur le décalage de Stokes car sa probabilité d'apparition est plus importante que le décalage anti-Stokes, son intensité est donc plus grande (figure II.15). Dans le cas de la spectroscopie micro-Raman, le spectromètre est couplé avec un microscope optique. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon, ce qui permet d'augmenter l'intensité de la raie Stokes.

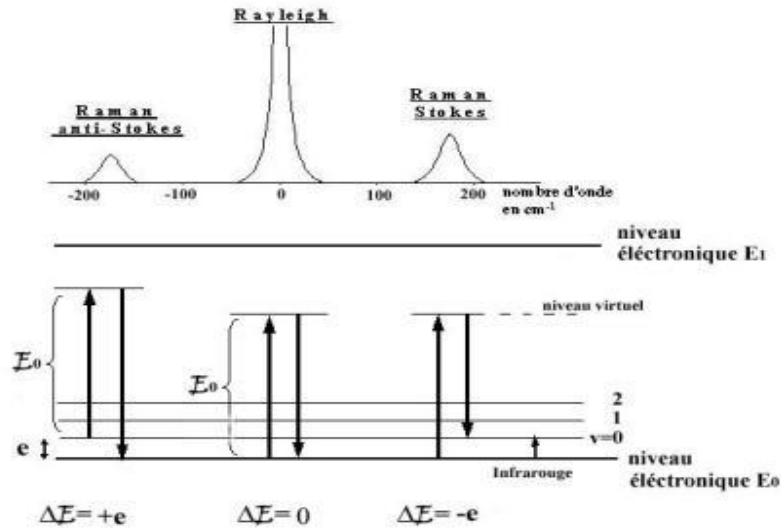


Figure II.15 Bandes Raman correspondantes aux transitions : Raman anti-Stokes, Rayleigh et Raman Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour analyser la cristallinité éventuelle du silicium et de germanium insérés dans des couches diélectriques (SiO_2 , SiO_xN_y). Lorsque l'échantillon à étudier est illuminé avec un laser, certains photons vont exciter des vibrations de liaisons. Les photons réémis auront une énergie inférieure à l'énergie incidente. Cette différence en énergie est spécifique des phonons vibrationnels de Si et de Ge. La figure II.16 montre un exemple d'un spectre Raman pour un échantillon qui contient des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

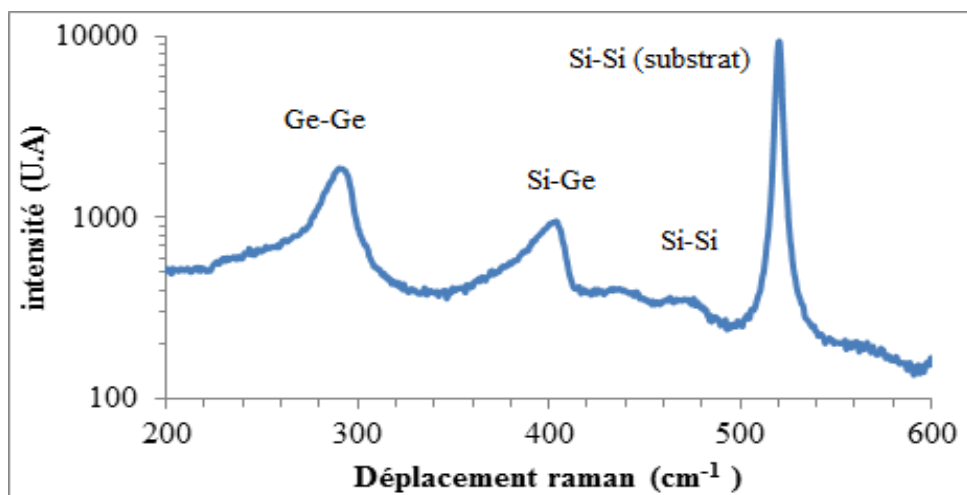


Figure II.16 Spectre Raman d'un échantillon contenant des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

En général, le spectre Raman du premier ordre d'un alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ est constitué de trois pics caractéristiques dus aux modes de vibration des liaisons Ge-Ge, Si-Ge et Si-Si à

300, 400 et 500 cm^{-1} respectivement [3]. Le pic de du mode de vibration Si-Si est faible dans les alliages riches en Ge, il est également dissimulé par le pic intense provenant du substrat de Si ($\text{Si-Si}_{\text{substrat}}$). Il y a trois facteurs principaux qui affectent les fréquences Raman de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, la teneur en Ge (x), les contraintes et l'effet de confinement des phonons [4].

La dépendance de la fréquence du mode Raman de la teneur en Ge peut être écrite en fonction de l'état de l'alliage formé (matériau massif, nanostructure, contrainte, relaxé). Différentes équations trouvées dans la littérature sont résumées ci-dessous.

Dans un film massif d'alliage relaxé $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, les fréquences des modes Si-Si et Ge-Ge varient presque linéairement avec la composition suivant ces relations [5] :

$$\omega_{\text{Si-Si}} = 520 - 70 x \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.1})$$

$$\omega_{\text{Ge-Ge}} = 280 + 20 x \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.2})$$

Un autre modèle expérimental pour le même système d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ non relaxé a été développé [6]. Les valeurs moyennes de la composition de l'alliage (x) et des contraintes (ε) dans l'alliage s'écrivent :

$$x = \frac{(\omega_{\text{Si-Ge}} - 400) - (0,7 \cdot (\omega_{\text{Si-Si}} - 520))}{65} \quad (\text{II.4})$$

$$\varepsilon = \frac{(400 - \omega_{\text{Si-Ge}}) + 0,23 \cdot (520 - \omega_{\text{Si-Si}})}{767} \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas des nanostructures $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ non relaxé, une corrélation entre : les positions des pics Raman Si-Si, Si-Ge et Ge-Ge, la teneur en Ge x et les contraintes ε a été largement discutée [5, 6, 7]. Le nombre relatif de liaisons chimiques comprenant les modes de phonons Si-Si, Si-Ge et Ge-Ge est estimé comme $(1-x)^2$, $2x(1-x)$ et x^2 , respectivement [6]. Puisque le signal Raman est proportionnel au volume diffusé, le rapport des intensités de pics de Raman intégrées liés au nombre relatif de liaisons chimiques des modes de phonons correspondants peut être décrit suivant ces relations [6] :

$$\frac{I_{\text{Ge-Ge}}}{I_{\text{Si-Ge}}} = B \frac{x}{2(1-x)} \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{I_{\text{Si-Si}}}{I_{\text{Si-Ge}}} = A \frac{(1-x)}{2x} \quad (\text{II.7})$$

Où les coefficients A et B sont liés aux fréquences des modes optiques dans l'alliage de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. A et B ont été trouvés expérimentalement $B = 3,2$ et $A = 1,85$ [6].

La méthode dite d'intensité pour déterminer la valeur de x est indépendante de la contrainte dans l'alliage et dépend de l'intensité intégrée du signal Raman associé aux bandes de phonons.

L'exploitation des spectres Raman passe par un ajustement de la courbe afin de déconvoluer chaque bande. Les bandes obtenues dans le cas des nanocristaux sont en général constituées d'une contribution de plusieurs modes de vibration. Cette déconvolution permet l'extraction des propriétés du mode de vibration de la phase cristalline. Par exemple dans le cas de la bande Ge-Ge qui est indiquée dans la figure II.16, elle est constituée de deux modes c-Ge (286 cm^{-1}) et a-Ge (mode TO 275 cm^{-1}) [9]. Dans ce travail, la déconvolution des spectres Raman a été effectuée à l'aide du logiciel Fityk [10].

Les mesures Raman ont été réalisées en utilisant un spectromètre LabRAM ARAMIS (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un laser émettant à 532 nm. L'objectif utilisé est (x100) et la détection est assurée avec une caméra CCD refroidie par un module Pelletier. Le diamètre du spot laser est $\sim 0,4 \mu\text{m}$ avec une puissance variable entre 0,9 et 90 mW afin de ne pas provoquer l'échauffement local de l'échantillon. La lumière diffusée par effet Raman passe d'abord par un trou confocal de $50 \mu\text{m}$ puis elle est dispersée avec un monochromateur équipé d'un réseau de 2400 traits / mm offrant une résolution spectrale de 1 cm^{-1} . Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante et avant chaque mesure le système est calibré avec la bande transversale optique (TO) à 520 cm^{-1} d'un échantillon de silicium monocristallin.

II.2.4 Diffraction des rayons X en incidence rasante.

La DRX est une technique de caractérisation pour identifier l'arrangement des atomes dans un cristal. De plus elle fournit des informations sur la taille des cristallites et la contrainte résiduelle dans un matériau. La DRX en incidence rasante (GI XRD) permet de réaliser des mesures sur des films minces, car sa profondeur de pénétration est seulement de l'ordre de quelques dizaines de nm.

Les données de diffraction sont obtenues en exposant l'échantillon à un rayonnement X ($\text{Cu-K}\alpha$) par le diffractomètre de la marque Rigaku Smartlab (laboratoire IPCMS), qui a une longueur d'onde caractéristique (λ) de $1,5418 \text{ \AA}$. Le goniomètre de haute résolution avec

un positionnement d'échantillon réglé optiquement permet un pas de l'ordre de $0,001^\circ$. Le faisceau de rayons X incident sur un échantillon est diffracté par les plans cristallographiques. Dans une expérience typique, l'intensité diffractée est mesurée en fonction de 2θ , où θ est l'angle d'incidence, ce qui donne le diagramme de diffraction. Les mesures ont été réalisées en balayant l'angle de diffraction 2θ de 20° jusqu'à 60° avec un pas de $0,02^\circ$, pour les trois angles d'incidence utilisés ($0,2^\circ$, $0,5^\circ$ et $0,7^\circ$). Un exemple d'un diagramme de diffraction obtenu est montré dans la figure II.17.

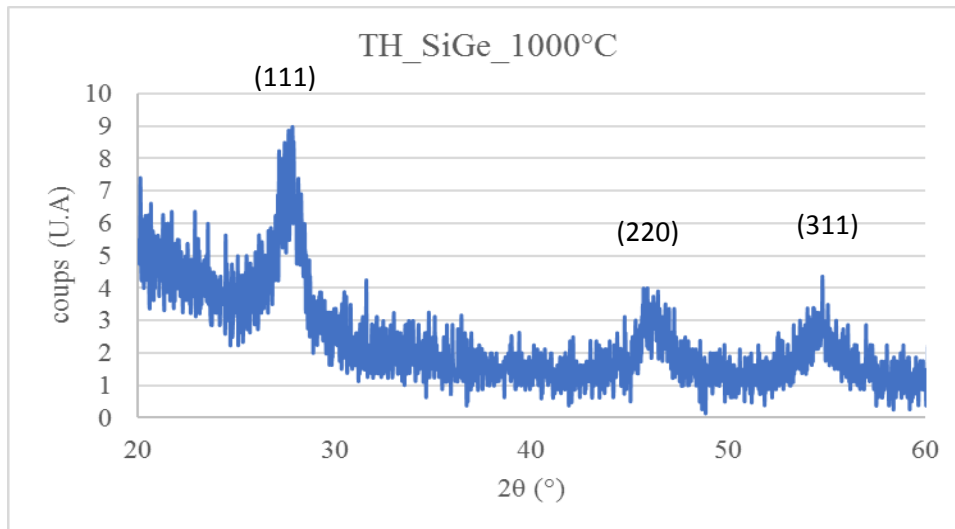


Figure II.17 Diagramme de diffraction d'un échantillon.

Ce diagramme de diffraction est utilisé pour identifier les orientations cristallines présentes dans l'échantillon (NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans une couche de SiO_2), et mesurer ses propriétés structurales. Selon la condition de Bragg, le faisceau diffracté montre une interférence constructive si ce qui suit est satisfait :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.5})$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X et d représente la distance interatomique dépendante de l'orientation dans le cristal donnée par :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{II.6})$$

où $[hkl]$ représente l'orientation du plan cristallin et où a est le paramètre maille. Le calcul de paramètre de maille a a permis l'estimation de la composition de NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ suivant la méthode détaillée dans le chapitre précédent.

Les pics d'interférence de Bragg, correspondant aux plans cristallins (111), (220) et (311), respectivement sont observés pour l'alliage de $Si_{1-x}Ge_x$ cristallin, La fiche de ICDD (International Center for Diffraction Data) montre les angles de diffraction pour un alliage de $Si_{50}Ge_{50}$.

ANX: N. LPF Collection Code: 455925. Sample Preparation: STARTING MATERIALS:Ge,Si.
 Compound Preparation: levitation-melted. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning:
 Database Comments: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. LPF Editor
 Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source:
 Powder Diffraction.

d-Spacings (13) - 04-003-4732 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
27.8842	3.196960	999	1	1	1		74.6532	1.270340	106	3	3	1		123.2348	0.875524	51	6	2	0	
46.3394	1.957730	629	2	2	0		85.9192	1.130300	126	4	2	2		131.6193	0.844430	23	5	3	3	
54.9507	1.669560	343	3	1	1		92.5767	1.065650	65	5	1	1		149.0580	0.799240	14	4	4	4	
57.6169	1.598480	1	2	2	2		103.7955	0.978866	35	4	4	0								
67.6183	1.384330	78	4	0	0		110.7666	0.935975	61	5	3	1								

Figure II.18 Fiche ICDD de l'alliage ($Si_{0,5}Ge_{0,5}$).

La taille de cristal T peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM(2θ)) d'un pic d'interférence et de son angle de diffraction (2θ) en utilisant la formule de Scherrer [2].

$$T_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{FWHM(hkl) \cos\theta} \quad (II.7)$$

Ici K est un facteur de forme sans dimension, avec une valeur proche de l'unité, pour nos calculs nous avons utilisé le $K = 0.9$, mais cette valeur varie avec la forme du cristal. Cependant, il est important de noter que la formule de Scherrer estime la taille moyenne en volume de la distribution de taille.

II.2.5 Caractérisation électrique C(V).

Une structure MOS est composée d'un semi-conducteur en silicium, et d'un oxyde de silicium déposé sur le Si d'épaisseur T_{ox} , de surface S et sur laquelle est déposée une grille métallique.

En appliquant une différence de potentiel V_g (appelée tension de grille) entre la grille et le semi-conducteur, une zone de charge est formée vers l'interface oxyde/semi-conducteur. A l'équilibre, cette charge est compensée par une charge Q_m de signe opposé à l'interface isolant/grille. La tension V_g peut être strictement continue ou comportant une composante alternative à basse ou à haute fréquence.

En fonction de la valeur de V_g , On distingue trois régimes qui sont : l'accumulation, la désertion et l'inversion, qui sont présentés sur la figure II.19.

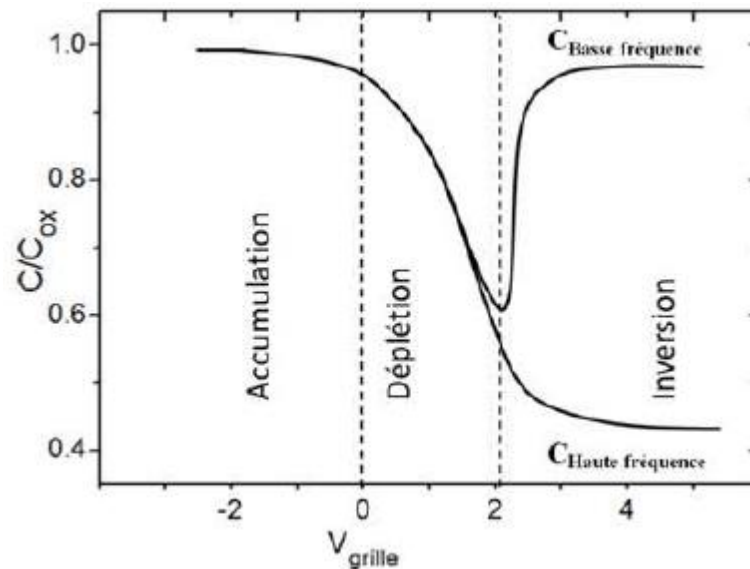


Figure II.19 Caractéristique $C-V$ d'un composant MOS idéal [12].

- Accumulation : Si on applique une tension de la grille négativement par rapport au semi-conducteur (type P dans le cas du MOS représenté sur la figure II.19), les trous libres qui sont les porteurs majoritaires dans le semi-conducteur s'accumulent à l'interface isolant/semi-conducteur. On obtient dans ce régime la capacité maximale (C_{\max}) qui correspond à la capacité surfacique de l'oxyde, donnée par :

$$C_{\max} = C_{\text{ox}} = \frac{\epsilon_{\text{ox}}}{d_{\text{ox}}} \quad (\text{II.7})$$

- Désertion : Si on applique une tension de la grille positivement par rapport au silicium, les trous dans ce cas, sont répulsés de l'interface vers le volume du substrat. Il se forme alors une région désertée de charges.
- Inversion : Lorsque la tension de la grille positive par rapport au semi-conducteur est très importante, la concentration des électrons (porteurs minoritaires) à l'interface devient importante. Il y a donc l'apparition d'une couche d'inversion dans la zone désertée vers l'interface. A basse fréquence, les porteurs de la couche d'inversion ont le temps de se générer thermiquement et ils peuvent donc suivre la modulation du signal de mesure. Tandis qu'à haute fréquence, les porteurs de la couche

d'inversion ne peuvent pas suivre la modulation de signal. Ce qui fait élargir la région désertée de charges. Ce régime donne la capacité minimale (C_{\min}).

La présence des NCx dans l'oxyde dans une structure MOS a un effet sur des caractéristiques C-V. Cet effet présente un phénomène d'hystérésis lié à un effet de stockage de charges. Dans ce cas, le piégeage des charges supposées stockées dans chacun des nanocristaux induit un décalage de la tension [11, 12].

Les structures MOS ont été obtenues en évaporant des contacts carrés d'Al ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) à travers un masque rigide sur la couche d'oxyde contenant les NCx. Les contacts arrière ont été réalisés par l'évaporation d'or sur la totalité de la surface arrière. Les épaisseurs des couches métalliques en faces avant et arrière sont identiques et valent 100 nm.

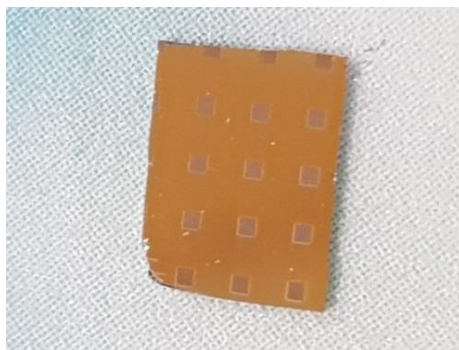


Figure II.19 Photo des contacts en face avant sur un échantillon.

Les mesures ont été effectuées sous pointes à l'aide d'un Agilent 4156C. La face arrière est maintenue à la masse, la tension étant appliquée sur le contact face avant.

II.3 Références du chapitre II

- [1] SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter, Program Manual J. F. Ziegler, 1996.
- [2] J.P. Stoquert, F.Pécheux, Y.Her, H. Marchal, R.Stuck, P.Siffert, VRBS: A virtual RBS simulation tool for ion beam analysis Nuclear, Instruments and Methods in Physics Research, **B 136-I.38** (1908).
- [3] M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev. B 39 (1989) 10056.
- [4] H. K. Shin, D. J. Lockwood, and J. M. Baribeau, Solid State Commun. 114 (2000) 505.
- [5] H.K. Shin, D.J. Lockwood, J.M. Baribeau, Solid State Commun., 114 (2000), p. 505
- [6] P.M. Mooney, F.H. Dacol, J.C. Tsang, J.O. Chu, Appl. Phys. Lett., 62 (1993), p. 2069
- [7] T.S. Perova, J. Wasyluk, K. Lyutovich, E. Kasper, M. Oehme, K. Rode, A. Waldron, J. Appl. Phys., 109 (2011), p. 033502
- [8] D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau, Characterization of strain and epitaxial quality in Si/Ge heterostructures, in: D.J. Lockwood, J.F. Young (Eds.), Light Scattering from Semiconductor Structures and Superlattices, Plenum, New York, 1991, p. 197.
- [9] Y. Sasaki and C. Horie, [Phys. Rev. B](#) **47**, 3811 (1993).
- [10] *logiciel* de traitement de données et d'ajustement de courbe non linéaire. Disponible sur : <http://fityk.nieto.pl> [vérifié le samedi 12 janvier 2018].
- [11] A. Kanjilal, J.L. Hansen, P. Gaiduk, A. Nylandsted Larsen , P. Normand, Appl. Phys. A 81, 363–366 (2005).
- [12] K. Gacem, A. El Hdiy, M. Troyon, I. Berbezier, P D .Szkutnik, A. Karmous, A. Ronda, Journal of Applied Physics, 2007, 102 (9).

Chapitre III : Propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis
dans une matrice de SiO_2

Chapitre III : Propriétés des NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouis dans une matrice de SiO₂.

III. 1 Etude préliminaire du choix de la dose de Si et de Ge.

III. 2 Synthèse de NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouis dans une matrice de SiO₂.

III. 3 Caractérisation de NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouis dans matrice de SiO₂.

III. 3.1 Caractérisation des oxydes implantés avec la dose D1.

III. 3.1.1 Caractérisation par spectroscopie de Rutherford.

III. 3.1.2 Caractérisation la diffraction des rayons X.

III. 3.1.3 Caractérisation par spectroscopie Raman.

III. 3.1.4 Discussion.

III.3.2 Caractérisation des oxydes implantés avec la D2.

III.3.2.1 Caractérisation par spectroscopie de Rutherford.

III.3.2.2 Caractérisation la diffraction des rayons X.

III.3.2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman.

III.3.2.4 Discussion.

III.3.3 Influence de l'ordre de l'implantation des espèces Ge et Si.

III.3.3.1 Analyse des effets de l'ordre d'implantation par spectroscopie de Rutherford.

III.3.3.2 Analyse des effets de l'ordre de l'implantation la diffraction des rayons X

III.3.3.2 Analyse des effets de l'ordre de l'implantation par la spectroscopie Raman.

III.3.3.4 Discussion des résultats de la dose D2 inversée.

III.3.4 Observation des échantillons par microscopie.

III. 4 Conclusion de chapitre III.

III. 5 Références du chapitre III.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de synthèse et l'étude réalisée sur la formation des nanocristaux (NC_x) d'alliage de Si_{1-x}Ge_x dans un oxyde de silicium par la co-implantation ionique de Si et de Ge ; procédé suivi par un recuit thermique. En premier lieu, l'étude des propriétés structurales des NC_x a été effectuée à partir des profils de distribution des éléments de la couche d'oxyde obtenus par la diffusion de Rutherford (RBS). L'extraction de la concentration de chaque élément en profondeur a permis de déduire la composition des NC_x et leurs distributions. D'autres méthodes de caractérisation ont été employées telles que la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X (DRX) pour confirmer les résultats obtenus par l'analyse RBS. Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées afin de confirmer la formation des NC_x à l'intérieur de la couche d'oxyde.

III. 1 Etude préliminaire du choix de la dose de Si et de Ge.

La synthèse des NC_x de Si_{1-x}Ge_x dépend d'un facteur primordial qui est le choix des doses de Si et de Ge à implanter, car ce sont ces quantités introduites qui vont déterminer la stoechiométrie, la taille et la densité des NC_x. Dans un premier temps, nous avons commencé par l'implantation de faibles doses du Si et du Ge dans l'oxyde de silicium qui se présente sous deux formes : l'oxyde thermique et la silice fondue. Les doses étaient comprises entre $0,5 \cdot 10^{16}$ et $2 \cdot 10^{16}$ atomes/cm² pour chaque élément. La caractérisation par RBS de cette première série d'échantillons a permis l'obtention du profil de distribution de Ge dans la matrice et le calcul de sa quantité totale. La figure III.1 montre les profils de Ge avant et après recuit dans la matrice pour les deux échantillons.

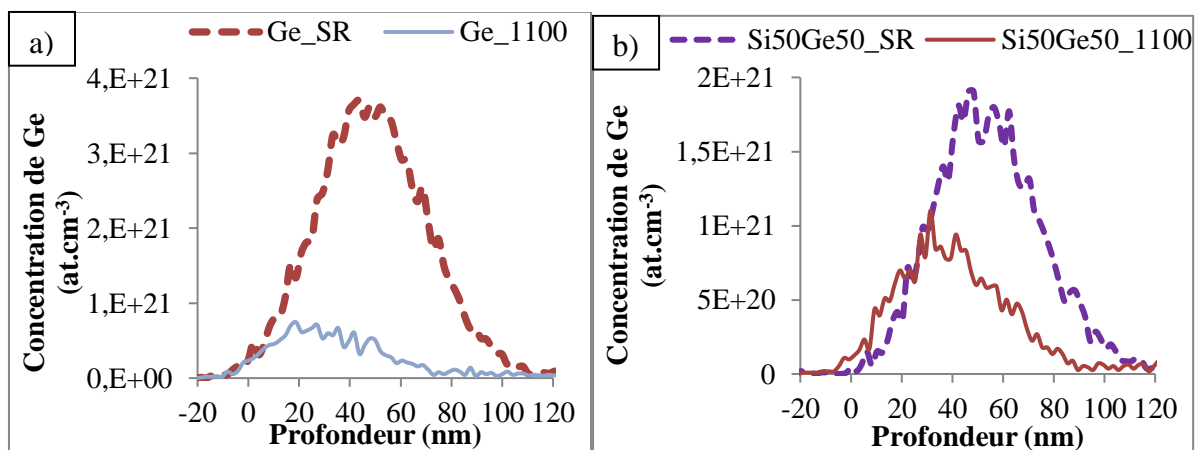


Figure III.1 Profils de distribution de Ge en profondeur avant (SR) et après recuit à 1100°C sous N₂ pour une matrice de silice fondue implantée en : a) Ge ($2 \cdot 10^{16}$ at/cm²), b) Si, Ge ($1 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{16}$ at/cm²).

Pour la silice fondue implantée en Ge avec une dose de 2.10^{16} atomes/cm² et recuit à 1100°C, l'exo-diffusion de Ge est de l'ordre de 80% par rapport à la quantité de Ge initialement introduite. Pour la silice fondue implantée à une dose de 1.10^{16} atomes/cm² de Si et avec la même dose pour le Ge, après un recuit à 1100°C, l'exo-diffusion de Ge est de l'ordre de 50 %.

Dans le cas de l'oxyde thermique, (figure III.2) l'exo-diffusion de Ge est beaucoup moins importante en comparaison avec la silice fondue comme matrice. La perte en Ge dans le cas d'implantation de Ge seul suivie d'un recuit de 1050° est de l'ordre de 15% dont la moitié est diffusé vers l'interface SiO₂/Si. Dans le cas de la Co-implantation de Si et de Ge, aucune diffusion de Ge n'a été constatée. Les doses d'implantation de Si et de Ge utilisées dans le cas de l'oxyde thermique sont les mêmes que celles utilisées pour la silice fondue.

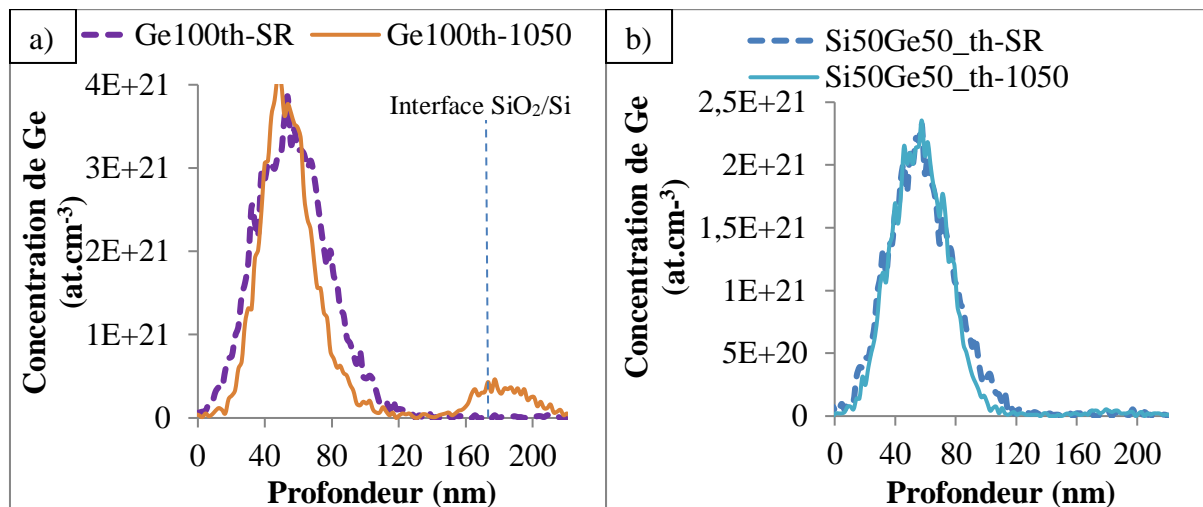


Figure III.2 Profils de distribution de Ge en profondeur avant (SR) et après recuit (1050°C sous N₂) pour une matrice d'oxyde thermique de 170 nm implantée en : a) : Ge (2.10^{16} at/cm²), b) : Si, Ge (1.10^{16} , 1.10^{16} at/cm² respectivement).

