



**HAL**  
open science

# Traitements laser UV de couches de carbone amorphe adamantin (DLC) obtenues par ablation laser pulsée (PLD) : application à la synthèse d'électrodes transparentes

François Stock

► **To cite this version:**

François Stock. Traitements laser UV de couches de carbone amorphe adamantin (DLC) obtenues par ablation laser pulsée (PLD) : application à la synthèse d'électrodes transparentes. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Strasbourg, 2019. Français. NNT : 2019STRAD035 . tel-02519837v2

**HAL Id: tel-02519837**

**<https://theses.hal.science/tel-02519837v2>**

Submitted on 26 Mar 2020

**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 269 Mathématiques, Science de l'Information et de l'ingénieur*

Laboratoire ICube – UMR 7357

**THÈSE** présentée par :

**STOCK François**

Soutenue le : **22 octobre 2019**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**  
Discipline / Spécialité : **Électronique, Microélectronique et Photonique**

**Traitements lasers UV de couches de  
carbone amorphe adamantin (DLC)  
obtenues par ablation laser pulsée (PLD) :**  
**Application à la synthèse  
d'électrodes transparentes**

**THÈSE dirigée par :**

**M. ANTONI Frédéric**

Professeur, ICube, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. DELAPORTE Philippe**

**Mme GARRELIE Florence**

Directeur de Recherche – CNRS, LP3, Université de Marseille

Professeure, Directrice du LHC, Université de Saint-Étienne

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Mme VIART Nathalie**

Professeure, IPCMS, Université de Strasbourg

---

**INVITÉS :**

**M. FONTAINE Joël**

**M. AUBEL Dominique**

**Mme HAJJAR-GARREAU Samar**

Professeur émérite, ICube, INSA de Strasbourg

Maitre de conférences, IS2M, Université de Haute-Alsace

Docteur, IS2M, Université de Haute-Alsace



« *La curiosité est l'essence de notre existence.* »

*Trad.*

“Curiosity is the essence of our existence.”

Capt. Eugene Andrew “Gene” Cernan

« Tu me dis, j'oublie

Tu m'enseignes, je me souviens

Tu m'impliques, j'apprends »

Benjamin Franklin



## Remerciements

**Avant toute chose, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont permis ou contribuées de près ou de loin à la réalisation de ces travaux de thèse.**

Ce travail est le résultat de plus de 3 merveilleuses années passées dans le département D-ESSP et l'équipe MaCEPV du laboratoire ICube sur le site de Cronenbourg (que Word tient absolument à écrire « Kronenbourg » allez comprendre).

De manière un peu plus formelle, je tiens tout particulièrement à remercier M. ANTONI Frédéric, mon directeur de thèse pour son soutien sans faille pour l'ensemble de ces travaux de thèse et bien plus encore. Merci pour tous les conseils, les discussions, les aides nombreuses, la patience lors de la correction de mes écrits et la confiance accordée durant toute la durée de cette thèse... Je remercie également M. MATHIOT Daniel, directeur de l'équipe MaCEPV lors de mon arrivée au laboratoire, pour son accueil et ses conseils prodigués depuis mes débuts dans le monde de la recherche. Je remercie également les membres de l'équipe, permanents, doctorants et stagiaires avec qui j'ai travaillé et partagé ces trois belles années de thèse. Les citer tous serait bien trop long.

Je remercie également chaleureusement Dominique et Samar de l'IS2M de Mulhouse pour les mesures XPS et l'appui scientifique fourni lors de cette thèse.

Je remercie également grandement Messieurs ROQUES Stéphane, MUGLER Florian et DIETRICH Florent pour leur soutien scientifique, matériel et moral au cours de cette thèse. Merci pour toutes les aides, les conseils, les astuces, les dépannages express, les bons moments passés en votre compagnie, les blagues, l'humour même tôt le matin (à attendre devant le portail dans le froid, la pluie, le vent et la chaleur) quand nous faisons l'ouverture...

Un grand merci aussi à l'ensemble de l'équipe pédagogique de l'IUT de Haguenau, où j'ai fait mes débuts en tant qu'étudiant et en tant qu'enseignant (la boucle est presque bouclée). Merci pour ces trois années de monitorat passées en votre compagnie toujours dans une superbe et agréable ambiance, merci de votre soutien, de votre confiance et surtout merci de m'avoir fait découvrir le métier d'enseignant et me conforter ainsi dans un futur projet professionnel.

Ensuite, une très grande partie de mes remerciements s'adresse à l'ensemble des doctorants et stagiaires avec qui j'ai partagé ces années de thèse. Merci à Tim pour la location du glorieux bureau 121 et de la Sainte machine à café installée sur le bureau stagiaire prête pour les pauses café de 9h (croissants en option le vendredi, dans la limite des stocks disponibles). Sache que je prends bien soin de cette machine que tu m'as laissé en héritage.

Ces pauses (et les autres improvisées selon l'envie et les besoins de chacun) resteront dans les esprits et les mémoires. Dans la même idée merci à Vinh et Lucas pour avoir accompagné ces pauses (café, thé, repas), participé aux « task-forces » administratives, sorties scientifiques et non scientifiques (transversales comme dirait l'école doctorale). À cela ajoutons encore Julian, Laurent, Marion, les Alexi(s) (et tous les autres arrivés plus tard ou partis trop tôt avec qui nous remplissions la table « doctorants – stagiaires » du RU) pour les discussions, débats, sorties extra-laboratoire, activités diverses et variées toujours fort distrayantes.

Je présente également mes remerciements les plus humbles et sincères à Mme DIEBOLD Laura, stagiaire (de l'Université de Lorraine, mais Alsacienne dans la vie) M1 puis M2 avec qui j'ai travaillé avec grand plaisir, toujours dans la joie, la bonne humeur et l'humour... Merci d'avoir supporté ma personne, mes discussions et anecdotes, mon humour et mon humeur (surtout en période de réinscription administrative) ... merci d'avoir égaillé le bureau 3 pendant ces quelques mois (et pendant la grande inondation) ! Merci aussi pour le soutien scientifique et littéraire apporté au cours de ces stages (même si ta première remarque parlant de mes résultats sur les np SiGe à ton arrivée restera pour moi une des phases les plus dures de ma thèse et hantera à jamais ma mémoire...).

D'un point de vue plus matériel, je remercie aussi l'ensemble des fournisseurs qui ont permis la réalisation de ce travail. Les citer tous serait aussi bien trop long, ainsi je distinguerais Robert le Laser (pourquoi Robert, tout simplement car il ressemble à Bob l'éponge) et l'installation de PLD qui représente à elle seule l'histoire de la grande équipe d'ablation laser d'iCube, notre micro Raman (et surtout la climatisation présente dans son antre), la salle blanche (nettoyée régulièrement) et son profilomètre qui m'ont été d'une grande utilité...

Je remercie aussi mes sponsors plus accès consommation (Melitta, Café Henri, Sati, Reck, Jacques Vabre, Lavazza, Segafredo, Malongo, Carte Noire...) qui ont su toujours me maintenir en éveil durant toute la thèse et plus encore. Merci également à tous ces groupes, chanteurs et humoristes, replays... qui ont su me procurer l'isolation phonique et le fond sonore optimal à la rédaction de ce manuscrit.

Enfin je présente aussi mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont soutenues aux cours de ma thèse et depuis les débuts de mes études en général, et là aussi les nommer tous serait très long. Donc, Merci à tous, famille, amis, connaissances... qui ont permis et contribué à me changer les idées en parallèle de mes travaux de thèse.

**À tous, et même à ceux que j'aurais oublié (et ce n'est pas volontaire), à tous je dis simplement MERCI !**

## Liste des acronymes

- **AFM** : Atomic Force Microscope (Microscope à force atomique)
- **ARXPS** : Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectrométrie de photoémission à rayon X résolue en angle)
- **AZO** : Aluminium-doped Zinc Oxide (Oxyde de zinc dopé à l'aluminium)
- **CCD** : Charge Coupled Display (Dispositif à transfert de charge)
- **CVD** : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)
- **DLC** : Diamond-Like Carbon (Carbone amorphe adamatin)
- **EFM** : Electrical Force Microscope (Microscope à force électrique)
- **ERDA** : Elastic Recoil Detection Analysis (Analyse de rétrodiffusion élastique)
- **Fig.** : Figure
- **FWMH** : Full Width Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)
- **Ge** : Germanium
- **GML** : Graphene Mono Layer (Feuillet monocouche de graphène)
- **GZO** : Gallium-doped Zinc Oxide (Oxyde de zinc dopé au gallium)
- **HOPG** : Highly Oriented Pyro Graphite (Graphite pyrolytique fortement orienté)
- **ITO** : Indium Tin Oxide (Oxyde d'indium-étain)
- **IZO** : Indium-doped Zinc Oxide (Oxyde de zinc dopé à l'indium)
- **LASER** : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Amplification lumineuse par émission stimulée de radiation)
- **LCD** : Liquid Cristal Display (Écran à cristaux liquides)
- **LED** : Light Emitting Diode (Diode électroluminescente)
- **MBE** : Molecular Beam Epitaxy (Epitaxie par jet moléculaire)
- **MFM** : Magnetic Force Microscopy (Microscopie à force magnétique)
- **MWNT** : Multi Wall Nano Tube (Nanotube à parois multiples)
- **NP / np** : Nanoparticules
- **NRA** : Nuclear Reaction Analysis (Analyse de réaction nucléaire)
- **PLA** : Pulsed Laser Ablation (Ablation laser pulsée)
- **PLD** : Pulsed Laser Deposition (Dépôt par laser pulsé)
- **PVD** : Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur)
- **QD** : Quantum Dot (Point quantique)



- **RBS** : Rutherford Backscattering Spectroscopy (Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford)
- **RTA** : Rapid Thermal Annealing (Recuit thermique rapide)
- **Si** : Silicon (Silicium)
- **SiGe** : Silicon-Germanium (Silicium-Germanium)
- **SWNT** : Single Wall Nano Tube (Nanotube à paroi unique)
- **Tab.** : Tableau
- **TCO** : Transparent Conductive Oxide (Oxyde conducteur transparent)
- **UV** : Ultraviolet
- **WRG** : Wide Range Gauge (Gauge à large spectre)
- **XPS** : X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectrométrie de photoémission à rayon X)

## Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	1
<b>Liste des acronymes</b> .....	3
<b>Table des matières</b> .....	5
<b>CHAPITRE I</b> .....	13
<b>I. Introduction</b> .....	15
<b>I.1. Contexte de l'étude</b> .....	15
<b>I.1.1. Problématique</b> .....	15
<b>I.1.2. Solutions actuellement proposées</b> .....	18
<b>I.1.3. Présentation du sujet d'étude</b> .....	20
<b>I.1.4. Applications visées</b> .....	22
<b>I.2. État de l'art</b> .....	23
<b>I.2.1. Synthèse d'électrodes transparentes à base de carbone</b> .....	23
<b>I.2.1.1. DLC</b> .....	23
I.2.1.1.1. Généralités .....	23
I.2.1.1.2. Procédés d'élaboration et propriétés structurales.....	25
I.2.1.1.3. Principales propriétés du DLC .....	27
I.2.1.1.5. Utilisation du DLC dans le domaine photovoltaïque.....	32
<b>I.2.1.2. Graphène et graphite</b> .....	33
<b>I.2.1.4. Composants électroniques carbonés</b> .....	36
<b>I.2.2. Nanoparticules semi-conductrices</b> .....	37
<b>I.2.2.1. Définition</b> .....	37
<b>I.2.2.2. Propriétés optiques particulières</b> .....	38
I.2.2.2.1. Modèle de confinement quantique .....	38
I.2.2.2.2. Photoluminescence .....	39
<b>I.2.2.3. Croissance des nanoparticules semi-conductrices</b> .....	41
I.2.2.3.1. Formation par coalescence .....	41
I.2.2.3.2. Techniques de synthèse actuelles des nanoparticules .....	43
I.2.2.3.3. Cas particulier de l'ablation laser .....	44
<b>I.2.3. Cellules photovoltaïques et intégration des nanoparticules</b> .....	45
<b>I.2.3.1. Cellule silicium classique</b> .....	45
I.2.3.1.1. Principe de fonctionnement.....	45
I.2.3.1.2. Rendement et limitations.....	46

<b>I.2.3.2. Cellule silicium multijonctions</b> .....	49
I.2.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	49
I.2.3.2.2. Technologies actuellement employées et rendements.....	50
<b>I.2.3.3. Cellule silicium tandem à nanocristaux semiconducteurs</b> .....	50
I.2.3.3.1. Principe de la cellule.....	50
I.2.3.3.2. Rendements actuels des cellules à nanocristaux.....	52
<b>I.3. Techniques et procédés mis en œuvre dans cette étude</b> .....	53
<b>I.3.1. Synthèse d'électrodes transparentes par un procédé laser en deux étapes</b> .....	53
<b>I.3.2. Synthèse de nanoparticules semi-conductrices</b> .....	54
<b>Références de la partie I</b> .....	55
<b>CHAPITRE II</b> .....	63
<b>II. Techniques expérimentales</b> .....	65
<b>II.1. L'ablation laser pulsée</b> .....	65
<b>II.1.1. Historique</b> .....	65
<b>II.1.2. Généralités sur l'ablation laser</b> .....	66
<b>II.1.2.1. Introduction à la technique d'ablation laser</b> .....	66
<b>II.1.2.2. Interaction laser-cible lors d'une ablation laser</b> .....	67
<b>II.1.2.3. Technologie des lasers utilisés pour l'ablation laser</b> .....	69
<b>II.1.2.4. Influence des paramètres lasers sur la technique PLD</b> .....	71
<b>II.1.2.5. Principaux avantages de la PLD</b> .....	73
<b>II.1.3. Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude</b> .....	73
<b>II.1.3.1. Présentation de l'ensemble du dispositif</b> .....	73
II.1.3.1.1. Le laser .....	73
II.1.3.1.2. Le dispositif optique de focalisation du faisceau .....	74
II.1.3.1.3. L'enceinte de dépôt.....	75
II.1.3.1.4. Dispositif de mise en température .....	76
II.1.3.1.5. Système complet .....	76
<b>II.1.3.2. Détermination et contrôle de la densité d'énergie</b> .....	77
<b>II.1.3.3. Paramètres spécifiques au système</b> .....	78
<b>II.1.3.4. Choix des cibles et des substrats</b> .....	79
<b>II.1.4. Épaisseurs des couches carbonées</b> .....	80
<b>II.1.4.1. Détermination des vitesses de dépôt</b> .....	80
II.1.4.1.1. Méthode utilisée.....	80

II.1.4.1.2.	Vitesse de dépôt du carbone.....	81
II.1.4.1.3.	Contrôle de l'épaisseur des couches .....	82
<b>II.1.5.</b>	<b>Croissance des nanocristaux semi-conducteurs .....</b>	<b>82</b>
<b>II.1.5.1.</b>	<b>Détermination des proportions de Si et Ge à apporter .....</b>	<b>82</b>
II.1.5.1.1.	Vitesses de dépôt du Si et du Ge .....	82
II.1.5.1.2.	Méthode de maintien d'un rapport de Si et Ge défini .....	83
<b>II.1.5.2.</b>	<b>Mise en température et croissance des nanocristaux .....</b>	<b>85</b>
<b>II.2.</b>	<b>Le traitement laser de surface.....</b>	<b>85</b>
<b>II.2.1.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>85</b>
<b>II.2.1.1.</b>	<b>Définition .....</b>	<b>85</b>
<b>II.2.1.2.</b>	<b>Objectifs du traitement laser sur les couches de DLC .....</b>	<b>86</b>
<b>II.2.1.3.</b>	<b>État de l'art .....</b>	<b>87</b>
<b>II.2.2.</b>	<b>Dispositif de traitement laser utilisé.....</b>	<b>89</b>
<b>II.2.2.1.</b>	<b>Installation de traitement laser de surface .....</b>	<b>89</b>
<b>II.2.2.2.</b>	<b>Paramètres du dispositif et de balayage .....</b>	<b>91</b>
<b>II.2.2.3.</b>	<b>Limites induites par l'installation.....</b>	<b>95</b>
<b>II.3.</b>	<b>Techniques de caractérisation des couches.....</b>	<b>97</b>
<b>II.3.1.</b>	<b>Spectroscopie Raman .....</b>	<b>97</b>
<b>II.3.1.1.</b>	<b>Principe de la technique .....</b>	<b>97</b>
<b>II.3.1.2.</b>	<b>Dispositif expérimental .....</b>	<b>99</b>
<b>II.3.1.3.</b>	<b>Application à cette étude .....</b>	<b>101</b>
II.3.1.3.1.	Spectroscopie Raman des matériaux carbonés .....	101
II.3.1.3.2.	Spectroscopie Raman des alliages SiGe.....	104
<b>II.3.2.</b>	<b>Techniques nucléaires.....</b>	<b>106</b>
<b>II.3.2.1.</b>	<b>Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....</b>	<b>106</b>
II.3.2.1.1.	Principe de la technique .....	106
II.3.2.1.2.	Dispositif expérimental.....	108
II.3.2.1.3.	Application aux structures SiGe.....	109
<b>II.3.2.2.</b>	<b>Analyse de réaction nucléaire (NRA) .....</b>	<b>110</b>
II.3.2.2.1.	Principe de la technique .....	110
II.3.2.2.2.	Dispositif expérimental.....	111
II.3.2.2.3.	Application à la mesure de densité des couches carbonées.....	111
<b>II.3.3.</b>	<b>Spectroscopie à rayons X (XPS) .....</b>	<b>113</b>
<b>II.3.3.1.</b>	<b>Principe de la technique .....</b>	<b>113</b>

II.3.3.2.	<b>Dispositif expérimental</b> .....	114
II.3.3.3.	<b>Application à l'analyse structurale de couches carbonées</b> .....	115
II.3.4.	<b>Caractérisations morphologiques</b> .....	118
II.3.4.1.	<b>Profilométrie</b> .....	118
II.3.4.2.	<b>Microscopie à force atomique (AFM)</b> .....	119
II.3.5.	<b>Caractérisations optiques</b> .....	120
II.3.5.1.	<b>Ellipsométrie</b> .....	120
II.3.5.1.1.	Principe de la technique .....	120
II.3.5.1.2.	Dispositif expérimental.....	124
II.3.5.1.3.	Détermination des indices optiques des couches .....	125
II.3.5.2.	<b>Spectrométrie UV-visible</b> .....	131
II.3.5.2.1.	Principe de la technique .....	131
II.3.5.2.2.	Dispositif expérimental.....	132
II.3.5.2.3.	Mesure de transmittivité et absorption des couches de DLC .....	133
II.3.5.2.4.	Détermination des énergies de gap .....	133
II.3.5.3.	<b>Photoluminescence</b> .....	135
II.3.5.3.1.	Principe de la technique .....	135
II.3.5.3.2.	Dispositif expérimental.....	136
II.3.5.3.3.	Application aux nanocristaux semi-conducteurs .....	138
II.3.6.	<b>Mesures électriques</b> .....	139
II.3.6.1.	<b>Résistivité et résistance d'un échantillon</b> .....	139
II.3.6.2.	<b>Mesure de conductivité par la méthode de Van der Pauw</b> .....	140
II.3.6.3.	<b>Techniques des quatre pointes en ligne</b> .....	142
II.3.6.4.	<b>Mesure de résistance équivalente</b> .....	143
	<b>Références de la partie II</b> .....	146
CHAPITRE III	.....	153
III.	<b>Caractéristiques du DLC non traité</b> .....	155
III.1.	<b>Caractérisations structurales du DLC</b> .....	155
III.1.1.	<b>Élaboration des couches et paramètres généraux</b> .....	155
III.1.2.	<b>Propriétés structurales des films non traités</b> .....	156
III.1.2.1.	<b>Évolution des liaisons atomiques en fonction des fluences et des longueurs d'onde utilisées lors du dépôt</b> .....	156

III.1.2.2. Évolution de la densité du DLC en fonction des fluences et des longueurs d'onde utilisées lors du dépôt.....	159
III.1.2.3. Spectroscopie Raman des couches de DLC.....	162
III.2. Caractérisations fonctionnelles du DLC.....	164
III.2.1. Propriétés optiques des couches de DLC.....	164
III.2.1.1. Transmittances des DLC.....	164
III.2.1.2. Détermination des indices optiques.....	167
III.2.2. Propriété isolante des couches de DLC.....	169
III.3. Résumé et conclusion sur les propriétés du DLC non traité.....	169
Références de la partie III.....	171
CHAPITRE IV.....	173
IV. Caractéristiques du DLC traité.....	175
IV.1. Limites du procédé.....	175
IV.1.1. Paramètres généraux du traitement et études préliminaires.....	175
IV.1.2. Cas des traitements effectués directement sous air.....	175
IV.1.3. Cas de traitements sur les couches de DLC-ArF.....	178
IV.1.4. Conclusion sur les conditions de traitement laser sous air ou sur DLC-ArF.....	180
IV.2. Traitement laser des couches de DLC-KrF.....	181
IV.2.1. Gamme de paramètres utilisés.....	181
IV.2.2. Caractérisations structurales du DLC après traitement.....	183
IV.2.2.1. Spectroscopie Raman des couches de DLC traités.....	183
IV.2.2.2. Évolution des liaisons interatomiques en fonction des paramètres de traitement laser.....	184
IV.2.2.3. Estimation des épaisseurs graphitisées de surface.....	186
IV.2.3. Caractérisations fonctionnelles du DLC après traitement.....	190
IV.2.3.1. Mesure de conductivité des couches.....	190
IV.2.3.1.1. Influence des paramètres de traitement sur la conductivité du DLC.....	190
IV.2.3.1.2. Influence du substrat sur la conductivité du DLC.....	192
IV.2.3.2. Mesure de transparence des couches.....	195
IV.2.3.2.1. Cas du DLC déposé sur quartz.....	195
IV.2.3.2.2. Influence de l'épaisseur initiale du DLC.....	197
IV.2.3.2.3. Influence des paramètres de traitement laser.....	198
IV.2.3.3. Mesure de résistance équivalente.....	199

IV.2.4. Détermination des facteurs de mérite.....	200
IV.3. Conclusion sur les effets des traitements laser sur le DLC-KrF.....	201
IV.3.1. Conclusion sur les conditions expérimentales de traitement laser.....	201
IV.3.2. Conclusion sur les performances des couches.....	203
Références de la partie IV.....	205
<b>CHAPITRE V.....</b>	<b>207</b>
<b>V. Croissance des nanoparticules Si et SiGe.....</b>	<b>209</b>
V.1. Définition des paramètres expérimentaux.....	209
V.2. Croissance et caractérisation des nanoparticules SiGe.....	211
V.2.1. Mesure de stœchiométrie des espèces déposées.....	211
V.2.2. Spectroscopie Raman des nanoparticules de SiGe.....	213
V.2.3. Évolution des tailles et des densités des nanoparticules de SiGe en fonction de la température de croissance.....	216
V.2.4. Conclusion sur les particules de SiGe.....	219
V.3. Croissance et caractérisation des nanoparticules Si.....	220
V.3.1. Spectroscopie Raman des nanoparticules de Si.....	220
V.3.2. Évolution des tailles et des densités des nanoparticules de Si en fonction de la température de croissance.....	222
V.3.3. Conclusion sur les particules de Si.....	223
V.4. Comparaison des dynamiques de croissance des particules de Si et de SiGe.....	224
V.5. Conclusion sur la croissance des nanoparticules de Si et SiGe par PLD.....	225
Références de la partie V.....	227
<b>CHAPITRE VI.....</b>	<b>229</b>
<b>VI. Vers des dispositifs fonctionnels.....</b>	<b>231</b>
VI.1. Mise en œuvre du DLC en électronique et optoélectronique.....	231
VI.1.1. Utilisation du DLC comme résistance transparente.....	231
VI.1.1.1.1. Dispositif expérimental.....	231
VI.1.1.1.2. Évaluation des performances de la couche.....	232
VI.1.2. Perspectives d'utilisation du DLC comme capacité transparente.....	234
VI.2. Perspectives d'utilisation du DLC et des nanoparticules semi-conductrices.....	235
VI.2.1. Vers une utilisation du DLC comme électrode dans une cellule solaire.....	235
VI.2.2. Vers l'intégration des nanoparticules dans le DLC pour les cellules solaires.....	236

<b>CHAPITRE VII</b> .....	239
<b>VII. Conclusion</b> .....	241
<b>VII.1. Conclusion générale sur les procédés présentés</b> .....	241
<b>VII.2. Conclusion sur les résultats et les performances obtenues</b> .....	242
<b>VII.3. Perspectives générales à ces études</b> .....	243
<b>Communications des travaux de thèse</b> .....	245
<b>Références</b> .....	247
<b>Table des figures</b> .....	261
<b>Table des tableaux</b> .....	267





## CHAPITRE I

# INTRODUCTION



## I. Introduction

### I.1. Contexte de l'étude

#### I.1.1. Problématique

Depuis les dernières décennies, l'énergie photovoltaïque est au cœur des débats sur l'écologie et les énergies renouvelables. Le soleil, source d'énergie naturelle de notre planète est inépuisable à l'échelle humaine grâce aux réactions nucléaires qui s'y produisent et libèrent une énergie considérable. En effet, la surface de la Terre est irradiée par une énergie pouvant atteindre  $290 \text{ W.m}^{-2}$  dans les régions les plus ensoleillées du globe. Cette intarissable source d'énergie est une importante piste à ne pas négliger dans une optique de développement durable.

Depuis l'Antiquité, l'Homme utilise l'énergie solaire à des fins thermiques (four solaire, chauffage d'eau, démarrage de feu...). Première fois mis en évidence en 1839 par Edmond Becquerel, le principe physique de l'effet photoélectrique [1] n'a cependant été mis en œuvre que plus d'un siècle plus tard en 1953 par Gerald Pearson et Calvin Fuller [2]. Ces deux scientifiques des laboratoires Bell réalisent la première cellule solaire au silicium possédant un rendement de l'ordre de 6%. Ce n'est qu'en pleine guerre froide et motivé par la conquête spatiale que l'utilisation de l'énergie solaire comme source d'électricité se développe. En effet, ce moteur va permettre à la recherche dans le domaine photovoltaïque de progresser. Ainsi, une des premières utilisations connues de panneaux solaires remonte au satellite américain, le *Vanguard 1* lancé le 17 mars 1957 par l'US NAVY, et dont le fonctionnement a pu être maintenu durant plusieurs semaines grâce à l'énergie fournie par les cellules solaires embarquées. Ce n'est que quelques années plus tard et grâce aux importants investissements réalisés dans le développement de modules solaires plus performant que le photovoltaïque s'impose comme source d'énergie principale et incontournable pour les engins spatiaux. Cependant, fortement limités par des coûts de fabrication astronomique par rapport à l'énergie produite (estimé à 100 \$ par Watt en 1970) et à l'exception de certains dispositifs militaires, les panneaux photovoltaïques peinent à percer dans le monde industriel.

Dans les années 1970, les premières utilisations des panneaux solaires terrestres apparaissent, notamment pour l'électrification des zones isolées et l'alimentation des systèmes non desservis par un réseau de distribution (balises maritimes, relais de télécommunications, dispositif de surveillance...). Avec la réduction relative des coûts de

production associée à une augmentation du rendement des cellules, et portée par des perspectives environnementales, l'énergie solaire devient une solution d'avenir pour l'indépendance énergétique de notre planète. Dans une optique de réduire (voir de supprimer) la consommation d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel...) et de solutionner le problème lié à l'émission de gaz à effet de serre, l'énergie photovoltaïque se pose comme une des alternatives les plus prometteuses. Ainsi, suite aux accords de Kyoto sur le climat en 1997, l'industrie du panneau solaire connaît un véritable essor. Avec une optimisation des coûts de fabrications, une augmentation sensible du rendement des cellules ainsi qu'une augmentation de leur taille, la production de modules solaires a été multipliée par 2500 entre 1997 et 2016. Entre 2000 et 2012, l'industrialisation intensive et les financements gouvernementaux ont permis de diviser les coûts de production par 8 dans ce secteur d'activité. Avec des rendements de l'ordre de 15 % pour des modules solaires industriels, le photovoltaïque constitue aujourd'hui 0,7 % de la production d'énergie mondiale.

Néanmoins, dans le monde de la recherche, des études et des réalisations en laboratoire ont montré qu'il est largement possible de dépasser ces rendements, offrant donc de très intéressantes perspectives d'avenir pour l'énergie solaire. Cependant, si la très grande majorité des cellules solaires industrielles sont basées sur la technologie de la filière silicium, il en est tout autrement en laboratoire. En effet, les technologies utilisées dans le développement de cellules toujours plus performantes sont buissonnantes. Si, bien entendu, l'optimisation de la technologie standard au silicium se poursuit intensivement, on retrouve bien d'autres matériaux et structures présentant des résultats prometteurs pour l'avenir. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'émergence des cellules organiques, mais aussi des structures basées sur l'utilisation de films minces, ou encore l'empilement de plusieurs jonctions. Ainsi, un des records de rendement atteint par une cellule (quadruple jonction) approche les 47 %.