Cette expérience a confirmé que le phénomène d'exo-diffusion de Ge est important dans le SiO₂ à des températures élevées notamment dans le cas de la silice fondue. D.Barba et al [1] ont mené des nombreuses études sur le comportement du Ge dans l'oxyde thermique. Les auteurs démontrent que l'exo-diffusion du Ge est plus importante dans la silice fondue que dans l'oxyde thermique. Ils trouvent qu'environ 65% de la dose du Ge implantée dans la silice fondue a exo-diffusé hors du matériau lors du traitement thermique, contre 25% dans le cas de l'oxyde thermique. De plus, les auteurs ont mis en évidence la formation de nano-cavités après l'exo-diffusion du Ge dans le cas de la silice fondue et la formation des NC_x de

Ge dans l'oxyde thermique. Cette différence a été justifiée par la présence d'une plus grande concentration de liaisons Si pendantes dans l'oxyde thermique, qui empêchent la diffusion de Ge par piégeage des atomes de Ge et augmentent leur stabilité à l'intérieur de la matrice d'oxyde pendant le recuit en formant des liaisons Si-Ge.

Une autre étude réalisée par les mêmes chercheurs a confirmé cette hypothèse en co-implantant le Si et le Ge [2]. En faisant varier la quantité de Si co-implantée, pour une dose définie de Ge et un traitement thermique, les auteurs ont pu calculer la quantité de Ge restant dans la couche en fonction de la dose de Si co-implanté comme le montre la figure III.3.

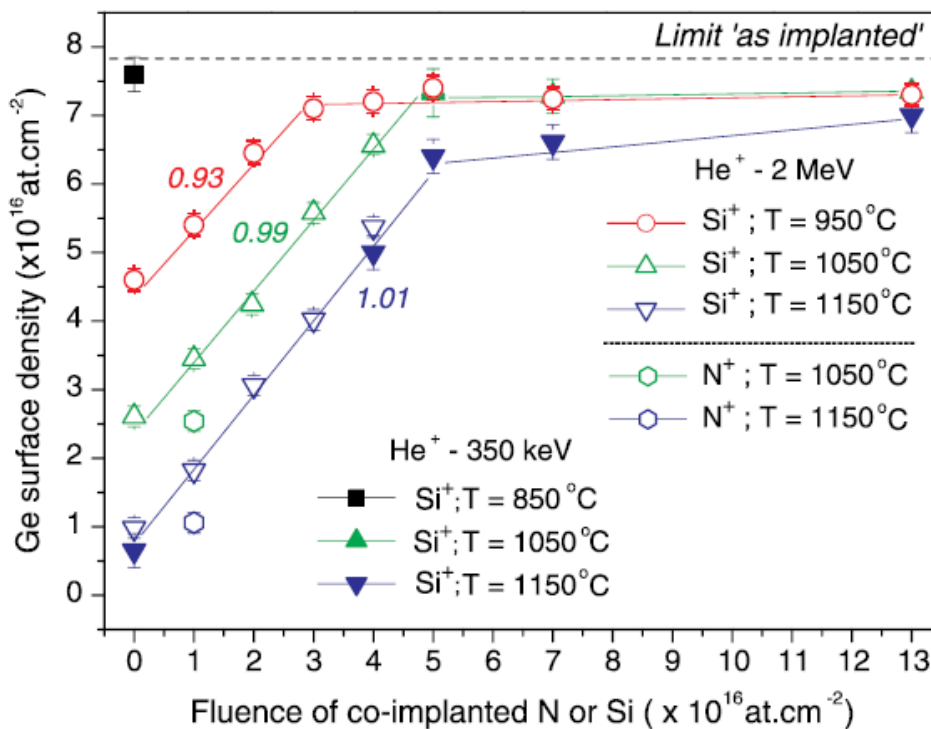


Figure III.3 Effet de la co-implantation de Si et de N sur la densité de Ge restée dans les échantillons recuits de 950 jusqu'à 1150°C. Les symboles pleins et vides représentent les énergies de faisceau d'He⁺ de la RBS qui sont 350 keV et 2MeV, respectivement [2].

D'après les travaux de D. Barba et al, l'efficacité du mécanisme de piégeage du Ge par co-implantation de Si est prouvée. Le processus est basé sur la formation de liaisons Ge-Si, ce qui réduit la diffusion spatiale des atomes de Ge pendant le recuit. Il est particulièrement efficace pour limiter les effets critiques de l'exo-diffusion du Ge, et peut également être mis en œuvre pour synthétiser des nanocristaux d'alliage Si-Ge.

La pulvérisation de la surface sous l'impact du faisceau d'ions est un autre facteur à ne pas négliger. Une simulation par le logiciel SRIM a été effectuée pour une implantation de Si dans l'oxyde de silicium en prenant en compte l'effet de la pulvérisation de surface. Cette étude nous a permis d'avoir un ordre de grandeur sur le taux de pulvérisation pour la première implantation. Le taux de pulvérisation trouvé par SRIM est :

2 ions de Si incidents arrachent 3 atomes d'O et 1 atome de Si.

Ce résultat montre que l'implantation du Si dans le SiO₂ ne produit pas qu'une érosion de quelques nanomètres de la surface mais change également la composition de la surface de l'oxyde en l'enrichissant en Si. Nous avons calculé l'épaisseur de la couche érodée par l'implantation sur la base de valeurs obtenues par simulation. Chaque atome de Si associé à deux atomes de O représente une molécule d'oxyde. L'épaisseur est alors de 2,7 nm.

Cette valeur est une valeur approximative car la simulation SRIM n'est pas dynamique. Elle ne tient pas compte du changement de la composition et de l'état de la surface au fur et à mesure de l'implantation.

L'implantation de Ge se fait donc immédiatement après l'implantation de Si dans une matrice déjà riche en Si : à la surface par l'effet de pulvérisation ; à l'intérieur par l'apport du Si implanté. Nous n'avons pu faire une simulation pour le Ge car la matrice n'est plus rigoureusement du SiO₂ après l'implantation du Si. Le Ge étant un élément nettement plus lourd que Si et O, les dommages causés par son implantation sont plus importants que ceux causés par le Si. En prenant en compte la composition de la matrice SiO_x (x<2), nous estimons que la pulvérisation dans ce cas, arrache plus d'atomes de Si que de O. Par conséquent, la concentration de Si introduite n'est pas équivalente à la quantité de Si en excédent et contribuant à la formation de NC_x de Si_{1-x}Ge_x. Le Si excédentaire résulte d'une démixtion du SiO₂ et du Si après le traitement thermique.

Les spectroscopies Raman et la diffraction des rayons X n'ont pas pu détecter la présence d'une phase cristalline de silicium dans les deux matrices utilisées. Nous attribuons ceci aux faibles quantités de Si et de Ge implantées et à une importante exo- diffusion du Ge particulièrement dans le cas de la silice fondue.

III.2 Synthèse de NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouis dans une matrice de SiO₂.

En nous basant sur les études réalisées sur la diffusion de Ge dans la littérature et sur notre propre expérience, nous avons préparé une deuxième série d'échantillon en augmentant significativement les doses d'implantation du Ge et du Si.

Les paramètres d'élaboration des NCx de Si_{1-x}Ge_x dans l'oxyde de silicium sont résumés dans le tableau ci-dessous où : TH : oxyde thermique, SF : silice fondue, D1 : faible dose de Si co-implantée avec le Ge, D2 : forte dose de Si co-implantée avec le Ge. L'épaisseur de l'oxyde thermique utilisée est de 170nm. L'ordre de l'implantation des espèces est le suivant : d'abord le Si puis le Ge. Les recuits réalisés sont à 1000 et 1100°C.

Nom de l'échantillon	SiO ₂ utilisé	Si (at.cm ⁻²)	Ge (at.cm ⁻²)	T° (°C)
SF_D1_1000	Silice fondue	2.10 ¹⁶	8.10 ¹⁶	1000°C
SF_D1_1100	Silice fondue	2.10 ¹⁶	8.10 ¹⁶	1100°C
TH_D1_1000	Oxyde thermique	2.10 ¹⁶	8.10 ¹⁶	1000°C
TH_D1_1100	Oxyde thermique	2.10 ¹⁶	8.10 ¹⁶	1100°C
SF_D2_1000	Silice fondue	1.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	1000°C
SF_D2_1100	Silice fondue	1.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	1100°C
TH_D2_1000	Oxyde thermique	1.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	1000°C
TH_D2_1100	Oxyde thermique	1.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	1100°C

Tableau III.1 Récapitulatif des échantillons élaborés pour l'étude des NCx de Si_{1-x}Ge_x non dopés enfouis dans une couche de SiO₂ par implantation ionique de Ge et de Si.

III. 3 Caractérisation de NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouis dans matrice de SiO₂.

III.3.1 Caractérisation des oxydes implantés avec la dose D1.

III.3.1.1 Caractérisation par spectroscopie de Rutherford.

La spectroscopie RBS permet d'étudier le comportement des ions de Ge à l'intérieur de la couche d'oxyde en fonction de sa nature et de la température de recuit. Les spectres de la

figure III.4 montrent les profils de distribution du Ge dans l'oxyde thermique pour une dose D1 en fonction de la température de recuit pour les deux matrices.

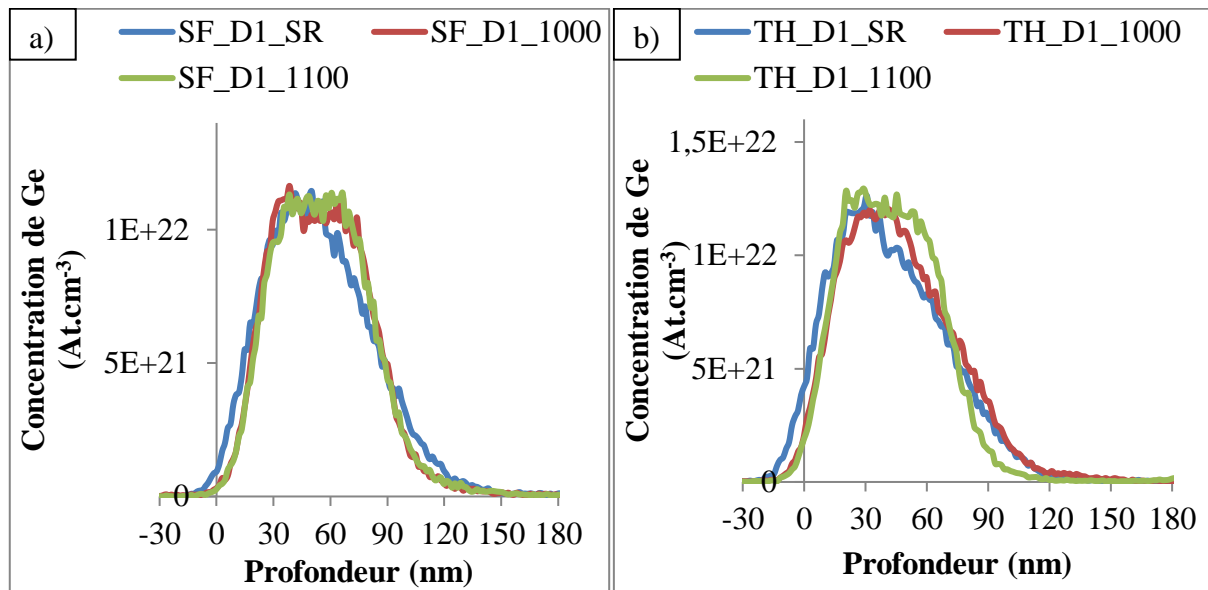


Figure III.4 Profils de distribution du Ge pour la dose D1 en fonction de la température de recuit dans : a) la silice fondue (SF), b) l'oxyde thermique (TH).

Les profils de distribution de germanium décrivent une diffusion du Ge limitée à la zone implantée durant le recuit thermique pour les deux températures choisies. En outre, nous constatons un resserrement de ce profil vers le milieu de la zone implantée avec du Ge avant le traitement thermique. Ce resserrement est fonction de la température de recuit dans le cas de l'oxyde thermique, alors qu'il ne varie pas dans le cas de la silice fondue. Cette différence est attribuée à la forte mobilité du Ge dans la silice fondue par rapport à l'oxyde thermique. Le resserrement traduit l'agglomération des atomes de Ge. Cet effet est la première signature d'une formation d'une phase à base de Ge dans le SiO₂.

L'intégration du profil de Ge a permis l'estimation de la quantité de Ge dans la couche d'oxyde par l'utilisation de la relation II.4 du chapitre II. La figure III.5 montre le résultat obtenu pour une dose D1. La quantité de Ge mesurée dans l'oxyde thermique et la silice fondue est quasiment identique avant recuit et après un recuit de 1000°C. Pour 1100°C, on observe une faible exo-diffusion du Ge de l'ordre de 8 % dans la silice fondue. Ce résultat confirme que la diffusion du Ge est plus élevée dans la silice fondue.

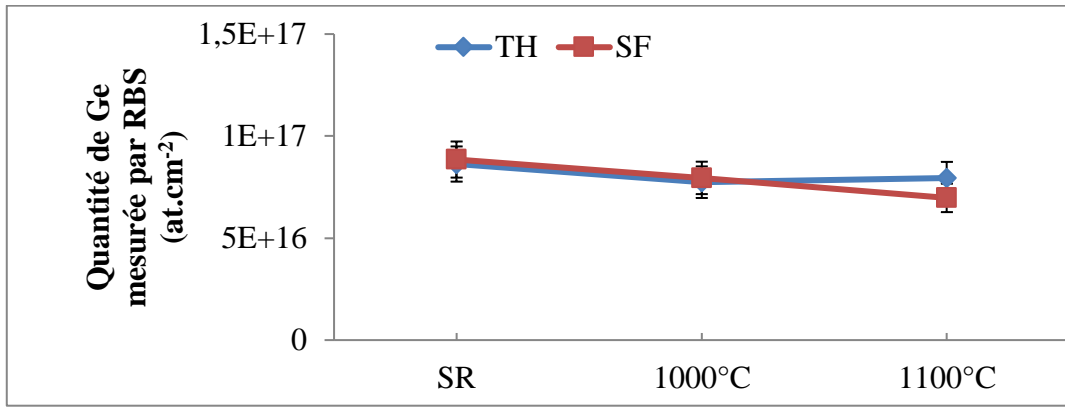


Figure III.5 Quantité de Ge mesurée par RBS dans les deux oxydes pour une dose D1 en fonction de la température de recuit.

Une simulation du spectre RBS avec le logiciel SAM (cf. chapitre II) a été effectuée pour définir la composition des couches minces implantées avec une dose D1 et après un recuit. Le tableau III.2 montre les concentrations obtenues.

Échantillon	Si (at.cm ⁻²)	O (at.cm ⁻²)	Ge (at.cm ⁻²)
TH_D1_1000	3,22.10 ¹⁷	6,45.10 ¹⁷	0,79.10 ¹⁷
TH_D1_1100	3,23.10 ¹⁷	6,4.10 ¹⁷	0,79.10 ¹⁷

Tableau III.2 Quantité des éléments constituant la couche de SiO₂ implantée avec la dose D1.

L'hypothèse détaillée au chapitre précédent (chapitre II, page 60) et qui illustre les préférences énergétiques des liaisons des atomes (Si, O, Ge), nous permet de d'affirmer que le silicium favorise la liaison avec l'oxygène pour former l'oxyde de silicium en premier, puis après épuisement du stock d'oxygène le silicium qui reste (qu'on appelle Si en excès) se lie avec le Ge pour former l'alliage Si_{1-x}Ge_x. Le résultat de calcul des concentrations des éléments qui restent en excès dans la couche globale d'oxyde est présenté dans le tableau III.3.

Échantillon	Si _{ex} (at.cm ⁻²)	Ge (at.cm ⁻²)	Composition de l'alliage Si _{1-x} Ge _x (%)
TH_D1_1000	0	7,9.10 ¹⁶	100 ± 10
TH_D1_1100	3.10 ¹⁵	7,9.10 ¹⁶	97 ± 10

Tableau III.3 Concentration des éléments chimiques en excès dans la couche implantée avec la dose D1.

En tenant compte de l'incertitude de la simulation et de la mesure RBS qui est estimée de 10% de la grandeur mesurée, le tableau III.4 montre qu'il ne reste pas de Si en excès pour permettre la formation de NCx de Si_{1-x}Ge_x. Le silicium présent dans la couche contribue à la reformation de la couche d'oxyde détruite sous l'effet de l'implantation. L'effet de l'érosion de la surface par le faisceau d'ions n'est donc pas négligeable. Notons que la concentration de Ge mesurée correspond à la dose implantée. La composition de l'alliage de Si_{1-x}Ge_x formé dans notre couche d'après cette hypothèse basée sur les résultats de l'analyse par RBS est un alliage très riche en Ge dont la composition est supérieure à 90 % de teneur en Ge.

III.3.1.2 Caractérisation des couches par DRX.

La technique de la diffraction des rayons X en incidence rasante a été utilisée pour confirmer les résultats précédemment obtenus, et obtenir une estimation plus correcte de la taille moyenne des cristaux formés. Les spectres obtenus pour un angle d'incidence de 0.7° sont présentés sur la figure III.6.

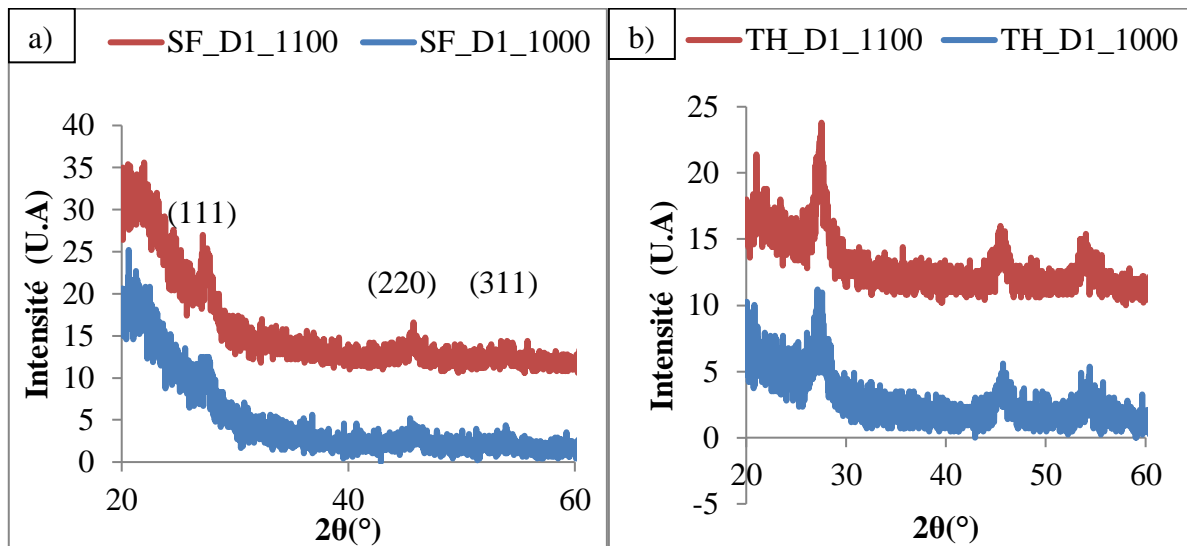


Figure III.6 Spectres DRX après l'implantation de la dose D1 suivie d'un recuit thermique de 1000 et 1100°C dans : a) silice fondue (SF), b) oxyde thermique (TH).

La présence des trois orientations cristallines (111), (220) et (311) caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x dans tous les échantillons implantés avec une dose D1 et pour les deux températures de recuit démontre la formation d'une phase cristalline dans l'oxyde. On remarque que l'intensité des pics est plus importante dans l'oxyde thermique que dans la silice fondue. A partir des propriétés du pic (111) en utilisant les relations II.9 et II.10, nous avons estimé la composition des NCx formés et leurs tailles. Le tableau III.4 résume les résultats obtenus.

Echantillon	Composition de NCx (x %)	Taille de NCx (nm)
SF-D1-1000	84 ± 5	7 ±4
SF-D1-1100	86 ± 5	8 ±4
TH-D1-1000	100 ± 5	5 ±4
TH-D1-1100	90 ± 5	6 ±4

Tableau III.4 Composition et taille moyenne des NCx calculées à partir de la DRX

Les compositions déterminées à partir des spectres de DRX montrent la formation de l'alliage Si_{1-x}Ge_x dans la silice fondue avec la variable x comprise entre 80 et 90 % de Ge. Dans l'oxyde thermique pour une température de recuit de 1100°C, les NCx contiennent plus de 90 % de Ge, tandis qu'à 1000°C les NCx sont constitués uniquement de Ge. Les tailles moyennes des NCx déterminées par DRX sont comprises entre 5 et 8 nm quelle que soit le type d'oxyde utilisé ou la température de recuit. L'incertitude calculée pour chaque taille de NCx est due à une approximation mathématique des spectres mesurés. Cette approximation entraîne une grande incertitude.

Ces dimensions correspondent à la taille moyenne des cristaux de petites tailles remplissant la condition de Bragg puisque la relation de Scherrer est basée sur la largeur à mi-hauteur de la bande de diffraction du plan (hkl). Comme la largeur à mi-hauteur des NCx de même orientation cristallographique est plus faible pour les cristaux de grandes tailles. Les pics correspondants sont à l'intérieur des pics des NCx de petites tailles. Donc la dimension estimée par la relation de Scherrer correspond aux cristaux de petites tailles.

III.3.1.3 Caractérisation par spectroscopie Raman.

Pour confirmer les résultats obtenus par la diffusion de Rutherford, nous avons utilisé la spectroscopie Raman dont les spectres sont représentés sur la figure III.7. La présence d'une bande d'absorption à 300 cm⁻¹ correspond au mode de vibration de Ge-Ge cristallin. Cette vibration est présente dans les deux matrices implantées avec D1 et ce pour les températures 1000°C et 1100°C. Un autre mode de vibration est attribué aux liaisons Si-Si du substrat positionné à 521 cm⁻¹. Les spectres de Raman montrent que les intensités de la bande Ge-Ge sont plus élevées pour les échantillons recuits à 1100°C que ceux recuits à 1000°C. Ceci traduit la présence d'une phase cristalline plus importante à 1100°C.

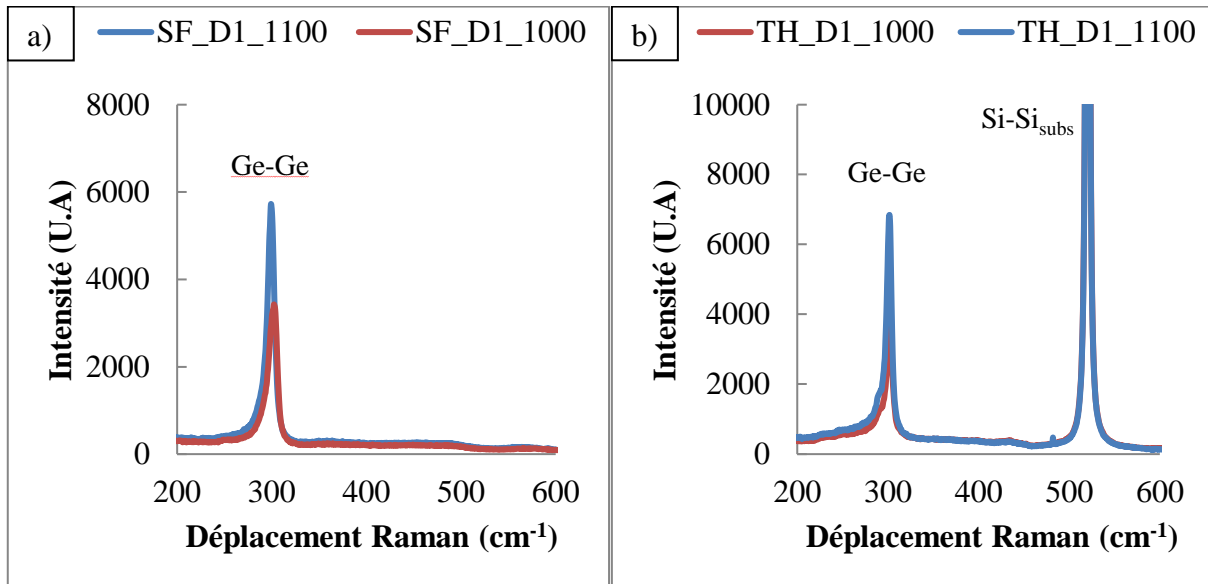


Figure III.7 Spectres Raman après l'implantation de la dose D1 suivie d'un recuit thermique de 1000 et 1100°C dans : a) silice fondue (SF), b) oxyde thermique (TH).

L'augmentation des intensités des bandes Ge-Ge signifie que les cristaux formés sont de taille plus grande et/ou bien leurs densités est plus grande que ceux formés à 1000°C. Une petite différence d'intensité des pics Raman est constatée entre les deux matrices : le pic c-Ge-Ge est légèrement plus intense dans le cas de l'oxyde thermique par rapport à la silice fondue pour les deux températures de recuit. Cette différence peut être attribuée à la différence de leurs propriétés (les deux oxydes) notamment leurs coefficients d'absorption qui affecte l'intensité du signal Raman.

III.3.1.4 Discussion.

Les propriétés structurales des échantillons implantés avec une dose D1 dépendent de la nature de l'oxyde de silicium utilisé et de la température de recuit. Les résultats de différentes méthodes de caractérisation sont présentés dans le tableau III.5. La composition des NCx formés dans l'oxyde thermique est déterminée par deux méthodes différentes (la DRX et la simulation RBS). L'alliage formé dans ce cas d'oxyde varie de 90% à 100% de Ge suivant la température de recuit. Les NCx formés sont constitués de Ge pur et d'une taille de 5 nm à 1000°C. En augmentant la température de recuit à 1100°C, les NCx sont Si_{1-x}Ge_x très riches en Ge (100 > x > 90 %) avec des tailles moyennes de 6 nm.

D'après ces résultats, les NCx de d'alliage Si_{1-x}Ge_x ont une composition variable, entre 85% et 100% de Ge. Les NCx formés dans la silice fondue sont d'une composition de 85 % de Ge pour les deux températures de recuit. Leurs tailles sont estimées à partir de la DRX. Elles passent de 5 nm pour 1000°C à 8 nm pour 1100°C.

Echantillon	Composition de NCx par RBS (%)	Composition de NCx par DRX (%)	Taille de NCx par DRX (nm)
SF-D1-1000	-	84 ± 5	7 ± 4
SF-D1-1100	-	86 ± 5	8 ± 4
TH-D1-1000	100 ± 10	100 ± 5	5 ± 4
TH-D1-1100	97 ± 10	90 ± 5	6 ± 4

Tableau III.5 Composition des alliages de Si_{1-x}Ge_x et tailles des NCx obtenues par différentes techniques de caractérisation pour les oxydes implantés avec la dose D1 après un recuit de 1000 et 1100°C.

III.3.2 Caractérisation des oxydes implantés avec la dose D2.

III.3.2.1 Caractérisation par la spectroscopie RBS.

La caractérisation des oxydes implantés avec la dose D2, qui est de forte dose de Si par rapport à la dose D1, a été effectuée avec les mêmes paramètres expérimentaux que ceux utilisés pour la série implantée avec la dose D1. Les profils de distribution du Ge en fonction de la température de recuit et pour les deux matrices utilisées sont montrés dans la figure III.8.

Les profils de distribution de germanium montrent que le Ge est bloqué dans la zone implantée durant le recuit thermique. Par ailleurs, une agglomération des atomes de Ge autour de la zone de forte concentration de Ge (appelé parcours moyen de pénétration R_p) est observée. Cette agglomération se traduit par un resserrement sur le profil de distribution qui dépend de la température de recuit et la nature de l'oxyde. Dans l'oxyde thermique, pour les recuits à 1000°C, on n'observe pas de resserrement.

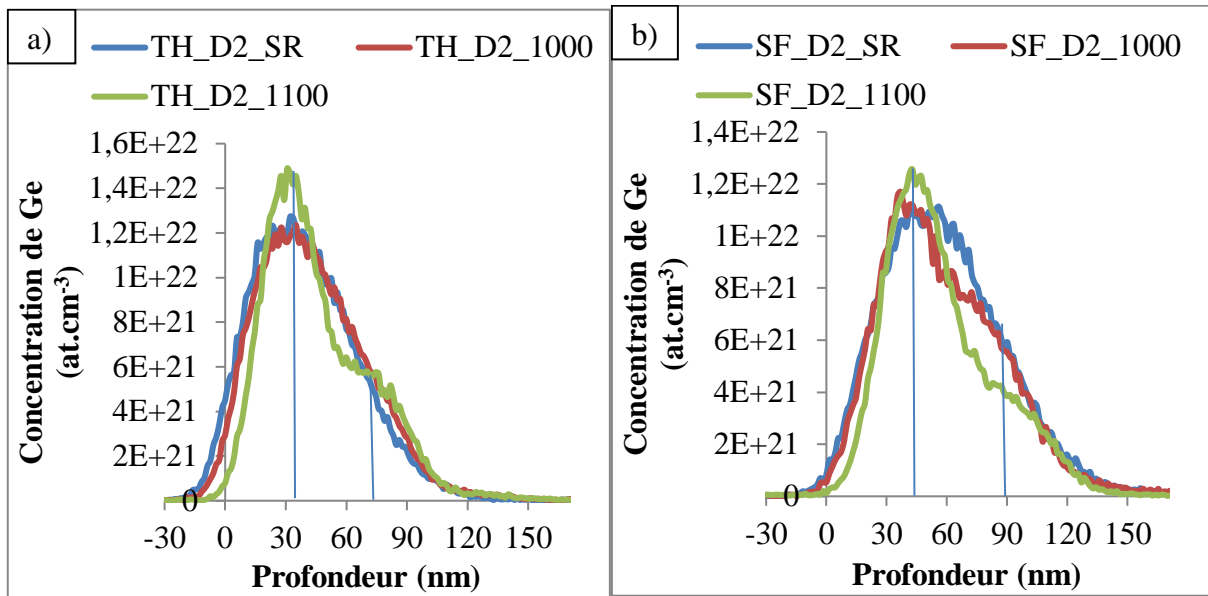


Figure III.8 Profils de distribution du Ge pour la dose D2 en fonction de la température de recuit dans : a) la silice fondue (SF), b) l'oxyde thermique (TH).

Le profil de Ge dans l'oxyde thermique, après un recuit à 1100°C, a une forme différente de la gaussienne obtenue pour la dose D1. On observe un chevauchement de deux bandes à 35 nm et à 75 nm de la surface comme le montre la figure III.8a. Le même phénomène est observé dans le cas de la silice fondue mais pour les deux températures de recuit. Dans la silice fondue à 1000°C, on observe le début de la ségrégation des atomes de Ge qui se traduit par l'apparition de deux bandes gaussiennes sur le profil de distribution. A 1100°C l'intensité maximale du premier gaussien est à 40 nm de la surface et la deuxième, moins intense, se trouve à 90 nm de la surface.

Cette redistribution de Ge à l'intérieur de la zone d'oxyde implantée témoigne de la formation d'une phase à base de Ge. L'apparition de deux régions dans la zone implantée, la première autour du R_p qui augmente avec la température de recuit inversement à la deuxième région, est dû à la diffusion du Ge vers la région la plus riche en Si.

L'intégration des profils de distribution permet l'obtention de la quantité de Ge dans la couche après le recuit thermique. Les résultats sont représentés sur la figure III.9.

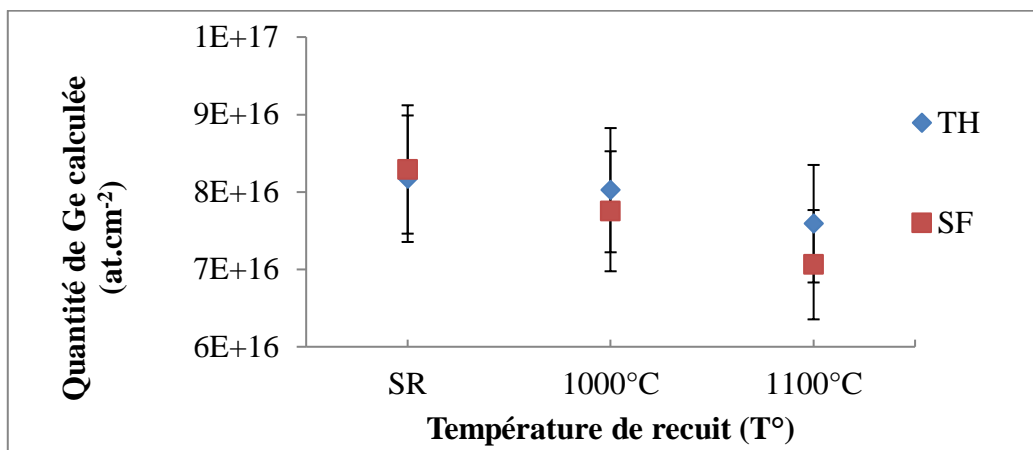


Figure III.9 Quantité de Ge mesurée par RBS dans les deux oxydes utilisés et implantés avec une dose D2 en fonction de la température de recuit.

Ces résultats montrent que l'exo-diffusion du Ge est presque nulle dans les deux matrices après un recuit thermique à 1000°C, et à 1100°C pour l'oxyde thermique. On observe une exo-diffusion du Ge de l'ordre de 8% dans le cas de la silice fondue recuit à 1100°C.

La simulation des spectres RBS a été effectuée sur les oxydes thermiques. La forme du profil de distribution de Ge a montré l'existence de plusieurs phases de concentration différente de Ge en profondeur. Nous avons donc proposé un découpage de la couche en sous-couches pour avoir une incertitude de simulation qui soit la plus faible possible et dont le résultat s'approche le plus possible de la réalité. Une capture d'écran de la simulation avec le logiciel SAM du spectre RBS de l'échantillon D2_1000°C est illustrée sur la figure III.10.

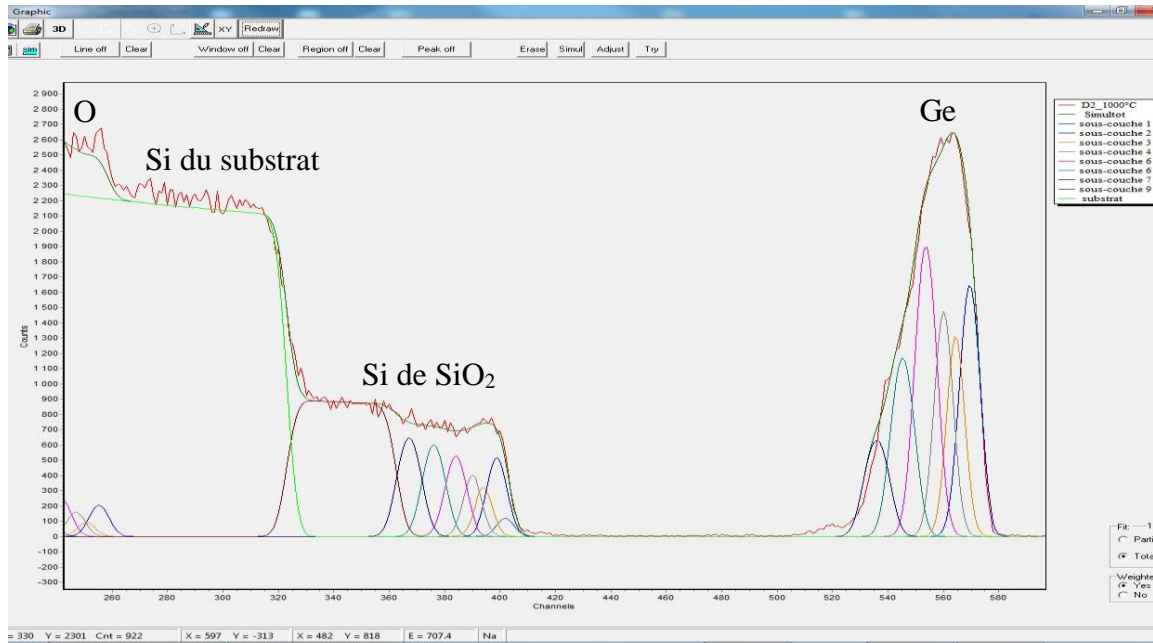


Figure III.10 Capture d'écran de la simulation avec le logiciel SAM en sous-couches de l'oxyde thermique après implantation de Ge et recuit à 1000°C.

Les résultats de cette simulation en utilisant ce modèle sont présentés dans le tableau III.6 pour l'oxyde thermique recuit à 1000°C.

TH_D2_1000°C	N° sous-couche	Epaisseur (nm)	Si (.10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	O (.10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Ge (.10 ¹⁵ at.cm ⁻²)
	1	2	6	6	0
	2	12	24	27	16
	3	7	13	10	11
	4	9	17	18	14
	5	15	26	32	20
	6	13	29	48	7
	7	20	34	70	9
	8	20	42	83	3
	9	75	181	362	0
Tot/moy	9	173	370	656	78

Tableau III.6 Résultats de la composition des sous-couches de l'échantillon D2_1000°C obtenus par simulation des spectres RBS.

Nous avons calculé les compositions de l'alliage Si_{1-x}Ge_x formés dans chaque sous-couche avec les valeurs estimées du Ge et du Si en excès. Les résultats sont présentés dans le tableau III.7

TH_D2_1000°C	N° sous-couche	Epaisseur (nm)	Ge ($\cdot 10^{15}$ at.cm ⁻²)	Si _{ex} ($\cdot 10^{15}$ at.cm ⁻²)	Si _{1-x} Ge _x (%)
	1	2	0	3	-
	2	12	16	10	62
	3	7	11	8	58
	4	9	14	8	64
	5	15	20	10	67
	6	13	7	5	58
	7	20	9	0	100
	8	20	3	0	100
	9	75	0	0	-
Tot/moy	9	173	78	42	67

Tableau III.7 Concentration du Ge et du Si_{ex} et composition de l'alliage dans chaque sous-couche.

Les résultats préliminaires montrent que la couche d'oxyde recuit à 1000°C se décompose en 4 zones dont la composition en alliage est quasi-constante. Nous présentons dans le tableau III.8 la composition de l'alliage moyenne et la proportion de Ge par rapport au Ge total dans chaque sous-couche.

TH_D2_1000°C	Répartition de la couche d'oxyde	Epaisseur (nm)	Ge _{tot} (%)	Si _{1-x} Ge _x (%)
	Zone 1	2	0	-
	Zone 2	56	85	62
	Zone 3	40	15	99
	Zone 4	75	0	-
Tot/moy		173	100	67

Tableau III.8 Composition de l'alliage et proportion du Ge dans chaque zone.

Les sous-couches peuvent être classées en deux catégories en fonction de leur teneur en Ge. La première catégorie est celle qui ne contient pas de Ge, elle est constituée de deux zones 1 et 4. La première forme la surface de l'échantillon et elle a une épaisseur de 2 nm et elle est constituée de SiO_x (x=1). La seconde est celle qui n'est pas influencée par

l'implantation, elle est située entre la partie implantée et l'interface Si/SiO₂. Elle est constituée de SiO₂ et elle a une épaisseur de 75 nm. La deuxième catégorie des sous-couches est celle qui contient du Ge. Elle est constituée de deux zones également. La première contient la majorité de Ge implanté (environs 85 % de Ge) et a une épaisseur de 56 nm. Elle est située après la surface et l'alliage formé dans cette région composée de 60 % de Ge. Puis il y a la deuxième sous-couche secondaire (zone 3) qui suit la zone 2 avec une épaisseur de 40 nm et contenant 15 % de Ge. Les zones 2 et 3 ont une épaisseur totale de 96 nm, elles sont présentées sur le profil de distribution du Ge sur la figure III.11. Evidemment, ce profil est influencé par la résolution du détecteur RBS, à l'inverse de la simulation où la résolution est prise en considération.

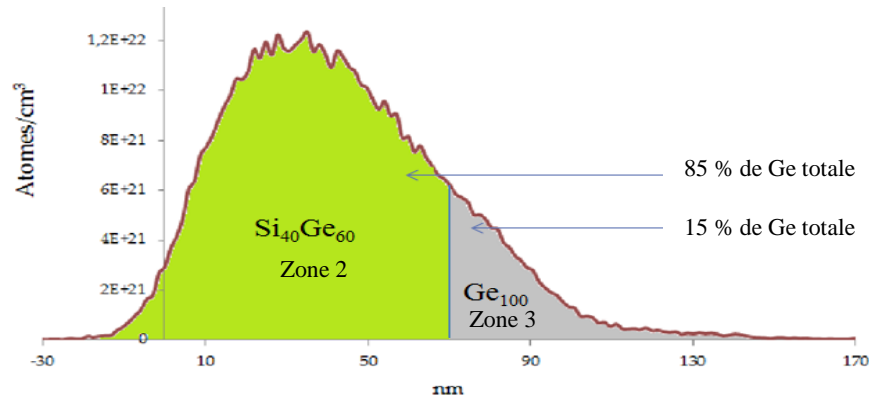


Figure III.11 Profil de la distribution de Ge avec la répartition des zones qui contiennent du Ge obtenu par simulation de l'échantillon D2 recuit à 1000°C.

Pour chaque sous couche, nous avons calculé la fraction volumique du SiO₂ et du Si_{1-x}Ge_x qui forme la couche mince après le recuit. Le tableau III.9 montre la proportion de chaque sous couche en oxyde et en alliage.

TH_D2_1000°C	Répartition de la couche d'oxyde	Epaisseur (nm)	V _{SiO2} (%)	V _{Si-Ge} (%)	Si _{1-x} Ge _x (%)
	Zone 1	2	75	-	-
	Zone 2	56	65	35	61
	Zone 3	40	95	5	99
	Zone 4	75	100	-	-
Tot/ moy		173	89	11	

Tableau III.9 Proportion de chaque zone en oxyde et en alliage et composition de l'alliage après un recuit de 1000°C.

La sous-couche de la zone 2 qui contient un alliage de Si_{1-x}Ge_x de 61 % de Ge occupe 65% du volume de cette zone. Tandis que, la sous-couche de la zone 3 contient une phase de Ge pur et elle n'occupe que 5 % du volume de cette zone. Cela signifie que le Ge dans la zone 3 est dispersé en petite quantité le long de cette sous-couche.

Concernant la zone 2, le tableau nous confirme que l'alliage formé est imbriqué avec le SiO₂, donc il permet l'exclusion de la possibilité de la formation d'un film mince continue de l'alliage Si_{1-x}Ge_x.

Nous avons appliqué le même type de modèle pour l'échantillon qui a subi un recuit de 1100°C. Les résultats sont présentés dans le tableau III.10.

TH_D2_1100°C	N° sous-couche	Epaisseur (nm)	Si (.10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	O (.10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Ge (.10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Si _{excès} (.10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Si _{1-x} Ge _x (%)
	1	5	11	23	0	0	-
	2	12	20	26	18	7	72
	3	8	12	11	17	6	74
	4	9	21	4	18	19	49
	5	9	19	33	4	3	56
	6	17	33	56	12	5	71
	7	18	37	67	8	3	73
	8	90	203	407	0	0	-
	168	356	627	77	43	64	

Tableau III.10 Résultats de la composition des sous-couches de l'échantillon D2_1100°C obtenus par simulation des spectres RBS.

Nous avons estimé la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x avec la méthode appliquée pour l'oxyde thermique recuit à 1000°C. A partir les valeurs de composition de la phase Si_{1-x}Ge_x trouvées dans chaque sous-couche, nous avons réparti à nouveau notre couche d'oxyde. Ceci nous a amené à un modèle à 5 zones.

Les résultats de la composition des alliages Si_{1-x}Ge_x et la proportion du Ge par rapport à la quantité totale de Ge dans zone sont présentés dans le tableau III.11.

	Répartition de la couche d'oxyde	Epaisseur (nm)	Ge _{tot} (%)	Si _{1-x} Ge _x (%)
TH_D2_ 1100°C	Zone 1	5	0	0
	Zone 2	21	46	72
	Zone 3	18	27	54
	Zone 4	36	27	72
	Zone 5	90	0	0
Tot/moy		169	100	64

Tableau III.11 Composition de l'alliage et proportion du Ge dans chaque zone de l'oxyde thermique implanté avec une dose D2 et recuit à 1100°C.

De même que l'échantillon recuit à 1000°C, les sous-couches sont classées en deux catégories en fonction de la présence du Ge. La première catégorie est celle qui ne contient pas de Ge, elle est constituée de deux zones 1 et 5. La zone 1 qui forme la surface de l'échantillon, avec une épaisseur de 5 nm. Elle est constituée de SiO₂. La zone 5 est située entre la zone implantée et l'interface Si/SiO₂. Elle est constituée uniquement de SiO₂ et a une épaisseur de 90 nm.

La deuxième catégorie de sous-couches est celle qui contient du Ge. Cette catégorie est constituée de trois zones (2, 3 et 4). La zone 2 contient la moitié du Ge (environ 46 %). Elle a une épaisseur de 21 nm et l'alliage formé dans cette région de l'oxyde est composé de 72 % de Ge. La zone 3 a une épaisseur de 18 nm et contient 27 % du Ge implanté. Dans cette zone, l'alliage est composé de 54 % de Ge. La zone 4 est de 36 nm d'épaisseur et contient 27 % du Ge implanté. Dans cette zone, l'alliage est composé de 72% de Ge. Les zones 2, 3 et 4 ont une épaisseur totale de de 75 nm. Le profil de distribution du Ge pour ces trois zones est donné sur la figure III.12.

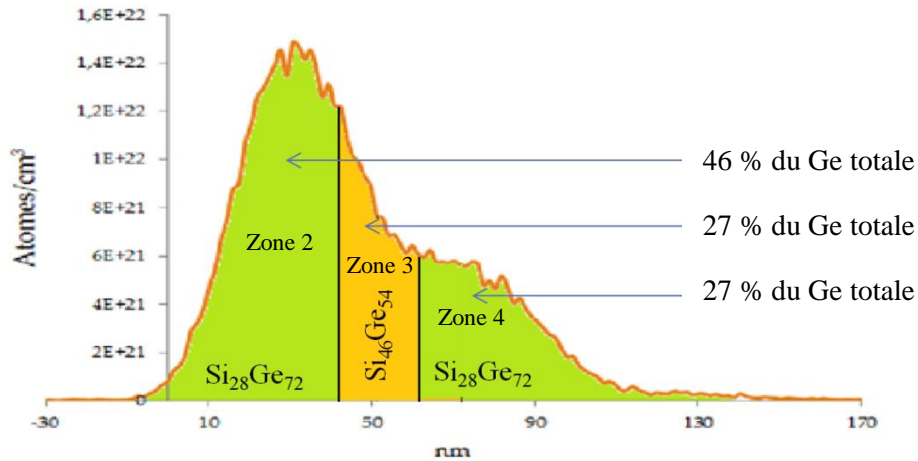


Figure III.12 Profil de distribution du Ge avec la répartition des zones qui contiennent du Ge obtenu par simulation de l'échantillon D2 recuit à 1100°C.

Les résultats de la fraction volumique de chaque zone en SiO₂ et en Si_{1-x}Ge_x sont présentés dans le tableau suivant (tableau III.12).

	Répartition de la couche d'oxyde	Epaisseur (nm)	V _{SiO₂} (%)	V _{Si-Ge} (%)	Si _{1-x} Ge _x (%)
TH_D2_ 1100°C	Zone 1	5	100	0	0
	Zone 2	21	53	47	72
	Zone 3	18	52	48	54
	Zone 4	36	87	13	72
	Zone 5	90	100	0	0
Tot/moy		169	89	11	

Tableau III.12 Composition de l'alliage et proportion du Ge dans chaque zone implantée avec une dose D2 et recuit à 1100°C.

La zone 2 présente un alliage de Si_{0,28}Ge_{0,72} qui occupe 47 % du volume de la sous-couche, De plus, la sous couches de la zone 3 présente un alliage de Si₄₆Ge₅₄ qui occupe également 48 % du volume de la sous-couche. Cela signifie que les alliages de Si_{1-x}Ge_x de différentes compositions trouvées dans ces zones (zone 2 et 3) ont la même densité ou la taille des particules de la phase Si_{1-x}Ge_x. Le volume occupé par l'alliage Si_{0,28}Ge_{0,72} dans la zone 4 qui a une épaisseur de 36 nm est de 13%. Cela nous indique que la zone 3 contient des particules de Si_{1-x}Ge_x de faible densité ou de taille dispersées dans le volume de cette zone.

Les résultats de la simulation des spectres RBS de l'oxyde thermique implanté avec une dose D2 et recuit à 1000 et 1100°C sont résumés sur la figure III.13 a) et III.13 b).

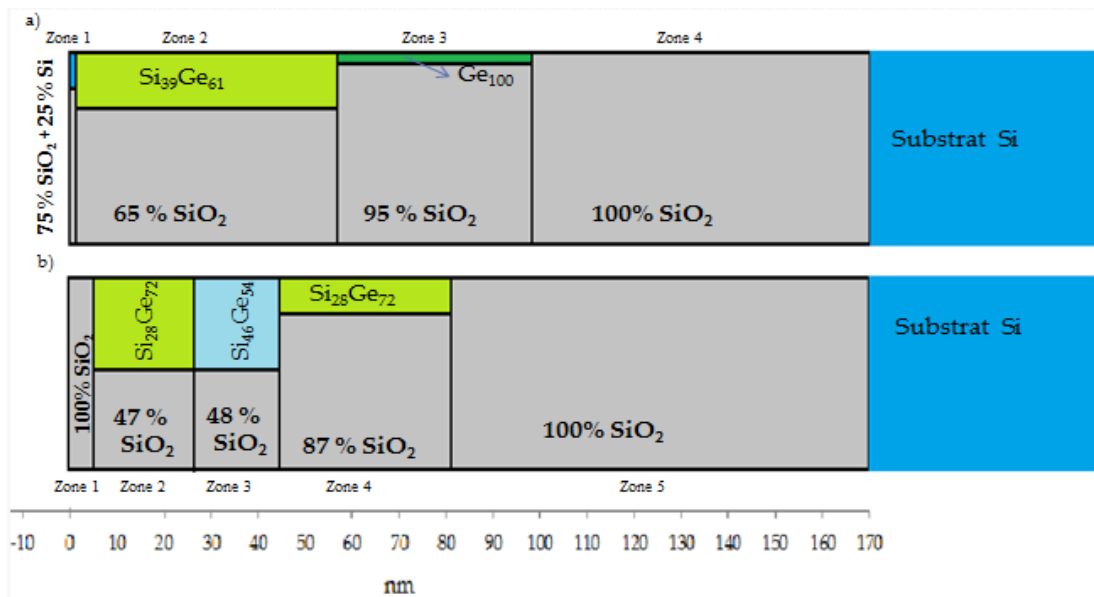


Figure III.13 Compositions et proportions de l'alliage Si_{1-x}Ge_x obtenues par simulation des spectres RBS de l'oxyde thermique implanté avec la dose D2 et recuit à a) : 1000°C, b) : 1100°C).

Cette figure montre un dessin des deux oxydes étudiés avec la répartition des compositions trouvés en profondeur. D'après l'analyse de ces deux échantillons nous confirmons l'importance de cette méthode d'analyse en profondeur, car en prenant par exemple la composition moyenne de l'alliage dans l'ensemble de la couche d'oxyde de l'échantillon recuit à 1000°C, on obtient un x qui vaut 65 % en Ge, mais réellement la composition est différente en profondeur où la région la plus riche en Ge contient un alliage de 61 % en Ge et la deuxième région contient que du Ge pur.

La co-implantation de Si et de Ge à forte dose permet l'obtention d'alliage Si_{1-x}Ge_x de différentes compositions en fonction de la température de recuit. Le resserrement du profil de distribution en profondeur du Ge montre un effet d'agglomération des atomes de Ge qui se traduit par la formation des NC_x. Ce resserrement s'accompagne par la diminution du volume de SiO₂ et l'augmentation du volume de la phase Si_{1-x}Ge_x quand on augmente la température de recuit de 1000°C à 1100°C.

En revanche, la composition des alliages dans les deux échantillons recuits à 1000°C et 1100°C, ne correspond pas aux doses de Si et de Ge implantées. La dose D2 utilisée (8.10¹⁶ at. / cm² de Ge et 1.10¹⁷ at. / cm² de Si) donne une valeur théorique d'un alliage de 45 % en

Ge (Si₅₅Ge₄₅). Après les analyses des échantillons implantés en D2, l'excès de Si obtenu par intégration du profil RBS de Si est d'environ $4,2 \cdot 10^{16}$ at. / cm². Ceci montre l'effet non négligeable de la pulvérisation de la surface de la couche mince et l'endommagement de la structure de la matrice lors de l'implantation ionique.

III.3.2.2 Caractérisation par la diffraction des rayons X.

Les spectres de DRX de la figure III.14 montrent la présence de trois pics correspondant aux plans de diffraction dans l'alliage Si_{1-x}Ge_x, (111), (220) et (311) respectivement pour tous les échantillons implantés en D2 et pour les deux températures de recuit étudiées. On observe que l'intensité de pics de diffraction pour l'échantillon de l'oxyde thermique recuit à 1100°C est très élevée par rapport à l'oxyde thermique recuit à 1000°C et aux silices fondue recuit à 1000°C et 1100°C. De plus, ces pics de diffraction sont plus étroits. Ce qui signifie que les cristaux formés dans cet échantillon sont de grandes tailles par rapport à ceux formés dans les autres échantillons. Pour le calcul de la composition de l'alliage et de la taille des NC_x, nous avons ajusté les paramètres (angle de diffraction, aire, largeurs à mi-hauteur) de pic de diffraction (111), à l'aide des relations II.9 et II 10.

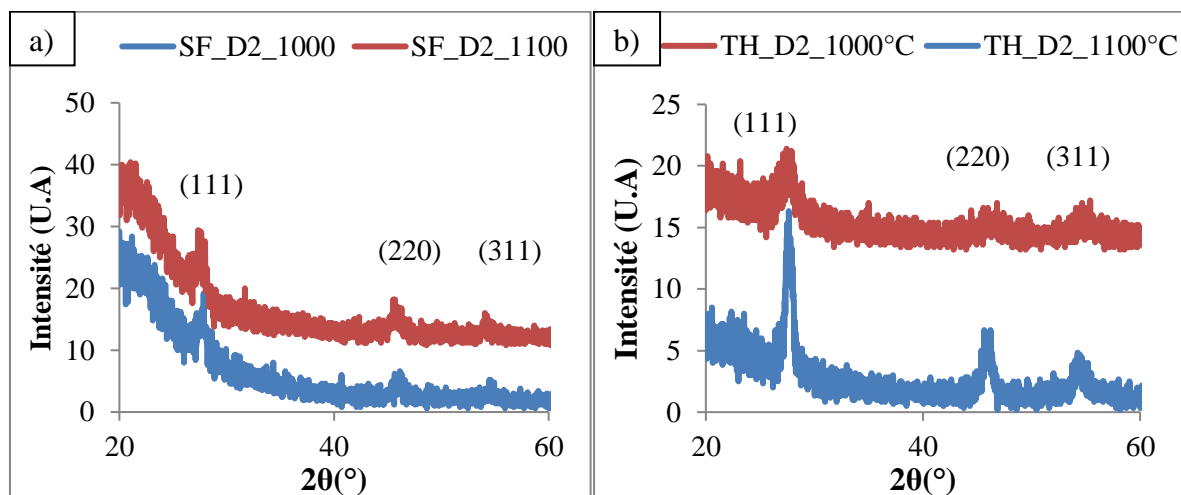


Figure III.14 Spectres de DRX après l'implantation de la dose D2 et recuits à 1000°C ou 1100°C dans : a) la silice fondue (SF), b) l'oxyde thermique (TH).

En faisant un zoom sur les spectres dans la zone contenant le pic (111), on remarque que l'échantillon d'oxyde thermique recuit à 1100°C, est la convolution de deux pics de diffraction. Ce qui signifie que les NC_x formés dans cet échantillon ont deux compositions possibles de l'alliage Si_{1-x}Ge_x. A l'inverse des autres échantillons où on observe clairement un seul pic de diffraction (111) dû à la présence d'un seul alliage. La figure III.15 montre les pics

de diffraction (111) obtenus pour les oxydes implantés en D2 et pour les deux températures étudiées. Concernant l'oxyde thermique recuit à 1100°C, le pic de DRX peut être déconvolué en deux autres pics comme le montre la figure III.15 b).

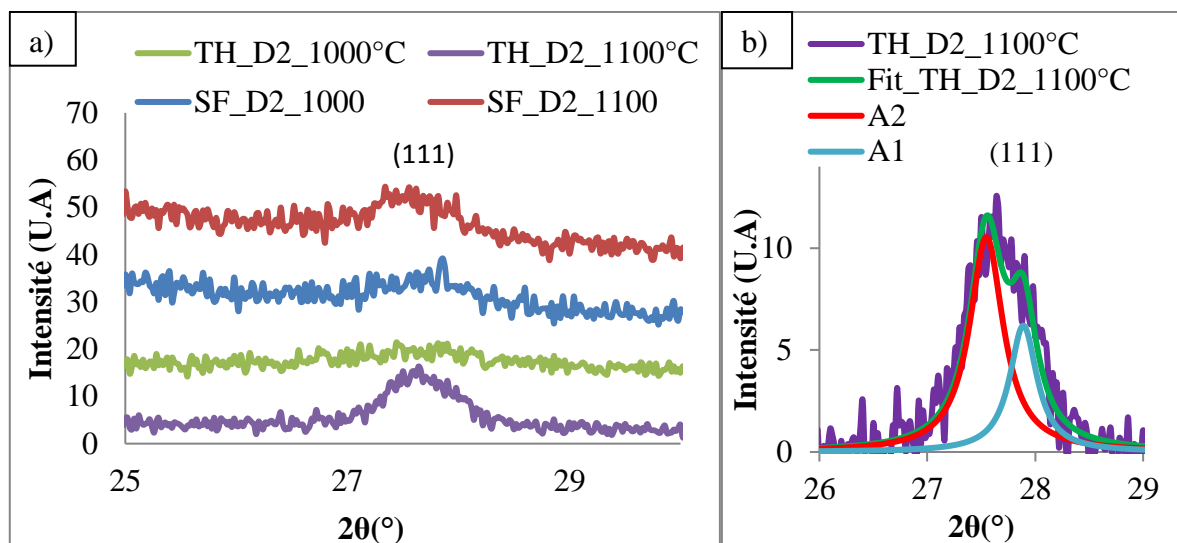


Figure III.15 a) : Pics de diffraction (111) pour les deux oxydes implantés en D2 et recuits à 1000°C et 1100°C. b) : Déconvolution du pic de diffraction (111) pour l'oxyde thermique recuit à 1100°C.