Ces recherches font appel à des matériaux divers et variés. Loin de l'utilisation unique du silicium cristallin, on retrouve dans la recherche actuelle de nombreux autres composés comme la gallium, l'arsenic, les terres rares... L'utilisation de nanostructures comme par exemples les nanocristaux de silicium et de germanium ont permis l'augmentation des rendements de cellules en laboratoire. La recherche et les avancées en science des matériaux contribuent également de près au développement de structures toujours plus optimisées et performantes pour les applications photovoltaïques.

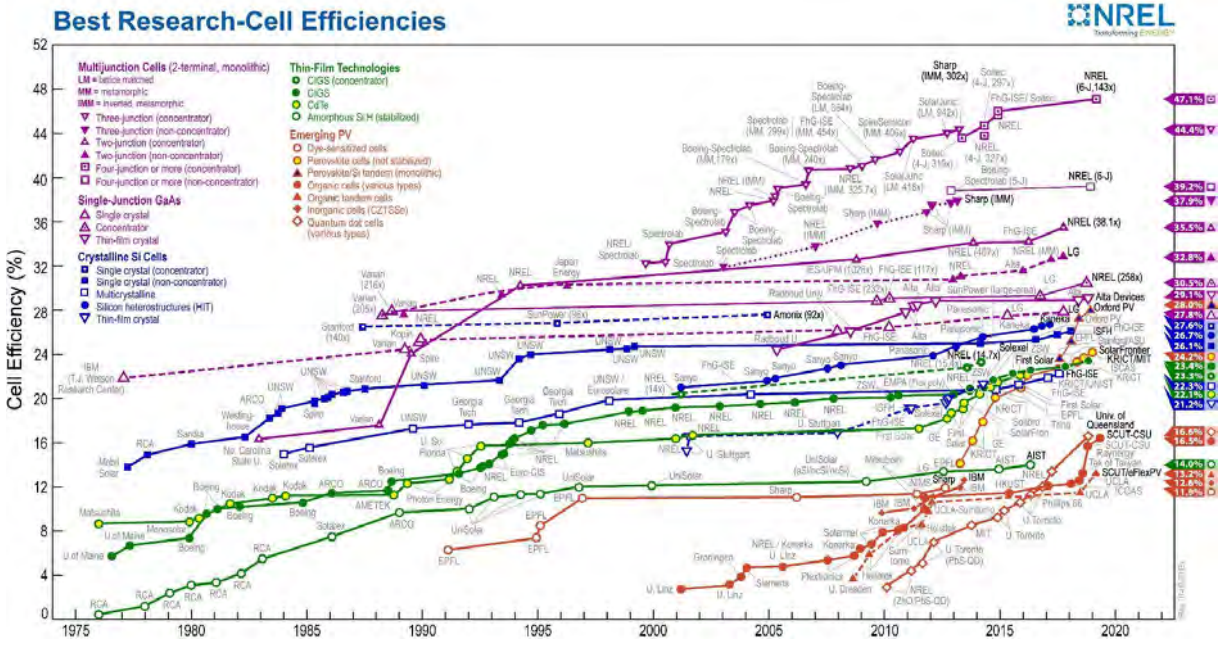
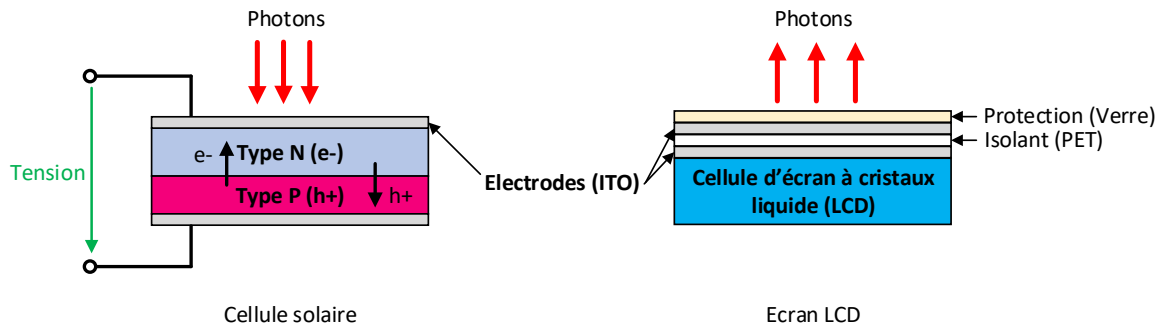


Figure I.1: Performances des cellules solaires de laboratoire jusqu'en 2019 [3].

Un des matériaux clé employé dans la fabrication des cellules solaires est celui permettant de réaliser les électrodes transparentes, notamment à la surface de la cellule. En effet, pour optimiser la collection de l'énergie, il faut pouvoir permettre à la plus grande partie de l'énergie solaire d'atteindre la zone active de la cellule. Le matériau doit donc être transparent, mais afin d'extraire les charges électriques, il doit donc également être conducteur. Un matériau remplissant ces deux conditions et massivement utilisé dans le monde du photovoltaïque est un oxyde métallique appelé ITO. Ce matériau composé à 90 % d'oxyde d'Indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et 10 % d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) possède une très importante transparence dans le domaine visible lorsqu'il est utilisé en couche mince. Lors de son élaboration par différentes techniques tel que le dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou le dépôt par pulvérisation (sputtering), il est possible de trouver un compromis entre conductivité et transparence. En effet, une augmentation de la conductivité par augmentation des concentrations des porteurs de charges conduira nécessairement à une réduction de la transparence de ce dernier. Cependant pour des couches d'ITO typiquement employées de nos jours, on retrouve des transparences de l'ordre de 90 % dans le domaine visible pour des conductivités de l'ordre de  $10^4 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [4,5]. En plus d'être utilisé dans le domaine du solaire, l'ITO est également très utilisé dans la grande majorité des composants optoélectroniques et notamment dans les technologies d'affichages comme les écrans LCD ou encore les écrans tactiles. Plus de 80 % de l'ITO mondial concerne ce seul secteur d'activité.



*Figure 1.2: Deux exemples typiques d'utilisation de l'ITO.*

Cependant, avec le développement considérable et sans précédent des dispositifs à écrans tactiles, la demande d'ITO croit de manière exponentielle ces dernières années. Cette demande est bien entendu associée à une augmentation importante du coût de l'Indium, atteignant les 1000 \$. $\text{kg}^{-1}$  en 2005. Même si la tendance actuelle est à la baisse, le coût de l'Indium reste néanmoins élevé. En 2012, on estimait à 16 000 tonnes les réserves d'Indium sur Terre. Avec une croissance accrue de la demande durant ces dix dernières années, les réserves mondiales d'Indium ont été très rapidement vidées. Une vision optimiste prévoit l'épuisement totale des gisements d'Indium sur Terre pour les années 2030, avec une fin d'exploitation minière à coûts raisonnables pour 2025. En outre, le recyclage de ce métal est aussi complexe, polluant et très coûteux. Identifié comme une des 14 matières premières critiques pour l'avenir par l'Union Européenne, la nécessité de trouver une alternative viable sur le plan économique, écologique et durable constitue un des défis technologiques à relever dans les années à venir.

### 1.1.2. Solutions actuellement proposées

Le verrou technologique que représente la substitution de l'Indium dans les matériaux conducteurs transparents a motivé la recherche de nombreuses alternatives par une multitude de chercheurs. Ces différentes approches présentent toutes des avantages et des inconvénients.

Des nombreuses études cherchent à substituer directement l'Indium par un autre élément dans le matériau. Citons par exemple l'oxyde de Zinc (ZnO). Ce semiconducteur à large bande interdite (3,3 eV), transparent dans le domaine visible [6], est également conducteur électrique [7] avec des valeurs de résistivité de l'ordre de 10,5  $\Omega\text{cm}$ , permettant ainsi son utilisation comme conducteur transparent. D'autres matériaux comme l'oxyde de

Zinc dopé à l'Aluminium [8] (AZO), au Gallium (GZO) [9], ou encore à l'Indium (IZO) [10] possèdent des propriétés de conductivité et de transparence relativement intéressantes pour des applications optoélectroniques. Cependant, les performances atteintes par ces structures ne sont pas aussi intéressantes que celles offertes par l'ITO, même si l'AZO peut être considéré comme une alternative économiquement viable comparée à l'ITO. Certains matériaux possèdent également l'inconvénient de faire appel à de l'Indium en plus faible quantité, ce qui ne constitue donc pas une véritable solution à long terme.

En parallèle, d'autres technologies différentes émergent également. Notamment du côté des matériaux organiques, avec l'apparition des films polymères minces conducteurs et transparents comme le PEDOT:PSS. Des études [11,12] ont montré que l'association de 3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT) et de polystyrène sulfonate de sodium (PSS) combinée à certaines optimisations permet d'atteindre des conductivités approchant les  $950 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . L'avantage de ce matériau est sa nature organique, relativement plus économique à produire que les technologies inorganiques. Son utilisation, notamment dans les cellules solaires organiques est très prometteuse. Cependant, les composés organiques restent relativement fragiles. Ceci est dû à leur dégradation sous rayonnement ultraviolet et leur faible résistance à la température et à l'humidité. L'emploi de matériaux complémentaires permettant de garantir la stabilité aux rayonnements ultra-violets est nécessaire.

On retrouve d'autres technologies permettant d'allier propriétés de conductivité électrique en conservant la transparence d'un matériau. En effet, l'intégration de nanotubes de carbone permet d'octroyer de la conductivité électrique à des matériaux isolants. Un nanotube est un enroulement sur lui-même d'un plan de graphite formant ainsi un cylindre. On retrouve des nanotubes composés d'un seul enroulement (SWNT), mais aussi des structures à parois multiples (MWNT). Il a été montré [13-15] que l'ajout de telles structures dans un matériau permettrait d'en augmenter la conductivité, tout en conservant une bonne transparence de la couche existante. Des études similaires réalisées sur des nanofils d'argent [16] ou de cuivre [17] réalisés et intégrés dans une couche transparente ont démontré qu'il est possible d'obtenir des électrodes basées sur ces structures. Il s'agit là de technologies émergentes possédant des caractéristiques prometteuses.

L'un des matériaux les plus étudiés ces dernières années est le graphène. Ce dernier est un matériau uniquement composé d'une seule couche d'atomes de carbone organisés en structure hexagonale (graphitique). Ce matériau a été rendu célèbre par le physicien André Geim et le prix Nobel obtenu par ce dernier, pour avoir été le premier en 2004 à le synthétiser.



Présenté comme un des matériaux les plus performant et prometteur pour l'avenir de l'électronique [18] et de l'optoélectronique, ce cristal possède une mobilité électronique atteignant la valeur phénoménale de  $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , lui conférant ainsi des propriétés exceptionnelles. De plus, étant donné qu'il ne s'agit que d'une monocouche, il présente un caractère hautement transparent. Ajoutons à cela qu'il s'agit d'un matériau carboné, apparaissant comme très intéressant sur le plan économique et environnemental et s'inscrivant dans une logique justifiée de développement durable. Néanmoins, malgré les très attrayantes perspectives qu'offrent le graphène, il n'en demeure pas moins complexe à manipuler. En effet, il est très difficile aujourd'hui d'obtenir du graphène de bonne qualité sur de grandes surfaces et le transfert de couches graphéniques reste également un procédé complexe à maîtriser. Cependant, ce matériau possède le plus de potentiel grâce à l'ensemble de ses performances et de ses propriétés.

Ainsi, des multiples alternatives à l'ITO sont en cours d'étude, offrant chacune des perspectives différentes, des compromis, des avantages et des inconvénients. Cependant, l'alternative basée sur les matériaux carbonés de par son caractère durable semble extrêmement intéressante et envisageable comme alternative solide à l'ITO dans les dispositifs optoélectroniques et dans la branche photovoltaïque.

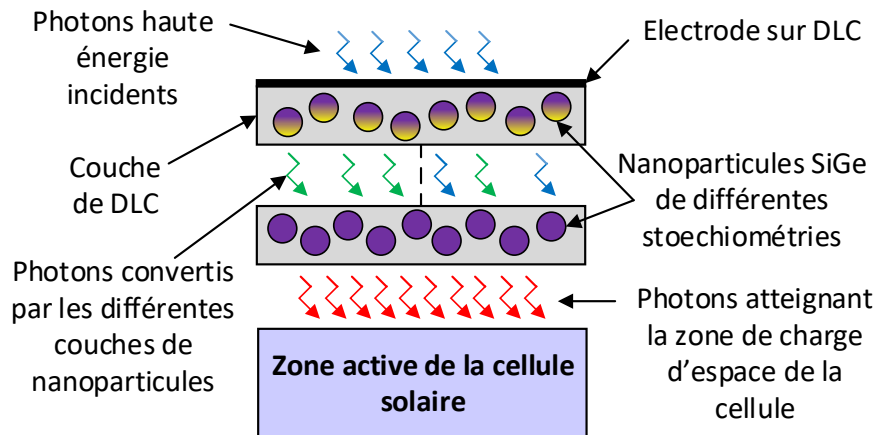
### I.1.3. Présentation du sujet d'étude

C'est dans l'optique de proposer une alternative efficace au verrou technologique que représente la nécessité de remplacer l'ITO dans les domaines optoélectroniques et photovoltaïques, qu'est proposée cette étude. Le but est d'obtenir une solution permettant la réalisation d'une électrode transparente aux performances de conductivité et de transmission optique comparables à celles offertes par l'ITO. De plus, un des points clés de la solution envisagée doit comprendre une dimension économique (technologie la plus optimisée au niveau des coûts de réalisation), mais aussi une dimension durable. L'utilisation de procédés uniquement orientés sur des technologies lasers permet de réduire considérablement l'énergie nécessaire à l'élaboration des matériaux, diminuant ainsi grandement les coûts de production et l'impact écologique de ces technologies. Une dernière contrainte à prendre en compte est l'intégration de ces procédés d'élaboration aux procédés actuellement utilisés dans les domaines de la microélectronique afin de ne pas générer d'importantes contraintes financières et de présenter un réel intérêt industriel.

Dans cette optique, le carbone, un des matériaux les plus abondant sur Terre est une source inépuisable de matière présente sous deux formes naturelles à savoir le graphite (forme stable de l'élément) et le diamant (forme métastable obtenues sous de fortes conditions de température et de pression). Il existe de très nombreuses formes artificielles intermédiaires de carbone. L'une d'entre elle est le carbone amorphe adamantin ou DLC (Diamond-Like Carbon). Cette forme de carbone possède des propriétés très proches de celles du diamant et notamment une très forte transparence dans le domaine visible. Il se présente donc comme un excellent candidat comme substrat transparent. Ce matériau, uniquement obtenu en couches minces est cependant, de par sa très proche parenté avec le diamant, un parfait isolant électrique. Dans le but d'obtenir une électrode, il est nécessaire de modifier sa surface afin de la rendre conductrice. La graphitisation des premières couches atomiques de surface permettrait d'apporter à la couche la conductivité recherchée tout en conservant le caractère transparent de l'ensemble.

Il existe un certain nombre de possibilités pour réaliser la croissance de films de DLC. Dans cette étude, nous nous focaliserons sur l'élaboration de couches minces par la technique d'ablation laser pulsée (PLD) permettant d'obtenir un DLC de très haute pureté sur un substrat à température ambiante. Cette première étape sera suivie d'un traitement laser de surface dont le but est de modifier la structure de surface du DLC pour le rendre conducteur. L'utilisation de carbone, de technologies lasers à basse température garantit sa compatibilité avec l'ensemble des technologies mises en application dans les domaines de la microélectronique, l'optoélectronique et le photovoltaïque. Il est à noter qu'en comparaison avec d'autres technologies de croissance de couches minces, le procédé décrit dans cette étude est très attrayant sur le plan économique (équipements à coûts relativement modérés, faible utilisation de consommables...) et écologique (utilisation réduite des composés nocifs pour l'environnement, faible demande en énergie, très faible taux de rejets de déchets...).

Une étude complémentaire à la réalisation d'électrodes carbonées a été réalisée. Elle concerne la synthèse de nanoparticules semi-conductrices par l'ablation laser pulsée. L'implémentation de ces nanostructures au sein de l'électrode en DLC permettrait grâce leurs propriétés optoélectroniques de photoconversion d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques. Des telles multicouches (Fig. 1.3) proposent une solution alternative au problème naissant de l'ITO dans le domaine photovoltaïque et contribuerait simultanément à l'augmentation des performances des modules solaires.



*Figure 1.3: Vue de l'esprit d'une cellule solaire combinant DLC et nanocristaux SiGe.*

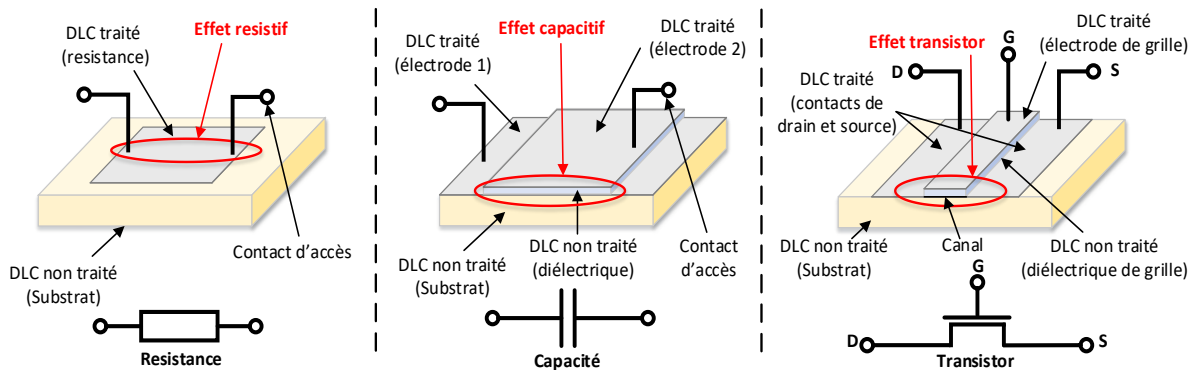
Cette approche originale et innovante ne possède aucun équivalent à ce jour. Ainsi, plusieurs étapes sont clairement définies. Dans un premier temps, une étude portant sur les propriétés optimales du DLC permettant son utilisation en tant qu'électrode est effectuée. Dans un second temps, les conditions optimales de traitement laser de surface de ces DLC sont étudiées, notamment au travers des caractérisations structurales et fonctionnelles des films traités. Une optimisation des procédés et des paramètres employés dans ces deux étapes est un des points clé de notre étude. En parallèle, une étude similaire sur les nanocristaux semiconducteurs sera menée et permettra d'envisager la combinaison des deux concepts.

#### I.1.4. Applications visées

La principale application à l'électrode transparente envisagée est le remplacement direct d'une électrode ITO classique dans un dispositif optoélectronique ou photovoltaïque. Au-delà de la simple vision du remplacement de l'ITO dans les dispositifs photovoltaïques et dans les technologies d'affichage, le champ des applications possibles est très vaste. En effet, les perspectives qu'offrent une structure transparente, dont la conductivité électrique serait contrôlée et ajustée en fonction des paramètres utilisés lors de son élaboration sont très vastes.

En combinant différentes couches, il est possible d'imaginer des composants électroniques entièrement basés sur cette technologie. Par exemple, grâce à la possibilité de contrôler la conductivité ainsi que la géométrie de notre film mince, il est possible de réaliser des résistances électriques de différentes valeurs. L'intégration de capacités basées sur une couche de DLC (jouant le rôle de diélectrique) dont les deux faces seraient traitées afin d'y

apporter de la conductivité est envisageable. Il est même possible d’entrevoir la réalisation d’un transistor entièrement basé sur cette combinaison de matériaux. Dans un premier temps, il est possible de remplacer la grille du transistor (typiquement réalisée en silicium polycristallin) par une très fine couche de DLC conductrice en surface. Cette dernière remplirait alors directement le rôle de contact de grille. Il est également possible de réaliser un transistor dont le canal est constitué d’un DLC rendu conducteur sur lequel vient se déposer une grille réalisée de manière analogue. L’électronégativité du carbone permet d’obtenir une conduction dans ce canal (entre le drain et la source du transistor) modulée à l’aide de la tension appliquée sur l’électrode de grille. Ainsi avec la résistance, la capacité et le transistor, un concept d’électronique transparente uniquement basé sur des technologies laser et carbone semble possible.



*Figure 1.4: Concepts de composants électroniques transparents basés sur le carbone.*

Même s’il n’existe à ce jour que très peu d’informations concernant une électronique basée sur le carbone, notre approche se veut originale et innovante. Elle offre de multiples avantages et s’inscrit parfaitement dans le contexte actuel.

## I.2. État de l’art

### I.2.1. Synthèse d’électrodes transparentes à base de carbone

#### I.2.1.1. DLC

##### I.2.1.1.1. Généralités

Le carbone, sixième atome du tableau de classification périodique de Mendeleïev, est un élément présent en très grande quantité sur Terre. On retrouve le carbone dans de très nombreux matériaux, alliages et composés. Ainsi, le carbone de configuration électronique  $1s^2-2s^2-2p^2$ , existe sous différentes formes allotropiques dépendant du type de liaisons

interatomiques réalisées par les atomes dans le réseau [19]. Ces liaisons peuvent être de trois natures. On retrouve ainsi l'hybridation divalente ou  $sp^1$  permettant la formation d'un radical monovalent également appelé carbyne. Cette forme du carbone est fortement présente dans les chaînes de molécules organiques et sont majoritairement des composés synthétiques intermédiaires nécessitant d'être stabilisés car fortement réactifs. La deuxième hybridation possible du carbone est la liaison trigonale ou  $sp^2$ . Il s'agit de la forme stable du carbone. Elle est commune à un très grand nombre de composés carbonés présents à l'état naturel sur Terre comme par exemple le charbon et la plupart des minéraux et alliages de nature graphitique. Enfin, la troisième et dernière hybridation possible est la liaison tétragonale ou  $sp^3$ . Celle-ci est une forme métastable du carbone se formant sous des conditions de température et de pression très élevées. On retrouve également cette forme du carbone à l'état naturel à proximité des volcans, puisqu'il s'agit de la liaison caractéristique du diamant.

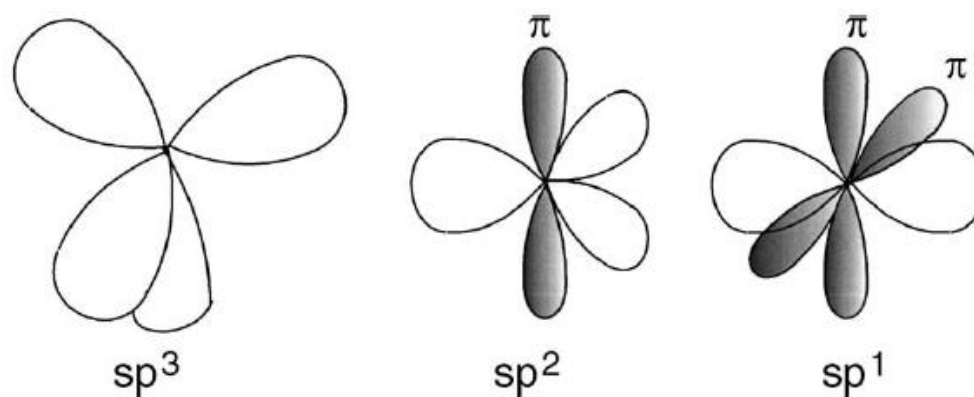
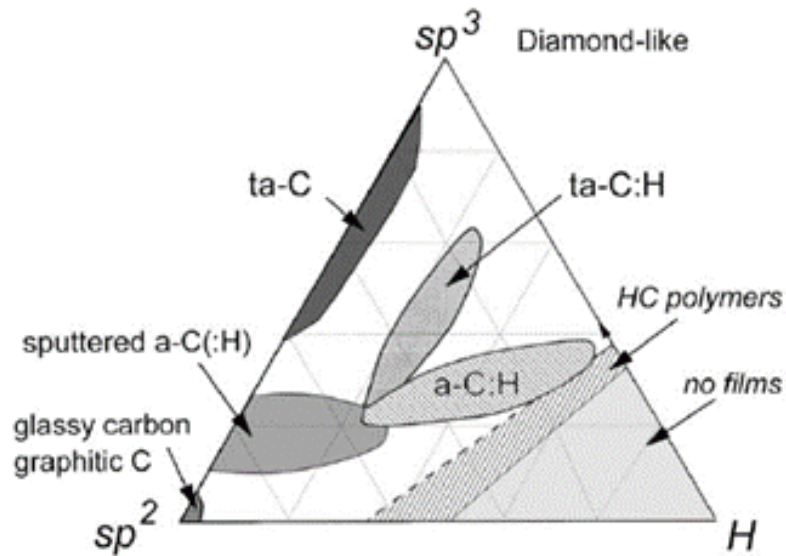


Figure 1.5: Les différentes hybridations de l'atome de carbone [20].

Ainsi, selon le type de liaisons interatomiques entre les atomes de carbone, le matériau et donc implicitement ses propriétés physico-chimiques vont être différentes. En effet, une association d'atomes de carbone uniquement hybridés  $sp^2$  constituera du graphite alors qu'un ensemble uniquement hybridée  $sp^3$  formera du diamant. Cependant, il existe des matériaux carbonés constitués d'un mélange de ces deux types d'hybridations. C'est notamment le cas du carbone amorphe adamantin ou ta-C, plus connu sous l'acronyme DLC. Le DLC se compose d'un mélange de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  dont les proportions relatives vont déterminer les propriétés macroscopiques du matériau [20]. C'est ainsi que l'on peut attribuer au DLC des propriétés approchantes celles du diamant. Ceci est dû principalement à la présence des

liaisons  $sp^3$  en grande proportion. On observe sur le diagramme de phase ternaire (Fig. I.6) du DLC que de nombreuses formes de DLC existent.



*Figure I.6: Diagramme de phase ternaire du carbone et de l'hydrogène [20].*

Un des facteurs qui va également fortement influencer les propriétés du DLC est la présence ou non d'hydrogène dans sa structure. La présence d'hydrogène influence également sur le caractère adamantin ou graphitique du matériau. Cet hydrogène va se lier avec le carbone (liaisons C-H), annihilant les liaisons pendantes du matériau. Ce phénomène entraîne alors la substitution d'une certaine partie des liaisons C-C de la couche modifiant ainsi les propriétés du matériau. Dans certains cas, la présence d'hydrogène dans la couche renforce le caractère adamantin du matériau. Les propriétés structurales et physico-chimiques du DLC sont de ce fait fortement liées aux techniques expérimentales utilisées pour son élaboration.

#### I.2.1.1.2. Procédés d'élaboration et propriétés structurales

Il existe plusieurs procédés pour former du DLC, comme notamment la pulvérisation cathodique (PVD) [21,22], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [23]. Dans ces techniques, le taux d'hydrogène dans le DLC peut être assez conséquent. L'intégration de cet élément provient du fait que ces techniques mettent en jeu la décomposition de gaz précurseurs hydrogénés (typiquement  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  ou  $C_6H_6$ ) ou de la présence d'hydrogène dans l'ambiance de dépôt. Celui-ci présent en quantité non négligeable dans la couche va modifier les propriétés du DLC essentiellement en terme de densité. En effet, la présence de liaisons carbone-hydrogène n'influence pas forcément la proportion de liaisons  $sp^3$  (et  $sp^2$  également)

mais entraînent la formation d'un DLC de plus faible densité dont les propriétés vont progressivement s'éloigner de celles du diamant. Avec ces techniques, les DLC ont des structures de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) ou encore de carbone tétraédrique amorphe hydrogéné (ta-C:H). Ces types de DLC possèdent des concentrations d'hydrogène pouvant atteindre plus de 50 %. Le taux de liaisons  $sp^3$  est alors plus réduit pour ces DLC et ne peut atteindre des valeurs supérieures à 70 %. Globalement, on peut considérer que si la quantité d'hydrogène dans la couche augmente, la densité du composé diminue, impactant alors de ce fait les propriétés du DLC notamment sa dureté et sa résistance mécanique [20].