Le calcul de la composition et la taille des NCx à partir des spectres de DRX a été consigné dans le tableau III.12. Le calcul de la composition et de la taille des NCx pour l'oxyde thermique recuit à 1100°C a été effectué par déconvolution du pic de diffraction en deux pics notés A1 et A2 sur la figure III.15b).

Echantillon	Si _{1-x} Ge _x (%)	Taille des NCx (nm)
SF_D2_1000°C	61 ± 5	7 ± 4
SF_D2_1100°C	74 ± 5	8 ± 4
TH_D2_1000°C	67 ± 5	8 ± 4
TH_D2_1100°C (sans déconvolution)	68 ± 5	14 ± 4
TH_D2_1100°C_A1	51 ± 5	13 ± 4
TH_D2_1100°C_A2	73 ± 5	15 ± 4

Tableau III.13 Compositions et tailles des NCx calculées à partir de la DRX.

Le tableau III.13 nous indique que les NCx formés dans la silice fondue ont une composition de l'alliage qui dépend de la température de recuit. La teneur en Ge varie alors de 61 % à 74 % avec l'augmentation de la température. Par contre la taille des NCx ne varie pas

et reste autour de 8 nm. Dans le cas de l'oxyde thermique, la teneur des NCx en Ge est de l'ordre de 67 % après un recuit à 1000°C et ils ont une taille de 8 nm. Après un recuit à 1100°C, les NCx présentent deux compositions d'alliage. Le premier alliage A1 contient 51% de Ge et le deuxième A2, 73% Ge. Les tailles estimées des NCx pour les deux alliages sont comprises entre 13 et 15 nm. Ces valeurs coïncident parfaitement avec celles des résultats d'analyses des spectres RBS. La seule information manquante par la DRX est que l'alliage A2 est présent dans deux régions de la couche d'oxyde (figure III.13a) avec des densités différentes vu la proportion de l'alliage par rapport à l'oxyde. Nous attribuons les tailles trouvées par DRX aux NCx formés dans les zones 2 et 3 car elles contiennent des densités de NCx les plus élevées.

III.3.2.3 Caractérisation par la spectroscopie Raman.

Les spectres de caractérisation des deux matrices implantées en D2 et recuits à 1000 et 1100° sont présentés dans la figure III.16. On observe la présence des trois bandes caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x cristallin dans tous les échantillons implantés avec la dose D2 et pour les deux températures de recuit utilisés. Les trois bandes Raman pour le système Si_{1-x}Ge_x sont à 300 cm⁻¹, 400 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ et correspondent respectivement aux modes de vibration Ge - Ge, Ge - Si et Si - Si [3].

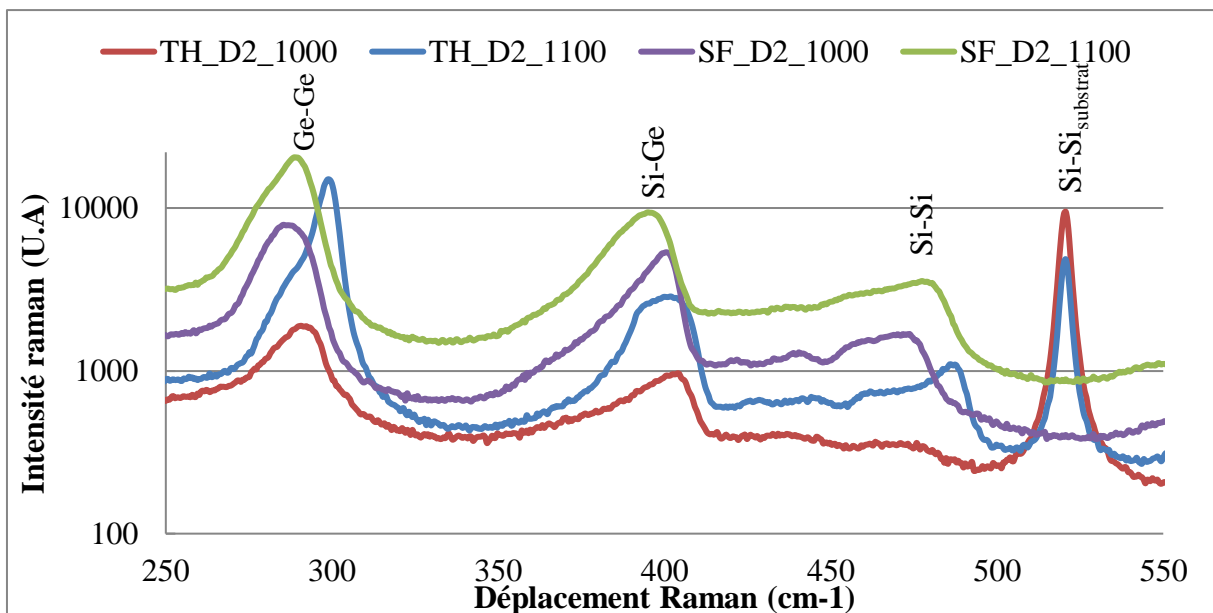


Figure III.16 Spectres Raman des deux oxydes implantés en D2 et recuits à 1000°C et à 1100°C.

Pour un alliage Si_{1-x}Ge_x le pic du mode vibrationnel des phonons Ge-Ge est à environ 300 cm⁻¹ (figure III.16). Il devient de plus en plus étroit et se décale vers des hautes

fréquences avec l'augmentation de la teneur en Ge [4]. Un comportement similaire pour le mode vibrationnel des phonons Si-Si situé à 500 cm⁻¹ est observé lorsque la teneur en Si augmente [5]. Les pics pour le mode vibrationnel des phonons Si-Ge situés à environ 400 cm⁻¹ ne changent pas avec les variations de Si et de Ge.

En revanche dans les cas d'un alliage Si_{1-x}Ge_x nanostructuré, ces comportements peuvent être interprétés sur la base de l'effet de confinement des phonons, de la contrainte élastique et de la modification de la composition Si_{1-x}Ge_x [6, 7, 8]. Les contraintes élastiques entraînent souvent un décalage vers les hautes fréquences des modes vibrationnels des phonons, alors que le décalage vers les faibles fréquences et l'élargissement asymétrique des pics sont causés par le confinement des phonons [9,7].

Concernant l'ensemble de nos échantillons, on observe que la bande la plus intense est celui du mode de vibration Ge-Ge. Ceci implique que les alliages observés ont tous un $x > 50$ %. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'intensité des bandes Raman des alliages Si_{1-x}Ge_x formés dans la silice fondue est plus importante que celles des alliages formés dans l'oxyde thermique pour une même température de recuit. Comme les intensités des pics Raman sont liés au nombre relatif de liaisons chimiques des modes de phonons correspondants, nous pouvons dire que les NC_x formés dans la silice fondue ont des dimensions plus grandes que ceux formés dans l'oxyde thermique.

Le même comportement de changement d'intensité des signaux Raman est observé lorsque la température de recuit varie entre 1000 et 1100°C. La croissance des NC_x est accompagnée par un décalage de bande de Ge-Ge vers les hautes fréquences dans les deux matrices. Ce décalage signifie que les NC_x formés à 1100°C ont une composition plus riche en Ge et/ou sont soumis à des contraintes mécaniques plus grandes que ceux formés à 1000°C. Par ailleurs, l'échantillon d'oxyde thermique recuit à 1100°C présente un pic de vibration Si-Ge situé à 400 cm⁻¹ avec un large sommet (courbe bleue de la figure III.16). De plus, le pic de mode de vibration Ge-Ge est constitué d'un doublet de deux modes Ge-Ge et d'un nouveau mode de Si-Si décalé vers les hautes fréquences.

Ce phénomène a été observé dans le travail de N. A. P. Mogaddam et al [10] (figure III.17) et correspond à l'état intermédiaire d'une transformation de structure homogène en alliage Si_{1-x}Ge_x vers une structure coquille-cœur avec une coquille Si_{1-x}Ge_x riche en Ge et un noyau Si_{1-x}Ge_x riche en Si. Ce résultat a été attribué aux contraintes de compression sur les nanocristaux Si_{1-x}Ge_x pendant la croissance lors d'un long recuit de 3 à 5 heures ; contraintes

résultantes de l'expansion volumique du Si-Ge pendant le processus de refroidissement d'après l'auteur.

Dans le cas de notre échantillon, oxyde thermique implantée en D2 et recuit 1100°C, nous attribuons l'apparition de ces mêmes modes de vibration à la formation des NCx avec deux compositions différentes. Cette justification est soutenue par les résultats de la RBS, où nous avons observé une variation de la composition de l'alliage en profondeur. Afin de l'estimer par la spectroscopie Raman, nous avons utilisé les relations de la dépendance de la fréquence et l'intensité de la composition de l'alliage formé écrites au chapitre précédent.

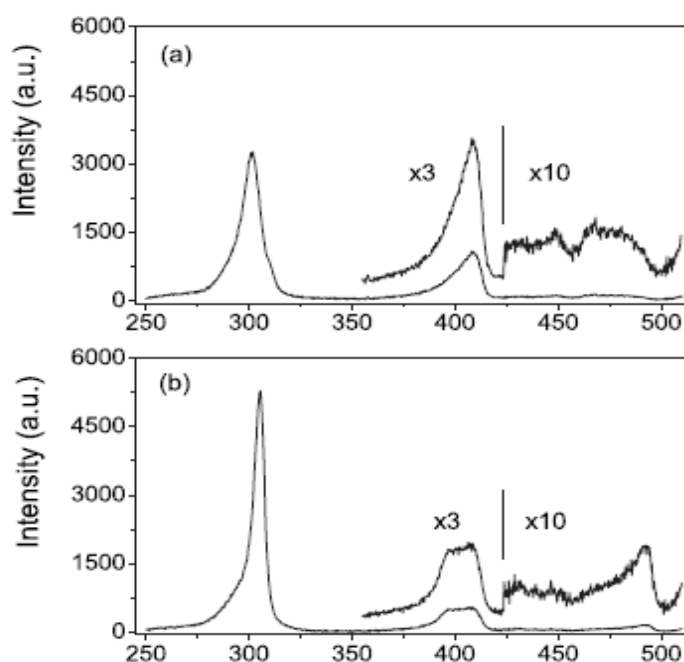


Figure III.17 Spectres Raman des NCx de Si_{1-x}Ge_x (avec un x=69 %) enfouis dans une couche de SiO₂ élaborés par co-pulvérisation cathodique(RF) après un recuit de 1100°C pendant : 1 h (a), 3 h (b). [10]

Pour cela, les fréquences et les aires des bandes de vibration des liaisons c-Ge-Ge et c-Si-Ge et c-Si-Si ont été déterminées après la déconvolution de chaque bande en utilisant deux fonctions gaussiennes pour les modes amorphes et intermédiaires et une fonction lorentzienne pour le mode cristallin. Dans le cas de l'oxyde thermique recuit à 1100°C, nous avons déconvolué les doublés des modes de c-Si-Ge et c-Ge-Ge en utilisant deux lorentziennes.

Les calculs sont faits en utilisant les relations de la dépendance de la fréquence des modes de vibration de la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x suivant les modèles Raman évoqué dans le chapitre II. Nous rappelons que ces modèles sont soit le modèle d'un film massif

totalemment relaxé (équation II.1 et II.2), soit le modèle d'un matériau massif non relaxé avec une estimation des contraintes dans la couche (équation II.4 et II.5). Les résultats de calculs sont présentés dans le tableau III.14.

Echantillon	Fréquences (cm ⁻¹)			Cas d'un matériau massif relaxé		Cas matériau massif non relaxé	
	Ge-Ge	Si-Ge	Si-Si	x f(ω_{Si-Si}) (%)	x f(ω_{Ge-Ge}) (%)	x (%)	ϵ (%)
SF-D2-1000	290	401	473	67	50	52	1,30
SF-D2-1100	290	397	479	58	51	39	1,61
TH-D2-1000	293	404	479	59	63	51	0,66
TH-D2-1100_A1	299	397	487	47	94	31	1,36
TH-D2-1100_A2	293	405	481	56	67	50	0,52

Tableau III.14 Fréquence des modes de vibration des trois bandes caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x et compositions déduites du décalage de ces fréquences.

Après cette première approche, nous avons utilisé les relations II.5 et II.6 dédiées aux alliages de Si_{1-x}Ge_x nanostructurés. Cette approche prend en compte le confinement des phonons, combine les aires des bandes des modes de vibration et leurs positions pour estimer la composition des alliages formés. Les aires des bandes et les compositions sont données dans le tableau III.15.

Echantillon	Airs (u.a)			x %	x %
	Ge-Ge	Si-Ge	Si-Si	f (I _{Ge-Ge} /I _{Si-Ge})	x f(I _{Si-Si} /I _{Si-Ge})
SF-D2-1000	25290	21995	14268	59	59
SF-D2-1100	93059	46227	17583	72	71
TH-D2-1000	5518	2813	247	71	91
TH-D2-1100_A1	69556	11284	3149	89	77
TH-D2-1100_A2	61727	27539	9297	74	73

Tableau III.15 Aires des modes de vibration des trois bandes caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x et compositions.

Les compositions trouvées par ces deux approches présentent une grande dispersion. La comparaison avec les résultats de la DRX et de la diffusion de Rutherford nous a permis de déterminer un modèle plus adéquat pour chaque échantillon.

Dans le cas des NC_x formés dans la silice fondue, le modèle des alliages nanostructurés est le plus adéquat. En effet, dans ce cas, les NC_x ont des tailles de l'ordre de 8

nm. Notons que l'effet de confinement des phonons se manifeste seulement pour les tailles des NCx de Si_{1-x}Ge_x < 10 nm [10].

Dans le cas de l'oxyde thermique, les compositions des NCx formés après un recuit de 1000°C obtenues par le modèle qui tient de compte l'effet du confinement des phonons et le modèle d'un matériau massif relaxé sont proches des compositions obtenues par les autres méthodes de caractérisation structurales. Ceci signifie que les NCx formés dans cet échantillon sont confinés électroniquement et sont relaxés. Tandis que, les compositions des NCx après un recuit de 1100°C obtenues par le modèle Raman d'un matériau massif, ainsi que par le modèle Raman des matériaux nanostructurés ne sont en accord ni avec la RBS, ni avec la DRX que pour la composition de l'alliage A2. D'ailleurs, cette composition est présente dans deux régions de la couche d'oxyde avec une différence de taille des NCx. Cependant, les résultats de la composition déterminée par l'analyse Raman sont difficilement interprétables. En effet, les positions et les aires obtenus par déconvolution des bandes restent très approximatives et aléatoires vu la structure complexe de la couche. Pour cet échantillon, nous n'avons admis que les résultats trouvés par RBS et DRX.

III.3.2.4 Discussion.

L'implantation et le recuit à 1000 et 1100°C des échantillons de dose D2 ont permis d'obtenir des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x de différentes tailles et compositions. Les résultats qui concernent la composition sont présentés dans le tableau III.16.

Echantillon	Si _{1-x} Ge _x par RBS (%)	Si _{1-x} Ge _x par DRX (%)	Si _{1-x} Ge _x par Raman (%)	Taille des NCx par DRX (nm)
SF-D2-1000	-	61 ± 5	59	7 ± 4
SF-D2-1100	-	74 ± 5	72	8 ± 4
TH-D2-1000	60 ± 10	67 ± 5	63-71	8 ± 4
TH-D2-1100_A1	52 ± 10	51 ± 5	-	13 ± 4
TH-D2-1100_A2	74 ± 10	73 ± 5	-	15 ± 4

Tableau III.16 Composition des alliages des NCx de Si_{1-x}Ge_x et leurs tailles pour les oxydes implantées avec la dose D2 après un recuit de 1000 et 1100°C. En rouge : composition obtenue par le modèle d'un matériau nanostructuré, en vert : par le modèle du matériau massif relaxé.

Les NC_x formés dans la silice fondue ont une composition de 60 % de teneur en Ge (Si_{0,39}Ge_{0,61}) pour un recuit réalisé de 1000°C. Pour des recuits à 1100°C, la composition de l'alliage devient plus riche en Ge à hauteur de 75 % (Si_{0,25}Ge_{0,75}). La DRX ne montre pas de variation de taille des NC_x lorsque la température de recuit augmente. L'évolution de la composition est inattendue, car une faible exo-diffusion du Ge, de l'ordre de 8%, est observée dans le cas d'un recuit à 1100°C. Par conséquent, on s'attend plus à une diminution de la teneur en Ge dans l'alliage. Ce changement de composition s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des bandes Raman et ceci traduit l'augmentation de la cristallinité des éléments en sursaturation (Ge, Si). Cet effet serait peut être attribué à l'activation thermique de la diffusion de Si dans le SiO₂ qui se déclenche à partir d'un recuit de 1100°C [1,2] qui pourrait influencer l'efficacité de piégeage du Ge.

Dans l'oxyde thermique recuit à 1000°C, les NC_x ont une composition de l'ordre 65 % en Ge (Si_{0,35}Ge_{0,65}). Ils sont relaxés d'après le calcul de la composition de l'alliage par le modèle Raman d'un matériau massif relaxé. Cela peut être attribué à la faible cristallinité de la phase en sursaturation de Si_{1-x}Ge_x conforté par la faible intensité de bandes de vibration caractéristiques de l'alliage. La bande de mode Ge-G0e est 10 fois plus intense après un recuit de 1100°C par rapport à un recuit de 1000°C. Concernant la zone 3 qui est constituée de SiO₂ et de Ge pur dans cet échantillon obtenu par la simulation RBS, l'absence d'un pic significatif en Raman ou en DRX signifie que le Ge est soit en phase amorphe, soit sous forme des NC_x de Ge de très petite taille.

Enfin, l'analyse de l'oxyde thermique recuit à 1100°C par les trois méthodes de caractérisation, la DRX, la diffusion de Rutherford et la spectroscopie Raman, montre que les NC_x ont une composition chimique qui varie en profondeur. Sur la figure III.12 dans les zones 2 et 3, les NC_x sont respectivement composées d'un alliage Si₂₈Ge₇₂ et Si_{0,46}Ge_{0,54}. La zone 3 contient l'alliage Si_{1-x}Ge_x le plus faible en Ge par rapport aux alliages dans les régions voisines, nous pensons que la position du pic de concentration du Si est situé dans cette zone. Ceci est une conséquence de l'implantation de Ge après l'implantation de Si (avancement de R_p de Si avec la pulvérisation de la surface lors de l'implantation de Ge).

Par ailleurs, la disparition de la zone (3), qui ne contient que du Ge et le resserrement de profil de Ge manifesté quand on augmente la température de recuit de 1000 °C à 1100°C, est due à la diffusion de Ge vers la région de forte concentration en Ge. Cette diffusion est probable étant donné la forte mobilité de Ge dans l'oxyde de silicium avec l'absence des

atomes de Si en excès dans cette zone pour les piéger. Néanmoins, la diffusion de cette petite quantité de Ge ne peut être la cause principale de la variation de la composition de l'alliage dans la zone implantée en formant trois nouvelles régions. Ceci peut être attribué à l'activation thermique de la diffusion du Si qui influence l'efficacité ou le mécanisme de piégeage du Ge dans le cas de recuit à 1100°C. En effet, nous avons réalisé des recuits de différentes durées de 1 heure jusqu'à 8 heures à 1000°C pour cet échantillon (oxyde thermique implantée avec la dose D2). Le résultat n'a montré aucune influence du temps de recuit sur la stœchiométrie et la cristallinité des NC_x de Si_{1-x}Ge_x. Ceci renforce l'hypothèse de changement de mécanisme de piégeage du Ge par l'activation thermique de la diffusion de Si dans le SiO₂.

III.3.3 Influence de l'ordre de l'implantation des espèces Ge et Si.

Pour étudier l'influence de l'ordre d'implantation, nous avons réalisé deux échantillons dans lesquels nous avons d'abord implanté le Ge puis le Si avec la même dose D2. Cet ordre d'implantation donne une nouvelle nomenclature : D2 inversée. Les conditions d'élaboration sont résumées dans le tableau III.17.

Nom de l'échantillon	SiO ₂ utilisé	Dose de Ge (at.cm ⁻²)	Dose de Si (at.cm ⁻²)	Température de recuit (°C)
D2_inv_1000	Oxyde thermique	8.10 ¹⁶	2.10 ¹⁶	1000°C
D2_inv_1100	Oxyde thermique	8.10 ¹⁶	2.10 ¹⁶	1100°C

Tableau III.17 Paramètres expérimentaux pour l'élaboration de NC_x de Si_{1-x}Ge_x non dopés dans une couche de SiO₂ avec la dose D2 inversée.

III.3.3.1 Analyse des effets de l'ordre d'implantation par la diffusion de Rutherford.

Les spectres de diffusion de Rutherford de la figure III.18 ont permis de montrer que lorsque l'on implante le Ge avant le Si, on trouve un excès de Si de l'ordre de 9.10¹⁶ at.cm⁻² dans l'échantillon non recuit. Cette valeur représente quasiment la dose de Si implantée. Concernant le Ge, la quantité de Ge présente dans la couche est d'environ 6,5.10¹⁶ at.cm⁻² au lieu de 8.10¹⁶ at.cm⁻², dose implantée. Nous rappelons ici que les quantités de Si et de Ge obtenues après l'implantation de la dose D2 (non inversé) sans un recuit thermique sont : 4.10¹⁶ et 8.10¹⁶ at.cm⁻² respectivement.

Cette réduction de la quantité de Ge de 8.10¹⁶ à 6,5 10¹⁶ at.cm⁻² dans ce cas de D2 inversé, et de Si de 1.10¹⁷ à 4.10¹⁶ at.cm⁻² dans le cas de D2 est attribuée uniquement à la

pulvérisation de la surface lors de l'implantation ionique. Ces résultats montrent l'impact de l'ordre de l'implantation sur les compositions chimiques des NC_x.

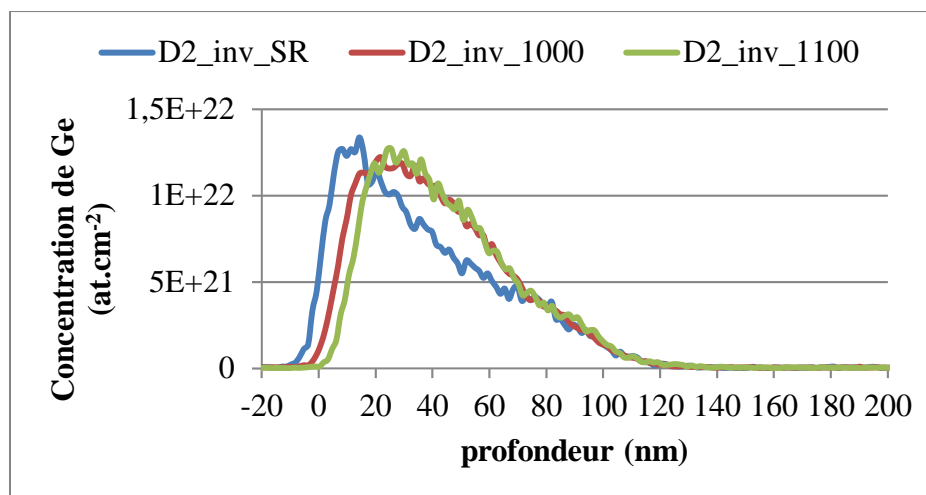


Figure III.18 Profil de distribution de Ge dans l'oxyde thermique implanté avec une dose D2 inversée en fonction de la température de recuit.

L'établissement du modèle de sous-couches à l'aide de la simulation des spectre RBS par SAM avec une découpe en plusieurs zones a permis d'obtenir des compositions des alliages Si_{1-x}Ge_x en profondeur de la couche d'oxyde. Dans le tableau III.18, l'alliage prépondérant composé de 39 % de Ge (Si₆₁Ge₃₉) est dans la zone 3, qui présente une épaisseur de plus de 75 nm. Cette zone 3 contient près de 83% du Ge implanté.

Echantillon	Répartition de la couche d'oxyde	Epaisseur (nm)	Ge _{tot} (%)	Si _{1-x} Ge _x (%)
D2_inv_1000°C	Zone 1	2	0	0
	Zone 2	9	16	58
	Zone 3	75	83	39
	Zone 4	13	1	100
	Zone 5	60	0	0
Tot/moy		159	100	42

Tableau III.18 Compositions de l'alliage et proportions du Ge dans chaque zone de l'oxyde thermique implanté avec une dose D2 implanté avec une dose D2 et recuit à 1000°C.

Pour les alliages prépondérants de Si_{1-x}Ge_x de l'échantillon recuit à 1100°C, on obtient un alliage Si_{0,63}Ge_{0,37} dans la zone (2) qui a une épaisseur de 51 nm et contient près de 77% du Ge totale. Dans la zone (3) on forme un alliage Si_{0,77}Ge_{0,23}. Cette zone a une épaisseur de 31 nm et contient 14 % du Ge totale. Le tableau III.19 ci-dessous résume ces résultats.

Echantillon	Répartition de la couche d'oxyde	Epaisseur (nm)	Getot (%)	Si _{1-x} Ge _x (%)
D2_inv_1100°C	Zone 1	9	8	100
	Zone 2	51	77	37
	Zone 3	31	14	23
	Zone 4	65	0	0
Tot/moy	Zone 5	156	100	37

Tableau III.19 Compositions de l'alliage et proportions du Ge dans chaque zone de l'oxyde thermique implanté avec une dose D2 implanté avec une dose D2 et recuit à 1100°C.

Les figures III.19 a) et b) synthétisent les modèles de sous-couches utilisés pour avoir une meilleure précision sur les compositions chimiques dans les échantillons implantés avec une dose D2 et respectivement recuits à 1000°C et 1100°C. Ils montrent la répartition des alliages et leurs volumes par rapport au volume de l'oxyde.

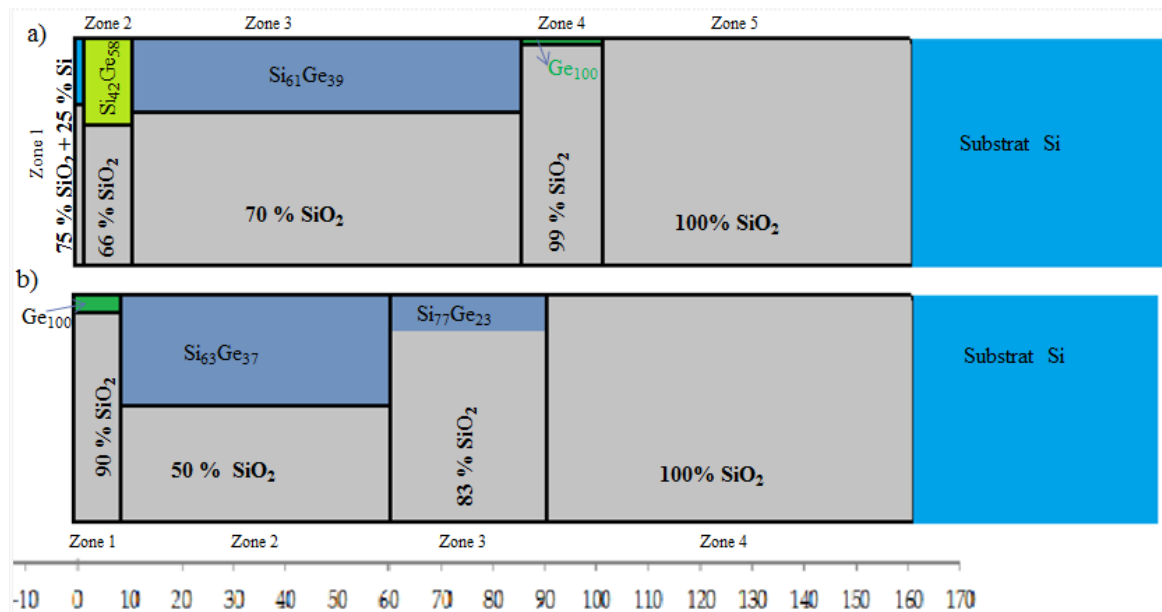


Figure III.19 Compositions déterminées par simulation des spectres RBS de l'oxyde thermique implantée en D2 inversée et recuit à deux températures (1000°C, 1100°C).

La spectroscopie par RBS a permis de construire des modèles qui mettent en évidence la présence d'un alliage de Si_{1-x}Ge_x riche en Si et avec une teneur en Ge inférieure à 50%, en profondeur dans la couche mince.

Les zones proches de la surface pour les deux températures de recuit utilisé sont riches en Ge par rapport aux régions qui suivent. Ceci s'explique par l'avancement du Rp de Ge vers

la surface lors de l'implantation du Si sous l'effet de la pulvérisation de la surface. En revanche, l'existence d'une phase de Ge pur dans la zone 4 dans l'échantillon recuit à 1000°C qui ne représente que 1 % de la quantité totale de Ge dans la couche d'oxyde, est attribuée soit à la grande largeur de profil de distribution de Ge dans le SiO₂ par rapport au Si, ou soit à l'effet cascade lors de l'implantation de Si.

III.3.3.2 Analyse des effets de l'ordre de l'implantation par la DRX.

Nous avons fait des analyses de DRX rasantes pour les échantillons D2-inv-1000°C et D2-inv-1100°C. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.20.

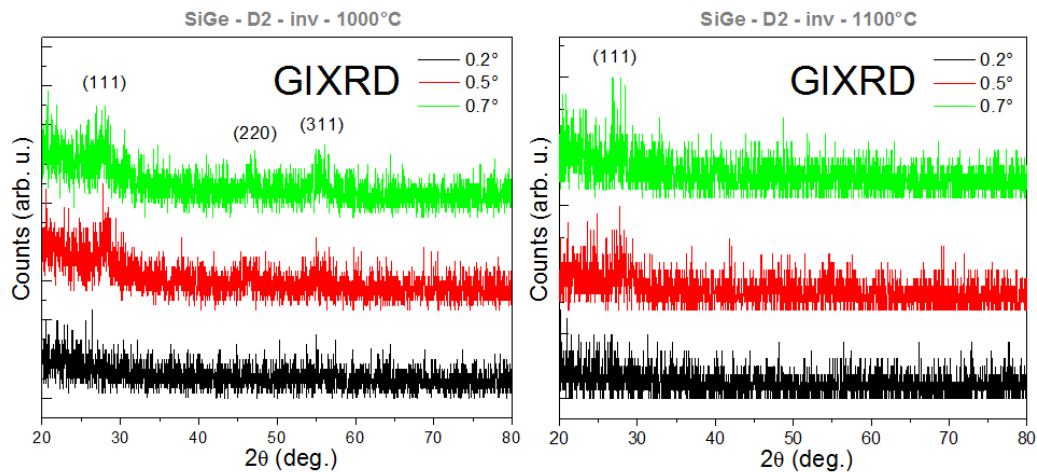


Figure III.20 Spectres de diffraction des oxydes thermiques implantés en dose D2 inversée et recuits à 1000°C et 1100°C.

Etant donné le faible rapport signal sur bruit, nous n'avons pu évaluer que la composition moyenne par l'ajustement du pic de diffraction (111) (impossibilité de faire une déconvolution permettant la détermination de NC_x de composition différente). Le tableau III.20 résume les résultats obtenus.

Echantillon	Si _{1-x} Ge _x (%)	Taille des NC _x (nm)
D2_inv_1000°C	38 ± 5	5 ± 4
D2_inv_1100°C	31 ± 5	4 ± 4

Tableau III.20 Composition et taille dans NC_x de Si_{1-x}Ge_x à partir de la DRX.

La composition de d'alliage Si_{1-x}Ge_x obtenue par DRX après le recuit de 1000°C est corroborée par celle obtenue lors de la simulation RBS pour la région 2. Tandis que la

composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x obtenue par DRX pour l'échantillon recuit à 1100°C ne correspond à aucune composition d'alliage trouvée par simulation RBS de cet échantillon. Elle est plutôt une moyenne de la composition de l'alliage des zones 2 et 3. De plus, La taille des NC_x obtenues à 1100°C est plus faible par rapport à la taille des NC_x obtenus 1000°C (d'après tableau III.18). Nous savons que l'augmentation de température de recuit induit la croissance des NC_x. Donc le pic de diffraction (111) détecté est en réalité un résultat de chevauchement de deux pics de diffraction (111) des alliages Si_{1-x}Ge_x de compositions différentes.

III.3.3.2 Analyse des effets de l'ordre de l'implantation par la spectroscopie Raman.

Pour l'échantillon recuit à 1000°C, le spectre de la figure III.21 présentent de larges bandes de vibrations caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x. Ceci signifie que l'alliage peut être constitué d'une partie amorphe et/ou de NC_x de Si_{1-x}Ge_x de petites dimensions.

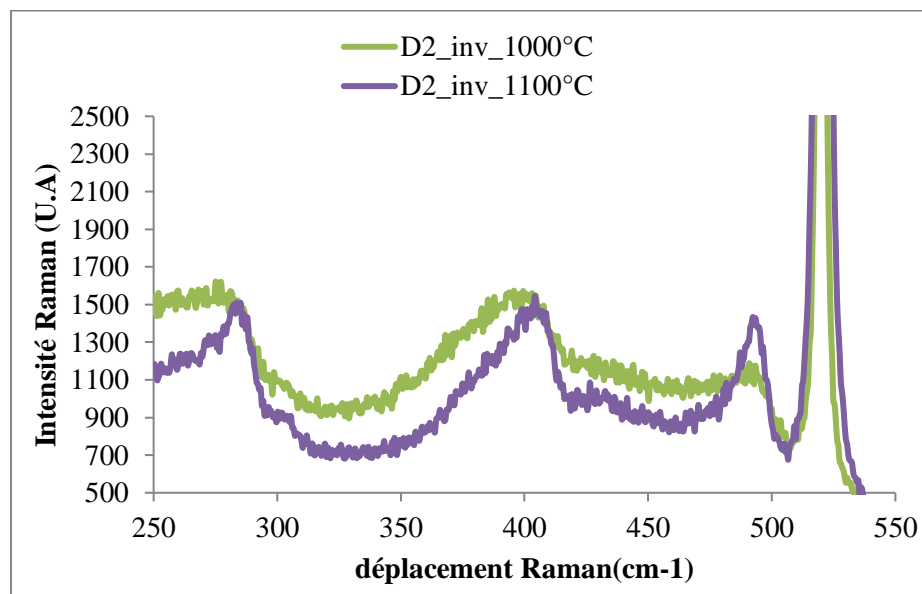


Figure III.21 Spectres Raman des deux oxydes implantés en D2 recuit à 1000°C et à 1100°C.

Pour l'échantillon recuit à 1100°C, le spectre montre des bandes plus resserrées qui correspondraient à une augmentation de la cristallinité de l'alliage.

Les calculs de la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x par les modèles de calcul Raman appliqués auparavant sont présentés dans le tableau III.21.

Échantillon	Modèle d'un matériau massif relaxé		Modèle d'un matériau massif non relaxé		Modèle d'un matériau nanostructuré	
	$x=f(\omega_{Si-Si})$ %	$x=f(\omega_{Ge-Ge})$ %	x %	ϵ %	$x=f(I_{Ge-Ge}/I_{Si-Ge})$ %	$x=f(I_{Si-Si}/I_{Si-Ge})$ %
D2_inv_1000°C	37	17	27	0,85	30	46
D2_inv_1100°C	38	27	36	0,18	43	49

Tableau III.21 Compositions des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x dans l'oxyde thermique à partir des spectres Raman ;

Ces valeurs de composition des NCx issues notamment du modèle d'un matériau massif relaxé sont bien les valeurs trouvées par RBS et DRX. Même les valeurs tirées du modèle d'un matériau nanostructuré ne sont pas loin. En prenant en compte, la faible intensité des pics, ces valeurs restent très représentatives.

III.3.3.4 Discussion des résultats de la dose D2 inversé.

Pour ces échantillons, la caractérisation montre que les NCx sont moins riches en Ge avec une teneur inférieure à 50%. La pulvérisation de la surface de l'échantillon par l'implantation ionique est moins importante et ceci est dû à la faible masse du Si par rapport au Ge. De ce fait, la quantité de Si qui rentre dans la composition des NCx est quasiment conservée alors que la quantité de Ge diminue. Les résultats de la composition des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x et leurs tailles sont présentées dans le tableau III.22.

Echantillon	Si _{1-x} Ge _x par RBS (%)	Si _{1-x} Ge _x par DRX (%)	Si _{1-x} Ge _x par Raman (%)	Taille des NCx (nm) DRX
D2_inv-1000°C	39 ± 10	38 ± 5	37	5 ± 4
D2-inv-1100°C	37-23 ± 10	31 ± 5	38-27	4 ± 4

Tableau III.22 Compositions et tailles des NCx pour les oxydes thermiques implantées de la dose D2 inversée après un recuit de 1000 et 1100°C.

La formule de Scherrer a permis de déterminer des tailles de NCx de l'ordre de 4-5 nm. L'analyse des spectres Raman confirme la cristallinité et les faibles dimensions de ces nanoparticules. Le modèle de calcul Raman d'un matériau nanostructuré confirme ce constat.

En outre, Les bandes caractéristiques des modes de vibration et les pics de diffraction sont de très faibles intensités. Ce qui confirme la faible cristallinité de la phase Si_{1-x}Ge_x formée au sein de la couche d'oxyde après le recuit. De ce fait, les NC_x formés sont donc relaxé, ce qui coïncide parfaitement avec le modèle de calcul Raman d'un matériau massif relaxé.

III.3.4 Observation des échantillons par microscopie.

Pour avoir une idée des NC_x, nous les avons observés au microscope électronique à balayage (MEB).

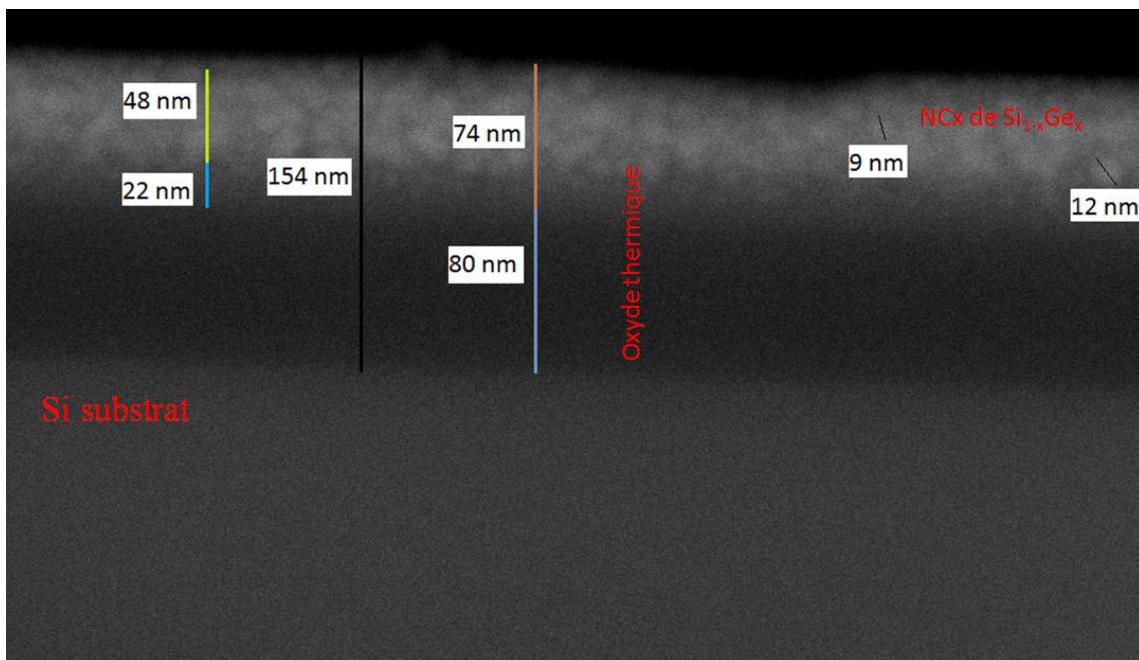


Figure III.22 Image MEB d'une coupe transversale de l'échantillon TH_D2_1000°C.

L'exploitation de l'image pour les mesures des tailles des NC_x et les épaisseurs des différentes zones de la couche d'oxyde a permis de confirmer les résultats obtenus par les autres méthodes de caractérisation. L'image a permis de mettre en évidence une dispersion des tailles des NC_x de 9 à 12 nm. Nous avons déterminé quatre zones dans la couche d'oxyde. La première part de la surface et mesure quelques nanomètres. La suivante mesure 48 nm et contient les NC_x. La troisième mesure 22 nm et ne contient que l'oxyde et le Ge. Enfin la quatrième zone mesure 80 nm et est composée d'oxyde de silicium.

Un polissage ionique à -15°C a permis d'obtenir une image transverse de meilleure qualité (figure III.23). Mais les dimensions des NC_x mesurées sont plus importantes de celles

trouvées par la première observation (sans polissage) et celles trouvées par la DRX. Nous avons réalisé une observation de section transverse sur le même échantillon après un polissage à température ambiante et le résultat était un film mince de l'alliage Si_{1-x}Ge_x enfouie dans l'oxyde.

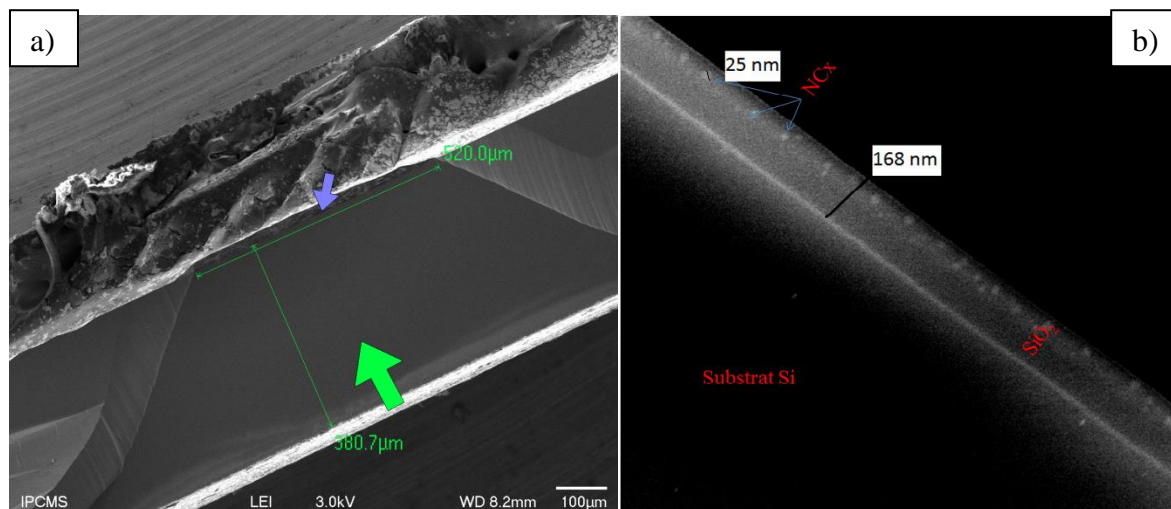


Figure III.23 a) : Image d'une coupe transverse après polissage ionique. b) : image MEB de la couche d'oxyde avec les NCx dans la région polie.

Les images obtenues après le polissage ionique à froid et à température ambiante montrent une évolution de la taille des NCx ; ce qui semble indiquer que cette technique de préparation change la structure de la couche et n'est donc pas adaptée à nos échantillons. Bien que ces quelques observations confirment la présence des NCx, la mauvaise qualité des images obtenues n'a pas permis leur étude quantitative. Des observations TEM, que nous n'avons pas pu mener à bien lors de ce travail, auraient été plus pertinentes.

III.4 Conclusion du chapitre III.

En conclusion de ce chapitre, nous avons pu former des NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouis dans une matrice d'oxyde de silicium par la co-implantation ionique de Si et de Ge suivie par un recuit thermique (1000°C, 1100°C). Les différentes méthodes de caractérisation employées ont permis l'étude des propriétés structurales des NCx formés.

Nous avons montré que l'implantation d'une faible dose de Si puis une forte dose de Ge permet l'obtention des NCx de Si_{1-x}Ge_x de 85% de teneur en Ge dans la silice fondue avec des tailles de 7-8 nm pour les deux températures de recuit utilisées. L'implantation de la même dose suivie par un recuit de température de 1000 ou 1100°C dans une matrice en oxyde thermique permet l'obtention des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x plus riche en Ge d'une teneur de 90-100% avec des tailles d'environ de 5-6 nm.

Concernant les fortes doses de Si et de Ge co-implantées, nous avons montré la formation des NCx dans la silice fondue d'une composition de 60 % de Ge après un recuit de 1000°C, et des NCx plus riches en Ge d'une composition de 75 % de Ge après un recuit de 1100°C. Leurs tailles sont d'environ 8 nm pour les deux températures de recuit.

L'implantation de cette dose dans l'oxyde thermique a été étudié dans le détail, nous avons mis en œuvre un modèle de simulation des spectres RBS qui permet l'obtention de la distribution de la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x des NCx en profondeur. Les résultats de la simulation sont en parfait accord avec les méthodes de caractérisation structurale. Nous avons montré que pour un recuit de 1000°C, les NCx formés sont majoritairement composés d'un alliage de 65 % de Ge avec des tailles d'environ 8 nm. Tandis que pour le recuit de 1100°C, les NCx majoritaires formés sont de deux compositions différentes, répartis dans trois zones de l'oxyde. Les NCx qui ont une composition de 72% de Ge sont présents dans deux zones séparées par la zone qui contient des NCx de la composition de 54% en Ge. Les NCx formés ont des tailles estimées de 13-15 nm.

Nous avons démontré l'effet de l'ordre d'implantation en co-implantant les même fortes doses de Si et de Ge utilisées précédemment mais en implantant le Ge d'abord puis le Si. Les NCx formés après le recuit thermique de 1000 ou 1100°C ont des compositions d'alliage plus riches en Si (teneur en Ge < 50 %). La simulation des spectres RBS a permis d'expliquer l'origine de cette différence, causée par l'inversement de l'ordre d'implantation de Si et de Ge. Les NCx formés ont une composition prépondérante d'alliage de 39 % de Ge

après un recuit à 1000°C . Tandis qu'après un recuit de 1100°C , les NCx prépondérants ont deux compositions différentes dans l'oxyde d'environ 39% et 23 % en Ge. Les tailles obtenues de ces NCx riches en Si sont de l'ordre 4-5 nm.

III. 5 Références du chapitre III.

- [1] D. Barba, J. Demarche, F. Martin, G. Terwagne, G. G. Ross, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **114**, 074306 (2013).
- [2] D. Barba, R. S. Cai, J. Demarche, Y. Q. Wang, G. Terwagne, F. Rosei, F. Martin, G. G. Ross, APPLIED PHYSICS LETTERS **104**, 111901 (2014).
- [3] M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev. B 39 (1989) 10056.
- [4] N. TruongGiang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V. Quang, N. NgocHa, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 93, Pages 121-125, (2016).
- [5] M.I. Alonso, K.Winer, Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys, Phys.Rev.B39 (1989)56–62.
- [6] P.Q.Zhao, L. Z. Liu, Y. M. Yang, X. L. Wu, Electronic states and phonon properties of Ge_xSi_{1-x} nanostructures, Ann.Phys.358(2015)20–57.
- [7] P. Alfaro-Calderón, M. Cruz-Irisson, C. Wang-Chen, Theory of Raman scattering by phonons in germanium nanostructures, Nano scale Res. Lett.3 (2008) 55–59.
- [8] L.Z. Liu, X.L.Wu, Y.M.Yang, T.H.Li, P.K.Chu, Si–Si optical phonon behavior in localized Si clusters of Si_xGe_{1-x} alloy nanocrystals, Appl. Phys. A Mater. Sci.
- [9] S. Takeoka, K.Toshikiyo, M.Fujii, S.Hayashi, K.Yamamoto, Photoluminescence from Si_{1-x}Ge_x alloy nanocrystals, Phys. Rev. B 61(2000)15988–15992.
- [10] N. A. P. Mogaddam, A. S. Alagoz, S. Yerci, R. Turan, S. Foss, and T. G. Finstad, J. Appl. Phys. 104, 124309 (2008).

Chapitre IV : Propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouies
dans une matrice de SiO_xN_y .

Propriétés des NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouis dans une matrice de SiO_xN_y.

IV.1 Etat de l'art

IV.2 Synthèse et caractérisation des couches de SiO_xN_y.

IV.2.1 Synthèse des échantillons

IV.2.2 Caractérisation des couches minces par diffusion de Rutherford et par spectroscopie Raman.

IV.2.2.1 Cas de la couche de SiO_xN_y déposée pour R = 1,33

IV.2.2.2 Cas de la couche de SiO_xN_y déposée pour R = 0,3

IV.2.2.3 Cas de la couche de SiO_xN_y déposée pour R = 0,5

IV.2.3 Discussion

IV. 3 Synthèse et caractérisation des couches de SiO_xN_y pour R = 0,75.

IV.3.1 Synthèse des échantillons

IV.3.2 Caractérisation.

IV.3.2.1 Caractérisation par la diffusion de Rutherford.

IV.3.2.2 Caractérisation par la diffraction des rayons X

IV.3.2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman

IV.3.3 Discussion

IV.4 Conclusion du chapitre IV

IV.5 Références du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous présentons l'élaboration des NCx de Si_{1-x}Ge_x non dopés enfouis dans une couche de SiO_xN_y. La formation de ces NCx est effectuée par l'implantation

ionique du Ge dans un film mince de SiO_xN_y riche en silicium déposé sur un substrat par dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) suivie par un recuit thermique de 1100°C. L'étude du comportement de Ge a été étudiée par RBS, et la présence des NCx dans ces couches après le recuit thermique a été mise en évidence par la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons.

IV.1. Etat de l'art.

L'étude de NCx de Si enfouis dans un film mince d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) riche en Si élaboré par PECVD a été faite dans plusieurs travaux de la littérature comme ceux cités dans le chapitre I. Dans le travail de F. Ehrhardt et al. [1], la quantité de Si en excès (Si_{ex}) a été calculée à l'aide de la relation I.8 (chapitre I) et ce pour différentes stœchiométries du SiO_xN_y. La figure IV.1 montre la variation des éléments chimiques d'une couche de SiO_xN_y et la quantité de Si_{ex} en fonction de R. R traduit un rapport de gaz précurseurs N₂O et SiH₄ utilisés pour la fabrication de l'oxynitride de silicium ; $R = N_2O/SiH_4$.

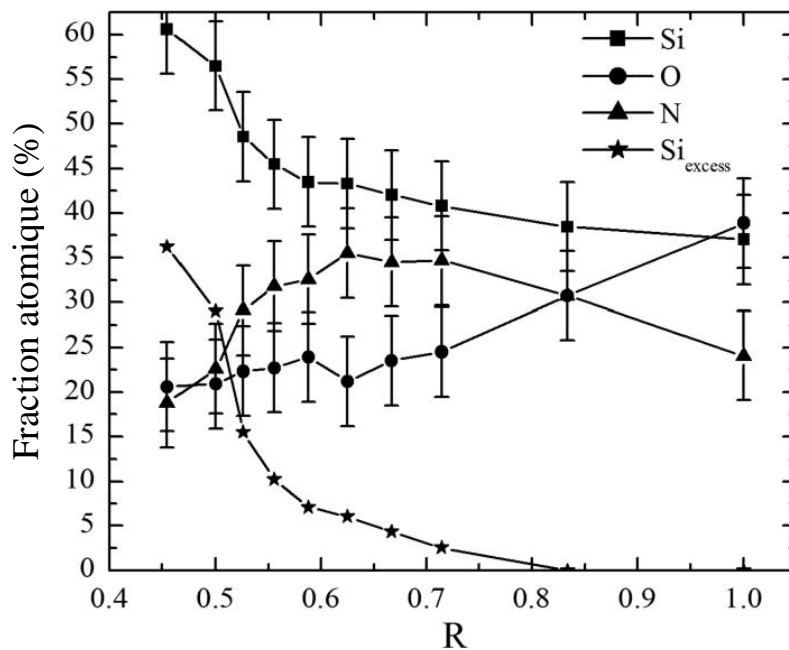


Figure IV.1 Variation des teneurs des éléments constituant la couche de SiO_xN_y en fonction de R [1].

D'après La figure IV.1, la quantité de Si_{ex} augmente inversement avec la valeur de R, accompagnée par une diminution de la quantité de O. Les dimensions des NCx de Si sont reliées à la quantité de Si_{ex} et dans l'exemple de la figure IV.1, elles varient de 3,2 à 6,8 nm lorsque R augmente. Le recuit de formation des NCx, entraîne alors une séparation de phases décrite par la figure IV.2.

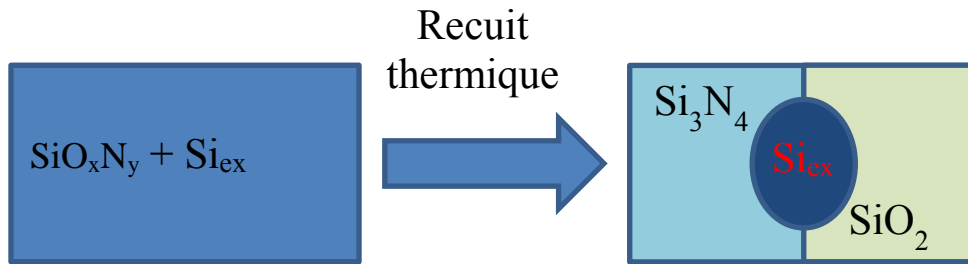


Figure IV.2 Représentation de la séparation de phases du SiO_xN_y riche en Si après un recuit thermique.

S. Mirabella et al [2] a montré qu'en implantant du Ge dans une matrice de Si₃N₄, on pouvait former des NCx de Ge dont la taille est plus faible que ceux obtenus dans une matrice de SiO₂ pour une même dose d'implantation.

S. Mirzaei et al. ont étudié les propriétés structurales des NCx de Ge en fonction de la dose de Ge implanté dans les matrices hôtes de SiO_{1.67}N_{0.14} [3] et de Si₃N₄ [4] après un traitement thermique. Dans notre travail, nous avons implanté du Ge dans des couches de SiO_xN_y ayant différentes compositions chimiques. Le but était de former des NCx de Si_{1-x}Ge_x avec différentes teneurs en Ge dans le but de comparer leurs propriétés structurales avec ceux obtenus dans nos matrices de SiO₂ présentées au chapitre III.

IV.2. Synthèse et caractérisation des couches de SiO_xN_y.

IV.2.1. Synthèse des échantillons

Nous avons déposé trois couches minces de SiO_xN_y par PECVD pour trois valeurs de R : 0,3 - 0,5 et 1,3. Nous rappelons que $R = \frac{N_2O}{SiH_4}$. Chaque valeur de R donne une composition chimique particulière du SiO_xN_y avec un excès de Si comme le montre la figure IV.1. Cet excès de Si varie de 36% à 0% en fraction atomique avec l'augmentation de la valeur de R. Après avoir élaboré les couches minces de SiO_xN_y, nous y avons implanté une dose de Ge puis recuit l'ensemble à haute température 1000 °C ou 1100 °C. Les conditions de préparation de la série d'échantillons étudiés dans cette partie sont présentées dans le tableau suivant :

Échantillon	N ₂ O (sccm)	SiH ₄ (sccm)	R=N ₂ O/SiH ₄	Ge (10 ¹⁶ at.cm ⁻²)
SiON_0,3	10	30	0,3	8.10 ¹⁶
SiON_0,5	10	20	0,5	8.10 ¹⁶
SiON_1,33	10	7,5	1,33	8.10 ¹⁶

Tableau IV.1 Paramètres de dépôt des films de SiO_xN_y riche en Si et doses de Ge implantées.

IV.2.2. Caractérisation des couches minces par diffusion de Rutherford et par spectroscopie Raman.

IV.2.2.1 Cas de la couche de SiO_xN_y déposée pour R = 1,33.

La figure IV.3a montre les profils de distribution du Ge pour les couches élaborées avec R = 1,33 avant (NR) et après un recuit thermique. La figure IV.3b montre les vibrations de phononiques des mêmes échantillons recuits.

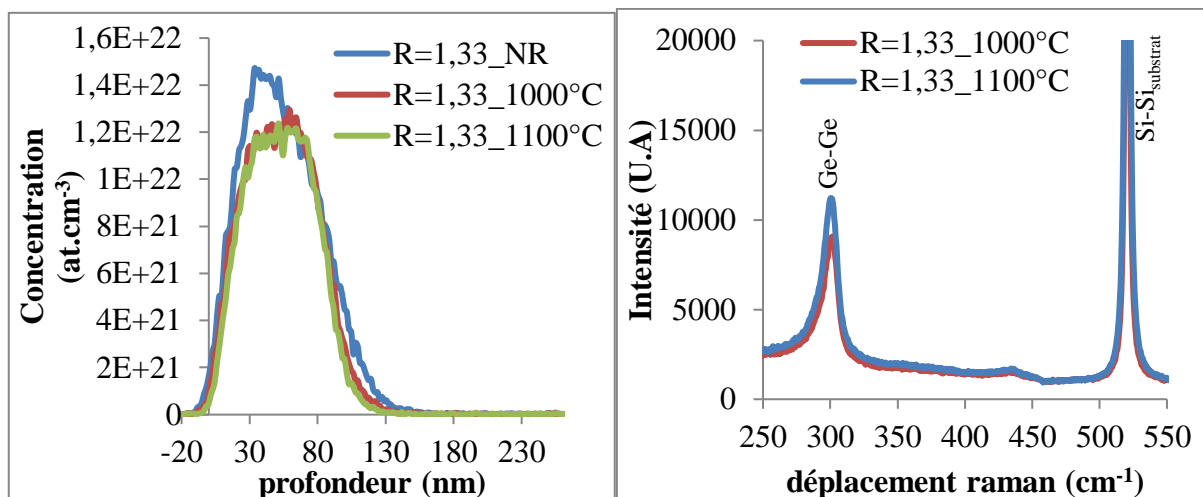


Figure IV.3 (a) Profils de distribution du Ge dans du SiO_xN_y déposée avec R = 1,33 avant et après recuit, (b) spectres Raman des échantillons recuits.