Une des techniques les plus adaptées pour élaborer des DLC à très faible teneur en hydrogène est l'ablation laser pulsée (PLD)[24]. Ce procédé d'élaboration de couches minces est en général réalisé sous vide, ultravide ou sous pression partielle de gaz. Ainsi, l'utilisation d'une cible de carbone de très haute pureté et d'une ambiance ultravide va permettre d'obtenir des couches de DLC de très grande pureté. Les DLC élaborés par PLD se situent donc sur l'arête gauche du diagramme ternaire (Fig. I.6) et sont constitués uniquement de liaisons C-C  $sp^2$  et  $sp^3$ . C'est donc la proportion des deux natures d'hybridation qui va principalement influencer sur les propriétés du DLC. L'absence d'hydrogène dans le processus de dépôt, combiné à un choix optimal des conditions expérimentales permet d'atteindre des taux de liaisons  $sp^3$  très élevés (supérieur à 90 %). Ces taux de liaisons « diamants » conduisent à des DLC de très fortes densités et de très grande dureté. Le tableau ci-après résume les différents DLC en fonction de leur teneur en hydrogène, de la densité et du taux de liaison  $sp^3$  [20].

Composé	Concentration en hydrogène [%]	Concentration en liaisons $sp^3$ [%]	Densité [ $g.cm^{-3}$ ]	Dureté [GPa]	Technique typique d'élaboration
Diamant	0	100	3.515	100	-
ta-C	#0	80-88	3.1	80	PLD
ta-C:H	30	70	2.4	50	CVD – PVD
a-C:H	30-50	40-60	1.2-2.2	10-20	

*Tableau I-1: Composition des DLC en fonction des procédés d'élaboration [20].*

Un autre point important lié à la présence d'hydrogène est la fragilité des couches vis-à-vis d'éventuels post-traitements et notamment ceux effectués par laser. En effet, ces traitements à haute énergie vont briser les liaisons existantes dans le DLC en libérant les atomes d'hydrogène conduisant à une déstructuration de la couche mince entraînant également la délamination progressive de la couche. Il en va de même pour d'éventuelles

contaminations à l'oxygène qui pourrait se lier au carbone et entraîner une perte de matière (formation de CO et CO<sub>2</sub>). Pour obtenir un DLC de très haute qualité, on privilégie des procédés n'utilisant pas de composés précurseurs et n'intégrant pas d'éléments autres que le carbone dans la couche.

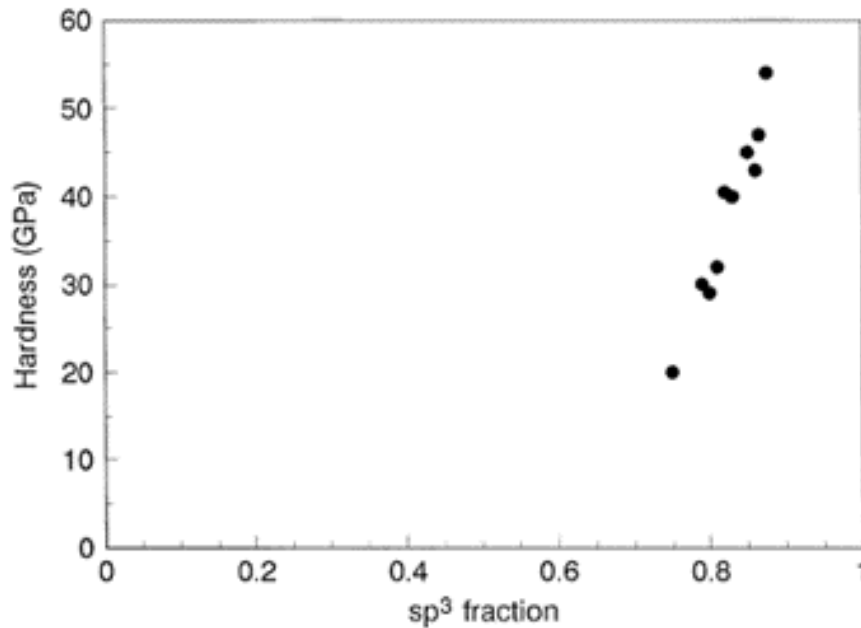
Notons également que l'une des techniques les plus employées permettant d'obtenir avec une très grande précision les taux de liaisons sp<sup>3</sup> et sp<sup>2</sup> ainsi que les éventuelles contaminations à l'oxygène présentes dans la couche est la spectroscopie de photoémission à rayon X. Pour l'hydrogène il est nécessaire de faire appel à des techniques nucléaires notamment comme l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) par exemple.

#### I.2.1.1.3. Principales propriétés du DLC

Même s'il existe un vaste panel de DLC compte tenu des propriétés structurales évoquées précédemment, il est cependant possible de présenter un certain nombre de propriétés communes. Ainsi comme sa dénomination l'indique, et malgré une forte dépendance aux paramètres utilisés lors de son élaboration, on retrouve un très grand nombre de propriétés partagées entre le DLC et le diamant.

En premier lieu, le DLC partage avec le diamant une dureté très élevée. Cette propriété est très fortement liée au taux de liaisons de sp<sup>3</sup> et à la concentration en hydrogène. Les paramètres expérimentaux de croissance du DLC vont jouer un grand rôle dans le contrôle des propriétés mécaniques du matériau [25-27]. Globalement, on peut montrer que plus le taux de liaisons sp<sup>3</sup> est élevé, plus la densité du matériau approche celle du diamant, entraînant alors des propriétés très proches de celui-ci (Fig. I.7). La présence d'hydrogène entraîne une réduction de la densité contribuant ainsi à l'obtention d'un matériau de dureté réduite. Grâce à ses propriétés mécaniques, le DLC est souvent utilisé comme revêtement de protection pour les outils de coupe ou comme revêtement anti-usure sur des pièces tournantes ou glissantes (têtes de lecture de disques durs, forets, lame de rasoir...).





*Figure I.7: Corrélation entre le pourcentage de liaisons  $sp^3$  et la dureté du DLC [28].*

Le DLC tout le comme le diamant possède une excellente inertie chimique. Il s'agit également d'un matériau biocompatible [29,30]. Son utilisation dans le domaine biomédical, (intégration in-vivo ou encore comme revêtements protecteurs pour les applications biologiques) est de nos jours relativement développée. Grâce à sa biocompatibilité combinée à ses propriétés de dureté mécanique, on retrouve par exemple le DLC comme revêtement protectif sur les prothèses de hanche.

Le DLC possède également des propriétés optiques très intéressantes. De par sa parenté avec le diamant, le DLC déposé en films minces possède une très bonne transparence dans le domaine du visible. Cette propriété est cependant conditionnée par les propriétés intrinsèques de la couche mince et notamment le taux de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  [31-33]. Il existe peu d'études liant directement la transmittance de la couche au rapport  $sp^3/sp^2$  dans la couche. La figure I.8 montre par exemple, l'impact de la pression résiduelle pendant le processus de dépôt sur la transparence d'un DLC obtenu par pulvérisation par magnétron à courant continu. Il est important de préciser ici que le gap optique (voir II.3.5.1.) du DLC est différent de celui du diamant et qu'il dépend également fortement du rapport de liaisons  $sp^2/sp^3$ .

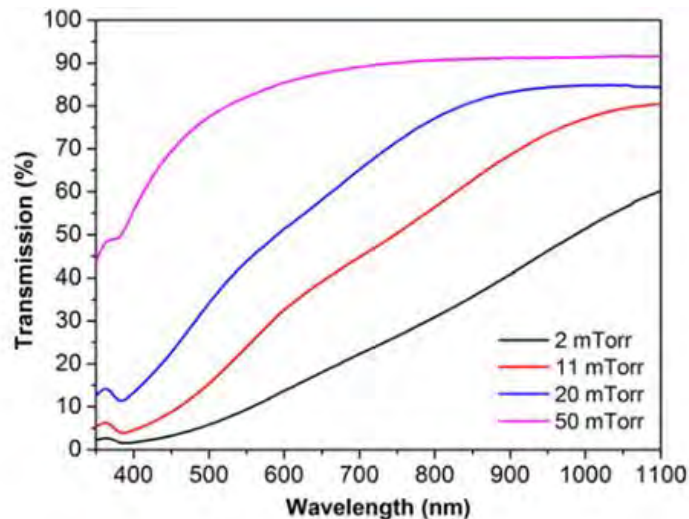
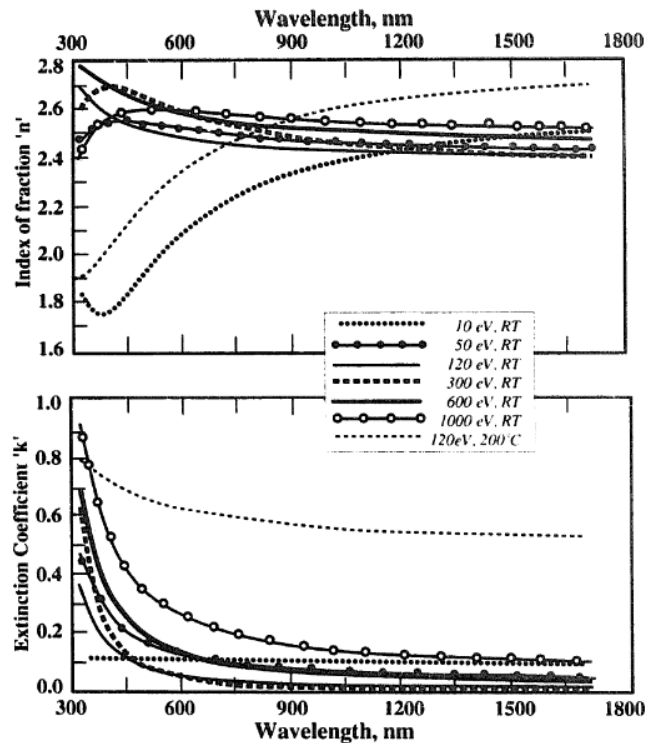


Figure I.8 : Transparence du DLC en fonction de la pression résiduelle d'argon lors de son élaboration par pulvérisation par magnétron à courant continu [31].

Notons également que le second point influant fortement et logiquement sur la transparence du DLC est l'épaisseur de la couche formée. En outre, on observe pour tous les DLC une transmittance plus importante vers le proche infrarouge et dans l'infrarouge. Cependant, une des spécificités du DLC par rapport au diamant est la très faible transparence dans le domaine ultra-violet. Ce phénomène s'observe également en considérant le coefficient d'extinction  $k$  qui décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde. Ce paramètre optique est relativement élevé dans le domaine ultra-violet pour le DLC, indiquant une très forte opacité à partir de 300 nm généralement. Cependant, l'indice de réfraction  $n$  du DLC est fortement dépendant de sa structure et donc de son procédé d'élaboration [34,35]. On observe (Fig. I.9) l'influence de l'énergie cinétique des ions carbone sur les indices  $n$  et  $k$  du DLC [34]. On constate une augmentation significative du coefficient d'extinction aux basses et aux hautes énergies. Il existe donc un optimum permettant l'obtention d'un indice  $k$  faible suggérant un DLC avec une transparence optimale. Considérant ainsi l'opacité du DLC dans le domaine de l'ultra-violet, on peut donc en déduire qu'un film mince de DLC absorbe cette lumière dans les toutes premières couches atomiques.



*Figure 1.9: Influence de l'énergie cinétique des ions carbone lors de la croissance des couches de DLC sur les indices optiques n et k [34].*

Les différentes techniques de synthèse ainsi que les paramètres expérimentaux utilisés jouent un rôle très important sur ses propriétés électriques. Il peut aussi bien se comporter comme un semi-métal, un semi-conducteur ou encore un parfait isolant [33]. Il existe des procédés intégrant du métal (en faible quantité) dans le DLC, conférant alors des propriétés semi-métalliques au film formé, dans le but d'obtenir une résistivité assez faible [36]. D'autre part, le DLC peut également être utilisé comme semi-conducteur. C'est notamment le cas pour les films intégrant de l'azote [37]. Enfin, dans la plupart des cas et notamment pour les DLC de forte densité et à faible teneur en hydrogène, il devient un fort isolant électrique. Il est possible d'obtenir des valeurs de résistivité pouvant atteindre les  $10^{16} \Omega\text{cm}$  [33,38]. Cette propriété est fortement liée à sa parenté avec le diamant. On peut ainsi résumer que plus le taux de liaisons  $sp^3$  va être élevé, plus le DLC sera un parfait isolant.

Pour conclure sur les propriétés générales du DLC, on peut mettre en évidence le caractère transparent dans le domaine visible combiné à une opacité dans l'ultraviolet. Cette propriété permet d'envisager des traitements laser ultra-violet n'influant que au niveau de la surface. Ce traitement laser pourrait permettre de modifier la structure atomique du DLC en surface dans le but de la graphitiser et d'y apporter la conductivité recherchée.

#### I.2.1.1.4. Cas particulier de la croissance par PLD

Le DLC obtenu par ablation laser pulsée est un DLC non hydrogéné dont les proportions de liaisons  $sp^3$  et  $sp^2$  vont très fortement dépendre des paramètres utilisés lors du dépôt. En effet, cette technique s'appuie sur l'irradiation d'une cible de graphite par un laser de forte puissance. Classiquement, les dépôts se font sous ultravide et à température ambiante. Ainsi, le film de DLC formé contiendra uniquement du carbone. Il n'intègre ni hydrogène, ni oxygène ou autres impuretés (autres que celles associées à la contamination de surface).

La croissance du DLC par PLD va suivre une évolution fortement dépendante des espèces contenues dans le plasma formé par l'irradiation de la cible mais également de l'énergie cinétique de ces espèces atteignant le substrat. Dans le cas de la PLD, ces énergies peuvent s'étendre de quelques eV à plusieurs centaines d'eV [39,40]. L'énergie de ces espèces présentes dans le plasma va principalement dépendre de l'énergie surfacique d'irradiation de la cible. Plus cette énergie (plus communément nommée *fluence*) est importante, plus l'énergie des ions de carbone arrivant sur le substrat va être élevée. En fonction de la gamme d'énergie de ces espèces, différentes liaisons vont être formées. Dans une gamme d'énergie optimale (Fig. I.10), ce sont majoritairement des liaisons  $sp^3$  qui sont formées. Cependant, il est important de noter que pour des énergies plus élevées, les ions arrivant sur le substrat auront un effet destructif sur le DLC. En effet, à forte énergie, on observe un effet de bombardement ionique associé à une destruction des couches de DLC et un appauvrissement en liaisons  $sp^3$ .

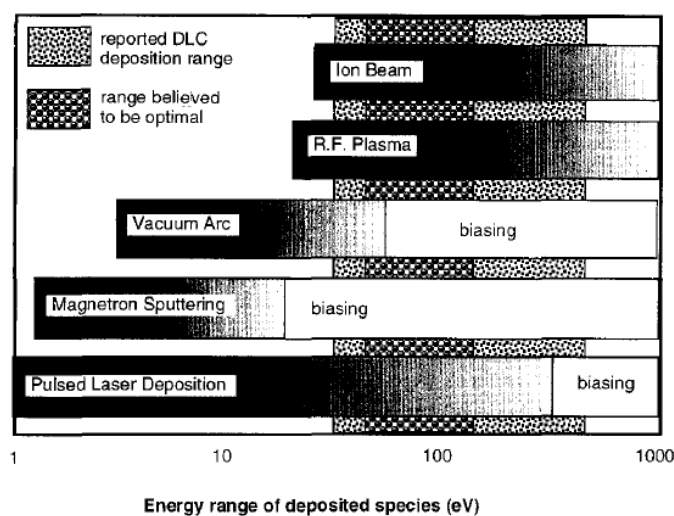


Figure I.10: Gamme d'énergie de formation du DLC pour différentes techniques de dépôt [39].

De plus, les paramètres lasers comme la longueur d'onde, l'énergie ou encore la durée d'impulsion vont également fortement conditionner les espèces présentes dans le plasma et donc directement celles arrivant sur le substrat qui forment la couche. Il a notamment été montré [40-42] que pour des longueurs d'onde très courtes (dans l'ultra-violet profond), le plasma contient majoritairement (voir uniquement) des ions monoatomiques ( $C^+$ ). On observe un phénomène identique avec l'énergie surfacique à l'impact sur la cible. Plus l'énergie est élevée plus on retrouve des ions  $C^+$  dans le plasma [41]. En fonction de la composition du plasma et notamment si ce dernier contient majoritairement des ions monoatomiques, la formation des liaisons  $sp^3$  sera favorisée. Avec des plasmas obtenus à des longueurs d'onde égales et supérieures à 248 nm, les clusters atomiques seront bien plus grands ( $C^{3+}$ ,  $C^{5+}$ ,  $C^{7+}$ ...) [40]. Ces derniers arrivant sur le substrat formeront plutôt des liaisons  $sp^2$  entraînant ainsi la formation de DLC dont les propriétés s'éloignent de celles du diamant.

Ainsi, les DLC formés par PLD peuvent atteindre de très fortes densités associées à des taux de liaisons  $sp^3$  très élevés [20] ne contenant ni hydrogène, ni oxygène. De plus, la possibilité de contrôler les paramètres du procédé tel que le choix de la longueur d'onde du laser et/ou la fluence permet d'envisager la formation d'un vaste panel de DLC. C'est notamment la formation de DLC les plus proches du diamant (en terme de densité, de transparence et d'isolation électrique) qui semble particulièrement intéressante en plus de la pureté et de l'absence d'hydrogène dans le film déposé.

#### I.2.1.1.5. Utilisation du DLC dans le domaine photovoltaïque

Grâce à l'ensemble de ses propriétés physico-chimiques, le DLC présente de nombreux intérêts pour le secteur photovoltaïque. Ce matériau déjà connu depuis de nombreuses années présente cependant un caractère novateur de par des propriétés optiques, électriques et mécaniques en adéquation avec les propriétés demandées par ce secteur de l'énergie. On retrouve le DLC dans différentes applications du domaine photovoltaïque.

Une des principales utilisations du DLC est l'encapsulation de cellules solaires [43]. En effet, la dureté, la résistance à l'usure et au vieillissement combinées essentiellement à sa haute transparence dans le visible et l'infra-rouge permettent d'utiliser le DLC comme revêtement protecteur de la cellule. Les propriétés mécaniques et de passivation du DLC vont permettre de protéger la cellule, augmentant ainsi sa durée de vie, mais aussi réduisant son vieillissement en contribuant à son fonctionnement optimal pour une plus longue durée de

vie. La couche d'encapsulation doit alors avoir l'absorption la plus faible possible, garantissant que la plus grande partie du spectre solaire atteigne la zone active de la cellule, permettant de maintenir des performances intéressantes en terme de rendement.

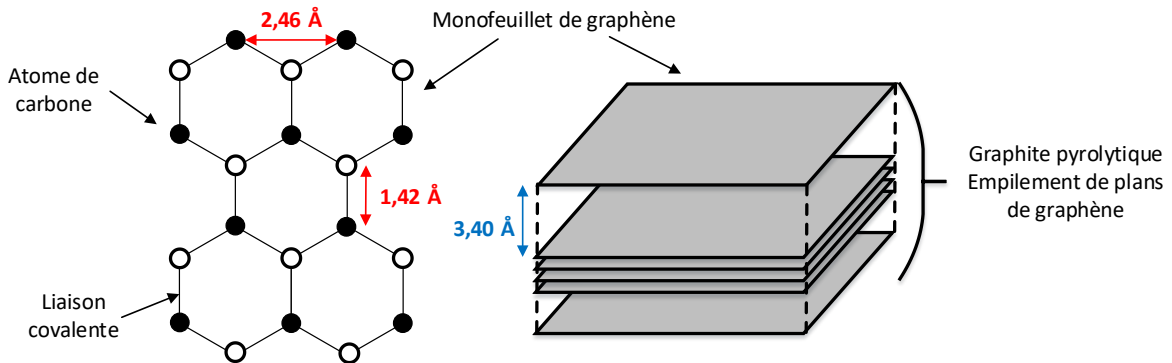
De la même manière, le DLC est également utilisé sur les cellules solaires comme revêtements de surface anti-réflexion [43-45]. Les propriétés optiques du DLC (notamment son indice de réfraction élevé) permettent dans ce cas de réduire la réflexion des photons incidents. Si cette réflexion est réduite, le nombre de photons pénétrant dans la cellule est plus important, augmentant ainsi le nombre de photons atteignant la zone active la cellule. Cette technique simple et très avantageuse permet alors une augmentation de l'efficacité du composant.

### I.2.1.2. Graphène et graphite

Une des structures cristallines des atomes de carbone est le graphite. Il s'agit d'un matériau formé uniquement de liaisons  $sp^2$  (structure graphitique). Les atomes de carbone sont organisés dans des plans bidimensionnels appelés feuillets. Au sein de ces feuillets, les liaisons interatomiques ( $sp^2$ ) sont des liaisons covalentes fortes. Typiquement, l'énergie de cohésion dans un de ces feuillets de graphite atteint en moyenne 7.4 eV, rendant ainsi le plan résistant et compact. Les interactions entre les différents plans sont des interactions de Van der Waals de faible énergie (typiquement 0,86 eV). La distance entre deux plans est de 3,40 Å. La faible interaction entre les plans dans une structure graphitique conduit donc à un matériau de très faible résistance mécanique ainsi qu'à des propriétés physiques anisotropiques. De plus cette interaction faible entre les plans permet facilement d'exfolier un plan de la couche. Le matériau ne se comporte pas de la même manière dans le plan que dans le volume. La conductivité du graphite se situe aux alentours des  $10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ . Elle est cependant, de par l'anisotropie, différente entre le plan et le volume. Notons également que le graphite est la forme la plus stable du carbone.

Cependant, si l'on intéresse à un seul et unique monofeuillet de graphite, on obtient un matériau aux propriétés de mobilité électronique exceptionnelles. Ce matériau appelé graphène, théorisé par P.R. Wallace dès 1947 et synthétisé en 2004 par A. Geim, est un cristal bidimensionnel (2D) constitué d'une monocouche d'atomes de carbone uniquement hybridés  $sp^2$ . Les atomes de carbone sont organisés en structure hexagonale également

appelée nid d'abeilles (Fig. I.11). Le paramètre de maille du graphène est de 2,46 Å pour une distance interatomique dans le plan de 1,42 Å.



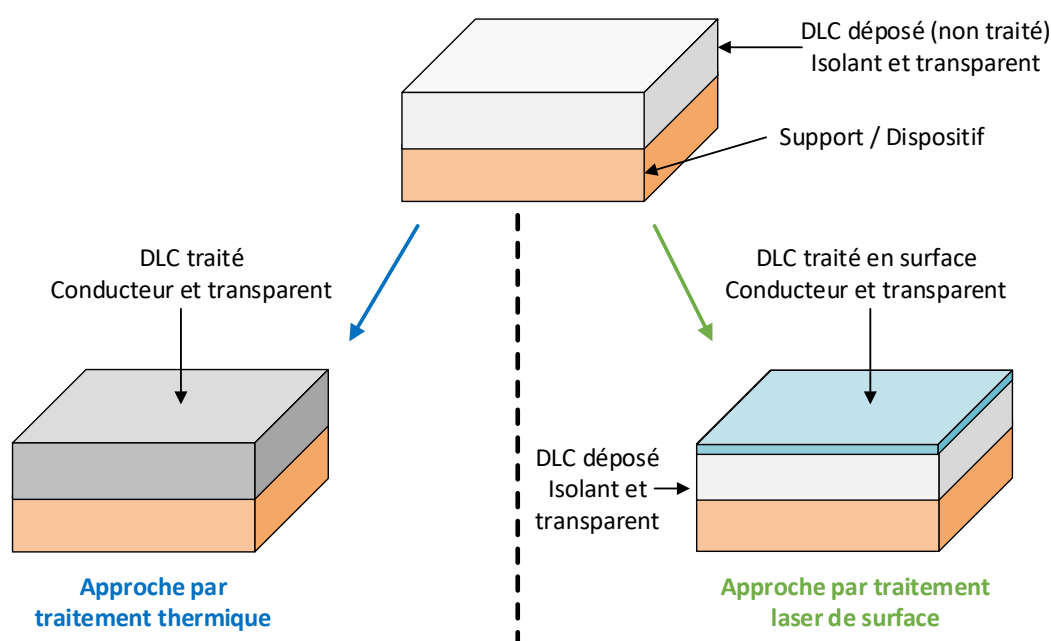
*Figure I.11: Structure du graphène.*

Les propriétés d'une seule monocouche de graphène offrent une très grande mobilité électronique atteignant les  $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  dans le plan, augurant ainsi d'une excellente conductivité électronique [46]. Cette propriété valable pour un plan de graphène isolé reste néanmoins très intéressante dans le cas d'un dépôt de graphène multicouche sur un substrat. De plus, le graphène possède une très intéressante propriété de transparence de par sa très faible absorption optique de l'ordre de 2,3 % par monocouche [47]. La combinaison de la forte conductivité électronique et de la transparence du graphène font de ce matériau, un excellent candidat pour l'intégration dans les domaines du photovoltaïque et de l'optoélectronique. En outre, à partir de deux plans de graphène, le matériau devient semi-conducteur (ouverture d'un gap) offrant alors des propriétés intéressantes pour la microélectronique.

Le graphène peut être obtenu par de nombreuses techniques comme par exemple l'exfoliation d'un plan à partir d'une source de graphite pyrolytique, la synthèse à haute température sur métaux ou carbure de silicium (SiC), ou encore des techniques basées le dépôt par aérosol ou par CVD. Cependant le graphène reste un matériau fragile et le transfert de couches de graphène reste un procédé très complexe à mettre en œuvre et à maîtriser. De plus, l'obtention de grandes surfaces uniformes sans défaut est très difficile, limitant ainsi sa mise en œuvre dans de nombreuses applications. Néanmoins, des recherches en laboratoire permettent d'envisager des applications dans de nombreux domaines de l'électronique et du photovoltaïque. Des études ont montré qu'il est possible d'utiliser le graphène dans divers types de capteurs optiques, chimiques et mécaniques [48,49] mais aussi en tant que couches conductrices dans des cellules solaires basées sur différentes technologies [50-52].

### I.2.1.3. Electrodes en DLC

L'utilisation du DLC en tant qu'électrode transparente n'est pas un concept facile à imaginer. Le DLC est un matériau certes transparent mais également fortement isolant. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser le DLC directement comme une électrode. Une étape complémentaire à la synthèse de la couche est nécessaire pour apporter de la conductivité au matériau. Ainsi, pour concevoir une électrode basée sur l'utilisation du DLC, il faut en modifier les propriétés électriques tout en conservant les propriétés optiques et principalement sa transparence dans le visible et le proche infrarouge. Cette modification passe nécessairement par la conversion des liaisons  $sp^3$  responsables du caractère isolant en liaisons  $sp^2$  de type graphite synonyme de conduction électrique. On retrouve dans la littérature deux approches principales (Fig. I.12).



*Figure I.12: Principe de réalisation d'électrodes en DLC.*

La première de ces approches également étudiée dans notre laboratoire, s'appuie sur des traitements thermiques des couches de DLC [53-55]. Dans ce type d'approche, l'utilisation d'un catalyseur métallique peut également favoriser la transformation du DLC en couche conductrice [55]. Cependant, avec les traitements thermiques, la graphitisation de l'ensemble de la couche de DLC est réalisée, rendant ainsi l'ensemble de son épaisseur conductrice. Néanmoins avec ce procédé, les couches présentent de très fortes inhomogénéités conduisant à des transparences moins attrayantes et d'importantes rugosités de surface. De



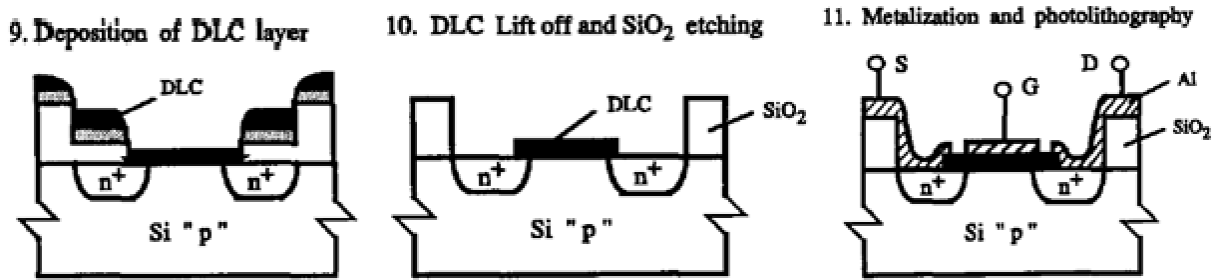
plus, l'utilisation d'une approche de graphitisation à haute température n'est pas indiquée pour assurer une pleine compatibilité avec les technologies de la microélectronique silicium.