Dans la zone implantée, on observe que les atomes de Ge diffusent extrêmement peu. Ici, on ne détecte pas d'excès de Si et la phase SiO₂ agit comme une barrière de diffusion. Le petit resserrement du profil de Ge lors le recuit thermique indique qu'il y a une agglomération des atomes de Ge. Ceci a déjà été observé dans le chapitre III où nous avons montré que l'implantation de la dose D1 dans le SiO₂ permettait la formation des NCx de Ge.

Les spectres Raman confirment cette hypothèse par la présence d'un seul pic caractéristique du mode de vibration de Ge-Ge cristallin (c-Ge-Ge) autour de 300 cm⁻¹. Ce rapport R = 1,33 donne le même type de film de SiO_{1.67}N_{0.14} implanté en Ge que celui obtenu

dans le travail de S. Mirzaei [3]. Les auteurs montrent que l'azote N permet d'obtenir des tailles de NCx plus faibles que celles obtenues dans le SiO₂. Ce résultat est confirmé par notre spectre Raman qui présente une bande de vibration de c-Ge-Ge plus large que celle observée pour une couche de SiO₂ au chapitre III.

IV.2.2.2 Cas de la couche de SiO_xN_y déposée pour R = 0,3.

La figure IV.4a montre les profils de distribution du Ge pour les couches élaborées avec R = 0,3 avant (NR) et après un recuit thermique. La figure IV.4b montre les spectres Raman des échantillons recuits.

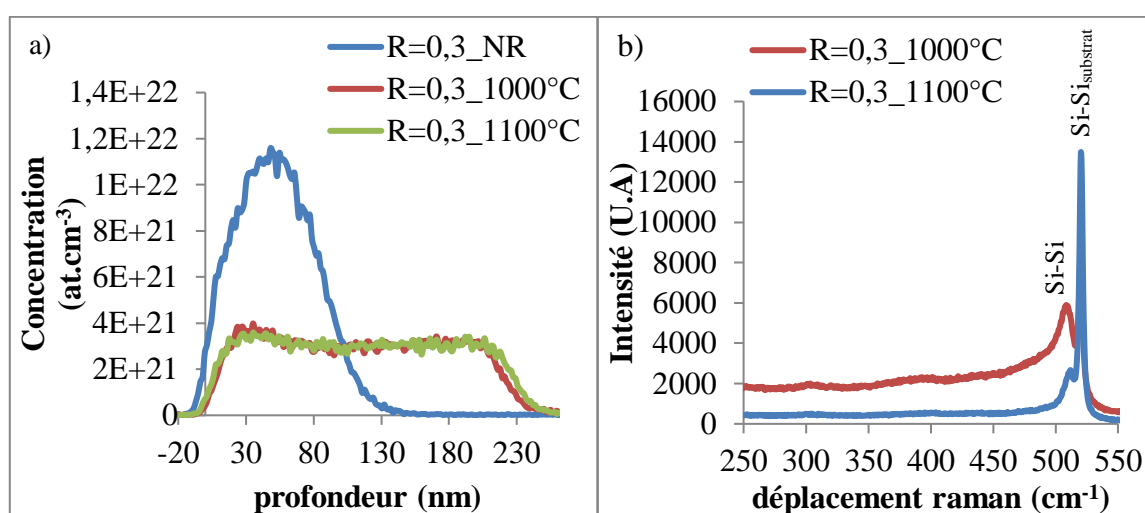


Figure IV.4 (a) Profils de distribution du Ge dans du SiO_xN_y déposée avec R = 0,3 avant et après recuit, (b) spectres Raman des échantillons recuits.

Dans cet échantillon, le Ge diffuse de façon homogène dans la totalité de la couche de SiO_xN_y pour les deux températures de recuit 1000 °C et 1100 °C. La figure IV.4(a) a permis de calculer que 23% du Ge implanté exodiffuse lors du recuit. Ce phénomène d'exo-diffusion n'est pas attendu dans ce type de composition très riche en Si, car comme nous l'avons montré dans le chapitre III, le Si bloque la diffusion de Ge en formant des liaisons Si-Ge.

La figure IV.4b montre la présence d'une bande autour de 500 cm⁻¹ qui correspond à la formation d'une phase cristalline de Si pur. Cette bande se déplace vers les faibles ou forts nombres d'onde en fonction de la taille de NCx. On ne détecte aucune vibrations Ge-Ge et Si-Ge.

IV.2.2.3 Cas de la couche de SiO_xN_y déposée pour R = 0,5.

La figure IV.5a montre les profils de distribution du Ge pour les couches élaborées avec R = 0,5 avant (NR) et après un recuit thermique. La figure IV.5b montre les spectres Raman des échantillons recuits.

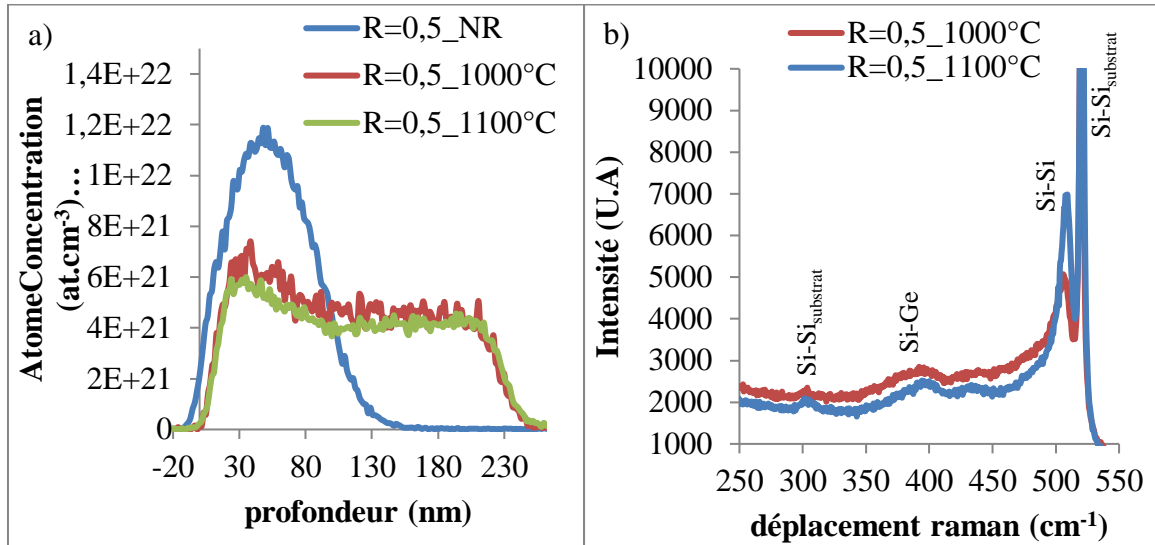


Figure IV.5 (a) Profils de distribution du Ge dans du SiO_xN_y déposée avec R = 0,5 avant et après recuit, (b) spectres Raman des échantillons recuits.

Ici le Ge diffuse également de façon homogène dans la couche de SiO_xN_y pour les deux températures de recuit 1000 °C et 1100 °C. La figure IV.1 montre que pour R = 0,5, la couche est composée de 31% de SiO₂, de 40 % de Si₃N₄ et 29 % de Si_{ex}. La teneur en Ge reste invariable avant et après le traitement thermique ce qui montre qu'il n'y a pas d'exo-diffusion du Ge pour R = 0,5. Les spectres Raman font apparaître deux bandes caractéristiques d'un alliage Si_{1-x}Ge_x cristallin. L'intensité de la bande de modes de vibration Ge-Ge est trop faible devant l'intensité de pic de mode vibration de Si-Si, ainsi, la bande de mode de vibration Ge-Ge n'est pas détectée. Ceci signifie que l'alliage formé est très riche en Si ($x < 10$).

IV.2.3 Discussion.

La redistribution du Ge dans les couches déposées pour R=0,3 et R=0,5 commence à quelques nanomètres de la surface. Ceci peut être attribué à la formation d'un oxyde lors de l'implantation du Ge qui change la composition de la couche à la surface.

On n'observe une redistribution du Ge dans le volume que pour les échantillons qui présentent un Si_{ex}. Plus cet excès est important, 50% pour R=0,3 et 29% pour R=0,5, et plus la distribution du Ge est homogène dans la couche de SiO_xN_y. Ces observations sont étayées

par les travaux de A. Ramirez et al [5] qui discutent de la formation d'un alliage monocristallin de Ge-Si formé dans un substrat de Si par l'implantation de Ge et d'un traitement thermique.

La thèse doctorale de S.Mirzaei [4] montre que dans une matrice de Si₃N₄, le Ge ne diffuse pas à des températures de recuit inférieures à 1100 °C. Les auteurs affirment ainsi que la matrice de Si₃N₄ reste stable, amorphe et de grande densité. A partir de 1100 °C, ils observent une diffusion de Ge dans le volume de Si₃N₄ (figure IV.6) accompagnée d'une cristallisation de la matrice. Cette cristallisation est induite par les défauts de l'implantation ionique qui agissent comme des catalyseurs de cristallisation.

Dans notre travail, la redistribution de Ge commence d'abord par une séparation des phases amorphes du Si₃N₄ et du SiO₂. Puis la cristallisation du Si₃N₄ et la présence du Si_{ex} amorcent la diffusion homogène du Ge dans la matrice.

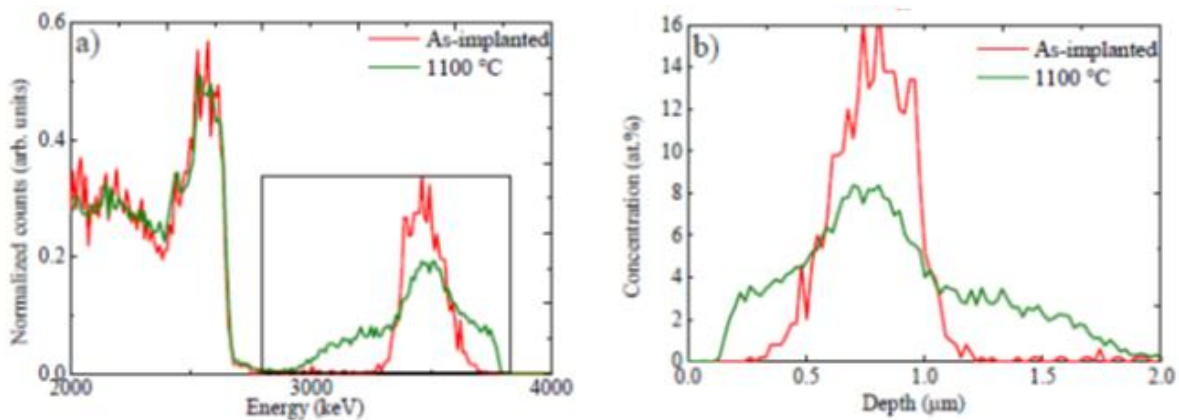


Figure IV.6 (a) : Spectre RBS du Si₃N₄ implanté avec une dose de Ge de $4,8 \cdot 10^{17}$ at./cm² avant et après un recuit de 1100 °C, (b) : zoom sur le profil du Ge dans le Si₃N₄. [4].

Dans le paragraphe suivant, nous proposons une diminution du Si_{ex} pour observer son effet sur la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x dans la couche de SiO_xN_y. En parallèle, nous ferons une étude de cet alliage en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_xN_y.

IV. 3 Synthèse et caractérisation des couches de SiO_xN_y pour R = 0,75.

IV.3.1 Synthèse des échantillons

Pour diminuer l'excès de Si, nous avons choisi de déposer des couches minces de SiO_xN_y avec R = 0,75. Nous avons fait varier le temps de dépôt pour contrôler les épaisseurs. Ensuite, les échantillons ont été implantés avec une dose de 8.10¹⁶ at/cm² de Ge. Les mesures des épaisseurs des couches ont été effectuées avant l'implantation de Ge. Le tableau IV.2 résume l'ensemble des conditions de préparation de cette série d'échantillon.

Échantillon	N ₂ O (sccm)	SiH ₄ (sccm)	R=N ₂ O/SiH ₄	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Dose de Ge (10 ¹⁶ at/cm ²)
SiON_120min	15	20	0,75	6	120	8.10 ¹⁶
SiON_160min	15	20	0,75	8	160	8.10 ¹⁶
SiON_180min	15	20	0,75	10	200	8.10 ¹⁶

Tableau IV.2 Paramètres de dépôt des films de SiO_xN_y riches en Si en fonction de l'épaisseur et doses de Ge implantées dans ces films.

IV.3.2 Caractérisation.

IV.3.2.1 Caractérisation par la diffusion de Rutherford.

Pour déterminer la composition chimique des couches avant implantation ionique, nous avons fait des dépôts sur des substrats de carbone sans recuit thermique. Les spectres RBS sont présentés sur la figure IV.7.

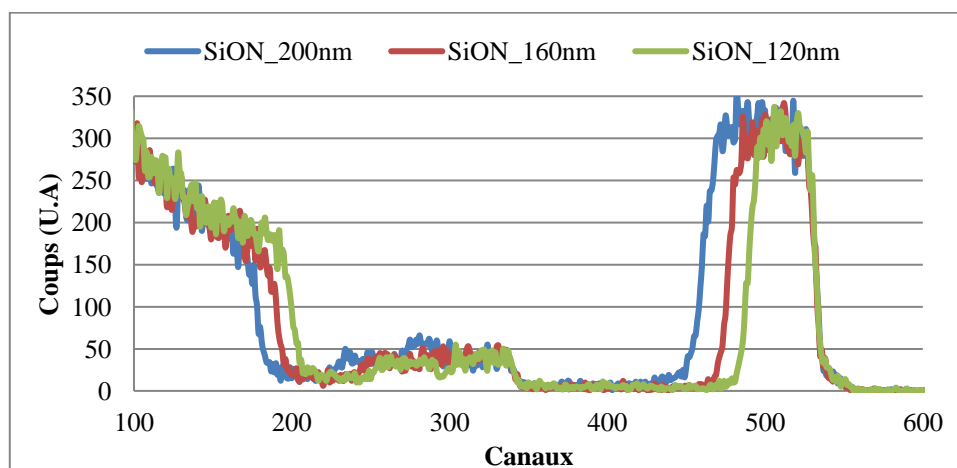


Figure IV.7 Spectres RBS du SiO_xN_y / C pour R=0,75 pour différentes épaisseurs.

L'avantage d'utiliser un substrat en Carbone est la possibilité de faire une étude quantitative de notre couche, car la rétrodiffusion des particules par les atomes de ce substrat est d'une énergie très faible comparée à celle du Si, O et N. Pour les échantillons

SiON_200nm et SiON_160nm, nous avons fait une simulation par SAM pour estimer les quantités de N et O, car leurs profils se chevauchent. Ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur de la couche comme le montre la figure IV.6. L'utilisation de la relation I.8 du chapitre I, nous a permis de calculer la quantité de Si en excès avec la séparation de phase montré sur la figure IV.2. Le tableau IV.3 résume l'ensemble des résultats.

Échantillon	O (10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	N (10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Si (10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	Si _{ex} (10 ¹⁵ at.cm ⁻²)
SiON_120nm	170	170	400	187,5
SiON_160nm	210	250	510	217,5
SiON_200nm	280	260	700	365

Tableau IV.3 Concentration des éléments du SiO_xN_y / C pour R=0,75 pour différentes épaisseurs.

Les calculs des fractions atomiques des phases présentes dans la couche et la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x sont illustrés dans le tableau IV.4.

Échantillon	SiO ₂ (%)	Si ₃ N ₄ (%)	Si _{exces} (%)	(Si _{1-x} Ge _x) (%)
SiON_120nm	34	41	25	35
SiON_160nm	32	46	22	31
SiON_200nm	34	37	29	21

Tableau IV.4 Fractions des phases constituantes du SiO_xN_y / C pour R=0,75 et composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x.

Les fractions atomiques des différentes phases présentes dans les couches de SiO_xN_y varient en fonction de leur épaisseur. Ce qui signifie que les paramètres de dépôt ne sont pas stables. La diminution de la teneur du Ge dans l'alliage Si_{1-x}Ge_x s'explique par la variation du Si_{ex} dans la couche alors que la quantité de Ge est constante.

Dans cet échantillon élaboré pour R = 0,75, la fraction atomique de Si_{ex} du Si total contenu dans la couche de SiO_xN_y varie de 22 à 29 %. Ici, nous ne pouvons pas comparer cette valeur à celle donnée par la figure IV.1 car les flux de gaz ont été doublés dans notre exemple ; et ce faisant la composition chimique de la couche change même si R reste constant et égal à 0,75.

Les profils de distribution du Ge dans les couches de SiO_xN_y déposées sur un substrat de Si recuits et non recuits sont présentés sur la figure IV.8.

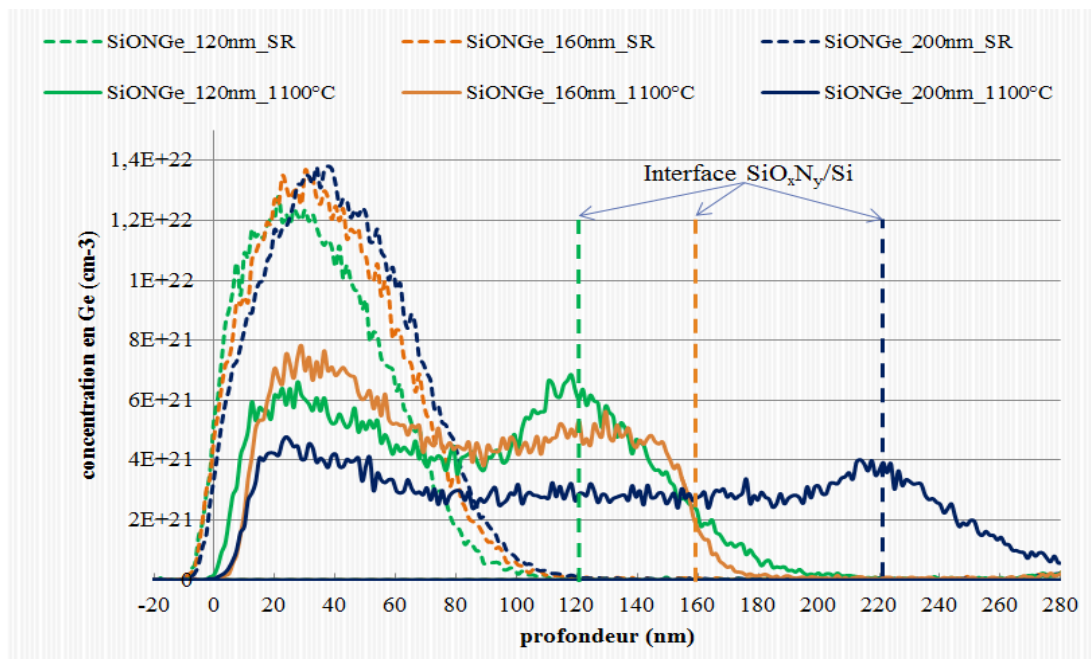


Figure IV.8 Profils de distribution du Ge dans du SiO_xN_y déposée avec $R = 0,75$ avant et après recuit et pour différentes épaisseurs.

La redistribution du Ge dans toute l'épaisseur des couches de SiO_xN_y montre qu'il y a du Si_{ex} dans tout le volume des couches déposées. Dans toutes les couches, le Ge est détecté à partir de quelques nanomètres en dessous de la surface de la couche certainement à cause de la formation d'un oxyde pendant l'implantation (SiO_xN_y non riche en Si). Dans les couches de 120 nm et de 200 nm, ces profils montrent une forte concentration des atomes de Ge au niveau de la surface et à l'interface SiO_xN_y / Si avec une diffusion des atomes de Ge dans le substrat de Si. Tandis que pour l'échantillon de 160 nm, l'agglomération des atomes de Ge est plus importante à la surface avec un arrêt de la diffusion de Ge à l'interface de SiO_xN_y / Si.

Nous avons estimé la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x en utilisant le Si_{ex} déduit du SiO_xN_y / C non implanté ainsi que le profil de distribution du Ge implanté dans le SiO_xN_y / Si recuit ; En supposant que la distribution du Si_{ex} est homogène dans la couche, nous avons déterminé l'alliage Si_{1-x}Ge_x en utilisant la teneur du Si_{ex} et celle du Ge disponible. A partir de l'interface et dans le Si_{substrat}, nous avons utilisé la concentration du Si cristallin (5.10^{22} at.cm⁻³) et celle du Ge qui s'y trouve pour déterminer cet alliage. Les résultats obtenus sont tracés dans la figure IV.9.

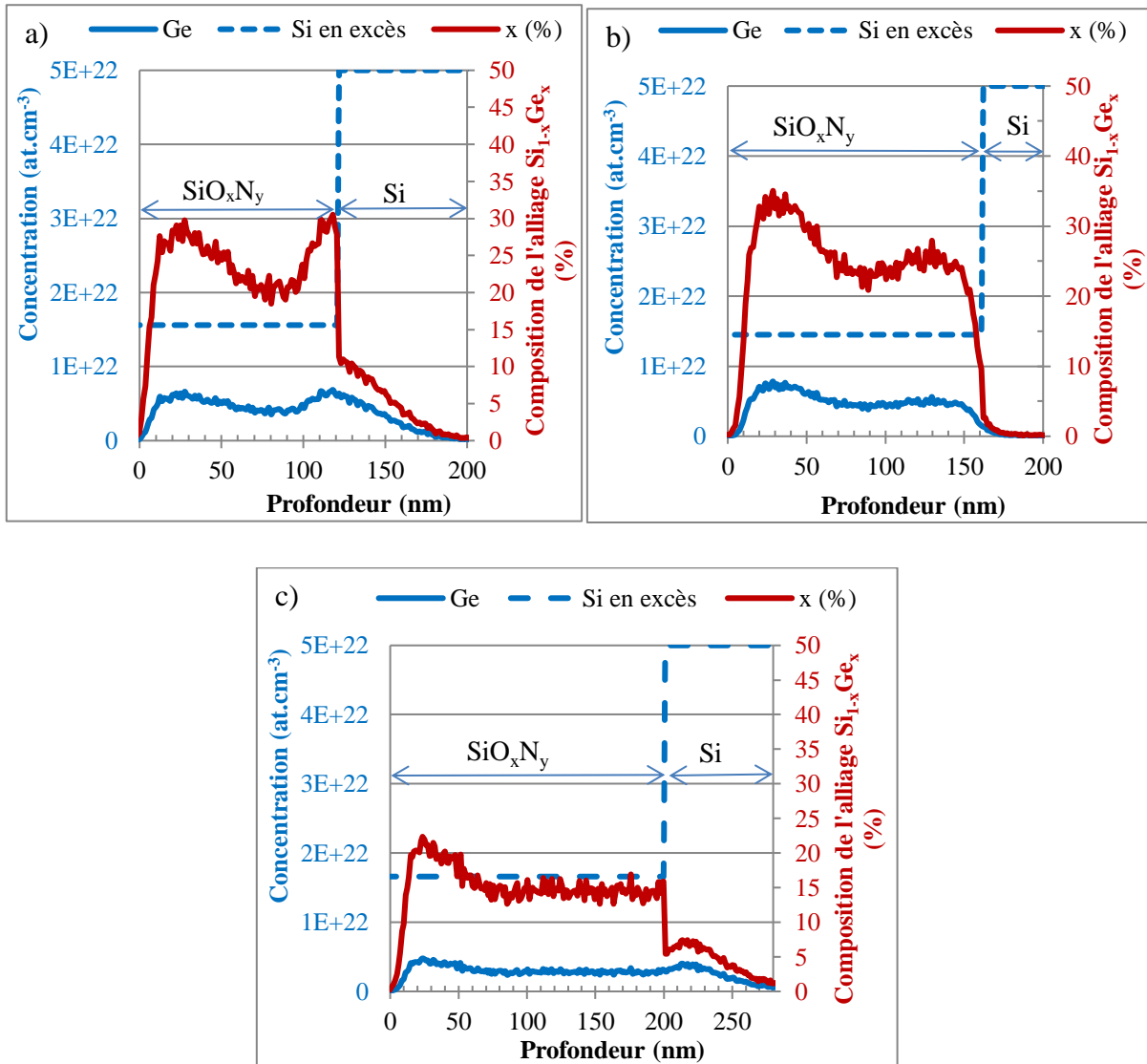


Figure IV.9 Profils du Ge et du Si en excès estimés dans la couche de SiO_xN_y . Axe secondaire : composition de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à partir des profils de Ge et Si_{ex} , dans les couches de SiO_xN_y de $R=0,75$ pour : a) 120 nm, b) 160 nm, c) 200 nm.

Pour la couche de 120 nm, l'alliage formé dans les zones s et i contiennent 30% de Ge et entre ces deux zones on observe un alliage composé de 20 % de Ge. Dans la couche de 160 nm, dans la zone s l'alliage de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ contient près de 35% de Ge puis on trouve une distribution quasi-homogène de 25 % de Ge jusqu'à la zone la fin de la zone i. Pour la couche de 200 nm, dans la zone s la composition de l'alliage comprend 20 % de Ge puis on trouve une distribution homogène de 15% de Ge jusqu'à l'interface avec le substrat.

On remarque que ces compositions ne sont pas celles prévues par le tableau IV.4. Ceci est dû principalement à une redistribution non homogène du Ge dans les couches et à sa diffusion dans le substrat ce qui diminue la teneur du Ge dans les alliages.

Afin de confirmer la formation des NCx à base de Si_{1-x}Ge_x dans ces matrices, nous les avons caractérisés par la spectroscopie Raman et la DRX.

IV.3.2.2 Caractérisation par la diffraction de rayons X.

L'analyse par la DRX a montré l'existence d'une phase cristalline de l'alliage Si_{1-x}Ge_x dans les trois couches de SiO_xN_y après le traitement thermique. Les spectres de diffraction sont montrés sur la figure IV.10.

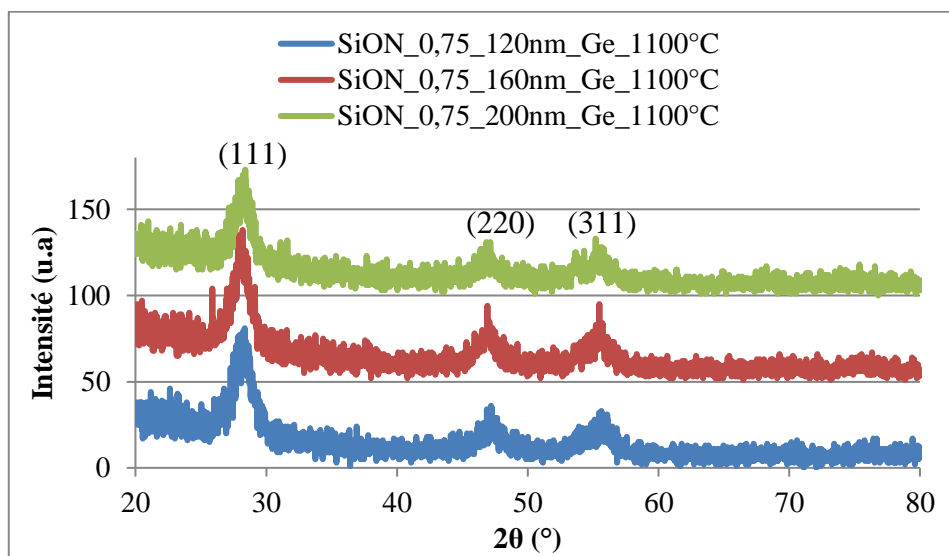


Figure IV.10 Spectres DRX des couches de SiO_xN_y pour R=0,75 et pour différentes épaisseurs après le recuit thermique.

Les relations II.6 et II.7 du chapitre II, nous ont permis de calculer la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x cristallin pour chaque échantillon et d'avoir une estimation des tailles des cristaux. Pour cela nous avons utilisé les propriétés (position, aire, largeur à mi-hauteur) du pic de diffraction (111). Le Tableau IV.5 donne la composition et la taille des NCx en fonction de l'épaisseur des couches.

<i>Echantillons</i>	<i>Si_{1-x}Ge_x</i> (%)	<i>Taille des NCx de Si_{1-x}Ge_x</i> (nm)
SiON_0,75_120nm_Ge_1100°C	20 ± 5	3 ± 4
SiON_0,75_160nm_Ge_1100°C	28 ± 5	4 ± 4
SiON_0,75_200nm_Ge_1100°C	20 ± 5	4 ± 4

Tableau IV.5 Composition et tailles des NCx de Si_{1-x}Ge_x à partir de la DRX.

IV.3.2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman.

Les spectres Raman sont présentés sur la figure IV.11. Pour les trois épaisseurs de couches analysées, on observe des modes de vibration caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x tels que les modes Si-Si et Si-Ge. Le mode de vibration de c-Ge-Ge n'apparaît que dans l'échantillon de 160 nm. La bande de faible intensité située à 438 cm⁻¹ est attribuée à la mode de vibration mode de vibration de Si en présence de Si et Ge (Si-Ge*)[6,7]. La bande située à 303 cm⁻¹ est attribuée au mode de vibration (2TA) de Si-Si_{substrat} cristallin du substrat [8].

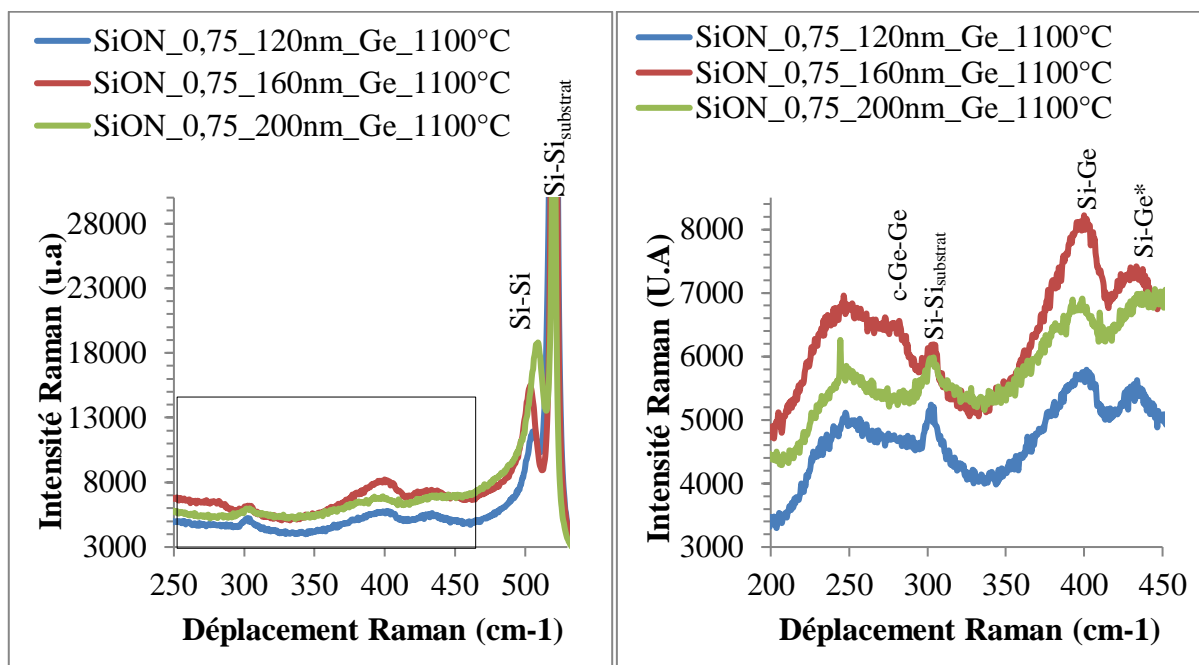


Figure IV.11 (a), (b) Spectres Raman du SiO_xN_y pour R=0,75 et pour différentes épaisseurs après le recuit thermique.

Sur les spectres de la figure IV.11 (b) on n'observe les vibrations Ge-Ge que dans la couche de SiO_xN_y de 160 nm accompagnés par une augmentation de l'intensité de mode de

vibration Si-Ge. Ce qui signifie que l'alliage formé dans cette couche contient plus de Ge que dans les autres couches de SiO_xN_y.

La détermination de la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x a été faite à partir des trois modèles : (1) : matériau massif, relaxé (2) : matériau massif non relaxé et (3) : matériau nanostructuré. Les résultats sont présentés dans les tableaux IV.6 et IV.7.

Echantillon	Fréquences			Modèle (1)		Modèle (2)	
	Ge-Ge (cm ⁻¹)	Si-Ge (cm ⁻¹)	Si-Si (cm ⁻¹)	x (Si-Si) (%)	x (Ge-Ge) (%)	x (%)	Eps (%)
120 nm	-	398	509	16	-	9	0,59
160 nm	280	401	504	23	1	19	0,35
200 nm	-	400	505	21	-	16	0,45

Tableau IV.6 Fréquences des modes de vibrations Raman et composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x dans le SiO_xN_y pour R=0,75.

Les valeurs de la composition du Si_{1-x}Ge_x déterminées par le modèle (1) sont quasi identiques à celles trouvés par DRX lorsque l'on utilise la bande Si-Si qui présente une intensité suffisante pour un bon ajustement.

Tandis que les compositions du Si_{1-x}Ge_x déterminées par le modèle (2) sont inférieures à celles obtenues par la DRX du tableau IV.5. Cette différence est due aux incertitudes de l'ajustement des bandes de vibration Si-Ge de faibles intensités.

Echantillon	Composition du Si _{1-x} Ge _x : modèle (3)	
	x (A _{Ge-Ge} /A _{Si-Ge}) (%)	x (A _{Si-Si} /A _{Si-Ge}) (%)
SiON_120 nm	-	13
SiON_160 nm	20	18
SiON_200 nm	-	13

Tableau IV.7 Compositions des NCx de Si_{1-x}Ge_x en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_xN_y de R=0,75.

Par ailleurs, les compositions du Si_{1-x}Ge_x déterminées par le modèle (3) sont inférieures à celles obtenues par la DRX du tableau IV.5 et le modèle (1) pour les mêmes raisons d'incertitudes. La composition des échantillons en fonction de l'épaisseur à partir du modèle (3) suit la même tendance que celle trouvée par la DRX.

Ces résultats de l'analyse par spectroscopie Raman montre l'obtention des couches de SiO_xN_y qui contiennent des phases cristallines à bases Si_{1-x}Ge_x, les compositions calculées à partir des modèle Raman confirment les résultats trouvés par RBS.

IV.3.3 Discussion.

Nous avons obtenu une concentration élevée de Ge vers la surface et l'interface accompagnée par une diffusion de Ge dans le substrat pour les couches de SiO_xN_y de 120 et 200 nm, tandis que pour la couche de SiO_xN_y de 160 nm, la forte concentration de Ge est obtenue que vers la surface, puis une concentration quasi-constante de Ge en profondeur jusqu'à l'interface sans diffusion dans le substrat. Donc la redistribution de Ge dans les couches de SiO_xN_y dépend de son épaisseur autrement dit elle dépend de la quantité de Si_{ex} présente dans chaque couche. Nous avons vu (figures IV.3a, IV.4a, IV.5a) dans la première série des couches de SiO_xN_y de différentes compositions que plus la quantité de Si en excès est importante par rapport aux deux autres phases (SiO₂, Si₃N₄), plus la diffusion de Ge est accélérée dans la couche avec une redistribution de Ge plus homogène. Donc les redistributions de Ge obtenues dans la deuxième série ne peuvent être attribuées qu'à la richesse de la matrice en Si en excès. La différence dans le comportement de la redistribution de Ge en fonction de l'épaisseur de la couche est expliquée par différentes teneurs de Si en excès dans les couches. (25, 22 et 29 % de Si en excès pour les couches de SiO_xN_y de 120, 160 et 200 nm, respectivement).

Le coefficient de diffusion de Ge dans une couche de SiO_xN_y riche en Si dépend certainement de la composition de la couche, autrement dit dépend des proportions atomiques de chaque phase constituante de la couche (SiO₂ + Si₃N₄ + Si_{enexcès}). D'après les résultats obtenus dans cette partie du travail, nous avons fait une estimation du coefficient de diffusion de Ge dans nos couches qui présentent une diffusion de Ge de son R_p avant recuit jusqu'à l'interface SiO_xN_y /Si après le recuit thermique de 1100°C. Les coefficients de diffusions obtenus sont estimés par la relation suivante :

$$L = 2\sqrt{Dt}$$

Où L est la distance parcourue par les atomes de Ge, t est le temps de recuit

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.8 avec la fraction atomique du Si en excès dans chaque couche et la valeur de coefficient de diffusion de Ge dans le Si pur après un recuit de 1100°C tirée du travail de M.Ogino et al [9] . Les coefficients de diffusion estimés de Ge dans les couches de SiO_xN_y riches en Si élaborées dans notre travail ne sont pas

des valeurs exactes mais plutôt une approximation étant donné que les mesures faites par RBS ont une incertitude de 10%.

Echantillon	t (s)	L (nm)	D (cm ² /s)	Si _{ex} (%)
R=0,5	3600	180	2,3E-14	29
R=0,75_120nm	3600	95	6,3E-15	25
R=0,75_160nm	3600	130	1,2E-14	22
R=0,75_200nm	3600	185	2,4E-14	29
Si pur	-	-	1,6E-15 [1]	-

Tableau IV.8 Coefficients de diffusion estimés de Ge dans les couches de SiO_xN_y de différentes compositions et le coefficient de diffusion de Ge dans le Si pur.

Les compositions des NCx de l'alliage Si_{1-x}Ge_x enfouis dans la matrice SiO_xN_y trouvées par les différentes méthodes de caractérisation en fonction de l'épaisseur de la couche déposée sont regroupées dans le tableau (IV.9).

Echantillon	Si _{1-x} Ge _x Par RBS (%)	Si _{1-x} Ge _x par DRX (%)	Taille des NCx par DRX (nm)
SiON_120 nm	(20-30) ± 10	20 ± 5	3 ± 4
SiON_160 nm	(25-35) ± 10	28 ± 5	4 ± 4
SiON_200 nm	(15-20) ± 10	20 ± 5	4 ± 4

Tableau IV.9 Compositions et tailles des NCx de Si_{1-x}Ge_x dans des couches de SiO_xN_y de R de 0,75 en fonction de leur épaisseur.

La possibilité de formation des alliages de Si_{1-x}Ge_x cristallins à l'interface de Si_{1-x}Ge_x/Si et dans le substrat de Si avec des compositions proches ou égale à celles révélées par la RBS dans cette région, pour les couches de SiO_xN_y de 120 et 200nm, est négligée. Car les spectres Raman et DRX montrent la présence des pics caractéristiques de NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x de composition proche du celle trouvée par RBS dans le volume de la matrice.

Les compositions variables en profondeur des alliages calculés depuis le profil de distribution de Ge donnent des valeurs cohérentes avec les valeurs tirées de l'analyse par les rayons X. A ce stade d'analyse nous ne pouvons pas confirmer la présence d'une unique composition des NCx de Si_{1-x}Ge_x dans la couche de Si_{1-x}Ge_x comme le montrent les analyses

de spectres RBS. Ceci est dû à deux facteurs, premièrement, la quantité de Si en excès utilisé dans le calcul est issue des spectres RBS des couches de SiO_xN_y déposées sur Carbone, et nous savons que la nature de substrat est un facteur qui influence la composition des couches déposés par PECVD (nous n'avons pas pu calculer la distribution de Si en excès ou sa quantité dans les couches de SiO_xN_y déposées sur Si, car les profils d'O et de N deviennent dans ce cas très faible devant le signal du substrat de Si). De plus, la distribution de Si en excès est supposé homogène dans la couche de SiO_xN_y, ce qui n'est pas tout à fait réel étant donné que l'implantation change la stœchiométrie de couche dans la zone implantée avec éventuellement l'exo-diffusion de N sous N₂.

En admettant que les compositions trouvées par RBS sont réelles, la différence de composition dans la même couche vers l'interface et en profondeur est faible, ce qui peut être difficile de le mesurer par DRX et Raman.

IV.4 Conclusion du chapitre IV.

En conclusion de ce chapitre, nous avons étudié la formation de NCx d'alliages de Si_{1-x}Ge_x par implantation de Ge en premier lieu, dans des films de SiO_xN_y de différentes stœchiométries obtenues par PECVD. Nous avons mis en évidence avec une cohérence avec la littérature l'effet de la stœchiométrie de la couche de SiO_xN_y qui est contrôlée par le rapport des flux des gaz précurseurs (N₂O/SiH₄) sur le taux de Si en excès (disponible pour la formation des NCx). L'utilisation de films de SiO_xN_y de faible quantité de Si en excès (ratio des deux gaz réactifs inférieur à 0,5) conduit à la formation de NCx de Ge pur, tandis que les films de SiO_xN_y à très forte teneur de Si en excès (ratio supérieur 1) conduit à la formation de NCx de Si pur. En jouant sur les paramètres de croissance, nous avons pu déterminer la composition nécessaire de la couche de SiO_xN_y pour former des NCx d'alliage.

En second lieu, nous avons étudié la composition des NCx de Si_{1-x}Ge_x en profondeur dans des films SiO_xN_y de différentes épaisseurs déposées avec le même ratio de gaz R=0,75. L'étude des profils de distribution de Ge en profondeurs avec des mesures de la quantité de Si en excès dans les mêmes couches mais déposées sur carbone a permis une estimation de la distribution de la composition de l'alliage en profondeur. Les analyses par Raman et DRX sont cohérents, elles confirment l'obtention des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x d'une composition de 20 % en Ge dans les couches de SiO_xN_y de 120 et 200 nm, alors que ceux qui sont formés dans la couche de 160 nm d'épaisseur ont une composition de 28 %. Leurs tailles sont d'environ 4 nm pour les trois couches utilisées.

IV.5 Références de chapitre IV :

- [1] D. Ehrhardt, G. Ferblantier, D. Muller, C. Ulhaq-Bouillet, H. Rinnert, A. Slaoui, *Control of silicon nanoparticle size embedded in silicon oxynitride dielectric matrix*. J. App. Phys. **114**, 033528 (2013).
- [2] S. Mirabella, S. Cosentino, A. Gentile, G. Nicotra, N. Piluso, L.V. Mercaldo, F. Simone, C. Spinella, A. Terrasi, *Matrix role in Ge nanoclusters embedded in Si₃N₄ or SiO₂*. Appl. Phys. Lett. **101**, 011911 (2012).
- [3] S. Mirzaei, F. Kremer, D. Sprouster, L. Araujo, R. Feng, C. Glover, M. Ridgway, *Formation of Ge nanoparticles in SiO_xN_y by ion implantation and thermal annealing*. J. Appl. Phys. **118**, 15 (2015).
- [4] S. Mirzaei, *Study the structural properties of Ge nanoparticles formed by ion implantation and thermal annealing in nitride-base dielectric matrices*, memoire de these, The Australian National University, (2016).
- [5] A. Ramirez, A. Zehe, A. Thomas, *RBS-study of Ge_xSi_{1-x} Compounds Formed by Variable Dose Ge Implantation into Si Wafers*, Mat. Res, **5** (2002).
- [6] H.K. Shin, D.J. Lockwood, J.M. Baribeau, Solid State Commun. **114** (2000) 505.
- [7] D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau, *Characterization of strain and epitaxial quality in Si/Ge heterostructures*, in: D.J. Lockwood, J.F. Young (Eds.), Light Scattering from Semiconductor Structures and Super lattices, Plenum, New York, 1991, p. 197.
- [8] M. I. Alonso and K. Winer, Phys. Rev. B **39** (1989) 10056.
- [9] M.Origino, Y.Oana, M.Watanabe, phys stat sol, **72** (2) p.535 (1982).

Chapitre V : Propriétés des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopés
enfouis SiO_2

Propriétés des NCx de Si_{1-x}Ge_x dopés enfouis dans SiO₂

V. 1 Synthèse des échantillons

V. 2 Caractérisations structurales

V. 2.1 Caractérisation par RBS

V2.2 Caractérisation par DRX

V2.3 Caractérisation par Raman

V. 3. Caractérisation électrique C(V)

V. 4 Conclusion du chapitre V

V. 5 Références du chapitre V

Dans ce chapitre, nous montrerons la mise en évidence du dopage des NCx de Si_{1-x}Ge_x enfouies dans une couche de SiO₂ par la co-implantation du Si, Ge et le dopant suivie d'un recuit thermique à haute température (1000°C). L'effet du dopage est étudié en comparaison avec les NCx non dopés déjà étudié dans le chapitre III. Pour cela nous avons implanté la dose D2 avec le dopant (As ou P). La caractérisation de ces NCx de Si_{1-x}Ge_x dopés enfouies dans une couche de SiO₂ thermique est effectuée par RBS, Raman, RDX et des mesures électriques C(V).

Expérimentalement, Les effets du dopage en Phosphore (P) sur les propriétés de PL des films minces de SiO₂ contenant des NCx de Si_{1-x}Ge_x préparés par co-pulvérisation ont été étudiés par Toshikiyo et al [1]. Il a été démontré que le dopage P est une méthode efficace pour passer les centres non radiatifs et améliorer l'efficacité PL des nanocristaux d'alliage Si_{1-x}Ge_x.

La possibilité de fabrication des NCx de Si_{1-x}Ge_x dopés en utilisant un autre procédé a été mise en évidence par J. Rowe et al [2]. Il a été montré que la fabrication de films minces contenant des NCx de Si_{1-x}Ge_x dopés en bore et en phosphore est possible en utilisant un plasma non thermique.

Dans cette partie de thèse nous allons démontrer que la synthèse par la co-implantation ionique de silicium, de germanium et d'un dopant (P ou As), suivie d'une seule étape de recuit à haute température, est un moyen efficace d'élaborer des NCx de Si_{1-x}Ge_x dopés et incorporés dans une matrice hôte de SiO₂.

V. 1 Synthèse des échantillons.

L'oxyde de silicium utilisé dans cette partie est un oxyde thermique de 180 nm, Les conditions et la nomenclature des échantillons préparés pour étudier l'effet du dopage sur les propriétés des NCx sont indiqués dans le tableau II.5. Le recuit de tous les échantillons dopés est à 1000°C pendant 1 heure sous N₂.

Nom de l'échantillon	Dose de Si (at.cm ⁻²)	Dose de Ge (at.cm ⁻²)	Dose d'As (at.cm ⁻²)	Dose de P (at.cm ⁻²)
D2_1As_1000	1.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	1.10 ¹⁶	-
D2_3As_1000	1.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	3.10 ¹⁶	-
D2_3P_1100	1.10 ¹⁷	8.10 ¹⁶	-	3.10 ¹⁶

Tableau V.1 Doses implantées du Si, Ge, As ou P dans le SiO₂.

V. 2 Caractérisations structurales.

V. 2.1 Caractérisation par RBS.

Ayant utilisé l'isotope 74 du Ge et la masse de l'As étant de 75, il est impossible de discerner le Ge et l'As par la spectroscopie RBS. Les profils de distribution en profondeur obtenus sont la superposition des profils des deux espèces. La figure V.1 montre ces profils dans le SiO₂ en fonction de la dose d'As co-implantée avec la dose D2 en comparaison avec un SiO₂ implanté avec une dose D2 seulement avant et après le recuit thermique.

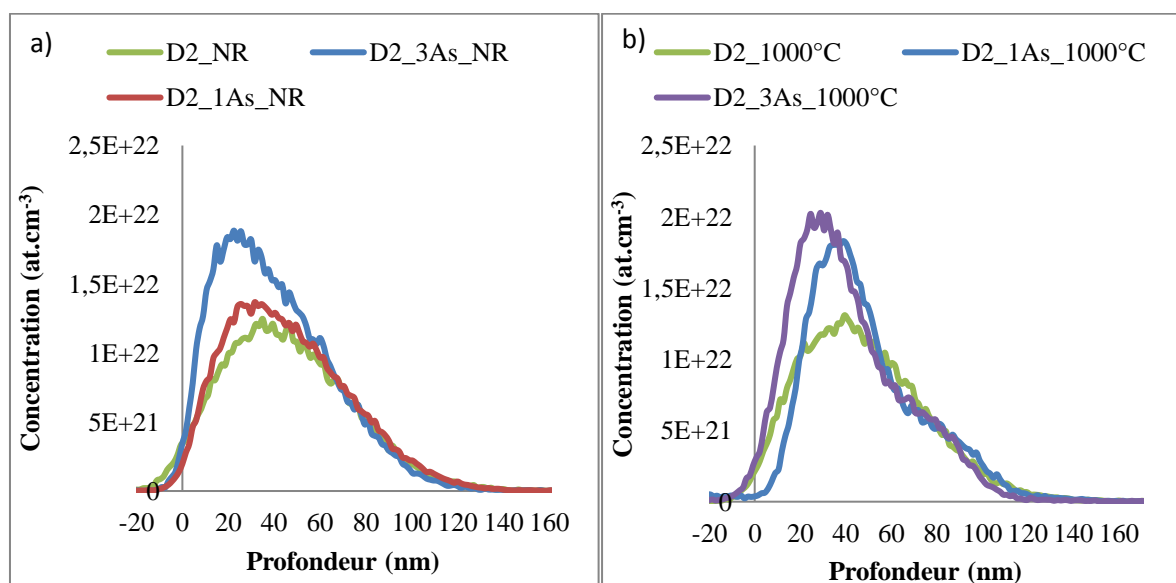


Figure V.1 Profils de distribution du Ge et de l'As en fonction la dose de dopant
a) : avant recuit, b) : après recuit.

On observe sur la figure V.1 que les profils de distribution des deux éléments avancent vers la surface en augmentant la dose d'As implantée pour les échantillons non recuits, sachant que l'implantation d'As est effectuée en dernier (après l'implantation de la dose D2). Cet effet montre l'impact de la pulvérisation de la surface lors de l'implantation ionique.

Après un recuit thermique de 1000°C, les échantillons co-implantés en As (1As et 3As) présentent une diffusion des atomes d'As et de Ge vers le R_p de Ge. Cela se traduit par un resserrement des profils de distribution des deux éléments superposés, accompagné par une augmentation locale de la concentration de ces deux éléments. Ce resserrement des profils de distribution est plus important en comparaison avec l'échantillon implanté avec de la dose D2 (sans dopant) après recuit. De plus, la forme des profils de distribution de Ge et d'As est déjà observée dans le chapitre III dans le cas de l'échantillon implanté avec une dose D2 après un recuit thermique de 1100°C. Nous rappelons ici que les NCx de Si_{1-x}Ge_x obtenus de l'échantillon D2_1100°C sont de composition variable en profondeur avec des tailles des NCx plus grande que celles des NCx formés après un recuit de 1000°C. Les résultats de l'analyse par RBS et la comparaison avec les résultats obtenus auparavant, montrent la signature de formation des NCx de Si_{1-x}Ge_x.

Par ailleurs, la concentration cumulée des atomes de Ge et d'As vers le R_p dans le cas de la co-implantation d'une forte dose d'As devient légèrement plus grande que celle de l'échantillon co-implanté en faible dose d'As lors du recuit thermique par rapport aux mêmes échantillons non recuits. Quant à la largeur de la région d'oxyde contenant les NCx, elle est plus large dans le cas de la co-implantation d'une forte dose d'As. Mais la quantité de dopant n'a pas d'effet significatif sur les propriétés structurales.

L'intégration des profils de distribution présentés sur la figure V.1 a permis d'estimer la quantité globale de Ge et d'As présente dans l'oxyde avant et après le recuit. Les quantités mesurées correspondent aux doses de Ge et d'As implantées pour les deux cas (avant et après recuit). Ceci signifie que la co-implantation d'As avec la dose D2 réduit l'exo-diffusion de Ge lors du recuit thermique.

L'implantation du phosphore comme dopant avec la dose D2 (Si et Ge) a montré un effet moins important de la pulvérisation de la surface qui est tout à fait compréhensible étant donné que la masse de P est beaucoup moins importante que celle d'As. Nous avons obtenu un resserrement du profil de Ge après le recuit de l'échantillon de la même forme obtenue pour l'échantillon recuit et implanté As.

Enfin, la quasi-proximité des masses des dopants avec celles de Si (pour P) ou de Ge (pour As) n'a pas permis d'utiliser la simulation des spectres RBS pour obtenir la distribution de la composition de l'alliage de Si_{1-x}Ge_x en profondeur de la couche de SiO₂.

V. 2.2 Caractérisation par DRX.

Les spectres de DRX présentés sur la figure V.2a montrent la présence des pics de diffraction (111), (220) et (311) caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x dans les trois échantillons implantés de la dose D2 avec le dopant et recuit à 1000°C. La comparaison de ces spectres avec ceux de l'échantillon implanté avec une dose D2 sans dopant révèle le rôle du dopage dans la croissance des NCx de Si_{1-x}Ge_x. L'augmentation de l'intensité des pics de diffraction accompagnée par une diminution de leurs largeurs signifie que les NCx de Si_{1-x}Ge_x formés dans le cas de la co-implantation du dopant sont de tailles plus grandes que ceux obtenus avec la dose D2 seule pour les mêmes conditions de recuit (température et temps de recuit). Ce constat est valable pour les deux doses d'As utilisées et pour le P également.

On observe sur les spectres DRX l'apparition d'un pic de diffraction pour l'échantillon co-implanté en 3P qui se distingue du pic de diffraction (220) de l'alliage Si_{1-x}Ge_x vers un angle de diffraction 2θ de 44°. Afin d'identifier ce pic, nous avons cherché la possibilité de formation d'un alliage cristallin de Si-(As ou P) ou Ge-(As ou P) à l'aide des spectres de DRX des monocristaux de GeP, GeAs, SiP et SiAs montrés sur la figure V.2b.

L'examen de ces spectres montre que le pic apparaissant sur le spectre de diffraction de l'échantillon co-implanté en 3P pourrait être attribué au pic de diffraction (60-3) de l'alliage GeP cristallin [3]. Mais, si cette phase cristalline de GeP existait, on devrait observer des pics plus intenses de diffraction de GeP cristallin pour les raies (20-1), (40-2). Ces pics ne sont pas présents sur notre spectre DRX de l'échantillon D2 (3P). De plus, une formation de GeP significative implique une faible teneur en Ge dans les NCx de Si_{1-x}Ge_x formés. Ce qui n'est pas le cas comme l'indique le calcul de la composition d'alliage des NCx Si_{1-x}Ge_x ci-dessous. Donc, même si nous ne pouvons pas conclure avec certitude sur l'origine du pic vers l'angle de diffraction de 44°, nous ne retenons pas l'hypothèse de la formation de GeP en concentration significative.

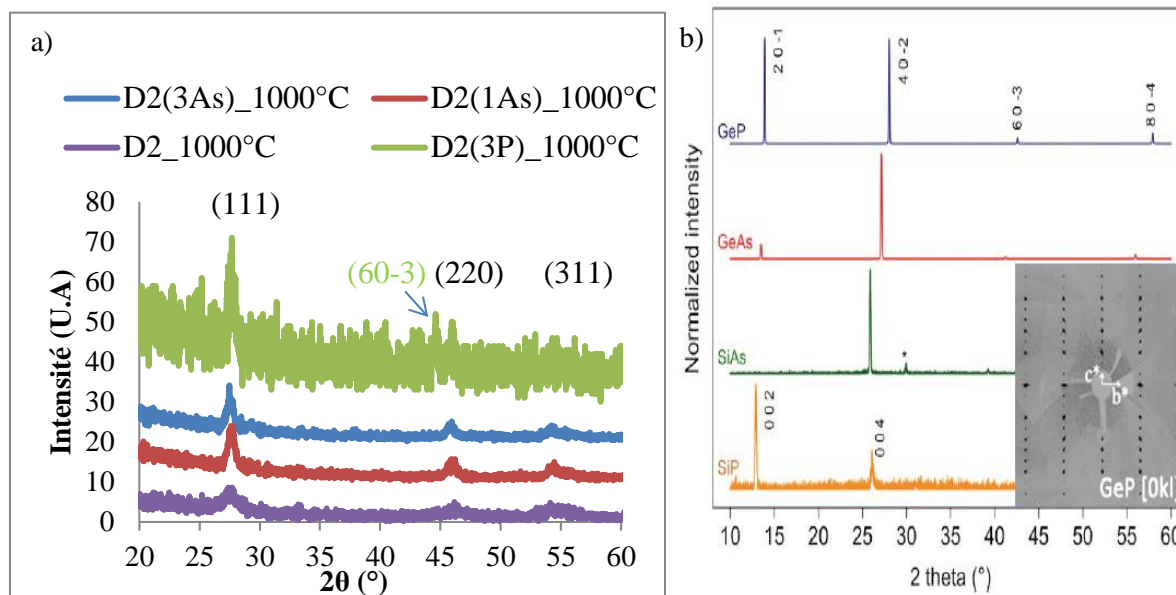


Figure V.2 a): Spectres DRX des films de SiO₂ thermique co-implantés par la dose D2 et le dopant (As ou P) après un recuit de 1000°C. b) : spectres DRX des monocristaux de GeP, GeAs, SiAs et de SiP[3].

Pour confirmer l'influence de la présence de dopant sur le processus de croissance des NCx de Si_{1-x}Ge_x observé sur les spectres de diffraction, nous avons utilisé les relations II.2 et II.3 pour calculer la composition des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x et l'évolution de leurs tailles à partir des propriétés (position, largeur à mi-hauteur, air) du pic de diffraction (111) détecté. Les résultats sont présentés dans le tableau V.2.