La seconde approche, celle que nous choisissons d'étudier ici, se base sur un post-traitement laser de la couche de DLC. Un faisceau laser à densité d'énergie uniforme et parfaitement contrôlé est déposé à la surface du DLC permettant ainsi d'en modifier la structure. Idéalement, si la longueur d'onde du laser et son énergie sont adaptées, l'interaction avec le DLC ne se fait qu'en surface et seule cette partie de la couche est affectée. Cependant, il existe très peu de références concernant une approche similaire. Le traitement laser du DLC n'est pas fréquent, ou ne vise pas à rendre ce dernier conducteur tout en conservant sa transparence. Il est plutôt utilisé dans le cadre de la micro-structuration de surface [56,57]. Néanmoins, il a été montré [58] qu'il est possible de graphitiser une surface du DLC pour en obtenir une structure conductrice. L'ensemble de ces études montrent également l'importance des paramètres de traitements lasers (longueur d'onde, énergie, dimension du faisceau) sur les caractéristiques de la couche résultante.

Cette approche originale est également très intéressante de par son entière compatibilité avec les procédés d'élaboration standards utilisés en micro et nanoélectronique, notamment grâce à l'absence de traitement thermique de la couche. Le traitement de surface par laser n'affecte pas l'entière de la couche, ni même les éléments éventuellement présents sous la couche de DLC.

#### **I.2.1.4. Composants électroniques carbonés**

La possible réalisation d'électrodes transparentes en DLC à base uniquement d'un matériau carboné ouvre la voie vers un domaine très intéressant, celui des composants électroniques à base de carbone. L'utilisation du DLC a déjà été démontrée dans le domaine de la microélectronique [59] en tant que diélectrique de grille dans un transistor MOS. Grâce à sa forte constante diélectrique, le DLC est utilisé dans le transistor à la place de l'oxyde de grille (typiquement en SiO<sub>x</sub>). Son intégration dans un procédé classique CMOS est donc possible (Fig. I.13). La combinaison DLC et graphène [60], tout comme l'ajout de graphène entre le drain et la source d'un transistor a également déjà fait l'objet d'études, démontrant la compatibilité et les performances de ces matériaux intégrés à la microélectronique classique.



*Figure 1.13: Principe de l'intégration du DLC dans un transistor MOS [59].*

Cependant, au-delà des performances théoriques (notamment lorsque l'on évoque le graphène), la réalisation de composants électroniques carbonés présente de très nombreux autres avantages. La biocompatibilité est par exemple un point très intéressant, ouvrant des possibilités d'applications très vastes. La transparence, qui permet d'envisager la réalisation de composants électroniques transparents pourrait conduire à des dispositifs photovoltaïques, optoélectroniques toujours plus innovants. Enfin, à elle seule, l'utilisation du carbone en lieu et place de matériaux conventionnels (dont le traitement et le recyclage sont très complexes et peu écologique) offre une belle perspective sur le plan économique et durable.

## 1.2.2. Nanoparticules semi-conductrices

### 1.2.2.1. Définition

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies connaît un essor fulgurant à l'aube du troisième millénaire notamment grâce à l'évolution des techniques de caractérisation permettant l'étude des éléments de dimensions nanométriques. En 1986, Eric Drexler décrit l'évolution des nanotechnologies dans de très nombreux domaines comme inéluctable [61]. Le développement et la maîtrise des nanomatériaux vont permettre de conférer aux matériaux de nouvelles propriétés.

S'il n'est pas possible de donner une définition unique, on appelle nanoparticule une structure dont l'ensemble des trois dimensions est d'échelle nanométrique. On peut également considérer une nanoparticule comme étant un nano-objet dont le diamètre moyen ne dépasse pas la centaine de nanomètres. Présents dans de très nombreux domaines comme le médical, la chimie, l'alimentaire, les sciences environnementales et énergétiques ou encore

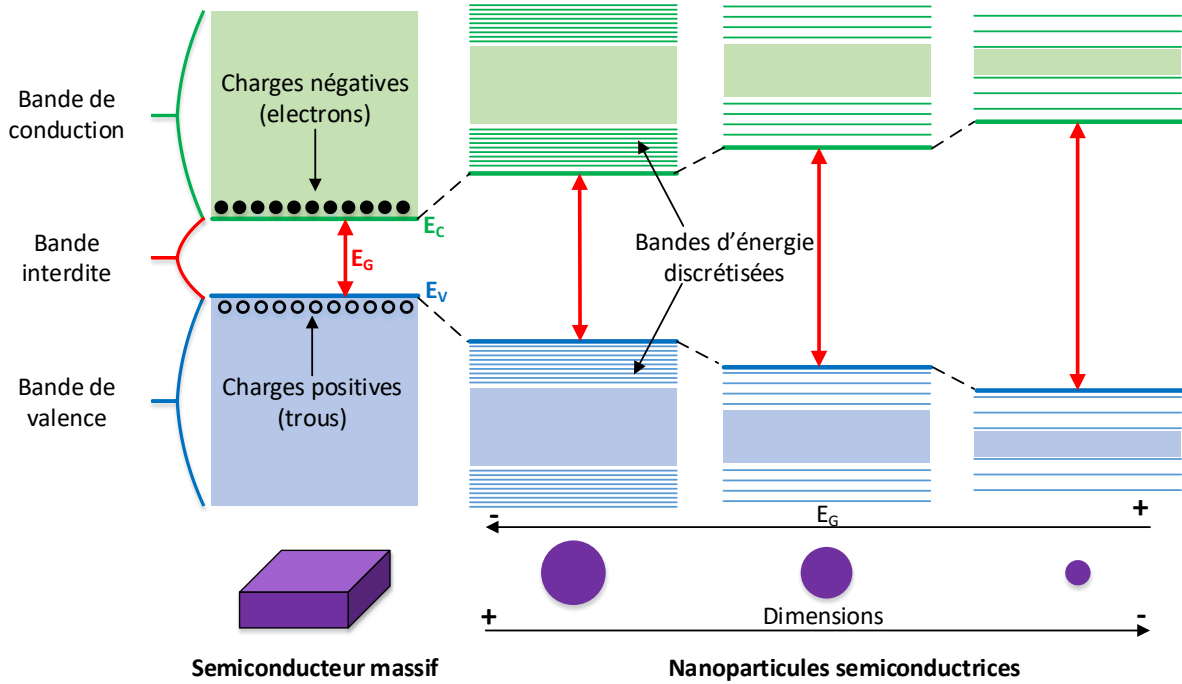
l'électronique et l'informatique, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques différentes de celles de matériaux massifs.

Dans les nanocristaux semiconducteurs comme le silicium et le germanium, on observe des propriétés optoélectroniques particulières. Les effets de confinement quantique engendrés par la réduction des dimensions vont conférer aux particules semi-conductrices un comportement différent de celui d'un semiconducteur massif. Ces nanocristaux sont déjà utilisés dans les composants électroniques comme mémoire de charge dans les grilles de transistors. On les retrouve aussi dans les LEDs ou dans les technologies de rétro-éclairage d'écrans LCD. Leur émergence dans le domaine du photovoltaïque comme convertisseur photonique permettrait d'augmenter le rendement de la cellule, se présentant comme une solution d'avenir de ce secteur.

### **I.2.2.2. Propriétés optiques particulières**

#### **I.2.2.2.1. Modèle de confinement quantique**

Dans un semiconducteur cristallin massif, la structure de bande se compose d'une bande de conduction et d'une bande de valence bien distinctes séparées par une bande interdite appelée « gap ». Pour le silicium massif intrinsèque, l'énergie de cette bande interdite ( $E_G$ ) est de 1,12 eV. Pour le germanium, cette énergie est de 0,67 eV. Cependant lorsque les dimensions de ces matériaux cristallins sont réduites à des tailles nanométriques, des propriétés particulières apparaissent. C'est notamment le cas, lorsque ces dimensions deviennent inférieures à celle du rayon de Bohr de l'atome constituant la maille cristalline, ou des effets de confinement quantique apparaissent. Ces effets se traduisent par une discrétisation (Fig. I.14) des niveaux d'énergie dans la bande de conduction et la bande de valence du matériau accompagnée par une augmentation de l'énergie de la bande interdite.



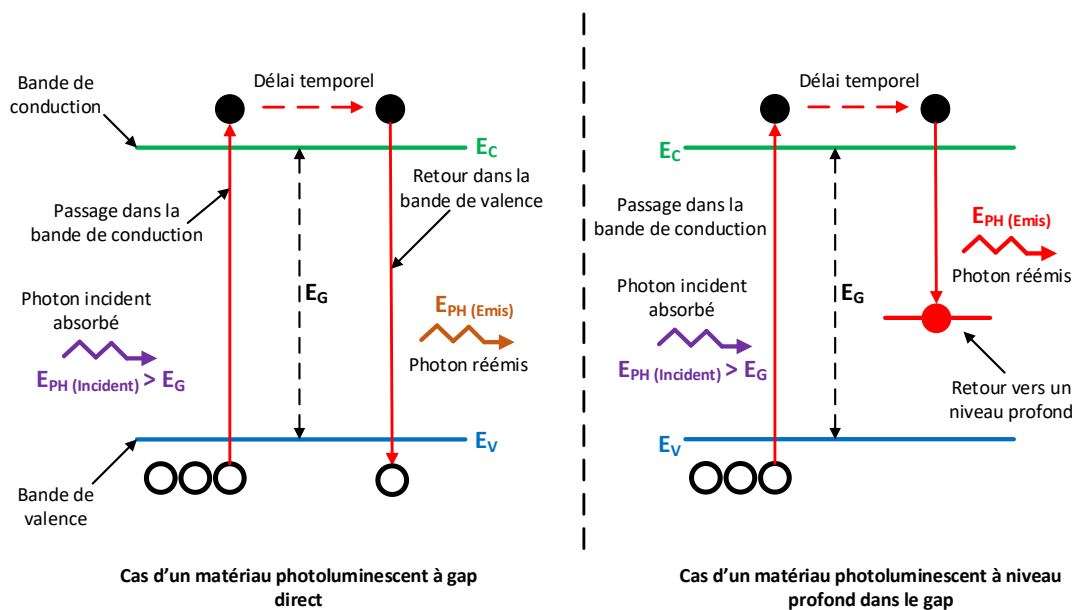
*Figure 1.14: Effet de confinement quantique sur les structures d'un semiconducteur.*

On reporte que plus la dimension de la nanoparticule est réduite, plus l'énergie de la bande interdite augmente, également combinées à une augmentation des écarts entre les niveaux d'énergie discrétisés des bandes de valence et de conduction. Par exemple, une étude a montré une évolution d'une énergie de bande interdite allant de 1,2 eV à 2,1 eV pour des nanocristaux de silicium dont les tailles varient de 8 à 2 nm respectivement [62,63]. Ainsi la modification de cette structure de bande provoque également des phénomènes différents lors de l'interaction de ces nanocristaux avec des photons, conférant aux nanocristaux des propriétés très différentes. Un de ces phénomènes directement induit par le confinement quantique est la photoluminescence apparaissant pour des nanocristaux semiconducteurs de 2 à 8 nm.

#### 1.2.2.2.2. Photoluminescence

Le mécanisme de photoluminescence est l'aptitude d'un matériau à absorber des photons et à réémettre des photons après un certain laps de temps. La nature des photons absorbés, celle des photons réémis, ainsi que la durée entre l'absorption et la réémission va fortement dépendre des propriétés du matériau et surtout de sa structure de bande et de ses propriétés de fluorescence.

Dans le cas d'un matériau semiconducteur, on distingue deux types de photoluminescence (Fig. I.15). La première apparaît dans un semiconducteur à gap direct. Elle se caractérise par l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle de la bande interdite provoquant le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Après un certain délai (de quelques nanosecondes à plusieurs heures), cet électron va se désexciter et retourner dans la bande de valence en libérant un photon. L'énergie du photon émis sera approximativement celle de la bande interdite du matériau. Un autre type de photoluminescence apparaît également lors de la présence d'un gap de nature indirecte. En effet, dans ce type de semiconducteur, on retrouve dans la bande interdite un ou plusieurs niveaux profonds qui vont se comporter comme des pièges à électrons. Ainsi l'arrivée d'un photon provoque l'excitation d'une particule et son passage dans la bande de conduction. Après un certain délai, cet électron va se désexciter et se retrouver sur un niveau de la bande interdite s'accompagnant de l'émission d'un phonon, d'un photon ou d'un électron Auger. C'est l'émission d'un photon qui va être intéressante car son énergie sera inférieure à celle du photon absorbé.



*Figure I.15: Photoluminescence en fonction de la nature du gap d'un semiconducteur.*

Dans le cas des nanocristaux de silicium et de germanium, le mécanisme de photoluminescence consiste en une émission de photons d'énergie plus faible que celle des photons absorbés. L'émission de photons dépend de l'énergie du gap du nano-cristal et donc des dimensions de celui-ci [63,64]. Typiquement, des photons d'énergies élevées (ultraviolet et visible) sont absorbés par le matériau et réémis sous la forme de photons de plus faibles énergies (rouge et infrarouge). Ce phénomène est appelé communément « down-shift » ou

encore « red-shift » si le pic de luminescence se situe dans le domaine proche de l'infrarouge. Ces propriétés de photoconversion sont une des principales raisons de l'intérêt suscité par les nanoparticules semi-conductrices dans le domaine du photovoltaïque. L'utilisation de telles structures permet d'envisager une exploitation plus large du spectre solaire par la possibilité d'assurer la conversion de photons UV, conduisant à une augmentation indirecte du rendement des dispositifs actuellement utilisés.

Le phénomène de photoluminescence est principalement lié à la structure de bande du matériau. Il est possible de contrôler celle-ci en ajustant la taille des nanocristaux, mais également en ayant recours à des alliages de différents semiconducteurs comme le SiGe par exemple.

### **1.2.2.3. Croissance des nanoparticules semi-conductrices**

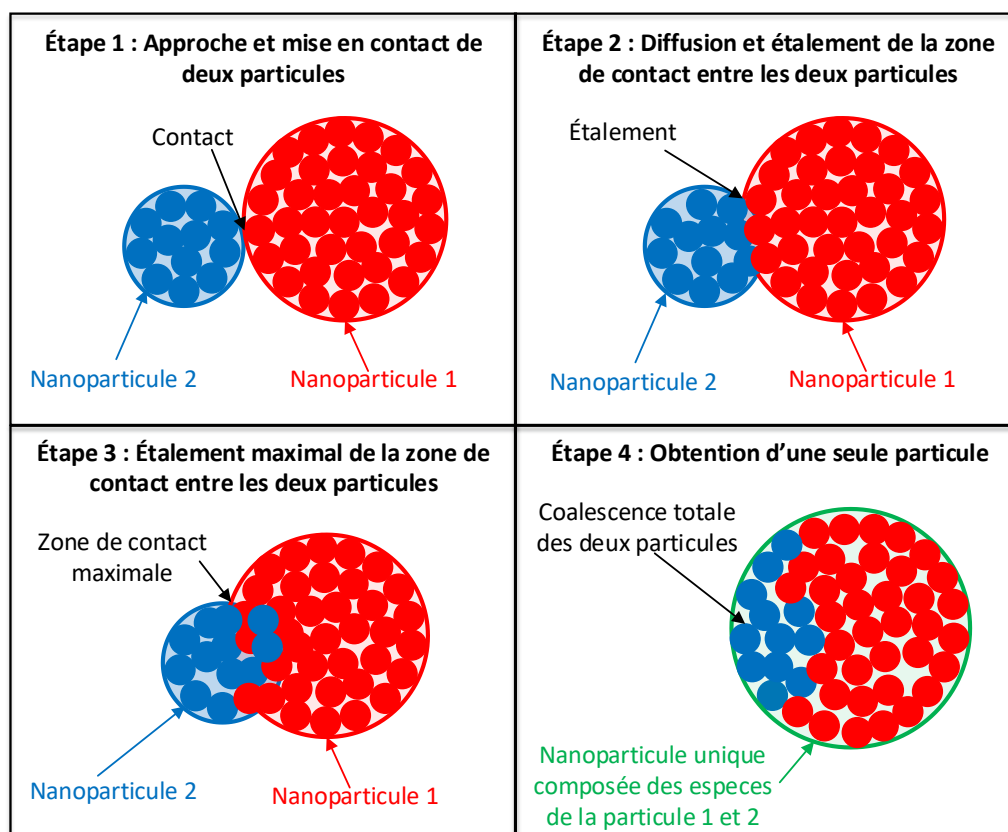
#### **1.2.2.3.1. Formation par coalescence**

La formation et le développement de nanocristaux semiconducteurs sont des phénomènes relativement difficiles à mettre en évidence et à contrôler. Si différents mécanismes comme la nucléation et la maturation peuvent conduire à la formation de nanoparticules, c'est essentiellement la coalescence à laquelle nous nous intéressons dans cette étude. C'est en effet le phénomène prépondérant lors de la croissance des nanoparticules sur une surface.

La coalescence est un mécanisme par lequel deux particules de petites tailles entrent en contact et fusionnent pour créer une particule de dimension plus importante. La coalescence se décrit comme la succession des mouvements et collisions entre les atomes sur une surface. La cinétique de coalescence se déroule en plusieurs étapes (Fig. 1.16). Dans un premier temps, on observe la mise en contact de deux particules puis un étalement de la zone de contact entre les deux objets. Cette zone atteint un étalement maximum entraînant ainsi une interpénétration des espèces de chacune des particules jusqu'à la formation d'un seul et unique élément.

Le phénomène de coalescence est un mécanisme très complexe et pas clairement expliqué. Il se produit sous conditions particulières et dépend de nombreux paramètres. Ainsi, les propriétés électroniques et physico-chimiques des espèces, les états de surfaces, les tailles et la densité des particules vont fortement influencer sur le processus. Par exemple, la mise en présence de particules de tailles différentes va conduire à la modification de la zone de contact

et donc influencer sur la cinétique de coalescence. Il apparait que plus les particules sont petites plus le phénomène est rapide [65]. Il a été démontré que ce mécanisme ne peut se produire que si le temps de coalescence est inférieur au temps de collision. Cette condition est vérifiée essentiellement à hautes températures [65]. Les espèces doivent être présentes en très grande quantité (sursaturation) pour permettre un développement du phénomène dans de bonnes conditions. Des modèles de coalescence [65,66] existent pour des espèces simples et de tailles identiques, mais très peu d'information sont disponibles pour des systèmes plus complexes possédant des tailles et densités variées mais également pour des matériaux de natures différentes (Si et Ge par exemple).



*Figure I.16 : Dynamique de coalescence entre deux nanoparticules*

L'un des paramètres clé du contrôle de la coalescence des espèces reste néanmoins la température à partir de laquelle se produit le phénomène. C'est l'énergie cinétique apportée au système qui permet la mobilité des espèces présentes en surface. La mobilité des particules permettra la coalescence progressive et la formation de nouvelles liaisons entre les espèces réduisant ainsi le potentiel énergétique surfacique du système. La température apportée aura alors une influence directe sur la taille et la densité des nanoparticules formées.

#### I.2.2.3.2. Techniques de synthèse actuelles des nanoparticules

De nombreuses études ont montré la possibilité de synthétiser des nanoparticules de différentes natures par diverses techniques. Chacune de ces techniques permet de contrôler la morphologie et la densité des nanoparticules formées.

Une de ces techniques est la synthèse de nanocristaux de germanium par épitaxie par jet moléculaire (MBE) sur substrats de Si [67]. L'étude montre que la quantité de matière déposée (quelques nanomètres) et la température de dépôt (de 300 à 700 °C) vont de manière importante influencer sur la morphologie des nanoparticules obtenues. Ainsi, il a été mis en évidence que plus la température augmentait, plus les particules formées étaient grandes et leur densité réduite. Il est démontré qu'une température minimum permet la coalescence de cristaux (environ 450 °C), en dessous de cette température seuil, la couche reste continue. Les particules obtenues ont des hauteurs de quelques dizaines de nanomètres et des diamètres atteignant la centaine de nanomètres.

D'autres techniques d'élaboration se basent sur un procédé en plusieurs étapes consistant à implanter dans une matrice l'élément qui permettra de former les nanoparticules. Une deuxième étape permet de rendre mobile cette espèce dans la matrice pour conduire à la formation des nanocristaux. On peut par exemple citer la technique de co-pulvérisation permettant le dépôt simultané des espèces formant à la fois les nanoparticules et la matrice, suivi par un recuit thermique rapide (RTA, rapid thermal annealing) qui permet l'inclusion directe de nanoparticules dans une matrice [68,69]. La morphologie et la densité des cristaux sera directement liée à la quantité d'espèces en présence, à la température et à la durée du recuit.

Une autre technique permettant l'obtention de nanocristaux intégrés dans une matrice est l'implantation ionique [70]. En effet, l'implantation d'atomes dans une matrice (par exemple du silicium dans une matrice d'oxyde de silicium) suivi d'un recuit thermique permet la diffusion de l'espèce implantée et la formation de nanocristaux dans cette matrice (nucléation par maturation d'Ostwald). Cependant, de nombreux paramètres vont contrôler la distribution de ces cristaux dans la matrice, comme la dose initiale implantée, la profondeur et le profil d'implantation, la nature de la matrice, mais aussi la température et la durée du recuit.

Ainsi, de nombreuses techniques permettent l'obtention de nanocristaux. Cependant, le contrôle de la morphologie, de la taille et de la densité reste très complexe et nécessite une



bonne maîtrise de l'ensemble des paramètres ayant une influence sur les mécanismes de formation des nanoparticules.

#### 1.2.2.3.3. Cas particulier de l'ablation laser

Dans cette partie de l'étude, nous nous intéressons à la croissance de nanoparticules par la technique d'ablation laser pulsée. Cette technique offre de multiples avantages comme la possibilité de contrôler de manière très précise la quantité de matière déposée. La technique d'ablation laser permet de déposer de la matière sur une surface. Les atomes arrivant sur le substrat, devront se mouvoir pour assurer la coalescence permettant ainsi la formation de nanoparticules.

Plusieurs études traitent de la croissance de nanoparticules par ablation laser pulsée [70-73]. Elles montrent la possibilité de former des nanocristaux de semiconducteurs en surface d'un substrat. L'obtention de ces cristaux est réalisée grâce au contrôle de différents paramètres expérimentaux tel que la quantité de matière ablatée, la température de surface, la nature du substrat, ou la pression partielle d'un gaz utilisée lors du dépôt. L'ensemble de ces paramètres va influencer grandement sur la taille et la densité des nanoparticules.

Dans le but d'obtenir des nanoparticules photoluminescentes à base de semiconducteurs, nous orienterons notre étude sur la croissance de nanocristaux de silicium et de germanium à la surface d'un substrat. Les principaux paramètres que nous étudierons sont la quantité de matière déposée et la température de surface. Comme il s'agit de nanoparticules de silicium et de germanium, et afin d'éviter une épitaxie de la couche sur le substrat, il est nécessaire de choisir un substrat spécifique. La température du substrat doit permettre aux espèces arrivant à la surface de conserver suffisamment d'énergie cinétique pour permettre un phénomène de coalescence. Le contrôle de la température permettrait alors le contrôle de la morphologie des nanostructures formées.

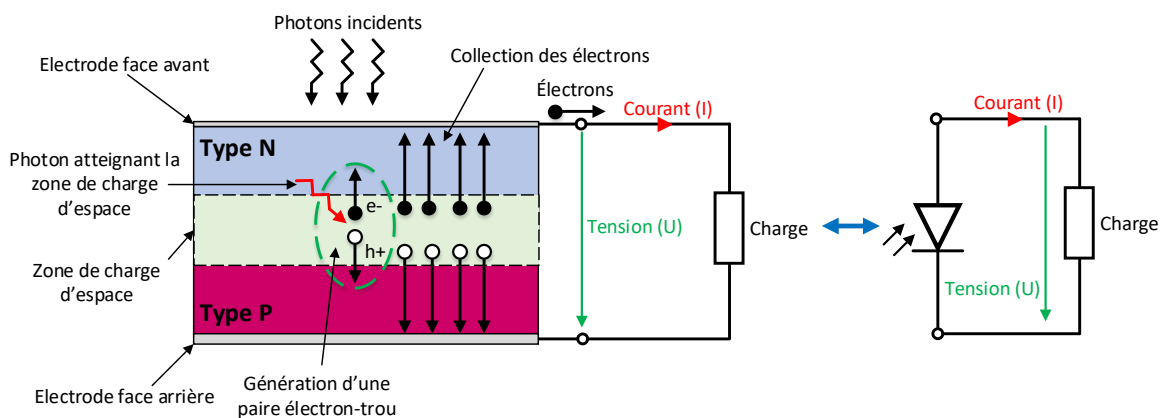
Lors de la synthèse de nanoparticules composées, le contrôle de la stœchiométrie est obtenu par une gestion relative de la quantité de chacune des espèces atomiques déposées sur le substrat. Par le contrôle des paramètres expérimentaux, la technique PLD permet la réalisation de nanoparticules semi-conductrices de taille et de stœchiométrie contrôlées. Dans cette étude, nous cherchons à optimiser des nanoparticules à base de Si et Ge dans le but d'obtenir les structures photoluminescentes.

## I.2.3. Cellules photovoltaïques et intégration des nanoparticules

### I.2.3.1. Cellule silicium classique

#### I.2.3.1.1. Principe de fonctionnement

La plus simple des cellules solaires au silicium exploite la capacité d'un semiconducteur à absorber la lumière et la convertir en énergie électrique. Intéressons-nous au cas d'une cellule photovoltaïque basée sur une jonction PN silicium placée sous irradiation lumineuse (Fig. I.17). L'arrivée d'un photon dans la zone de charge d'espace de la jonction va conduire à l'arrachage d'un électron et la création d'un trou. Comme il existe une différence de potentiel entre la zone P et la zone N, la paire électron-trou va se dissocier, l'électron va se retrouver dans la zone N et le trou dans la zone P. On observe une accumulation d'électrons dans la zone N et une accumulation de charges positives dans la zone P de la jonction. Il en résulte un courant d'électrons (respectivement de trous) que l'on appelle photocourant. L'ajout à la structure d'électrodes de collection de charges en surface de la zone N et sous la zone P permet d'extraire les charges accumulées dans chaque zone. Le dispositif se transforme alors en générateur de courant permettant ainsi la production d'énergie en fonction de l'intensité du rayonnement lumineux incident. On qualifie cette structure de cellule solaire mono-jonction.



*Figure I.17: Principe de fonctionnement et schéma équivalent d'une cellule solaire mono-jonction au silicium.*

Malgré un principe de fonctionnement relativement simple, de nombreuses limitations impactent les performances du dispositif. Elles dépendent en premier lieu de la faculté du composant à absorber un nombre important de photons dans la zone de charge d'espace. Il est donc essentiel de réaliser des structures permettant à un maximum de photons de traverser les différentes couches pour atteindre la zone active de la jonction. C'est notamment le cas du contact de surface (face avant ou top-electrode) qui ne doit pas occulter

la cellule. Pour ce faire, l'utilisation d'électrodes métalliques disposées en grille ou de matériaux transparents conducteurs comme l'ITO a été adoptée afin d'éviter des pertes considérables de photons. Il existe aussi différents revêtements antireflets permettant d'améliorer la collection de photons. Notons aussi l'importance de placer la zone de charge d'espace le plus proche de la surface de la cellule permettant ainsi aux photons d'atteindre rapidement cette zone. En effet, les phénomènes de recombinaison sont moins importants dans la zone déplétée de par l'absence de porteurs libres. Si l'absorption des photons se fait hors de la zone de charge d'espace, les recombinaisons sont beaucoup plus importantes. Le rendement de la structure est donc lié à de très nombreux paramètres.

#### I.2.3.1.2. Rendement et limitations

Le but d'une cellule photovoltaïque est la conversion d'énergie solaire en énergie électrique avec le rendement le plus élevé possible. Ce rendement général ( $\eta_{PV}$ ) est défini par la puissance électrique ( $P_{EL}$  en W) produite par la cellule par rapport à la puissance d'éclairement ( $P_{SOL}$  en  $W.m^{-2}$ , étant environ  $1 kW.m^{-2}$  pour un éclairement solaire maximal) pour une surface donnée ( $S$  en  $m^2$ ) et décrit par la relation suivante.

$$\eta_{PV} = \frac{P_{EL}}{P_{SOL} * S}$$

On s'intéresse en premier lieu à la puissance électrique que peut fournir la cellule. Pour ce faire, il faut déterminer la tension de circuit ouvert correspondant à la tension aux bornes de la cellule mise hors circuit ( $V_{OC}$  en V) et le courant de court-circuit ( $I_{CC}$  en A) qui est le courant débité par la cellule mise en court-circuit. Le courant  $I_{CC}$  est le courant maximal que peut fournir la cellule. Cependant, la cellule se comportant comme un générateur de courant non idéal, elle ne peut fonctionner avec ces deux valeurs simultanément. Le point de fonctionnement idéal est donc défini par  $I_m$  et  $V_m$  correspondant au courant et à la tension associée à la puissance maximale débitée. On introduit alors un facteur de forme (FF pour fill factor, donné à 0,83 pour les cellules Si) représentant l'idéalité de la cellule. Le lien entre ces grandeurs est donné par les relations suivantes :

$$\eta_{PV} = \frac{I_{CC} * V_{OC} * FF}{P_{SOL} * S} \text{ avec } FF = \frac{V_m * I_m}{V_{OC} * I_{CC}}$$

On détermine le courant  $I$ , de manière similaire au courant d'une jonction P-N classique en tenant compte de la présence d'un courant photonique  $I_{ph}$  au sein de la jonction. On aura alors :

$$I = I_{SAT} * \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{ph}$$

Précisons ici que  $I_{SAT}$  est le courant de saturation de la jonction (de l'ordre de quelques nanoampères),  $T$  est la température en K,  $k$  est la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $V$  est la tension en V et  $q$  est la charge élémentaire de l'électron ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). C'est donc principalement le photocourant qui va être responsable du courant produit par la cellule. Il se décompose en plusieurs composantes. Tout d'abord, on retrouve au sein de la jonction deux courants de diffusions, celui des électrons dans la zone N ( $I_{N,diff}$ ) et celui de trous dans la zone P ( $I_{P,diff}$ ). À ces deux composantes s'ajoute le courant généré par l'arrivée des photons dans la zone de charge d'espace, c'est le courant de génération  $I_G$ . Le photocourant s'écrit alors :

$$I_{ph} = I_{N,diff} + I_{P,diff} + I_G$$

On retrouve donc ici le lien entre le rendement de la cellule et les photons absorbés dans la zone de charge d'espace. Il faut prendre en compte l'ensemble des phénomènes entraînant des pertes de rendement des cellules solaires silicium. Tout d'abord l'absorption des photons ne peut se faire que si l'énergie des photons est supérieure à celle de la bande interdite. Dans le cas d'une jonction au silicium ( $E_G = 1,12 \text{ eV}$ ), seuls les photons de longueurs d'onde inférieures à 1107 nm peuvent être absorbés. Ainsi, les photons dont l'énergie est inférieure seront simplement perdus. Il s'agit là d'une première source de perte (Fig. I.18). Cependant d'autres pertes sont également très importantes. C'est notamment le cas de pertes liées à la nature indirecte de la bande interdite du silicium. En effet, on observe que les photons de forte énergie (supérieure à celle du gap) vont engendrer une dispersion d'énergie sous forme de chaleur. C'est l'effet de thermalisation des porteurs causé par l'émission de phonons visant à conserver l'énergie cinétique du système. Cet effet est également une très importante source de pertes dans une cellule solaire au silicium (Fig. I.18). À ces deux effets s'ajoutent encore d'autres effets parasites comme l'absorption des photons hors de la zone de charge d'espace. Ainsi les photons n'atteignant pas la zone de charge d'espace également absorbés ne contribueront quasiment pas au photocourant de par la très forte probabilité de recombinaison spontanée. Notons aussi que malgré l'utilisation de revêtement spécifiques

anti-réflexion, une partie des photons sont réfléchis en surface et ne pénètrent même pas dans la cellule, entraînant ainsi une nouvelle perte.

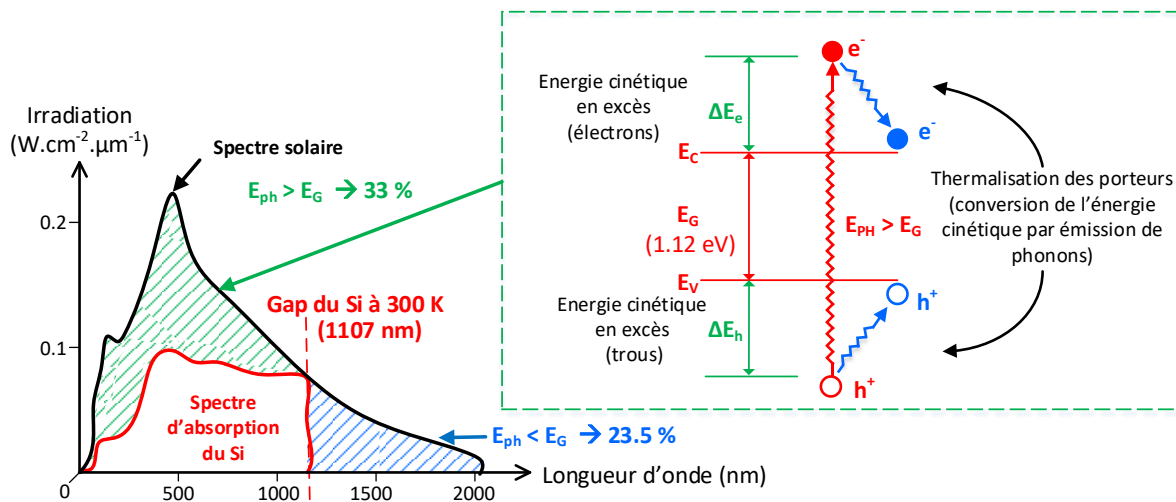


Figure 1.18: Absorption d'une cellule silicium, spectre solaire et principales pertes [74].

Considérant l'ensemble de pertes liées aux phénomènes d'interaction photon-silicium, il est possible de déterminer le rendement maximal théorique d'une cellule solaire mono-jonction au silicium. Cette valeur maximale également connue sous le nom de limite de Shockley-Queisser a été déterminée à 30 % en 1961 par les auteurs éponymes [75]. Se basant à l'époque sur un spectre solaire approximatif, cette limite a été réévaluée en 2016 à 33,7 % grâce à une modélisation plus fine du spectre solaire et du spectre d'absorption du silicium [76].

Cependant, malgré que ce chiffre soit déjà relativement faible, les technologies actuellement employées pour la réalisation de cellules solaires monojonction ne permettent pas d'atteindre cette valeur théorique. La cellule de ce type présentant le record de performance actuel (en 2017) est celle mise au point par Kaneka [77] atteignant un rendement de 26,7 % et un facteur de forme de 84,9. Cependant, les cellules standards industrielles présentent un rendement encore plus faible. Typiquement une cellule silicium monocristallin a un rendement de l'ordre de 16 à 24 %, alors qu'une cellule en silicium polycristallin (plus économique) aura un rendement compris en 14 et 18 % pour les meilleures d'entre elles. Toutes les recherches actuelles dans ce domaine, s'activent à augmenter le rendement des cellules tout en conservant un coût de production raisonnable.

### I.2.3.2. Cellule silicium multijonctions

#### I.2.3.2.1. Principe de fonctionnement

Une des approches mise en œuvre dans le but d'augmenter le rendement des cellules solaires est de combiner les propriétés d'absorption de différents matériaux semiconducteurs à gap différents, permettant de collecter plus de photons et donc d'augmenter le courant fourni par la cellule. En effet, si on prend l'exemple d'une cellule uniquement composée d'une simple jonction au silicium, seule une partie des photons sont absorbés dans la zone active de la cellule (Fig. I.18 et I.19). La plupart des photons ultra-violet sont donc perdus. Le but est de mettre en place un dispositif capable de collecter ces photons non absorbables par une simple jonction P-N au silicium.

La solution est donc de combiner plusieurs jonctions P-N (typiquement deux ou trois), chacune optimisée pour absorber une partie différente du spectre solaire (Fig. I.19). Chacune de ces jonctions est superposée les unes au-dessus des autres. Chaque jonction absorbe une partie des photons du soleil (souvent une pour l'infrarouge, une pour le visible et une pour le proche UV) et l'ensemble du courant est collecté par les électrodes et extrait de la cellule.

On retrouve notamment l'utilisation de cellules double et triple jonctions basées sur

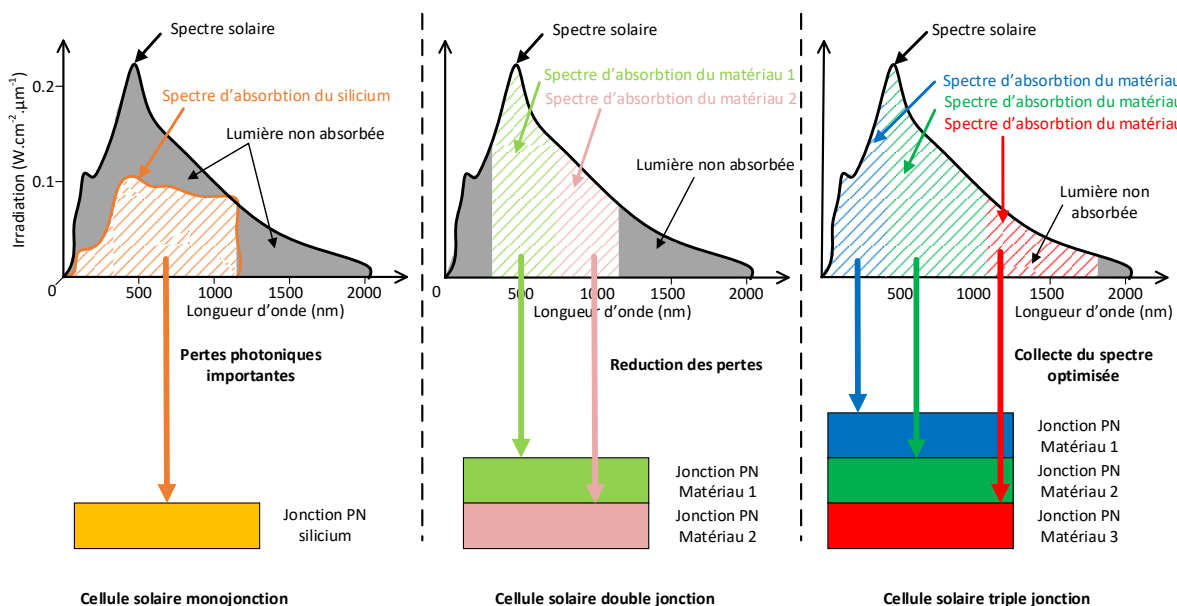


Figure I.19: Principe de collection des photons solaires dans différentes cellules.

différents oxydes de silicium hydrogénés [78], ou encore des alliages d'arséniure de gallium (GaAs), d'indium (GaIn) et de phosphore, germanium et autres semiconducteurs III-V [79,80]. Il existe de très nombreuses combinaisons aboutissant à ce type de module solaire. Le principe reste cependant toujours le même pour toutes ces cellules, à savoir adapter et combiner les

différents gaps pour collecter une majeure partie du spectre solaire dans laquelle chacun de ces matériaux absorbent une partie différente du spectre.

#### I.2.3.2.2. Technologies actuellement employées et rendements

Les rendements de ce type de cellule sont très variés et fortement dépendants de la technologie utilisée. On peut par exemple présenter une cellule solaire double-jonction (GaInP/GaAs) des plus performante atteignant un rendement de 32,8 % [77]. Dans la catégorie des cellules à triple-jonction, c'est la cellule réalisée par Sharp en 2013 (InGaP/GaAs/InGaAs) qui détient le record actuel de rendement avec une valeur de 37,9 % [77]. Des rendements certes plus importants que ceux d'une cellule monojonction, mais qui restent encore relativement faibles.

Des cellules quadruple-jonctions plus performantes ont également été réalisées en laboratoire comme par exemple, les cellules SpectroLab 5-J à base de GaAs et InP réalisées par l'avionneur Boeing et atteignant un rendement de 37,8 % sous 1,5 fois l'illumination standard et dont le rendement maximal sous concentrateur a été mesuré à 41 % [81]. Le record absolu est détenu par le module quadruple-jonctions Soitec développé par Fraunhofer [81] qui présente un rendement avec concentrateur atteignant 46 % grâce à une collecte des photons de 300 à 1750 nm. Il s'agit de structures relativement complexes réservées à des usages spécifiques et dont l'industrialisation peut être difficile et présenter de très fort coûts de production.

L'évolution de ces technologies dans les années à venir est buissonnante et se fera à travers le développement de matériaux toujours plus performants. Les cellules de laboratoire devenant de plus en plus complexes, il est nécessaire de prendre en compte les possibilités d'industrialisation et d'utilisation à grande échelle dans ces études.

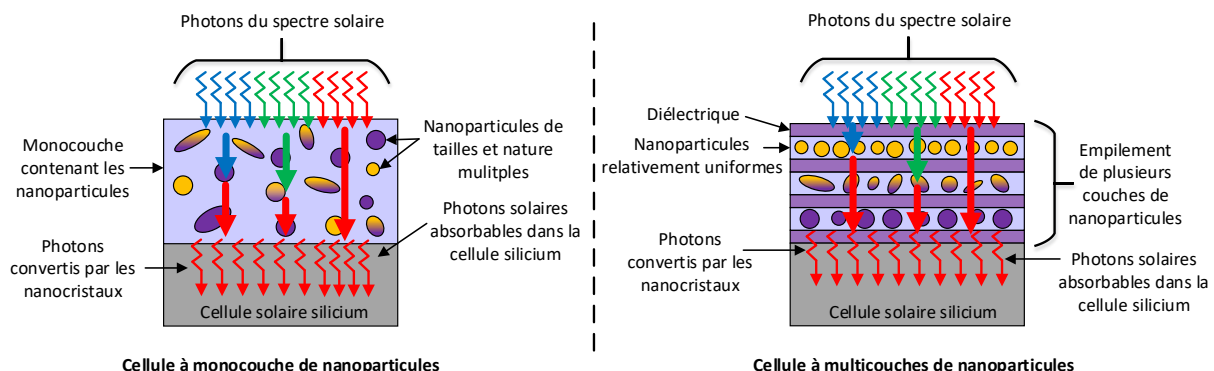
#### I.2.3.3. Cellule silicium tandem à nanocristaux semiconducteurs

##### I.2.3.3.1. Principe de la cellule

Un autre moyen envisagé pour augmenter l'efficacité des cellules monojonction est de permettre à plus de photons d'être absorbés. Ainsi le but est de convertir les photons qui ne sont pas absorbés dans une jonction silicium classique (les photons UV notamment) en des photons dans les domaines rouges et infrarouges dont l'énergie permet une absorption

optimale dans le silicium. Pour réaliser cette photoconversion qualifiée de red-shift ou down-shift, la mise à profit des propriétés de photoluminescence des nanocristaux semi-conducteurs est très intéressante. En effet, l'utilisation de nanocristaux de différentes morphologies (tailles et densité) vont permettre de convertir des photons issus de l'ensemble de spectre solaire. Le pic de photoluminescence étant dépendant de ces morphologies, on peut combiner différents types de cristaux afin d'obtenir des conversions optiques complémentaires.

Les cellules utilisant ce type de technologie sont également nommées cellules tandems. Le principe de réalisation d'une telle cellule résulte dans la combinaison d'une jonction classique sur laquelle viennent se placer une ou plusieurs couches contenant des nanocristaux [82]. Pour la plupart de ces cellules, les nanoparticules sont intégrées dans des matrices d'oxyde de silicium de très faibles épaisseurs (quelques nanomètres permettant le passage des charges électriques par effet tunnel). Il existe deux principales approches pour intégrer les nanocristaux (Fig. I.20). La première consiste à mettre en place une succession de couches contenant chacune des particules de morphologies (ou de nature) différentes séparées par des couches diélectriques. Cette succession de couches est placée au-dessus de la partie active de la cellule. La deuxième approche se base sur l'utilisation d'une couche unique contenant des nanoparticules de taille et nature variées. Pour les deux approches, il est bien entendu nécessaire que l'empilement des couches permet à la plus grande quantité de photons d'atteindre la zone active de la cellule. Il s'agit donc d'un système assez complexe dont chaque couche participe à l'augmentation du rendement de la cellule, mais devant influencer au minimum sur les autres couches de la cellule afin d'obtenir le rendement le plus optimal.



*Figure I.20: Principe d'une cellule solaire tandem à base de nanocristaux pour la conversion optique des photons incidents.*



Les nanoparticules intégrées peuvent être de différentes natures. On retrouve essentiellement des nanocristaux de silicium [82] ou de germanium [83]. Certaines études montrent également la possibilité de doper les nanocristaux intégrés afin d'en optimiser les propriétés [84]. En plus d'ajuster la taille et la densité, il est également possible de combiner les propriétés du Si et du Ge par la synthèse de nanoparticules de SiGe à stœchiométrie contrôlée ouvrant ainsi la voie à de très nombreuses possibilités pour ce type de cellule.

#### I.2.3.3.2. Rendements actuels des cellules à nanocristaux

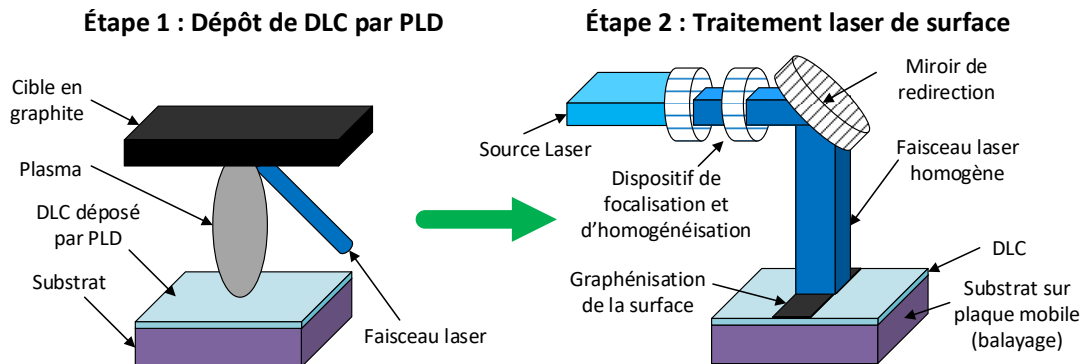
L'apparition des cellules solaires à nanocristaux est très récente et ne s'est véritablement concrétisée que dans les années 2010, malgré des études théoriques sur les propriétés de photoluminescence de nanoparticules mises en évidence bien plus tôt. Comme toutes les technologies émergentes, les premiers rendements obtenus étaient très faibles et ne dépassaient pas les 2-3 %. Cependant, l'évolution des cellules à nanocristaux est fulgurante ces dernières années. En effet, le record actuel atteint 13,4 % pour une cellule basée sur l'utilisation de quantum dots de  $\text{CsPbI}_3$  [85]. Ces cellules sont des cellules se basant uniquement sur l'effet des nanocristaux pour réaliser une conversion énergétique efficace.

D'autres études montrent que l'ajout de nanocristaux de Si au-dessus d'une cellule standard optimisée permet une légère augmentation du rendement globale de la cellule. L'ajout d'une couche de nanoparticules de silicium conduit à une augmentation globale du rendement de la cellule de 2,3 à 4 % en fonction de l'épaisseur (taille et densité) de la couche déposée [86] permettant globalement d'atteindre des rendements de 13 % [82]. Il s'agit là aussi d'une technologie prometteuse en plein essor. En conclusion, l'amélioration des performances des cellules passe aussi bien par une optimisation de l'efficacité des jonctions que par l'ajout de couches permettant la conversion photonique de la lumière perdue.

### I.3. Techniques et procédés mis en œuvre dans cette étude

#### I.3.1. Synthèse d'électrodes transparentes par un procédé laser en deux étapes

L'approche utilisée dans cette étude pour l'élaboration d'électrodes transparentes est originale et novatrice. En effet, elle tire profit des avantages d'un procédé totalement basé sur des technologies lasers offrant ainsi une totale compatibilité avec les procédés classiques de la microélectronique et du photovoltaïque. La technique employée se divise en deux étapes (Fig. I.21) conduisant à la réalisation d'une structure transparente et conductrice.



*Figure I.21: Procédé utilisé pour la réalisation d'électrodes transparentes.*

La première étape est la croissance d'un film mince de DLC à l'aide de la technique d'ablation laser pulsée. L'irradiation d'une source de graphite par un laser excimère à haute puissance va permettre l'évaporation d'atomes de carbone et leur condensation sur un substrat formant ainsi la couche de DLC. Les propriétés de celui-ci vont fortement dépendre de la longueur d'onde ainsi que de la fluence du laser sur la cible. Les caractéristiques structurales et fonctionnelles des couches de DLC seront étudiées à l'aide de différentes techniques de caractérisation principalement la spectroscopie Raman, l'analyse de réaction nucléaire (NRA) ainsi la spectroscopie de photoémission à rayons X (XPS). Des caractérisations optiques seront également réalisées afin de valider l'utilisation du DLC comme substrat transparent compatible avec les post-traitements lasers.

La seconde étape a pour but de transformer la structure de surface du DLC pour apporter de la conductivité. Pour ce faire, l'utilisation du même laser excimère mais à des niveaux d'énergie bien plus faible que ceux utilisés pour l'ablation du carbone, va permettre d'irradier la surface de la couche de DLC. Ce laser fonctionnant dans l'ultra-violet (248 nm), il est possible grâce à l'opacité du DLC dans cette gamme spectrale, d'effectuer une irradiation

laser n'interagissant qu'avec les premières couches atomiques du DLC. Ce traitement permet la graphénisation ou graphitisation de la surface du film rendant ainsi la partie traitée conductrice. Des caractérisations structurales notamment par spectroscopie à rayons X permettront de mettre en évidence et caractériser les changements induits par les traitements laser. Des mesures de conductivité et de transparence seront réalisées afin d'obtenir les performances fonctionnelles des couches (Facteur de mérite). Ces résultats permettront de déterminer les paramètres de traitement optimaux permettant d'obtenir les structures combinant à la fois les meilleures transparences et conductivités.

Il est important de préciser qu'une partie de l'étude consacrée aux traitements laser de surface a également pour but de démontrer la compatibilité de ces traitements sur des surfaces de dimensions importantes. Ce point permettra par la suite d'envisager le procédé comme une solution alternative aux TCO tel que l'ITO dans des dispositifs industrialisables.

### **I.3.2. Synthèse de nanoparticules semi-conductrices**

Une partie de ce travail de thèse est consacrée à la synthèse des nanoparticules de silicium et silicium-germanium par ablation laser pulsée. Le dispositif utilisé sera identique à celui employé pour le dépôt des couches minces de DLC. L'étude se focalisera dans une première partie sur le dépôt et la croissance des nanocristaux en fonction des paramètres expérimentaux dont notamment la température du substrat mais également la quantité de matière déposée.

La caractérisation morphologique (essentiellement par microscopie à force atomique) et la spectroscopie Raman permettront de caractériser les nanocristaux réalisés et d'adapter les conditions expérimentales dans le but d'obtenir des structures luminescentes. Une partie de l'étude porte également sur le contrôle de la stœchiométrie de nanoparticules de silicium-germanium. Des mesures de photoluminescence permettront de mettre en évidence les performances optoélectroniques des structures déposées.

Enfin, l'intégration des nanoparticules dans des matrices de DLC est envisagée afin d'encapsuler ces dernières pour éviter toutes formes d'oxydation. L'utilisation de telles couches dans une cellule solaire silicium (cellule tandem) est l'application visée. L'objectif serait l'augmentation directe du rendement de la cellule en tirant profit des propriétés des nanocristaux et de l'électrode transparente à base de carbone. Cette technologie permettrait d'envisager son utilisation dans les futures générations de composants photovoltaïques.

## Références de la partie I

- [1] E. Becquerel (29 juillet 1839)  
*Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson (May 1954, Journal of Applied Physics 25 (5): 676–677)  
*A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*
- [3] National Renewable Energy Laboratory (NREL)  
<http://www.nrel.gov/>
- [4] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu and H. Cheng (Langmuir 29, 45, 13836-13842 (2013))  
*Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing*
- [5] H. Kim and C.M. Gilmore (Journal of Applied Physics 86, 6451 (1999))  
*Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*
- [6] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoc (Applied Physics Reviews, Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005))  
*A comprehensive review of ZnO materials and devices*
- [7] G. Wisz, I. Virt, P. Sagan, P. Potera and R. Yavorskyi (Nanoscale Res Lett 12-253 (2017))  
*Structural, optical and electrical properties of Zinc oxide layers produced by pulsed laser deposition method.*
- [8] Coating Materials News (Vol 18, Issue 1 (March 2008))  
*Solar cells need coatings also.*
- [9] J. Kim, G.V. Naik, A.V. Gavrilenko, K. Dondapati, V.I. Gravilenko, S.M. Prokes, O.J. Glembocki, V.M. Shalaev and A. Boltasseva (Phys. Rev. X 3, 041037 (December 2013))  
*Optical properties of gallium-doped zinc oxide – As low-loss plasmonic material: First-principles theory and experiment.*
- [10] K. Ramamoorthy, K. Kumar, R. Chandramohan and K. Sankaranarayanan (Materials Science and Engineering B 126, 1-15 (2006))  
*Review on material properties of IZO thin films useful as epi-n-TCOs in opto-electronic (SIS solar cells, polymeric LEDs) devices.*
- [11] Z. Zhu, C. Liu, J. Xu, Q. Jiang, H. Shi and E. Liu (Electronic Materials Letters, Vol 12, Issue 1, 54-58 (7 January 2016))  
*Improving the electrical conductivity of PEDOT:PSS films by binary secondary doping.*
- [12] J. Saghaei, A. Fallahzadeh and M.H. Yousefi (Organic Electronics 19, 70-75 (2015))  
*Improvement of electrical conductivity of PEDOT:PSS films by 2-Methylimidazole post treatment.*

- [13] N. Yuca, N. Karatepe, F. Yakuphanoglu and Y.H. Gursel (Acta Physica Polonica A 123, (2012))  
*Thermal and electrical properties of carbon nanotube based materials.*
- [14] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard and A.G. Rinzler (Science Vol 305, (27 august 2004))  
*Transparent, conductive carbon nanotube films.*
- [15] P.R. Bandaru (Journal of nanoscience and nanotechnology 7, 1-29, (2007))  
*Electrical properties and applications of carbon nanotube structures.*
- [16] J. Liu, L. Guo, X. Liu, S. Li, X. Liu, X. Shen, S. Chang, K. Cheng and Z-L Du (Applied energy materials 1, 783-789 (2018))  
*Protection-free Ag nanowires as a transparent conductive electrode for improved Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (CIGS)-based photovoltaic performances.*
- [17] H. Zhai, Y. Li, X. Wang, R. Wang, L. Shi, R. Wang and J. Sun (Nano Research 11, 1956-1966 (2018))  
*Semi-transparent polymer solar cells with all-copper nanowire electrodes.*
- [18] Le Monde (6 octobre 2010)  
*Distingué par le comité Nobel, le graphène va révolutionner l'industrie électronique.*
- [19] H.O. Pierson  
*Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*
- [20] J. Robertson (Materials Science and Engineering R 37 129-281, 6451 (1999))  
*Diamond-like amorphous carbon*
- [21] N. Konghuthot, C. Euaruksakul, P. Photongkam and P. Wongpanya (Journal of Metals, Materials and Minerals 23 No1 ,35-40 (2013))  
*Characterization of Diamond-like Carbon (DLC) films deposited by filtered cathodic vacuum arc*
- [22] A. LiBassi, A.C. Ferrari, V. Stolojan, B.K. Tanner, J. Robertson and L.M Brown (Diamond and related materials 9, 771-776 (2000))  
*Density sp<sup>3</sup> content and internal layering of DLC films by X-ray reflectivity and electron energy loss spectroscopy*
- [23] A. Varade, K. Niranjana Reddy, D. Saseen, A. Krishna, M. Chellamalai and P.V. Shashikumar (Procedia engineering 97, 1452-1456 (2014))  
*Detailed Raman study of DLC coating on Si(100) made by RF-PECVD*
- [24] G. Reise, B. Keiper, S. Weissmantel and U. Falke (Applied surface science 127-129, 500-506, (1998))  
*Pulsed laser deposition and modification of diamond-like carbon films*
- [25] H. Ito and K. Yamamoto (Kobelco technology review 35 (2017))  
*Mechanical and tribological properties of DLC films for sliding parts*
- [26] Q. Wei, A.K. Sharma, J. Sankar and J. Narayan (Composites: Part B 30, 675-684, (1999))  
*Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition*