Echantillon	Si _{1-x} Ge _x (%)	Taille des NCx (nm)
D2_1000°C	67 ± 5	8 ± 4
D2 (1As) _1000°C	65 ± 5	12 ± 4
D2 (3As) _1000°C	70 ± 5	13 ± 4
D2 (3P) _1000°C	68 ± 5	13 ± 4

Tableau V.2 Compositions et tailles des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x en fonction de la dose de dopant (1As, 3As et 3P) élaboré par la co-implantation ionique après un recuit de 1000°C.

Les compositions des NCx de Si_{1-x}Ge_x n'ont pas changé en fonction du dopage d'après les analyses par DRX, elles sont entre 65 et 70% de teneur en Ge pour les trois échantillons dopés. Les tailles des NCx moyennes ont légèrement augmenté de 8 nm pour les NCx de Si_{1-x}Ge_x non dopés à 12-13 nm pour ceux dopés. Les valeurs trouvées pour les tailles des NCx sont très approximatives étant donné que le pic de diffraction (111) d'alliage Si_{1-x}Ge_x peut être influencé (largeurs) par la dispersion en taille des NCx formés. Ceci signifie que les valeurs trouvées sont les tailles minimums pour les NCx dopés formés.

V2.3 Caractérisation par Raman.

Les spectres Raman obtenus pour cette série d'échantillons dopés et le spectre Raman de l'échantillon non dopé sont présentés dans la figure V.3a. Les pics de mode de vibration Raman Ge-Ge, Si-Ge et Si-Si caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x sont présents pour tous les échantillons quelle que soit la dose ou la nature du dopant (As ou P) co-implanté, tandis que leurs intensités sont sensibles à la quantité ou à la nature de dopant. L'intensité du pic Raman du mode de vibration Ge-Ge (pour les mêmes conditions d'acquisition des spectres) est 13, 6 et 2 fois plus grande que celle obtenue pour les NCx non dopés en co-implantant 3P, 3As, 1As respectivement, suivie d'un recuit thermique de 1000°C. Ce qui signifie que la présence des dopants dans la matrice accélère le mécanisme de croissance des NCx de Si_{1-x}Ge_x. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par la DRX.

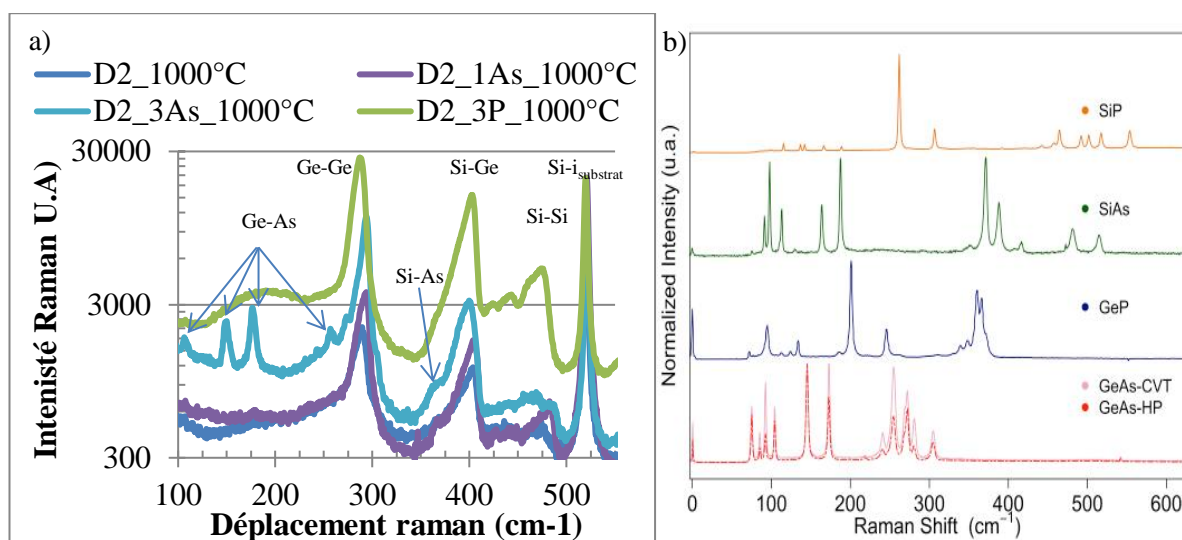


Figure V.3 a) : Spectres Raman des films de SiO₂ thermique co-implantés par la dose D2 et le dopant (As ou p) après un recuit de 1000°C. b) : spectres Raman des monocristaux de GeP, GeAs, SiAs et de SiP[3].

Par comparaison avec les spectres Raman de monocristaux de GeAs (Fig V.5b), les petits pics observés sur l'échantillon 3As dans la gamme 100-280 cm⁻¹, peuvent être attribués à des vibrations Ge-As. De plus, le pic observé sur le même échantillon vers les fréquences de 370-375 cm⁻¹ peut être attribué à la vibration SiAs. Les spectres DRX ne révélant pas la présence de cristaux GeAs ou de SiAs, nous pensons que ces pics sont associés à la présence d'As à l'intérieur des NCx de Si_{1-x}Ge_x. En effet, si une phase de GeAs ou de SiAs était formée (bien que non visible en DRX), elle consommerait une partie du Ge ou de Si, et on s'attendrait donc à obtenir des NCx Si_{1-x}Ge_x de composition différente dans les mêmes NCx formés sans

As, ce qui n'est pas le cas. Nous pensons donc que l'ensemble de ces résultats est une indication très forte de la présence d'atomes d'As à l'intérieur des NCx de Si_{1-x}Ge_x.

Par ailleurs, la co-implantation d'une forte dose de P a causé l'apparition d'une large bande vers la fréquence Raman de 200 cm⁻¹. L'examen des spectres Raman des monocristaux GeP et SiP, ne montre l'existence que de pics étroits vers cette zone de fréquence. Donc, la bande détectée ne peut être attribuée qu'à un mode de vibration Ge-P amorphe ou une phase cristalline de GeP de très petite dimension. Comme expliqué ci-dessus dans le cas de l'As, l'augmentation de l'intensité Raman et DRX et le non changement de la composition d'alliage Si_{1-x}Ge_x suite à la co-implantation de P favorise plutôt la possibilité d'une vibration de Ge-P cristallin à l'intérieur du nanocristal de Si_{1-x}Ge_x.

L'estimation de la composition de l'alliage Si_{1-x}Ge_x des NCx dopés (As ou P) à partir des modes de vibration Raman a été effectuée à l'aide des modèles Raman. Les résultats sont présentés dans le tableau V.3.

Échantillon	Modèle matériau massif relaxé		Modèle matériau nanostructuré	
	f($\omega_{\text{Si-Si}}$) (%)	f($\omega_{\text{Ge-Ge}}$) (%)	f(A _{Ge-Ge} /A _{Si-Ge})	f(A _{Si-Si} /A _{Si-Ge})
D2_1000°C	57	50	71	91
D2 (1As) _1000°C	53	75	58	90
D2 (3As) _1000°C	51	70	64	93
D2 (3P) _1000°C	63	43	63	74

Tableau V.3 Composition des NCx d'alliage Si_{1-x}Ge_x en fonction de la dose de dopant co-implanté à partir du modèle Raman.

Les valeurs trouvées sont entre 43-70 % de teneurs en Ge dans le cas de modèle d'un matériau massif relaxé. Tandis que l'utilisation du modèle d'un matériau nanostructuré conduit à des valeurs qui dépendent du choix de modes utilisés pour le calcul. Quand on utilise les aires des pics (Ge-Ge et Si-Ge) qui sont très intenses, on obtient des compositions des alliages entre 58 et 71%. Par contre, l'utilisation des aires des pics (Si-Si et Si-Ge) donne des compositions très riches en Ge sauf pour le cas de l'échantillon dopé en P. Ceci est dû clairement à la faible intensité obtenue du pic Si-Si pour ces échantillons, qui rend la déconvolution de ce pic très approximative sachant que dans cette tranche de fréquences de 480 à 520 cm⁻¹ y a plusieurs petits pics de Si-Si* qui sont attribués aux modes de vibration de

Si en présence de Ge (Si-Ge*) [4]. Nous faisons donc plus confiance aux valeurs obtenus à partir des pics les plus intenses.

Les résultats obtenus dans ce cas sont en accord avec les compositions des NCx trouvés par DRX. De plus, ils indiquent que les NCx dopés formés par la co-implantation de la Dose D2 et dopant sont relaxés et confinés.

V. 3. Caractérisation électrique C(V).

Dans cette partie nous étudions l'effet de la présence des dopants sur les propriétés de capacité MOS incluant des NCx de Si_{1-x}Ge_x. Avant d'étudier l'effet de l'influence des dopants, nous avons analysé les échantillons non dopés afin d'avoir des références pour les courbes C(V). Pour cela, des caractérisations C(V) ont été effectuées sur des structures MOS contenant de l'oxyde non implanté, un oxyde implanté avec la dose D2 non recuit et un oxyde implanté avec D2 et recuit à 1000°C. Ce dernier a été bien étudié dans le chapitre III où nous avons trouvé des NCx avec une composition principale de l'alliage de Si_{1-x}Ge_x de 65% en Ge. Les courbes de C(V) sont tracées dans la figure V.4 en utilisant une fréquence de 100 kHz et un balayage de V_g de 0 à +20 V, puis de +20 à -20 V et de -20 à +20 V.

Une hystérésis est observée dans la zone de déplétion pour les oxydes implantés avec la dose D2 (recuit et le non recuit), tandis que le SiO₂ non implanté ne présente pas d'hystérésis. La largeur de l'hystérésis (décalage de la tension de la bande plate) est plus importante dans le cas de l'échantillon implanté et recuit qui est de $\Delta V = 1.2$ V que dans le cas de l'échantillon implanté non recuit qui est de $\Delta V = 0,7$ V pour une tension de balayage de V_g entre -20 V et +20 V.

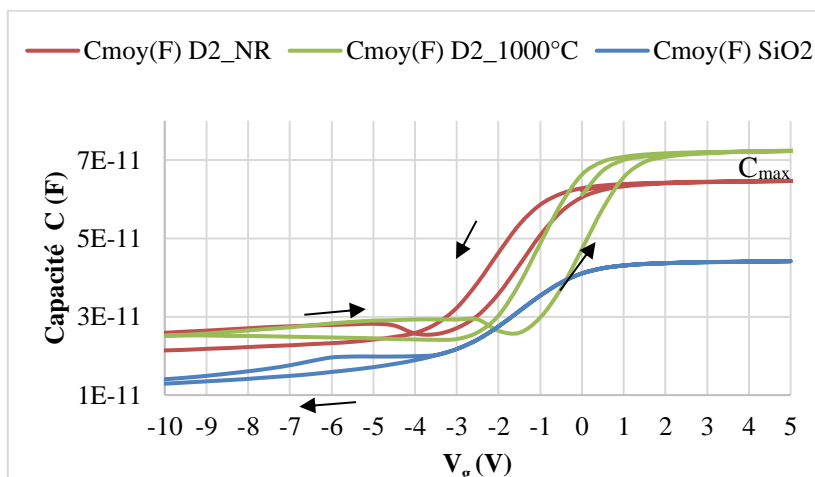


Figure V.4 Courbes $C(V)$ des structures MOS d'un oxyde de Si : non implanté, implanté non recuit, et implanté et recuit avec une fréquence de 100kHz.

Nous avons mesuré également la tendance de ΔV en fonction de la tension maximum V_g^{\max} appliquée à V_g . Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure V.5. On observe une augmentation régulière de ΔV avec la tension V_g^{\max} appliquée pour les deux échantillons, indiquant une augmentation des charges stockées dans la couche diélectrique de la capacité MOS.

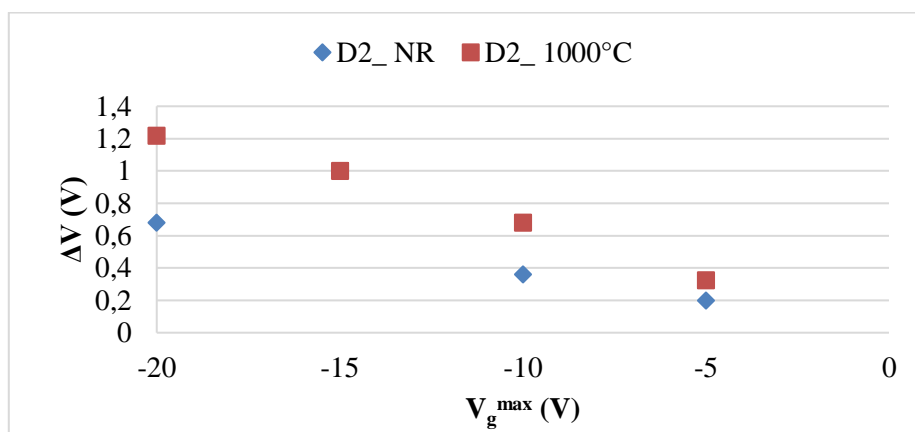


Figure V.5 Variation de ΔV obtenue des mesures $C(V)$ en fonction de V_g pour les oxydes implantés D2 recuit et non recuit.

Etant donné que la formation des NCx n'est pas possible sans le recuit thermique, nous attribuons l'hystérésis observée pour l'oxyde implantée avec la dose D2 et non recuit au piégeage de charges par les défauts provoqués par l'implantation ionique (les liaisons pendantes). Après le recuit, la valeur de ΔV est plus grande (quasi-doublée) pour chaque tension V_g^{\max} par rapport à l'oxyde implanté non recuit. Il est connu que le recuit réduit les

défauts créés par l'implantation. Par conséquent, ce stockage de charge mesuré dans cet échantillon ne peut être attribué qu'au piégeage des charges dans les NCx de Si_{1-x}Ge_x formés, avec éventuellement, une contribution des défauts structuraux résiduels.

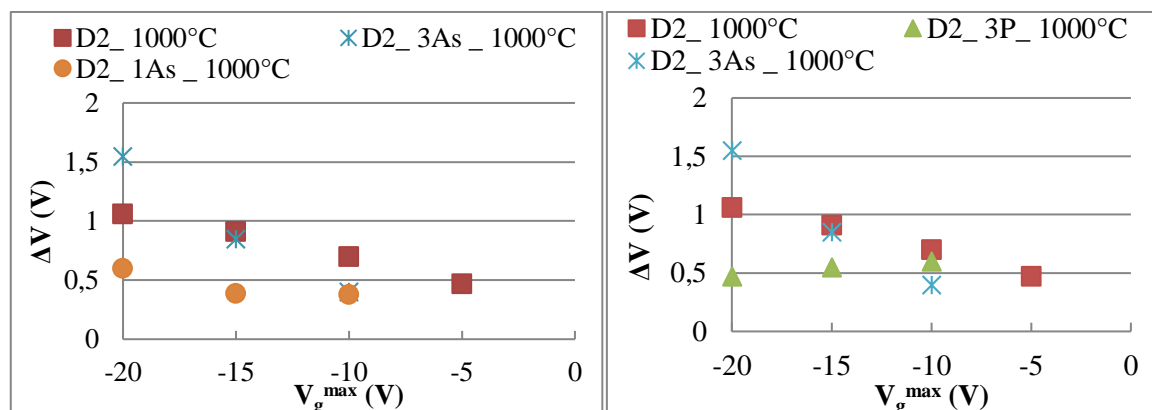


Figure V.6 Influence du dopage (1As, 3As, 3P) sur la valeur ΔV en fonction de la tension V_g .

D'après la figure V.6 le dopage en As des NCx de Si_{1-x}Ge_x n'augmente pas la capacité de stockage de charge pour des tensions V_g^{\max} inférieures à -15 V quelle que soit la dose d'As introduite. Tandis qu'aux valeurs plus fortes de V_g^{\max} , le dopage en forte dose d'As améliore l'effet de stockage de charge : la largeur de l'hystérésis passe de 1,2 V pour les NCx non dopés à 1,6 V pour les NCx dopés en As à une tension V_g^{\max} de -20V. Quant au dopage en P, les mesures de la variation de ΔV en fonction de la V_g^{\max} montrent une détérioration de l'effet de stockage de charges.

Nous avons montré précédemment que la présence des dopants conduit à une augmentation de taille des NCx formés à cause de la diffusion de Ge et du dopant vers la région où les concentrations de ces éléments est plus importante (attesté par le resserrement du profil de distribution (figure V.1)). Cet effet se traduit par l'élargissement de l'épaisseur de SiO₂ situé entre le substrat et la région des NCx, La conséquence immédiate est une diminution du courant tunnel et donc une diminution de l'injection des charges. Par conséquent, le stockage des charges est réduit.

Par ailleurs, nous avons utilisé les simulations des spectres RBS étudiés au chapitre III pour l'échantillon D2_1000°C pour estimer une C_{\max} théorique en calculant la constante diélectrique ϵ de chaque sous couches. La constante diélectrique ϵ_i a été calculé en deux étape, en premier lieu, $\epsilon_{\%}$ de l'alliage de Si_{1-x}Ge_x pour chaque sous couche. Puis, le ϵ_i moyenne de l'oxyde de chaque sous couche à l'aide des fractions atomique des phases constituantes (% SiO₂+ % Si_{1-x}Ge_x). Le ϵ_i calculé a permis de calculer la capacité de chaque sous couche C_i ,

sachant que la capacité de la couche d'oxyde globale C_{max} est équivalente à l'ensemble des capacités de chaque multicouche C_i en série. Les résultats de calcul sont présentés dans le tableau V.4.

	$\epsilon\%$ (Si _{1-x} Ge _x)	ϵ_i (SiO ₂ +SiGe)	Epaisseur d_i (nm)	$1/C_i=d_i/(s \cdot \epsilon_i)$	C_{max} (F)
Sous couches i	11,9	7,9	2,0	1,13E+08	$C_{max}=\sum_i \frac{1}{C_i}$
	14,4	8,3	12,4	6,70E+08	
	14,4	10,1	6,6	2,95E+08	
	14,5	8,8	9,1	4,70E+08	
	14,6	8,0	14,6	8,23E+08	
	14,0	5,6	12,9	1,03E+09	
	16,0	3,9	19,9	2,31E+09	
	15,9	3,9	19,9	2,30E+09	
	0,0	3,9	75	8,69E+09	
Somme			172,4	1,67E+10	5,99E-11

Tableau.V.4 Calcul de C_{max} théorique de l'échantillon implanté avec une dose D2 recuit à 1000°C.

La valeur théorique de C_{max} (5.9910^{-11} F) obtenue par la simulation des spectres RBS est très proche de celle trouvée par les mesures directes de C(V) ($5,7910^{-11}$ F), ce qui donne une incertitude relative de 11%. Ceci montre l'efficacité de la méthode de simulation utilisée pour trouver la variation de la composition de l'alliage en profondeur de l'oxyde implantée avec la dose D2.

V. 4 Conclusion du chapitre V.

Les résultats de la co-implantation du dopant (As ou P) pour la dose D2 dans le SiO₂ thermique suivie d'un recuit thermique ont montré l'influence de ces dopants sur la cinétique de croissance des NCx. Nous avons montré que les intensités des pics caractéristiques de l'alliage Si_{1-x}Ge_x obtenus par spectroscopie Raman et diffraction des rayons x augmentent avec la dose de dopant introduit (1As, 3As). Par ailleurs, les intensités des pics caractéristiques sont plus élevées dans le cas du P par rapport à l'As, tandis que la composition de l'alliage des NCx de Si_{1-x}Ge_x n'est pas affectée par la présence de dopant.

Ces variations des intensités en fonction de la dose et de la nature de dopant ainsi que l'apparition des modes de vibration Ge-dopant et Si-dopant dans le cas de fortes doses des dopants sont de bons indices qui tendent à démontrer l'incorporation des dopants dans les NCx de Si_{1-x}Ge_x

La taille des NCx de Si_{1-x}Ge_x avec la présence des dopants estimé par la relation de Scherrer est de 13 nm (8 nm pour les NCx non dopés) quelle que soit la dose ou la nature de dopant.

La caractérisation électrique par des mesures de C(V) des structures MOS incluant les NCx de Si_{1-x}Ge_x dopés et non dopés a montré que le dopage en forte dose d'As augmente la capacité de stockage de charges, à l'opposé de dopage en faible doses d'As ou en P qui diminue cette capacité par rapport au NCx non dopés.

V. 6 Références du chapitre V.

- [1] K.Toshikiyo, M.Tokunaga, S.Takeoka, Mujii, S.Hayashi, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, ISSN: 1386-9477, Vol: 13, Issue: 2, Page: 1034-1037, (2002).
- [2] David J. Rowe, Uwe R. Kortshagen, Boron- and phosphorus-doped silicon germanium alloy nanocrystals Nonthermal plasma synthesis and gas-phase thin film deposition, *APL Materials* 2, 022104 (2014).
- [3] C. Barreteau, B. Michon, C. Besnard, E. Giannini, *High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2D layered semiconductors*, *J. Crystal Growth*, 443 (2016), p. 75.
- [4] D.J. Lockwood, J.-M. Baribeau, *Characterization of strain and epitaxial quality in Si/Ge heterostructures*, in: D.J. Lockwood, J.F. Young (Eds.), *Light Scattering from Semiconductor Structures and Super lattices*, Plenum, New York, 1991, p. 197.
- [5] S. Eguchi, J.L. Hoyt, C.W. Leitz, E.A. Fitzgerald, *Comparison of arsenic and phosphorus diffusion behavior in silicon-germanium alloys*, *Appl Phys Lett*, 80 (2002), pp. 1743-1745.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif du travail était l'étude de la croissance et la caractérisation des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopés et non dopés dans diverses matrices diélectriques élaborés par la co-implantation ionique suivie par un recuit thermique de haute température. Pour cela, nous avons mis en œuvre différentes techniques de caractérisation structurale. Telles que, l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) des matrices implantées avant et après le recuit thermique, la simulation par SAM de ces spectres par un modèle de sous-couches, ainsi que la caractérisation par spectroscopie Raman et la diffraction des rayons x. Ces études ont permis également d'optimiser les paramètres expérimentaux (paramètres d'implantation et de dépôt des films de SiO_xN_y) pour obtenir des NCx de différentes compositions d'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Dans un premier temps, nous avons montré la formation NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par la technique de la co-implantation ionique de Si et de Ge avec différentes doses dans des matrices de SiO_2 . En plus il a été démontré que la dose d'implantation (faible/forte dose de Si), la température de recuit (1000/1100°C) et la nature du substrat (oxyde thermique/silice fondue) sont des paramètres importants pour la formation, la composition de l'alliage et l'évolution des nanocristaux de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ enfouis dans la matrice SiO_2 . Nous avons mis en œuvre une méthode basée sur la simulation fine des spectres RBS qui a permis d'obtenir la variation de la composition de l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, ainsi que la fraction volumique d'oxyde pur en profondeur de l'oxyde. Ces résultats de caractérisation structurale ont été confirmés par une observation MEB. Par ailleurs, nous avons montré que l'ordre d'implantation de Si et de Ge est un facteur primordial pour la composition de l'alliage des NCx. L'implantation de Si avant le Ge donne des compositions d'alliages des NCx riches en Ge ($x > 50\%$), tandis que l'implantation de Ge puis le Si favorise l'obtention des compositions de NCx riches en Si ($x < 50\%$).

En outre, nous avons montré la formation des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dans un autre diélectrique qui est l'oxynitride de silicium par l'implantation ionique de Ge dans des films minces de SiO_xN_y riches en Si élaborés par PECVD suivie par un recuit thermique. Il a été démontré plus particulièrement, la possibilité de moduler la composition de l'alliage de NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par le contrôle de l'épaisseur de la couche de SiO_xN_y déposée.

Enfin, nous avons étudié la présence des dopants sur les propriétés structurales et électriques des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ par la co-implantation d'As et de P avec le Si et le Ge dans le

SiO₂. Il a été montré que la présence des dopants influence la cinétique de croissance des NCx. Une évolution de taille des NCx avec la dose de dopant et la nature de dopant est obtenue. De plus, la présence des dopants influence la capacité de stockage de charges des structures MOS incluant les NCx de Si_{1-x}Ge_x. Une amélioration de la capacité de stockage n'est possible qu'avec une forte co-implantation d'As.

Tous ces résultats issus de ce travail de thèse ouvrent un large champ de perspectives à réaliser, il est intéressant de continuer à optimiser les conditions expérimentales de préparation des échantillons pour plusieurs raisons :

L'analyse des NCx de Si_{1-x}Ge_x formés dans les deux diélectriques utilisés (SiO₂ et SiO_xN_y) par imagerie (STEM EDX) permettrait de confirmer les compositions et les tailles des NCx obtenues, leurs dispersions en taille et leurs densités. Ceci validerait de manière concrète le modèle de simulation de sous-couche mis en œuvre dans ce travail. De plus il paraît important de connaître la distance inter-nanocristaux pour mieux comprendre les phénomènes de transport de charge dans la matrice.

La photoluminescence des NCx de Si_{1-x}Ge_x mérite d'être étudiée de par son intérêt majeur notamment pour les composants optoélectroniques, surtout que désormais nous maîtrisons la modulation de la composition de l'alliage des NCx. Pour cela, la réalisation de nouvelles séries d'échantillons d'oxydes thermiques avec des doses d'implantation plus faibles en Si et en Ge est nécessaire afin de contrôler la taille des NCx.

L'étude de l'absorption en fonction de dopage des NCx de Si_{1-x}Ge_x co-implantés de fortes doses de dopants pourrait permettre la détection des pics de résonance de plasmon de surface.

Liste des publications associées à la thèse.

Communications internationales avec actes :

A.Chelouche, G.Schmerber, G.Ferblantier, D.Muller, D.Mathiot. "*Ion Beam Synthesis of Doped Nanocrystals of $Si_{1-x}Ge_x$ Alloys Embedded in SiO_2* ". *MRS Advances*, 2(18), 975-980, (2017). doi :10.1557/adv.2017.38

Conférences internationales avec comité de lecture, sans actes :

A. Chelouche, M. Sow, G. Ferblantier, D. Muller, D. Mathiot. "*Electrical Properties of Doped $Si_{1-x}Ge_x$ nanocrystal embedded in SiO_2* ", E-MRS Spring Meeting". Symp. R: Nanoparticles in dielectric matrix: From synthesis to device, applications for photonics, electronics, and biosensing, Strasbourg, France, E-MRS (Eds.), Mai (2017).

A. Chelouche, G. Schmerber, G. Ferblantier, D. Muller, D. Mathiot. "*Ion beam synthesis of alloyed $Si_{1-x}Ge_x$ nanocrystals embedded in SiO_2* ", 20th Intern. Conf. on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2016), Wellington, New Zealand, Novembre (2016).

Communications et publications diverses :

A. Chelouche, G. Schmerber, G. Ferblantier, D. Muller, D. Mathiot. "*Synthèse de nanoparticules d'alliages $Si_{1-x}Ge_x$ dans une matrice de SiO_2 par implantation ionique*", 6ème Rencontre Analyse par Faisceau d'Ions Rapides (IBAF 2016), Sévrier, France, Janvier (2016).

Croissance et caractérisation de nano-cristaux fonctionnels de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dopés dans diverses matrices diélectriques

Résumé

Au cours de ces dernières années, les nanostructures à base de silicium et de germanium, enfouies dans une matrice diélectrique, ont été largement étudiées en raison de leurs applications potentielles dans la nanoélectronique et l'optoélectronique. Afin de fabriquer des dispositifs de haute performance avec des nanocristaux $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, il est nécessaire de connaître et de contrôler leurs propriétés structurales et électriques, ce qui est le but de ce travail. Pour cela, nous avons utilisé la co-implantation ionique de Si et de Ge avec différentes doses dans des matrices de SiO_2 pour synthétiser les NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Concernant l'influence de la matrice sur les propriétés des NCx, nous avons également utilisé l'implantation ionique de Ge dans des films minces de SiO_xN_y riches en Si élaborés par PECVD. Enfin, l'effet de la présence des dopants sur les propriétés structurales et électriques des NCx de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ a été étudiée par la co-implantation des dopants avec le Si et le Ge dans le SiO_2 . Suite à l'implantation des éléments désirés (Si, Ge et éventuellement le dopant), la formation des NCx est induite par un recuit thermique à 1000 ou 1100°C.

Mots-clés : Nanocristaux, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, SiO_2 , SiO_xN_y , implantation ionique, PECVD, RBS, RAMAN.

Abstract

Semiconductor nanostructures based on silicon and germanium have attracted enormous interest in the last years because of their potential applications in nanoelectronics and optoelectronics. In order to fabricate high performance devices with $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanocrystals, it is required to know and control their structural and electrical properties which is the aim of our study. For that, we used the ionic co-implantation of Si and Ge of different fluences in SiO_2 matrices to synthesize the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NCx. Matrix effect on the properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NCx, have been also studied by the implantation of Ge in Si-rich SiO_xN_y thin films prepared by PECVD. Finally, the effect of the presence of dopants on the structural and electrical properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ NCx has been studied by the co-implantation of dopants with Si and Ge in SiO_2 . The formation of NCx is induced by thermal annealing at 1000 or 1100 °C after the implantation of the desired elements (Si, Ge and possibly the dopant).

Keywords: Nanocrystals, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, SiO_2 , SiO_xN_y , ion implantation, PECVD, RBS, RAMAN.