- [27] L. Valentini, E. Braca and J.M. Kenny (Transactions on Engineering Sciences 25 (1999))  
*Mechanical properties of diamond and DLC thin coatings*
- [28] X. Shi, D. Flynn, B.K. Tay, S. Praver, K.W. Nugent, S.R.P Silva, Y. Lifshitz and W.I. Milne (Philosophical Magazine B 76, 351-361 (1997))  
*Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high  $sp^3$  fraction deposited using a filtered cathodic arc*
- [29] M. Jelinek, T. Kocourek, J. Remsa, J. Miksovsky, J. Zemek, K. Smetana, B. Dvorankova and T. Luxbacher (Applied Physics A 101, 579-583 (2010))  
*Diamond/graphite content and biocompatibility of DLC films fabricated by PLD*
- [30] E. Salgueiredo, M. Vila, M.A. Silva, M.A. Lopes, J.D. Santos, F.M. Costa, R.F. Silva, P.S. Gomes and M.H. Fernandes (Diamond and Related Materials, 878-881 (2008))  
*Biocompatibility evaluation of DLC-coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrates for biomedical applications*
- [31] O.D. Coskun and T. Zerrin (Diamond and Related Materials 56, 29-35 (2015))  
*Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering*
- [32] M. Ikeyama, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, Y. Hayakawa and T. Miyajima (Surface and Coatings Technology 201, 8112-8115 (2007))  
*DLC coatings on inner walls of PET bottles by a simplified PBI technique*
- [33] A. Grill (Thin Solid Films 355-356, 189-193 (1999))  
*Electrical and optical properties of diamond-like carbon*
- [34] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, H.J. Scheibe, S. Voellmar, B. Schultrich, A. Breskin, R. Chechik, E. Shefer, D. Bacon, R. Kalish and A. Hoffman (Diamond and related materials 6, 687-693 (1997))  
*Optical and photoemission studies of DLC films prepared with a systematic variation of the  $sp^3:sp^2$  composition*
- [35] H-J. Scheibe and B. Schultrich (Thin Solid Films 246, 92-102 (1994))  
*DLC films deposition by Laser-Arc and study of properties*
- [36] T. Sonoda, S. Nakao and M. Ikeyama (Vacuum 84, 666-668 (2010))  
*Deposition of Ti/C nanocomposite DLC films by magnetron DC sputtering with dual targets*
- [37] A.P. Mousinho and R.D. Mansano (Applied Surface Science 254, 189-192 (2007))  
*Influence of the plasma parameters and nitrogen addition on the electrical characteristics of DLC films deposited by inductively coupled plasma deposition*
- [38] A. Grill, B. Meyerson, K.E. Spear, and J.P. Dismukes (in New York : Wiley © (1994))  
*Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*
- [39] A.A. Voevodin and M.S. Donley (Surface & coatings technology 82, 199-213, (1996))  
*Pulsed laser deposition and modification of diamond-like carbon films*
- [40] P.T. Murray and D.T. Peeler (Applied Surface Science 69, 225-230, (1993))  
*Dynamics of graphite photoablation: kinetic energy of the precursors to diamond-like carbon*

- [41] J-J. Gaumet, A. Wakisaka, Y. Shimizu and Y. Tamori (Journal of chemical society 89, 1667-1670 (1993))  
*Energetics for carbon clusters produced directly by laser vaporization of graphite: Dependence of laser power and wavelength*
- [42] A.A. Poretzky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison Jr and M.M. McGibbon (Applied Surface Science 96-98, 859-865, (1996))  
*Comparative diagnostics of ArF- and KrF-laser generated carbon plumes used for amorphous diamond-like carbon film deposition*
- [43] J.F. Pern, K. Touryan, Zh. Panosyan, A.A. Gippius, J.A. Kontsevov (National Renewable Energie Laboratory – conference paper (2005))  
*Diamond-like carbon coatings as encapsulants for photovoltaic solar cells*
- [44] C-R. Lin, H-M. Chang and C-K. Chang (International Journal of Photoenergy 612163 (2013))  
*Fabrication of high transparency diamond-like carbon coating on D263T glass at room temperature as an antireflection layer*
- [45] N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, A.G. Rozhin, V.N. Dikusha, M. Kittler and W. Seifert (Solar Energy Materials & Solar Cells 72, 597-603 (2002))  
*Silicon solar cells with antireflection diamond-like carbon and silicon carbide films*
- [46] S. Cho and M.S. Fuhrer (Center of nanophysics and advanced materials, University of Maryland, (2008))  
*Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point of graphene*
- [47] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Sauber, N.M.R. Peres and A.K. Geim (Science 320, 5881, 1308 (2008))  
*Fine structure constant defines visual transparency of graphene*
- [48] A. Hosseinzadeh, S. Bidmeshkipour, Y. Abdi, E. Arzi and S. Mohajerzadeh (Applied Surface Science 448, 71-77 (2018))  
*Graphene based strain sensors: A comparative study on graphene and its derivatives*
- [49] M. Anju and N.K. Renuka (Nano-Structures & Nano-Objects 17, 194-217 (2019))  
*Graphene-dye hybrid optical sensors*
- [50] E. Shi, H. Li, W. Xu, S. Wu, J. Wei, Y. Fang and A. Cao (Nano Energy 17, 216-223 (2015))  
*Improvement of graphene-Si solar cells by embroidering graphene with a nanotube spider-web*
- [51] M. F. Bhopal, D.W. Lee, S.H. Lee, A.R. Lee, H.J. Kim and S.H. Lee (Materials Letter 234, 237-240 (2019))  
*Selective nickel/silver front metallization for graphene/silicon solar cells*
- [52] M.Z. Iqbal and A.-U. Rehman (Solar Energy 169, 634-647 (2018))  
*Recent progress in graphene incorporated solar cell devices*
- [53] T. Laurila, A. Rautiainen, S. Sintonen, H. Jiang, E. Kaivosoja and J. Koskinen (Materials science and engineering C 34, 446-454 (2013))  
*Diamond-like carbon (DLC) thin film bioelectrodes : Effect of thermal post-treatments and the use of Ti adhesion layer*

- [54] R.A. Ismail, W.K. Hamoudi and K.K. Saleh (Materials science in semiconductor processing 21, 194-199 (2014))  
*Effect of rapid thermal annealing on the characteristics of amorphous carbon/n-type crystalline silicon heterojunction solar cells*
- [55] N. Boubiche, J. El-Hamouchi, J. Hulik, M. Abdesslam, C. Speisser, F. Djeflal and F. Le Normand (Diamond 91, 190-198 (2019))  
*Kinetics of graphitization of thin diamond-like carbon (DLC) films catalysed by transition metal*
- [56] D. Saint-Pierre, J. Garnier, G. Egaud, E. Baubeau and C. Mauclair (Physics Procedia 83, 1178-1183, (2016))  
*Fast uniform micro structuring of DLC surfaces using multiple ultrashort laser spots through spatial beam shapping*
- [57] V. Vinciunaite, A. Grigonis, A. Medvid and R. Zabels (Acta physica polonica A 123, (2013))  
*Changes in amorphous hydrogenated carbon films by ultraviolet and infrared laser irradiation*
- [58] K. Lee and H. Ki (Acta Material 111, 315-320 (2016))  
*Rapid fabrication of transparent conductive films with controllable sheet resistance on glass substrates by laser annealing of diamond-like carbon films*
- [59] J. Szmidt, R.B. Beck, S. Mitura and A. Sokolowska (Diamond and related Materials 3, 853-857 (1994))  
*Application of diamond-like layers as gate dielectric in metal/insulator/semiconductor transistor*
- [60] S. Takabayashi, S. Ogawa, Y. Takakuwa, H-C. Kang, R. Takahashi, H. Fukidome, M. Suemitsu, T. Suemitsu and T. Otsuji (Diamond and related Materials 22, 118-123 (2012))  
*Carbonaceous field effect transistor with graphene and diamondlike carbon*
- [61] E. Drexler (1986)  
*Engines of Creation*
- [62] Y. Cao, J. Xu, Z. Ge, Y. Zhai, W. Li, X. Jiang and K. Chen (Journal of Materials Chemistry C 46 (2015))  
*Enhanced broadband spectral response and energy conversion efficiency for hetero-junction solar cells with graded-sized Si quantum dots/SiC multilayers*
- [63] D. Das (Solid State Communications 108 No 12, 983-987 (1998))  
*Quantum confinement effects in nano-silicon thin films*
- [64] I. Fraj, L. Favre, T. David, M. Abbarchi, K. Liu, J.B. Claude, A. Ronda, M. Naffouti, F. Saidi, F. Hassen, H. Maaref, J.N. Aqua and I. Berbezier (Applied Surface Science 419, 479-483 (2017))  
*Red-luminescence band: A tool for the quality assessment of germanium and silicon nanocrystals*
- [65] T. Hawa and M.R. Zachariah (Journal of aerosol science (2005))  
*Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles*



- [66] A. Arcidiacono, N.R. Bieri, D. Poulidakos and C.P. Grigoropoulos (International journal of multiphase flow 30, 979-994 (2004))  
*On the coalescence of gold nanoparticles*
- [67] C. Schöllhorn, M. Oehme, M. Bauer and E. Kasper (Thin solid film 336, 109-111 (1998))  
*Coalescence of germanium islands on silicon*
- [68] A. Ceylan, L.T. Yildirim, S. Ozcan and S.I. Shah (Materials science in semiconductor processing 34, 8-13 (2015))  
*Rapid thermal annealing induced formation of Ge nanoparticles in ZnO thin films : A detailed SAXS study*
- [69] G. Palasantzas, T. Vystavel, S.A. Koch and J.Th.M. De Hosson (Journal of applied physics 99, 024307 (2006))  
*Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing*
- [70] L. Nikolova, R.G. Saint-Jacques, C. Dahmoune, G.G. Ross (Surface & coatings technology 203, 2501-2505 (2009))  
*Si nanoparticle formation in SiO<sub>2</sub> by Si ion implantation: Effect of energy and fluence on size distribution and on SiO<sub>2</sub> composition*
- [71] J. Martin-Sanchez, L. Marques, E.M.F. Vieira, Q.T. Doan, A. Marchand, A. El Hdiy, A.G. Rolo, S.R.C. Pinto, M.M.D. Ramos, A. Chahboun and M.J.M. Gomes (Journal of nanoparticle research 14:843 (2012))  
*Ge nanocrystals with highly uniform size distribution deposited on alumina at room temperature by pulsed laser deposition: structural, morphological, and charge trapping properties*
- [72] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker and F. Rosei (COLA'05 : 8<sup>th</sup> international conference on laser ablation)  
*Photoluminescent Si and Ge nanoparticles by reactive PLD*
- [73] J.R. Rani, V.P.M. Pillai, R.S. Ajimsha, M.K. Jayaraj and R.S. Jayasree (Journal of applied physics 100 (2006))  
*Effect of substrate roughness on photoluminescence spectra of silicon nanocrystals grown by off axis pulsed laser deposition*
- [74] O. Mourad (Thèse de l'université Mentouri Constantine, Faculté des sciences exactes (2009))  
*Étude du silicium poreux destine aux cellules solaires*
- [75] W. Shockley and H. Queisser (Journal of applied physics vol 32, no 3 (1961))  
*Detailed balance of efficiency limit of p-n junction solar cells*
- [76] S. Rühle (Solar energy 130, 139-147 (2016))  
*Tabulated values of the Shockley – Queisser limit for single junction solar cells*
- [77] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie (Wiley Photovoltaics (2017))  
*Solar cell efficiency tables (version 51)*

- [78] D.Y. Kim, E. Guijt, F.T. Si, R. Santbergen, J. Holovsky, O. Isabella, R.A.C.M.M. van Swaaij and M. Zenam (Solar energy materials & solar cells 141, 148-153 (2015))  
*Fabrication of double- and triple-junction solar cells with hydrogenated amorphous silicon ( $\alpha$ -SiOx:H) top cell*
- [79] Z. Deng, R.X. Wang, J.Q. Ning, C.C. Zheng, W. Bao, S.J. Xu, X.D. Zhang, S.I. Lu, J.R. Dong, B.S. Zhang and H. Yang (Solar energy materials & solar cells 111, 102-106 (2013))  
*Radiative recombination of carriers in the  $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$  double-junction tandem solar cells*
- [80] T.-H. Huang, H. Lo, C. Lo, M.-C. Wu and W.-S. Lour (Solid-state electronics 126, 109-114 (2016))  
*Photovoltaic characteristics of each subcell evaluated in situ in a triple-junction solar cell*
- [81] Fraunhofer Press release 26 (2014)  
*New world record for solar cell efficiency at 46% – French-German cooperation confirms competitive advantage of European photovoltaic industry*
- [82] S. Dutta, S. Chatterjee, K. Mallen and Y.H. Cho (Renewable energy, 1-13 (2018))  
*Control of size and distribution of silicon quantum dots in silicon dielectrics for solar cell application: A review*
- [83] L. Jia, G. Fan, W. Zi, X. Ren, X. Liu, B. Liu and S.(F.) Liu (Solar energy 144, 635-642 (2017))  
*Ge quantum dot enhanced hydrogenated amorphous silicon germanium solar cells on flexible stainless steel substrate*
- [84] Z. Purohit and B. Tripathi (Superlattices and microstructures 100, 627-640 (2016))  
*Theoretical framework for performance evaluation of silicon quantum dot solar cell under low concentration illumination*
- [85] E.M. Sanehira, A.R. Marshall, J.A. Christians, S.P. Harvey, P.N. Ciesielski, L.M. Wheeler, P. Schultz, L.Y. Lin, M.C. Beard and J.M. Luther (Science advances 3 no 10, (2017))  
*Enhanced mobility  $CsPbI_3$  quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells*
- [86] X. Pi, Q. Li, D. Li and D. Yang (Solar energy materials & solar cells 95, 2941-2945 (2011))  
*Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency*



CHAPITRE II

**TECHNIQUES  
EXPÉRIMENTALES**



## II. Techniques expérimentales

### II.1. L'ablation laser pulsée

#### II.1.1. Historique

Dans les années 1960, de nombreuses avancées dans l'étude de l'interaction laser-matière ont été réalisées. C'est notamment en 1962 que F. Breech et L. Cross étudient les phénomènes de vaporisation et d'excitation des atomes d'une surface solide irradiée par un laser [87]. Cette compréhension des phénomènes mis en jeu a permis à Howard M. Smith et A. F. Turner de réaliser les premières expérimentations d'ablation laser pulsée [88] et d'établir les bases de cette technique originale de dépôt de films minces dès 1965. À cette époque, le succès de cette technique est lui-même qualifié de « non prédictif » par ces inventeurs du aux nombreuses inconnues liées en particulier à la contenance du plasma formé par le laser lors de l'impact sur la cible et donc à l'impossibilité de prévoir la nature du film ainsi déposé.

Ce n'est que plus de 20 ans plus tard, suite aux progrès dans les technologies des lasers (notamment avec le développement des lasers excimères de puissance) mais aussi des progrès en technique du vide, que l'ablation laser connaît son véritable premier essor. Ainsi, en 1987, ce sont D. Dijkkamp, T Venkatesan et al. qui rendent cette technique célèbre grâce à la synthèse de films minces d'un oxyde supraconducteur de très grande qualité ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) [89]. Ce succès permet à la technique d'ablation laser pulsée de se démocratiser dans les laboratoires, rapidement soutenue dans les années 1990 par la mise au point de lasers plus performants (en terme de durée d'impulsion et de taux de répétition) et toujours plus puissants.

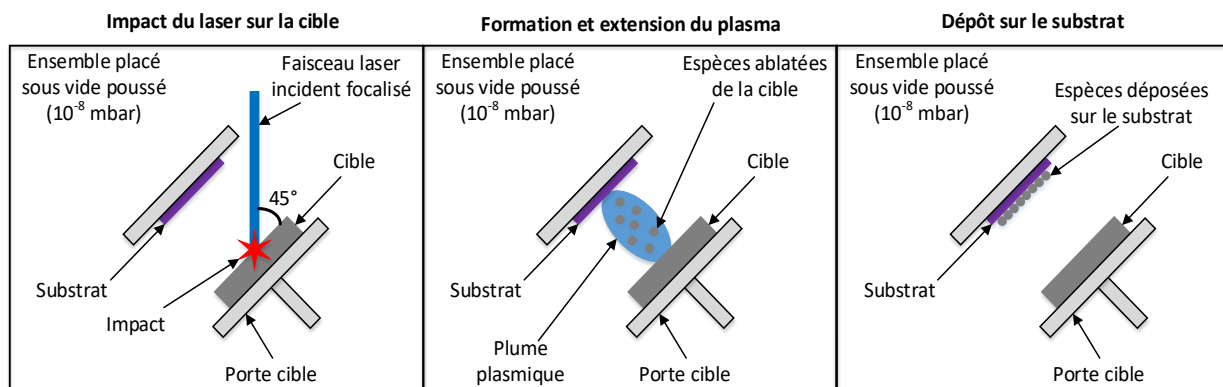
De nos jours, cette technique de dépôt est très largement employée dans le monde scientifique, mais aussi industriel car elle permet la réalisation d'une très large gamme de composés comme les oxydes, les films métalliques ou semi-conducteurs, les couches céramiques... La nature des films obtenus peut être amorphe, cristalline ou nanostructurée. Ajoutons à ce large panel de matériaux et à la vaste gamme de conditions expérimentales, les constants progrès des technologies lasers et des enceintes à vide combiné au coût modéré de cette technique comparée à des procédés de croissance plus complexes. Ce sont tous ces points qui font de l'ablation laser, une technologie en constante évolution.

## II.1.2. Généralités sur l'ablation laser

### II.1.2.1. Introduction à la technique d'ablation laser

L'ablation laser pulsée également connue sous l'acronyme PLD (Pulsed Laser Deposition) ou encore PLA (Pulsed Laser Ablation) est une technique à présent bien ancrée dans le monde de la recherche et émergente dans l'industrie. Aujourd'hui, la PLD est utilisée dans de très nombreux champs d'étude car elle offre de très nombreux avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt.

Dans son principe, la technique est très simple à mettre en œuvre. Un laser à haute énergie vient irradier un matériau-cible placé dans une enceinte sous vide ou sous pression partielle de gaz réactif ou neutre. Lors de cette irradiation, les mécanismes d'interaction laser-matière vont provoquer la vaporisation [87] des atomes qui sous l'effet de l'énergie apportée par le laser seront libérés de la cible et ionisés de sorte à former un plasma. Grâce à un positionnement approprié d'un substrat, il est possible de récolter les espèces libérées de la cible sur ce dernier (Fig II.1) formant ainsi une couche mince.



*Figure II.1: Schéma de principe du procédé d'ablation laser.*

Le principe et les installations nécessaires à la PLD sont donc relativement simples en comparaison à d'autres techniques de dépôts telles que l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), la décomposition chimique en phase vapeur (CVD) ou encore la pulvérisation cathodique (PVD). Ces procédés et leurs dérivés nécessitent de lourds appareillages (complexes et coûteux), tandis que l'ablation laser n'utilise finalement que les éléments suivants :

- Un laser impulsionnel de forte puissance.
- Un dispositif optique de focalisation du faisceau laser sur la cible.
- Une chambre à vide dans laquelle est placée une cible (source de matière).
- Un substrat placé en face de la cible irradiée.

- Un groupe de pompage permettant de placer la chambre sous vide poussé.

La PLD offre aussi de très nombreux avantages, dont l'un des plus importants est la très vaste gamme de matière déposée. Il a notamment été démontré que la PLD permet le contrôle de la stœchiométrie de la couche déposée dépendante de la composition de la cible et d'un éventuel gaz réactif. C'est le cas dans les alliages complexes supraconducteurs [89]. La PLD est une technique de synthèse de couches minces relativement simple mais permet la croissance d'un panel quasi-illimité de matériaux avec autant de variantes possibles dans la structure de couches obtenues.

### II.1.2.2. Interaction laser-cible lors d'une ablation laser

Un faisceau laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est une onde lumineuse polarisée, cohérente et généralement monochromatique. L'énergie  $E_{LASER}$  (en eV) des photons est définie par la relation de Planck-Einstein en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique  $\nu$  (en Hz) et de la constante de Planck  $h$  ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s) selon la formule suivante :

$$E_{LASER} = h\nu$$

La longueur d'onde  $\lambda_{LASER}$  (en nm) associée à ce faisceau laser est directement liée à la fréquence de l'onde et à la célérité de la lumière dans le vide  $c$  ( $3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) par la relation suivante :

$$\nu = \frac{c}{\lambda_{LASER}} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_{LASER} = \frac{1240}{E_{LASER}}$$

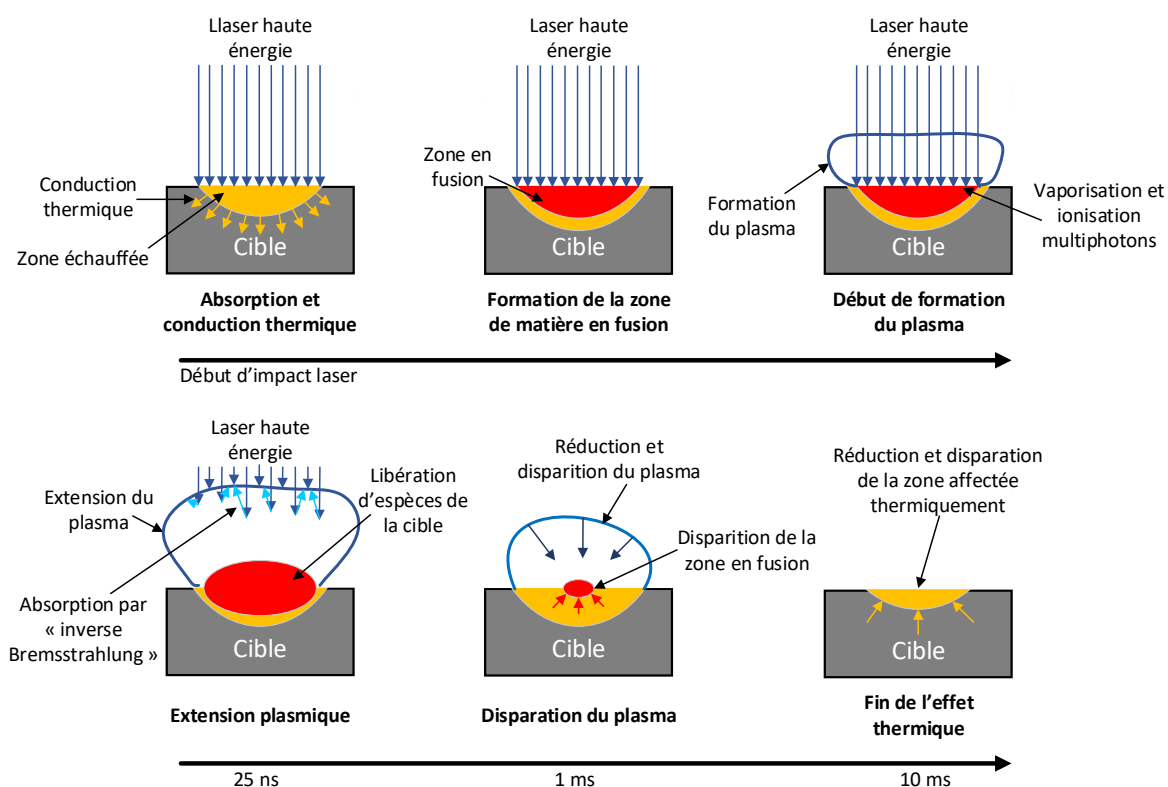
L'interaction d'un tel faisceau de très forte énergie avec un matériau solide va engendrer une succession de phénomènes qui vont conduire, si l'énergie est suffisamment importante, à une ablation de la matière sous la forme d'un plasma. Ce plasma se constitue majoritairement d'atomes ou de molécules (excités ou non) présents dans la matière impactée. Dans un deuxième temps, le plasma de matière entame une expansion adiabatique dans le vide. Enfin, une dernière étape conduit au dépôt sur un substrat des espèces contenues dans le plasma. C'est la répétition des impulsions laser qui va permettre la croissance de couches d'épaisseurs contrôlées. Considérant dans notre cas, l'utilisation d'un laser excimère dont la durée d'une impulsion est de l'ordre de 25 ns. Les étapes conduisant à la formation et l'expansion du plasma sont décrites dans la figure II.2.



Dans un premier temps, on s'intéresse aux mécanismes d'absorption du faisceau laser par la matière impactée. Lors de l'impact, l'énergie des photons est convertie en énergie thermique à travers les porteurs libres (électrons) présents dans la cible (conducteurs ou semiconducteurs). Cette première étape est extrêmement rapide (de l'ordre de quelques centaines de ps) comparée à la durée de l'impulsion laser. L'augmentation de la température locale à la surface du matériau est donc très importante et rapide. L'extension par conduction thermique est très limitée en profondeur et en vitesse compte tenu de la vitesse du phénomène en comparaison avec la propagation thermique. Sous l'effet de l'accroissement de la température, les espèces présentes en surface de la zone affectée par le laser vont atteindre le seuil de vaporisation et former une couche dense de particules excitées appelée couche de Knudsen. C'est le début de la formation du plasma.

Une fois le début du plasma formé, ce dernier va progressivement s'étendre dans un sens perpendiculaire à la surface de la cible irradiée. Les photons continuant à irradier la cible vont être absorbés dans le plasma très dense par le phénomène d'« inverse Bremsstrahlung » limitant ainsi l'interaction avec la cible et accélérant l'expansion du plasma. L'énergie ainsi contenue dans ces photons va être transmise aux particules chargées du plasma. Le phénomène se poursuit jusqu'à ce que le plasma devienne totalement imperméable aux photons incidents de par son caractère ionique lui octroyant des indices optiques ( $n$  et  $k$ ) proche de 1 ( $n$  tendant vers 1 signifiant une réflectivité totale et  $k$  tendant vers 1 signifiant ici une permittivité totale). Une fois ce seuil atteint, le laser n'irradie plus le plasma ni la surface de la matière. Tant que le faisceau laser est présent, la couche de Knudsen conserve sa densité mais tend à s'étendre. De ce fait elle perd légèrement de sa densité ce qui la rend plus absorbante permettant ainsi à plus de photons lasers d'interagir avec la surface du matériau conduisant à une libération plus importante de particules renvoyant ainsi à une nouvelle augmentation de la densité du plasma. Le phénomène est donc maintenu, autorégulé et stable tant que le laser irradie la surface. La durée de génération du plasma est donc quasi-équivalente à la durée de l'impulsion laser [39,90,91].

Une fois l'impulsion laser terminée, la densité de la couche n'est plus maintenue et l'on observe une réduction de la couche de Knudsen et du plasma. C'est à la suite de cette étape que la quasi-totalité des espèces éjectées contenues dans le plasma rejoignent le substrat pour former la couche mince. On considère la disparition totale du plasma et de la zone en fusion après 1 ms. Après 10 ms supplémentaires, on constate la disparition totale de la zone affectée thermiquement.



*Figure II.2 : Mécanisme d'interaction laser matière lors de l'ablation laser.*

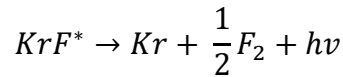
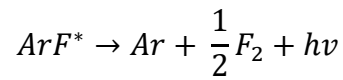
La durée du phénomène complet étant de 10 ms et les lasers excimères standards ne pouvant guère dépasser les 100 Hz de répétition, un phénomène identique se produit à chaque impulsion sans effet mémoire à ces fréquences entre deux tirs successifs. Une succession de plasmas identiques formés à chaque impulsion, conduit à l'accumulation des espèces qu'ils contiennent sur le substrat. Le nombre d'impulsions permet de contrôler l'épaisseur des couches déposées avec une très grande précision.

### II.1.2.3. Technologie des lasers utilisés pour l'ablation laser

Si les premières expériences de PLD se sont déroulées à l'aide de lasers à rubis [88], ce sont principalement les lasers excimères qui sont les plus utilisés en ablation laser pulsée [89].

Les lasers excimères sont des sources fonctionnant à l'aide d'un mélange gazeux dont le passage entre un état instable excité et un état stable s'accompagne de l'émission de photons. Par principe, on utilise le terme excimère de manière généralisée pour qualifier cette catégorie de laser. Cependant, il faudrait différencier parmi eux les véritables lasers excimères dont le mélange gazeux est un dimère tel le  $Ar_2$ ,  $F_2$ , le  $Kr_2$  ou encore le  $Xe_2$ , et les lasers exciplexes utilisant un mélange gazeux complexe comme le  $KrF$ , l' $ArF$  ou le  $XeCl$ .

Le fonctionnement est basé sur une source de haute tension (de l'ordre de quelques dizaines de kV) également appelée source de pompage du laser qui permet de provoquer une forte décharge électrique à l'aide d'un thyatron. Cette décharge provoque le passage des molécules gazeuses présentes dans la cavité du laser d'un état instable à un état stable (et inversement). Ce passage s'accompagne de la libération de photons. On peut donner deux exemples de réactions dans le cas de mélanges gazeux KrF et ArF.



Le laser excimère étant un laser dont le milieu est à très fort gain, son résonateur optique se compose d'un miroir et d'une fenêtre permettant l'émission d'une lumière cohérente et monochromatique. Le faisceau sortant du laser peut atteindre des puissances relativement élevées de l'ordre du  $10^8$  W, pour des durées d'impulsions de quelques dizaines de nanosecondes. On peut répéter les tirs à une fréquence de plusieurs dizaines de Hertz. La figure suivante détaille schématiquement le principe du laser excimère (Fig. II.3).

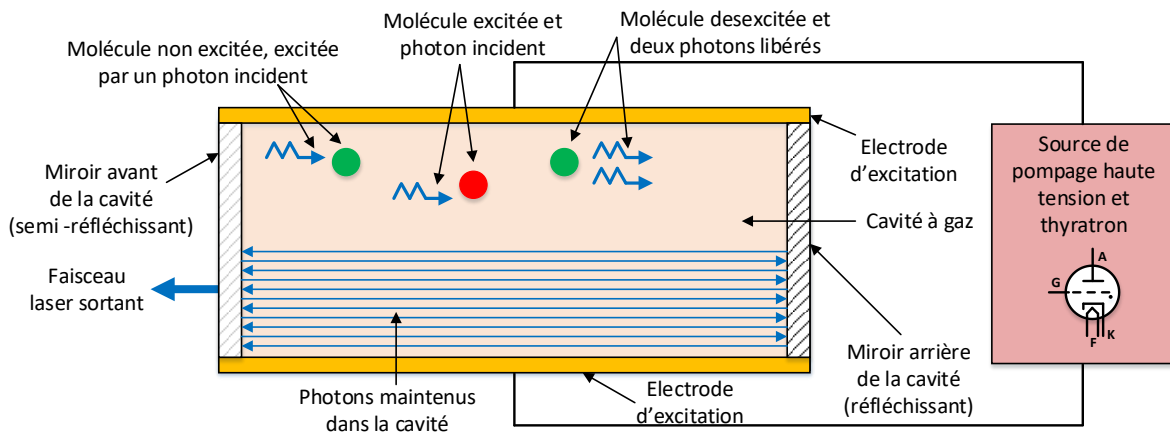


Figure II.3: Schéma de principe du fonctionnement d'un laser excimère.

La longueur d'onde de ce type de laser va directement dépendre du mélange gazeux utilisé. Les lasers excimères fonctionnent dans le domaine ultra-violet. On donne dans le tableau ci-après les principaux mélanges gazeux utilisés et les longueurs d'onde correspondantes.

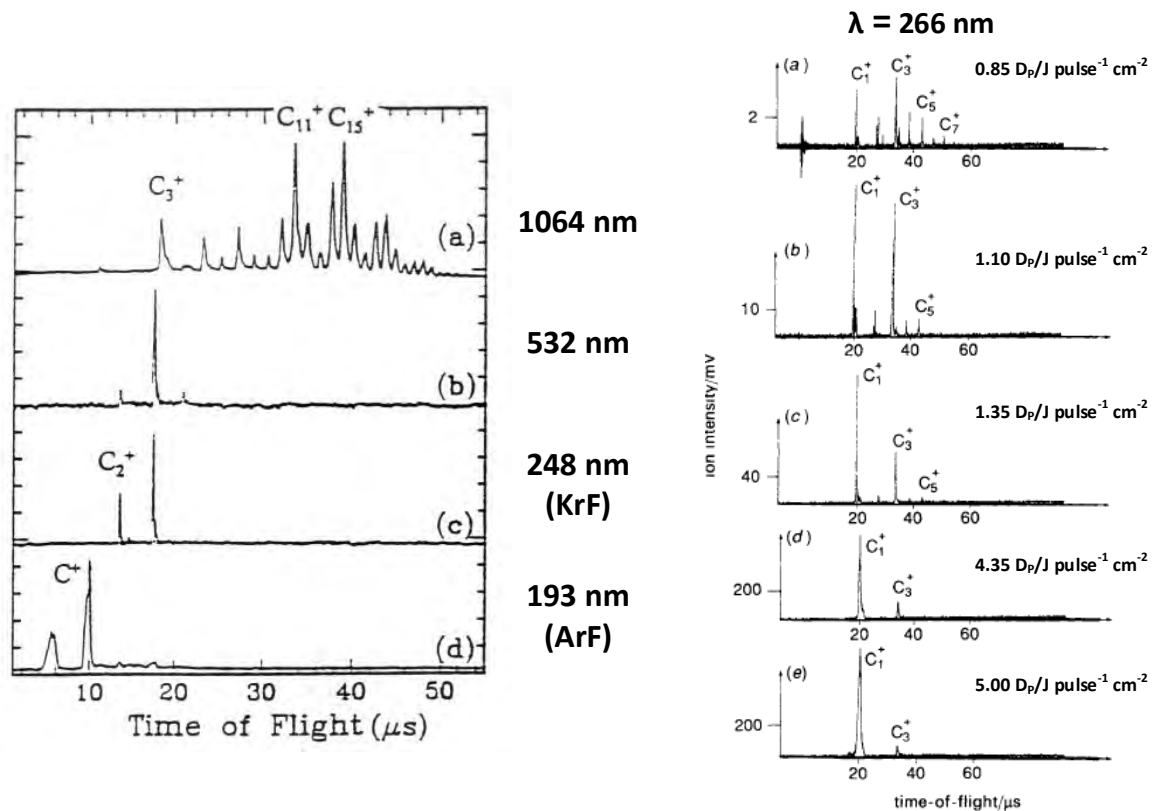
Type de laser	Exciplexe					Excimère		
Mélange gazeux	XeF	XeCl	XeBr	KrF	ArF	F <sub>2</sub> *	Kr <sub>2</sub> *	Ar <sub>2</sub> *
Longueur d'onde [nm]	351	308	282	248	193	157	146	126

Tableau II-1: Principaux mélanges gazeux et longueurs d'onde associées [92].

Le laser étant la source d'énergie de la technique d'ablation laser, c'est celui-ci qui va essentiellement conditionner les propriétés des couches obtenues. Ainsi la puissance, la longueur d'onde, la durée d'impulsion et la fréquence de tir sont les paramètres clés de la technique.

#### II.1.2.4. Influence des paramètres lasers sur la technique PLD

Parmi ces paramètres, la longueur d'onde combinée à l'énergie du faisceau sont des éléments clés du procédé expérimental. En effet, les mécanismes d'interaction entre la source laser et la cible vont conditionner la nature et l'énergie des espèces ioniques présentes dans le plasma.



*Figure II.4: Spectroscopie de masse des clusters de carbone présents dans le plasma. (à gauche en fonction de la longueur d'onde [94] et à droite en fonction de l'énergie laser[41]).*

Dans le cas particulier de l'ablation laser du carbone, la longueur d'onde du faisceau incident à la cible impacte directement la taille des clusters d'atomes de carbone (C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub><sup>+</sup>...) présents dans le plasma [41,42,91,93,94,96]. Il a notamment été montré [41,94] que plus la longueur d'onde est réduite, plus la taille des clusters est réduite. Cependant, pour une ablation réalisée à 193 nm (ArF) [94], les espèces contenues dans le plasma sont quasiment

uniquement des ions  $C^+$ . Pour une longueur d'onde de 248 nm, le plasma contient plutôt des ions  $C_2^+$  et  $C_3^+$ . De même, pour des longueurs d'onde visibles ou infrarouges, le plasma contient des agrégats d'atomes de carbone toujours plus denses (Fig. II.4 à gauche).

L'énergie du faisceau laser d'ablation influence sur la nature et l'énergie des espèces contenues dans le plasma. Plus cette énergie est élevée, plus les espèces contenues dans le plasma seront de faible dimensions (Fig. II.4 à droite). Ainsi pour les ablations à fortes énergies dans l'UV, les clusters atomiques dominant seront les  $C^+$ , et  $C_3^+$ .

Notons également l'impact direct de l'énergie du faisceau sur celle des ions contenus dans le plasma, conduisant alors une influence sur la vitesse d'expansion du plasma (Fig. II.5), leur énergie cinétique est alors plus importante [40,95]. L'énergie cinétique des ions carbone va aussi fortement conditionner la nature de la couche déposée en jouant un rôle fondamental sur la nature des liaisons interatomiques formées.

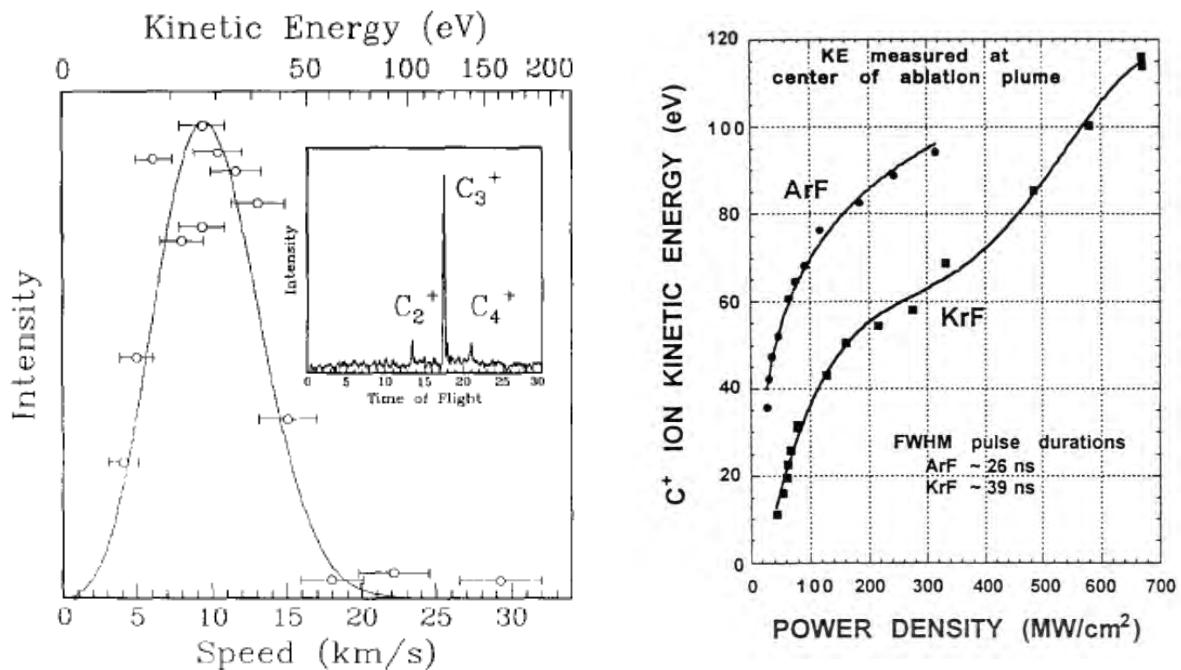


Figure II.5: Vitesse et énergie cinétique des clusters carbone  $C_3^+$  à 248 nm (à gauche) [40] et comparaison entre l'irradiation à 193 nm (ArF) et à 248 nm (KrF) [95] (à droite).

Il est important de préciser que dans un procédé d'ablation, l'énergie (ou la puissance) du faisceau laser est la plupart du temps exprimée sous la forme d'une densité d'énergie à l'impact sur la cible ou fluence  $F$ . Elle est définie par la relation suivante, dans laquelle  $S$  représente la surface d'impact sur la cible et  $E$  l'énergie du faisceau laser incidente,  $P$  la puissance du faisceau et  $\tau_{IMP}$  la durée de l'impulsion laser.

$$F = \frac{E}{S} = \frac{P * \tau_{IMP}}{S}$$

Bien que ces deux paramètres soient fondamentaux dans la technique, il ne s'agit cependant pas des seuls paramètres ayant une influence directe sur les couches déposées. Il est néanmoins nécessaire de pouvoir contrôler, mesurer et adapter ces paramètres afin de garantir une croissance de couches minces des plus optimales.

#### II.1.2.5. Principaux avantages de la PLD

La PLD est une technique présentant de nombreux avantages par rapport à d'autres procédés de croissance de couches minces ou de nanostructures. En effet le procédé est simple dans sa mise en œuvre mais offre de nombreuses possibilités quant aux paramètres permettant le contrôle des propriétés des couches déposées. Cette technologie est donc relativement flexible et moins coûteuse que la plupart des autres techniques de dépôts de couches minces. Elle nécessite peu d'équipements lourds (à l'exception du laser) et permet de travailler facilement dans des chambres de petites dimensions garantissant ainsi des dépôts de grandes qualités car peu contaminés par des impuretés résiduelles.

Ainsi, la PLD est un procédé relativement économique au regard des autres techniques de dépôts de films minces concurrentes. Bien qu'elle présente également un certain nombre de limitations inhérentes au procédé (dépôt sur de petites surfaces, homogénéité des couches, émission de macroparticules indésirables dans certains cas...), elle reste une technique très étudiée dans de nombreux laboratoires.

### II.1.3. Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude

#### II.1.3.1. Présentation de l'ensemble du dispositif

##### II.1.3.1.1. Le laser

Dans notre dispositif expérimental, nous utilisons un laser excimère LAMBDA PHYSIK® COMPex 201. Avec la configuration existante, nous avons la possibilité de travailler avec deux longueurs d'onde différentes à savoir 248 nm pour un mélange gazeux KrF ou 193 nm pour un mélange gazeux ArF. Les données des paramètres du faisceau pour ces deux longueurs d'onde sont fournies par le constructeur [97].

	Mélange gazeux ArF	Mélange gazeux ArF
Longueur d'onde [nm]	193	248
Energie maximale d'impulsion [mJ]	400	600
Puissance maximale [W]	4	5
Durée d'impulsion [ns]	20	25

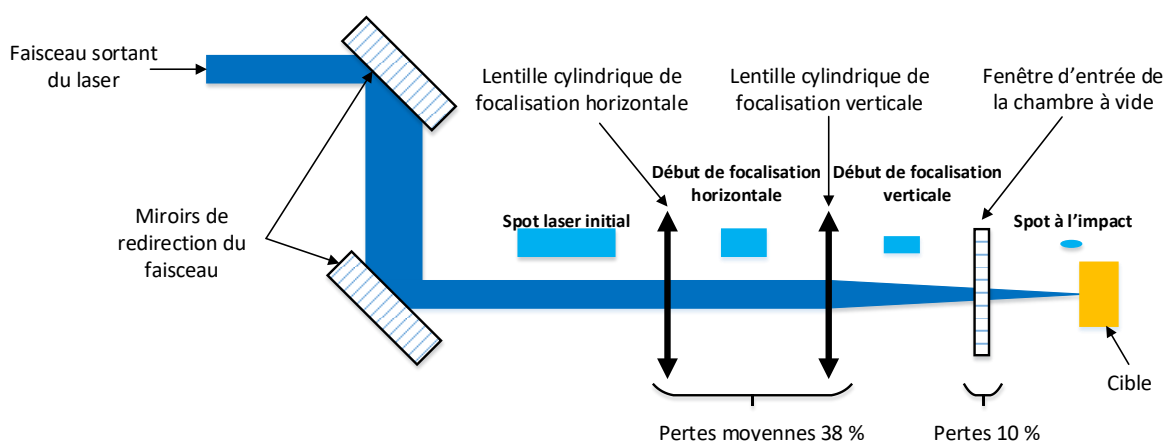
*Tableau II-2 : Paramètres du faisceau laser pour les deux mélanges gazeux utilisés.*

Ajoutons à cela que la fréquence maximale de travail, quelle que soit la longueur d'onde est ajustable de 1 à 10 Hz. Le faisceau à la sortie du laser possède une forme rectangulaire de dimension 24 mm par 6 mm [97]. Le profil d'énergie est approximativement de type flat-top.

Il est possible de contrôler l'énergie du faisceau laser à l'aide du contrôle de la haute tension appliquée aux électrodes de la cavité. Nous avons également la possibilité de travailler avec un pilotage externe du laser afin de réaliser des séquences de tirs à la demande.

#### II.1.3.1.2. Le dispositif optique de focalisation du faisceau

Le dispositif optique (Fig II.6) permettant d'adapter la forme du faisceau laser est constitué de plusieurs éléments. Deux miroirs permettent de rediriger le faisceau à 90° et 20 cm plus bas vers l'entrée de la chambre. Nous disposons de deux séries de miroirs adaptés pour chacune des longueurs d'onde. Les pertes liées à ces miroirs sont très faibles et ont été mesurées à moins de 1%.



*Figure II.6 : Banc optique permettant la focalisation du faisceau laser sur la cible.*

Afin de focaliser le laser sur la cible placée à l'intérieur de la chambre, on utilise un jeu de deux lentilles cylindriques. La première permet de focaliser le faisceau horizontalement et

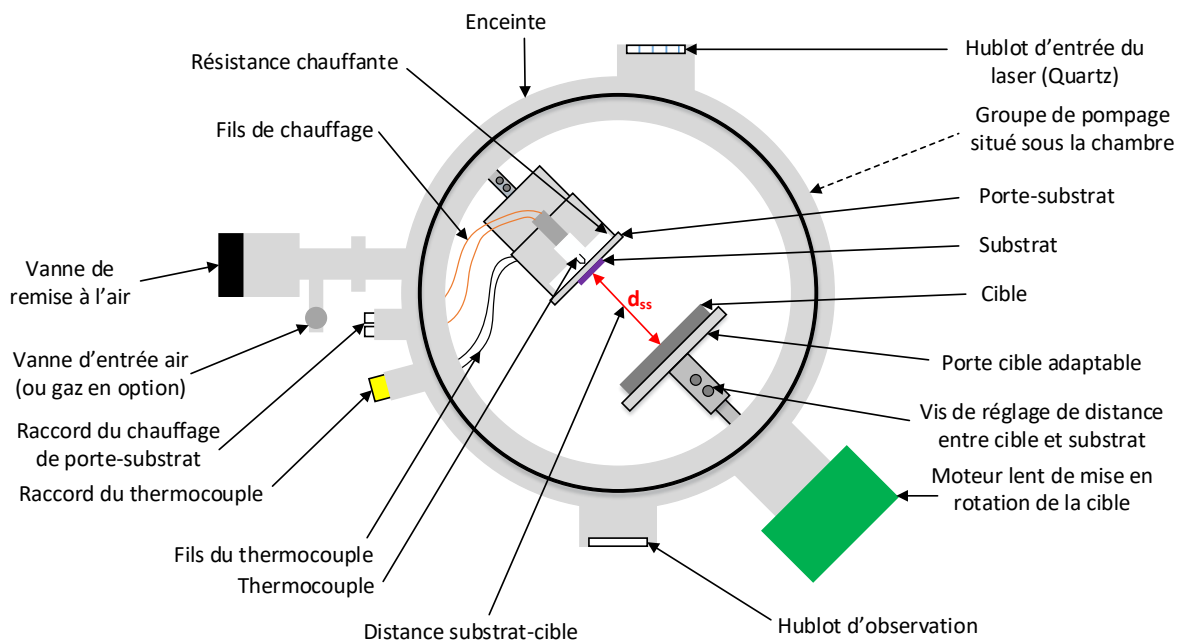
la seconde permet de le focaliser verticalement. Ces lentilles sont adaptées aux deux longueurs d'onde. Néanmoins compte tenu de l'usure régulière de ces éléments et à leur utilisation dans l'UV profond, les lentilles représentent d'importantes pertes d'énergie. Ces pertes sont d'environ 38 % sur l'ensemble de la gamme d'énergie du faisceau laser.

À l'entrée la chambre, se trouve un hublot d'entrée en quartz suprasil. Ce hublot permet le passage du faisceau laser à 193 nm et 248 nm. Les pertes de cette fenêtre sont de 10 % pour un élément neuf et peuvent atteindre 30 % si le hublot est usagé (recouvert progressivement par les dépôts successifs liés à l'ablation de matière).

### II.1.3.1.3. L'enceinte de dépôt

L'enceinte à vide est un dispositif conçu sur mesure dans les années 1990 pour réaliser des dépôts par ablation laser au laboratoire ICube. La chambre est montée sur un châssis réglable en hauteur de manière à adapter la hauteur à l'entrée du faisceau laser par le hublot.

Le laser atteint la cible avec une incidence de 45°. Le porte cible est interchangeable selon la nature et le diamètre des cibles utilisées. Il est couplé à un moteur permettant de mettre en rotation la cible durant toute la durée du dépôt (1 rpm). Placé parallèlement en face de la cible, le porte-substrat est équipé d'un dispositif permettant de le mettre en chauffe jusqu'à une température maximale de 900°C. La distance entre cible et substrat est également ajustable. La figure suivante donne un aperçu de la configuration de la chambre à vide.



**Figure II.7: Géométrie de la chambre d'ablation laser utilisée dans cette étude.**



Afin de maintenir la pression résiduelle inférieure à  $10^{-7}$  mbar, la chambre est équipée d'un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire ADIXEN® ACP 15 et d'une pompe turbomoléculaire à paliers magnétiques ALCATEL® ATH 400 M. La pression à l'intérieur de la chambre est contrôlée à l'aide de deux jauges de pression, une WRG (Wide Range Gauge) et une jauge Pirani.

#### II.1.3.1.4. Dispositif de mise en température

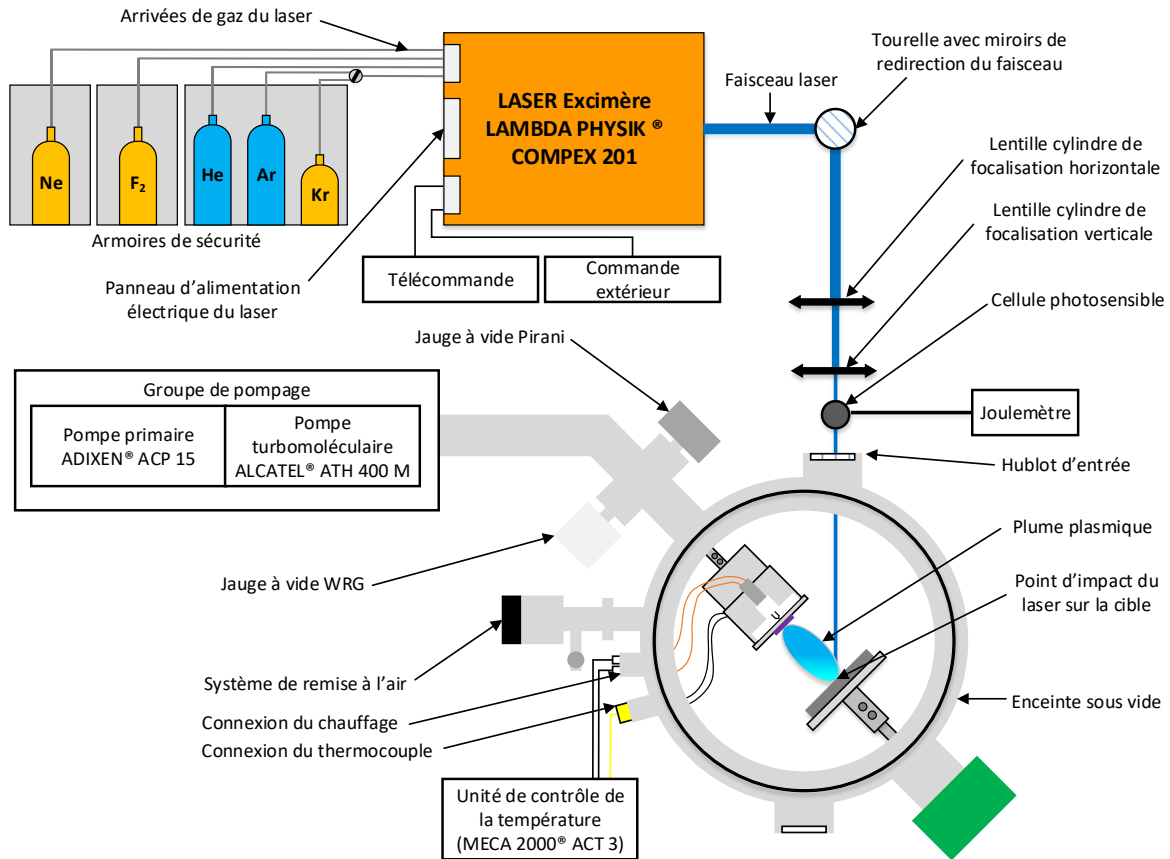
Afin de pouvoir mettre en température le substrat lors de certains dépôts, le porte-substrat est équipé d'une résistance électrique. Le chauffage du porte-substrat se fait par rayonnement. Enfin, le substrat est porté à la température voulue par contact. L'utilisation d'un porte-substrat en molybdène pour les dépôts en température permet d'optimiser la diffusion de chaleur grâce au caractère réfractaire du molybdène.

La mise en température peut être contrôlée à l'aide d'un régulateur MECA 2000® ACT 3 permet la montée en température de 22 à 900 °C mais il est aussi possible d'utiliser directement une alimentation de laboratoire stabilisée 60 V / 20 A si plus de puissance est nécessaire (sans régulation). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple EURO THERM® monté à l'arrière du porte-substrat. La différence de température entre celle mesurée à l'aide du thermocouple à l'arrière du porte-substrat et celle réellement présente à la surface du substrat a été mesurée et reportée dans des abaques.

#### II.1.3.1.5. Système complet

L'ensemble du dispositif d'ablation laser de cette étude est présenté dans la figure II.8.

Le même dispositif expérimental est utilisé dans cette étude pour réaliser les dépôts de couches minces carbonées ainsi que lors de la croissance de nanoparticules de semi-conducteurs.



*Figure II.8: Schéma du dispositif complet de PLD du laboratoire ICube.*

### II.1.3.2. Détermination et contrôle de la densité d'énergie

Un des paramètres clé de l'ablation laser pulsée est la densité d'énergie du faisceau atteignant la cible. Elle va directement conditionner les espèces contenues dans le plasma. Il est essentiel d'en avoir un contrôle précis. La mesure de l'énergie n'étant pas directement possible dans la chambre (compte tenu la forte densité d'énergie du faisceau focalisé à cet endroit). La mesure doit être effectuée avant la chambre en tenant compte des pertes causés par le hublot. On définit  $E_H$  l'énergie avant le hublot,  $E_I$  l'énergie à l'impact sur la cible et  $Pr_H$  les pertes du hublot en %.

$$E_H = E_I * \left(1 + \frac{Pr_H}{100}\right)$$

L'énergie  $E_I$  permet de déterminer l'énergie surfacique, plus couramment appelée fluence. Il s'agit en fait d'exprimer l'énergie du faisceau laser lors de l'impact en fonction de la surface de l'impact. La fluence notée  $F$  et communément exprimée en  $J/cm^2$  est alors définie par la formule suivante avec  $S$  correspondant à la surface de l'impact en  $cm^2$  et  $E_I$  l'énergie d'impact en  $J$ .

$$F = \frac{E_I}{S}$$

Dans la pratique, on définit une fluence de travail et on détermine l'énergie de faisceau nécessaire pour la respecter. Connaissant les pertes du hublot mesurées à 10 %. On peut directement exprimer l'énergie nécessaire à l'entrée de la chambre  $E_H$  par l'expression suivante :

$$E_I = F * S \text{ d'ou } E_H = 1,1 * F * S$$

Pour contrôler de manière optimale cette densité d'énergie et afin de garantir des conditions identiques lors des différents dépôts, on utilise un joulemètre numérique relié à une cellule photosensible placée à l'entrée de la chambre sur le rail du banc optique lors de la mesure. Cet appareil permet de fournir une valeur d'énergie instantanée, mais permet aussi de moyennner cette valeur sur un certain nombre d'impulsions. On obtient ainsi une valeur suffisamment précise de l'énergie, garantissant une fluence identique lors des différents dépôts.

Le banc optique (position des miroirs et des lentilles) a été calibré de manière à obtenir une surface d'impact la plus faible possible, garantissant ainsi une plage de fluence plus importante. L'impact est centré sur la cible en face du substrat et sa surface a été déterminée sous microscope avec une grande précision. Celle-ci diffère très légèrement entre le faisceau à 193 nm et celui à 248 nm.

### II.1.3.3. Paramètres spécifiques au système

Le tableau suivant résume les paramètres expérimentaux de notre système de PLD.

	Mélange gazeux ArF	Mélange gazeux KrF
Longueur d'onde [nm]	193	248
Plage d'énergie du laser [mJ]	30 – 400	30 - 600
Surface d'impact [mm <sup>2</sup> ]	0,976	1,0932
Plage de fluence possible [J/cm <sup>2</sup> ]	2,4 – 7	2,33 – 15,6
Distance substrat cible [cm]	5	
Vide minimum pour le dépôt [mbar]	10 <sup>-7</sup>	
Plage de température [°C]	22 - 980	
Plage de fréquence [Hz]	1 – 10	

Tableau II-3: Paramètres propres à la PLD utilisés pour cette étude.

La fluence maximale accessible en ArF s'explique par d'importantes pertes dans l'air. En effet, lors de l'utilisation d'un mélange ArF, le faisceau à 193 nm interagit avec l'oxygène présent dans l'air ambiant et le dissocient, provoquant la formation d'ozone et induisant d'importantes pertes d'énergie (mesurées à environ 57%/m). On ajoute à cela le fait que le laser fournit également moins de puissance en ArF.

#### II.1.3.4. Choix des cibles et des substrats

Les cibles et les substrats ont été choisis de sorte à permettre la meilleure reproductibilité ainsi qu'une adaptabilité aux différentes techniques de caractérisation. Les principales caractéristiques des différentes cibles sont les suivantes :

- Graphite de haute pureté : On utilise une cible en graphite de pureté « nucléaire » (99,999 %) pour l'ensemble des dépôts de carbone. Cette cible permet la croissance à température ambiante de couches minces de DLC de très grande pureté sans présence d'hydrogène ou d'autres éléments.
- Plaquette de Silicium ultra pure : On utilise cette cible découpée d'un wafer de Si pour faire croître des nanocristaux de Si à la surface du substrat.
- Germanium massif : Cette cible intrinsèque permet d'évaporer des atomes de Ge dans la synthèse contrôlée de nanocristaux de SiGe.

Les substrats sont principalement choisis en fonction des caractérisations que l'on souhaite effectuer, chacune nécessitant des propriétés particulières. Ainsi, on utilise les substrats suivants :

- Si (1 x 1 cm) : Les substrats de Si sont découpés dans un wafer, offrant une excellente planéité et une rugosité de surface négligeable (moins de 1 nm). Ils sont donc tout particulièrement indiqués pour les échantillons de calibration car ils permettent une mesure très précise de l'épaisseur de matière déposée.
- SiO<sub>2</sub> (63 nm) / Si (1 x 1 cm) : Une oxydation sèche à 1100 °C pendant 50 min permet de faire croître une couche d'environ 63 nm d'oxyde de silicium à la surface de Si. Cette couche isolante et amorphe permet d'empêcher la coalescence lors des dépôts de semi-conducteurs à haute température. Elle permet aussi la formation de DLC à basse température.
- Quartz (1 x 1 cm) : Les substrats de Si et SiO<sub>2</sub> étant opaques, il n'est pas possible d'utiliser ces derniers pour effectuer des caractérisations optiques. On utilise donc

des quartz polis et rectifiés afin de pouvoir réaliser les mesures de transmission et d'absorption des couches déposées.

- Verre (1 x 1 cm) : Le quartz est un substrat relativement coûteux, nous utilisons également un matériau transparent alternatif à faible coût. Pour ce faire, nous utilisons des substrats de verre découpés aux bonnes dimensions dans des plaquettes destinées à la microscopie optique.

Pour chacune de ces cibles et chacun de ces substrats, nous utilisons le même porte-cible et le même porte-substrat. Notons aussi que pour l'ensemble de nos dépôts, la distance substrat-cible est fixée à 5 cm.

## II.1.4. Épaisseurs des couches carbonées

### II.1.4.1. Détermination des vitesses de dépôt

#### II.1.4.1.1. Méthode utilisée

Afin de pouvoir contrôler avec une bonne précision l'épaisseur des couches déposées, il est nécessaire de déterminer préalablement la vitesse d'ablation de chacun des éléments. Dans notre cas, il existe une méthode simple basée sur le calcul de la vitesse de croissance notée  $v_D$ . Cette vitesse dépend de la fluence à laquelle le dépôt est effectué. Il est donc nécessaire de la mesurer précisément à chacune des fluences à laquelle nous effectuons un dépôt.

Des dépôts sont donc effectués pour différentes fluences, pour chacune des cibles et ce, également aux deux longueurs d'onde disponibles. Une zone est masquée sur chaque substrat afin de conserver une partie vierge formant ainsi une marche avec la partie recouverte par le dépôt. La hauteur de marche est mesurée à l'aide d'un profilomètre (Dektak150) et on obtient alors l'épaisseur de la couche déposée. Le temps du dépôt a été imposé par le nombre d'impulsions laser, nous pouvons donc déduire la vitesse de dépôt de chaque élément.

La vitesse de dépôt s'exprime en  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour une fréquence de tir donnée. Nous choisirons d'exprimer  $v_D$  pour une fréquence de tir de 10 Hz que nous conservons constante dans l'ensemble de nos dépôts. On peut aussi exprimer cette grandeur en considérant l'épaisseur déposée par impulsion. On exprime alors  $v_D$  en  $\text{Å}\cdot\text{tir}^{-1}$ . Ces différents paramètres sont liés par la formule suivante où  $f$  est la fréquence des impulsions,  $d$  l'épaisseur du dépôt et  $N$  le nombre de tirs laser effectués :

$$v_{D,f}[nm.min^{-1}] = \frac{d [nm]}{t [min]} \text{ et } v_D[\text{\AA}.tir^{-1}] = \frac{d [\text{\AA}]}{N} = \frac{d [\text{\AA}]}{t[s] * f}$$

Cette mesure doit s'effectuer de la manière la plus précise possible car elle conditionne une épaisseur contrôlée de la couche déposée. C'est pourquoi ces calibrations sont effectuées pour des temps relativement longs afin d'obtenir des épaisseurs suffisamment épaisses (typiquement entre 30 et 100 nm) permettant ainsi une très bonne précision lors de la mesure profilométrique. La même méthode est appliquée à l'ensemble des éléments.

#### II.1.4.1.2. Vitesse de dépôt du carbone

Comme nous travaillons avec deux longueurs d'onde différentes lors de la croissance de films minces de DLC, les vitesses de dépôt doivent être effectuées indépendamment pour chacune d'entre elles. Nous avons choisi de comparer 3 fluences différentes : la première assez faible de 2,5 J/cm<sup>2</sup>, une valeur moyenne à 5 J/cm<sup>2</sup> et une plus élevée à 10 J/cm<sup>2</sup> (limitée à 7 J/cm<sup>2</sup> en ArF pour les raisons citées précédemment).

La vitesse de dépôt dépend aussi de la géométrie de l'installation. La transparence du hublot d'entrée de la chambre va également influencer sur l'énergie du faisceau sur la cible et donc sur la fluence et la vitesse de dépôt. Il est essentiel de contrôler régulièrement les vitesses de dépôt afin de garantir des épaisseurs de couches reproductibles. Lors de toutes modifications dans le dispositif optique ou encore lors de passage d'un mélange gazeux à l'autre une recalibration des vitesses de dépôt a été effectuée. Les vitesses de dépôts du carbone relevées dans différentes configurations sont présentés sur la figure II.9.

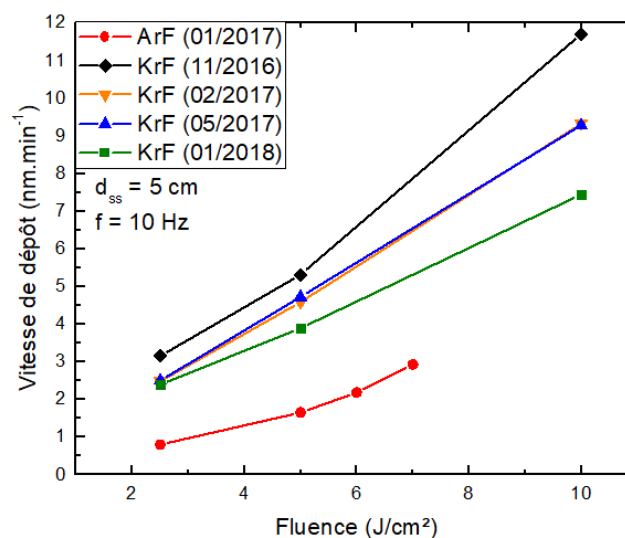


Figure II.9 : Vitesse de dépôt du carbone en fonction de la longueur d'onde du laser et de la fluence exprimée en nm.min<sup>-1</sup> pour une fréquence de tir de 10 Hz (multiple).

L'évolution des vitesses de dépôts du carbone suit un comportement quasi-linéaire entre 2,5 et 10 J/cm<sup>2</sup> pour les couches réalisées à une longueur d'onde de 248 nm (KrF). Cette tendance est identique pour les dépôts effectués à 193 nm (ArF). Au vu d'un tel comportement, une extrapolation des vitesses de dépôts intermédiaires est possible, et ce quelle que soit la fluence dans la gamme dans laquelle les mesures ont été effectuées.

#### II.1.4.1.3. Contrôle de l'épaisseur des couches

Grace aux vitesses de dépôt du carbone mesurées, il est simple de réaliser des dépôts de n'importe quelle épaisseur. Il faut garder à l'esprit que la vitesse de dépôt reste associée à la fluence utilisée lors du processus d'ablation. Le temps de dépôt  $t$  est déterminé pour une fréquence donnée et une distance substrat-cible de 5 cm à l'aide de l'expression suivante :

$$t[\text{min}] = \frac{d [\text{nm}]}{v_D [\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}]}$$

Grace à ces mesures (voir II.1.4.1.2.), nous disposons de l'ensemble des paramètres nécessaires au dépôt d'une couche mince de carbone d'épaisseur déterminée. Un contrôle régulier des conditions expérimentales permet de garantir une excellente reproductibilité, régulièrement vérifiée dans le cadre de notre étude.

### II.1.5. Croissance des nanocristaux semi-conducteurs

#### II.1.5.1. Détermination des proportions de Si et Ge à apporter

##### II.1.5.1.1. Vitesses de dépôt du Si et du Ge

Afin de déterminer les vitesses de dépôts du Si et du Ge, nous utilisons la même méthode que celle utilisée pour le carbone. Cependant, l'ensemble des dépôts semi-conducteurs sont effectués à la seule longueur d'onde de 248 nm. Le graphique suivant présente les vitesses de dépôt par impulsion du Si et du Ge pour distance cible-substrat  $d_{ss}$  de 5 cm.

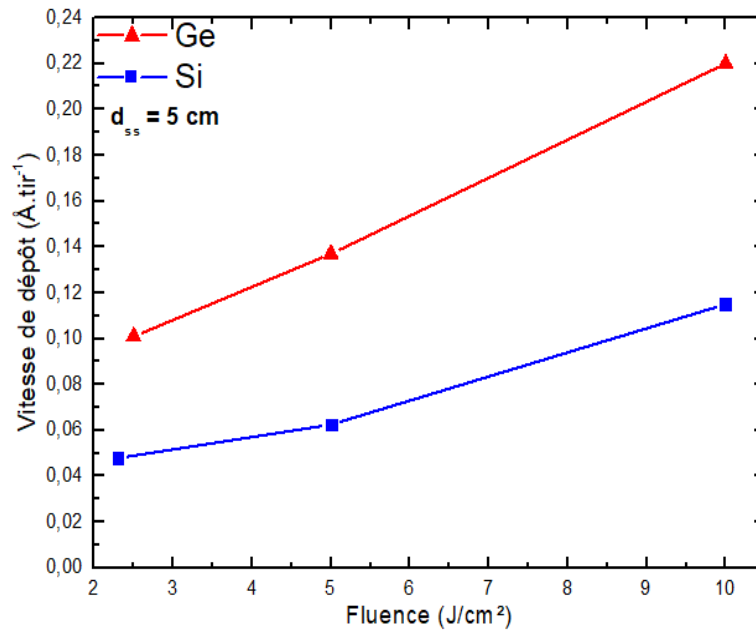


Figure II.10: Vitesse de dépôt du Si et du Ge en Å.tir<sup>-1</sup> pour une longueur d'onde de 248 nm.

Un comportement similaire à celui du carbone est observé pour le Si et le Ge, à savoir une évolution quasi-linéaire dans l'intervalle de fluence considéré. On constate que les deux éléments ont des vitesses de dépôt très différentes. En effet, le Ge permet de faire croître des couches près de deux fois plus rapidement que pour le Si.

On remarque également que les valeurs de vitesse de dépôts restent bien inférieures à l'Å.tir<sup>-1</sup>. Cela signifie qu'il est possible de contrôler les quantités de matière déposée avec une précision inférieure à la monocouche atomique.

#### II.1.5.1.2. Méthode de maintien d'un rapport de Si et Ge défini

Dans la section précédente, il a été démontré que le Si et le Ge ne présentaient pas les mêmes vitesses de dépôts. Par conséquent, si on souhaite réaliser des dépôts dont les concentrations relatives en Si et Ge sont imposées, il est impératif de contrôler les quantités relatives de matière ablatée de chaque élément. Soit  $\gamma$  la concentration en Si dans une couche mince d'alliage Si $_{\gamma}$ Ge $_{1-\gamma}$ . Une couche d'alliage est obtenue en alternant des salves de tirs sur la cible de Si et sur celle de Ge. Il est important de préciser que pour maintenir une distribution homogène de chaque élément dans la couche déposée, il est nécessaire de limiter le nombre de tirs successifs sur une même cible.

La cible étant en rotation à une vitesse d'un tour par minute, il y aura 60 impacts (en forme de tore) à chaque minute, si la fréquence de répétition du laser est limitée à 1Hz. Les



deux cibles sont juxtaposées judicieusement de manière à ablater alternativement le Ge et le Si lors de chaque tour complet du porte-cible. Cette ablation alternative va compenser la différence entre les deux vitesses de dépôts. On note  $\mu$  le rapport de vitesse de dépôt entre le Si et Ge pour une fluence donnée.

$$\mu = \frac{v_{D,Ge}}{v_{D,Si}}$$

On en déduit le pourcentage relatif de tirs à effectuer sur les cibles de Si et de Ge permettant de respecter la concentration  $\Upsilon$  prédéterminée. Soit l'épaisseur totale de matière que l'on souhaite déposer  $d_T$ . Cette quantité contient les épaisseurs équivalentes de Si et de Ge nécessaires, notées respectivement  $d_{Si}$  et  $d_{Ge}$  et déterminées par les relations suivantes :

$$d_{Si} = d_T * \Upsilon \text{ et } d_{Ge} = d_T * (1 - \Upsilon)$$

À partir de cette relation, il est possible de déterminer à l'aide de la vitesse de dépôt de chaque élément, le nombre de tirs à effectuer sur chacune des cibles ( $N_{Si}$  et  $N_{Ge}$ ) et exprimer cette valeur en fonction du nombre de tirs total ( $N_T$ ). On peut écrire :

$$N_{Si} = \frac{d_{Si}}{v_{D,Si}} \text{ et } N_{Ge} = \frac{d_{Ge}}{v_{D,Ge}} \text{ avec } N_T = N_{Si} + N_{Ge}$$

Il est préférable de développer cette formule pour obtenir une valeur générale du pourcentage de tirs à effectuer sur la cible de Si (ou de façon équivalente pour le Ge) qu'on peut noter  $\%_{Si}$  et qui est déterminé à l'aide de l'expression suivante :

$$\%_{Si} [\%] = 100 * \frac{\Upsilon * v_{D,Ge}}{\Upsilon * v_{D,Ge} + (1 - \Upsilon) * v_{D,Si}} \text{ et } \%_{Ge} [\%] = 100 - \%_{Si}$$

Une fois le nombre de tirs lasers à effectuer sur chacune des cibles obtenu, on les place astucieusement de manière à ce que le pourcentage d'impacts sur chacune d'entre elles corresponde à la valeur calculée.

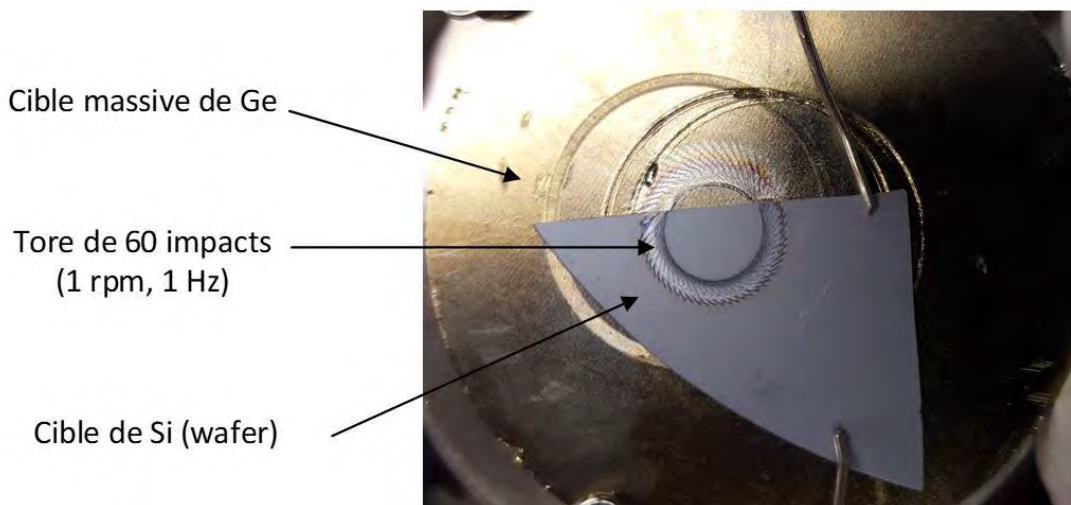


Figure II.11: Position des cibles lors de la croissance d'un alliage  $Si_\Upsilon Ge_{1-\Upsilon}$  avec  $\Upsilon = 0.5$ .

Dans notre étude, nous utilisons une cible massive de germanium sur laquelle on place la cible de silicium (wafer) (Fig II.11). La différence d'épaisseur induite par cette superposition (400  $\mu\text{m}$ ) ne modifie pas les paramètres d'ablation car elle est très faible devant la distance focale des lentilles du faisceau (d'environ 30 cm).

### II.1.5.2. Mise en température et croissance des nanocristaux

Il a été démontré, dans le cas d'autres technique de dépôts, que la croissance de nanoparticules de semi-conducteurs nécessite des températures de substrat élevées [98]. La température va fortement influencer la morphologie et la densité des particules formées. Dans notre cas, nous utilisons des substrats de Si recouverts par une fine couche de  $\text{SiO}_2$  afin d'empêcher les atomes de Si arrivant à la surface du substrat, de former une couche cristalline par épitaxie. Le chauffage par conduction thermique permet d'imposer à la surface de l'oxyde, une température constante qui favorise le phénomène de coalescence. La température est maintenue constante durant toute la durée du dépôt qui ne débute que lorsque cette température est stabilisée.

## II.2. Le traitement laser de surface des couches

### II.2.1. Introduction

#### II.2.1.1. Définition

Les mécanismes de l'interaction entre un laser et la matière conduisent à des modifications physico-chimiques et/ou structurelles au niveau de la zone irradiée. Ces mécanismes peuvent avoir des effets extrêmement variés.

Les propriétés du matériau irradié, les propriétés de la lumière laser et de l'ensemble des phénomènes d'interaction conditionnent les modifications provoquées lors du traitement. Au niveau du faisceau laser, on peut notamment citer la longueur d'onde (en rapport avec le coefficient d'absorption du matériau) et l'énergie utilisée comme principaux facteurs impactant les effets d'un traitement. La durée d'impulsion, la fréquence et le nombre consécutifs d'impulsions lasers (notamment à travers l'accumulation thermique induite par l'irradiation) sont également des paramètres importants. L'ensemble de ces conditions détermine une puissance équivalente à une quantité d'énergie apportée à la matière irradiée.

En fonction de ses différentes valeurs, les effets sur le matériau peuvent varier. Au niveau de la matière irradiée, de nombreux paramètres physico-chimiques et structurels influent sur le phénomène d'interaction laser-matière. Le coefficient d'absorption par exemple permet au faisceau laser de pénétrer plus ou moins profondément dans la couche ayant pour effet d'affecter une zone ou un volume plus ou moins important. D'autre part, la conductivité thermique et les propriétés structurelles de surface influent également sur les dimensions de la zone affectée.

Au vu de la multiplicité de paramètres ayant une influence dans l'interaction laser-matière, il est très complexe d'en prévoir les effets. Ainsi, dans les possibilités qu'offrent les traitements lasers, on peut notamment évoquer la texturation (apport ou modification des structures présentes sur une surface), la passivation, l'abrasion, la fusion ou encore l'ablation des premières couches (décapage). On retrouve ces techniques dans de très nombreux domaines tel que le biomédical, la microélectronique ou l'optique.

#### II.2.1.2. Objectifs du traitement laser sur les couches de DLC

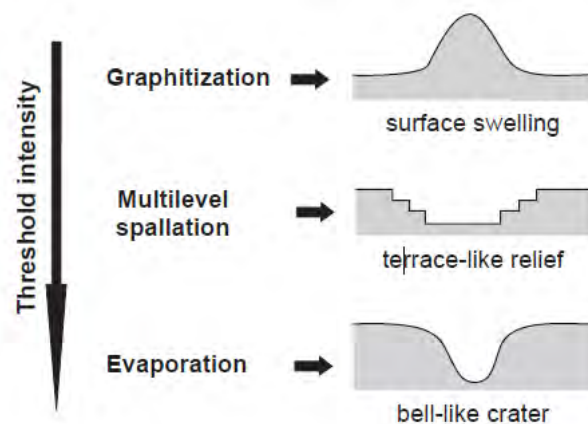
L'objectif de cette étude est la synthèse d'électrodes transparentes, c'est-à-dire un matériau possédant une très grande transparence (principalement dans le domaine du visible) et capable de conduire le courant. Or l'approche basée sur le DLC déposé par PLD permet de satisfaire le critère de transparence. Le DLC est composé d'un mélange de liaisons atomiques  $sp^3$  (type diamant) et de liaisons  $sp^2$  (type graphite) réparties de manière quasi-homogène. La présence en grand nombre des liaisons de type diamant lui confère une forte isolation électrique. La nécessité d'apporter de la conductivité conduit alors à devoir modifier la structure du DLC afin de l'enrichir localement en liaisons  $sp^2$ . Ces liaisons possèdent les propriétés du graphite et sont donc synonyme de conductivité pour le matériau.

Le but principal du traitement laser du DLC est de réorganiser les liaisons  $sp^3$  présentes à la surface de la matière en liaisons  $sp^2$ . L'utilisation d'un laser dans le domaine UV permet de traiter le matériau à sa surface. En effet, le DLC bénéficiant d'une relative grande opacité dans l'UV, l'énergie du faisceau laser sera donc majoritairement absorbée en surface, apportant ainsi la conductivité nécessaire à la réalisation de l'électrode, tout en conservant une transparence suffisante.

### II.2.1.3. État de l'art

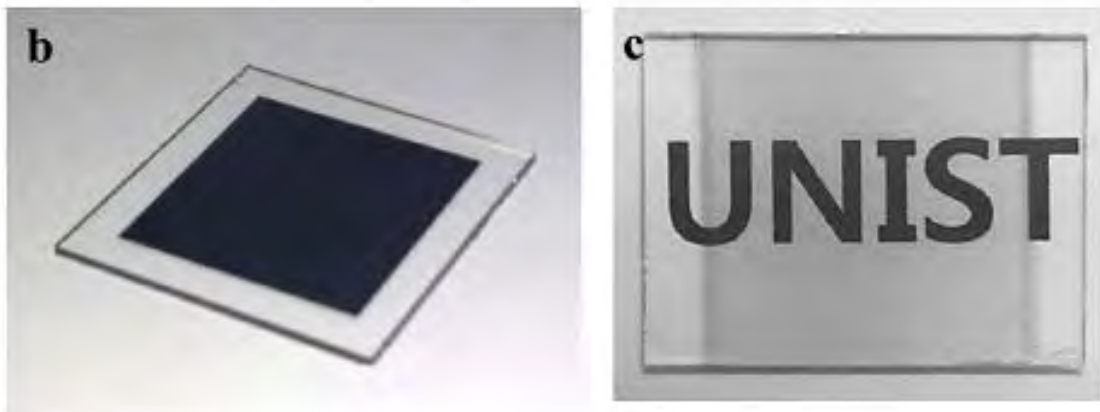
Dans la littérature, de très nombreuses publications traitent du DLC et des propriétés de celui-ci. Cependant, les études portant sur le traitement laser de celui-ci sont plutôt rares. On retrouve notamment quelques articles traitant d'un procédé laser appliqué au DLC dans l'objectif d'en structurer la surface [56,57]. Ces quelques études montrent l'impact de tirs lasers à haute énergie sur la surface du DLC. On note majoritairement l'apparition de cratères lors de l'impact d'une source laser avec la surface. Il est aussi important de préciser qu'une graphitisation de la couche est généralement observée.

Cependant, pour la plupart des traitements appliqués aux couches de DLC, un laser infrarouge ou visible est utilisé. Une étude complète [99] montre par exemple, l'impact de la durée d'impulsion et de la longueur d'onde utilisée lors du traitement. En fonction de cette durée d'impulsion (fs, ps et ns), les effets sur le matériau vont être très différents, allant de la graphitisation à la destruction complète de la couche. Il est également remarqué, que plus la durée d'impulsion augmente, plus la valeur de fluence du seuil d'ablation augmente. Cette étude s'appuie sur l'utilisation de lasers dont les longueurs d'onde sont dans l'infra-rouge et le visible (de 539 à 1078 nm). Elle n'est donc pas directement comparable au procédé que nous utilisons avec notre laser ultraviolet. Les propriétés optiques du DLC ne sont pas du tout les mêmes dans l'infra-rouge et dans l'ultraviolet, principalement au niveau de l'absorption de la lumière conduisant à une réaction très différente (conduction thermique, échauffement, extension de la zone affectée thermiquement, modification de la structure...). Cependant, il est intéressant de relever l'impact de l'énergie laser sur la structure et de noter l'existence d'un seuil d'énergie  $E$  entre une probable graphitisation de la couche (aux environs de  $0,15 \text{ J/cm}^2$ ) et sa délamination ( $E > 0,2 \text{ J/cm}^2$ ), son évaporation ( $E > 0,4 \text{ J/cm}^2$ ) ou sa destruction.



*Figure II.12: Effet d'un traitement laser (539 nm – 220 ps) sur une couche de DLC en fonction de l'énergie du faisceau [99].*

D'autre part, il a aussi été démontré la possibilité de réaliser des conducteurs transparents à base de films minces de DLC [58]. Néanmoins, dans cette étude, le laser employé pour le traitement est un laser infrarouge (1070 nm) continu d'une puissance de 2 kW. Une résistance de surface de  $2050 \Omega$  est obtenue pour une transparence approchant les 80 % dans le domaine visible pour des surfaces de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  (traitement par balayage). Il s'agit de l'étude s'approchant le plus de l'objectif de ce travail. Cependant, cette étude utilise des films épais de DLC (510 nm) et la graphitisation se produit dans l'ensemble de la couche. Le DLC étant relativement transparent dans l'infrarouge, le faisceau laser de forte puissance traite toute l'épaisseur de la couche de façon similaire. Sur la figure II.13, on observe à gauche le DLC (510 nm) après dépôt et à droite ce même DLC après traitement.



*Figure II.13: Électrodes transparentes réalisées par traitement laser infrarouge d'une couche de 510 nm de DLC (à gauche avant traitement, à droite après traitement) [58].*

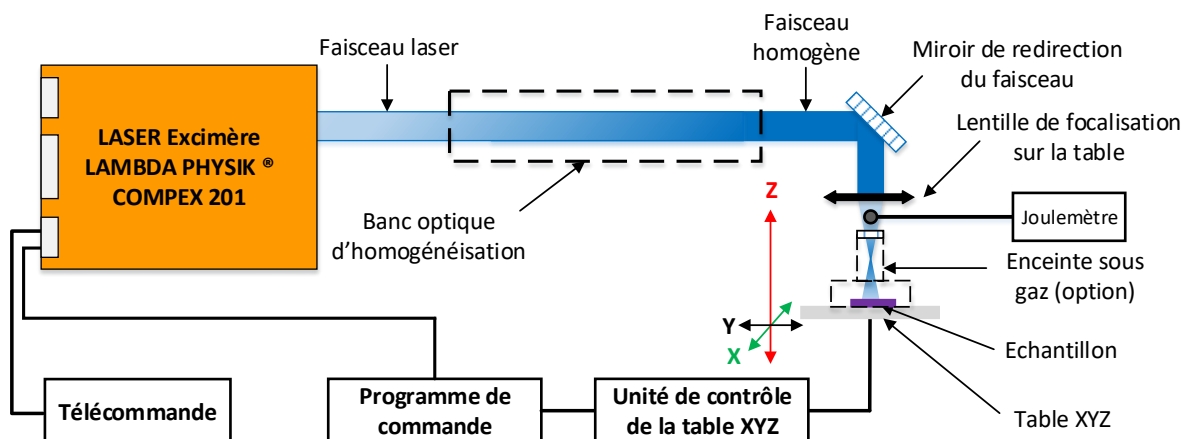
L'utilisation d'un laser UV tire profit des propriétés optiques des matériaux dans cette gamme de longueurs d'onde. C'est principalement son opacité qui est intéressante car elle va garantir une absorption de l'énergie du faisceau uniquement en surface induisant de ce fait des modifications locales et ce, sans affecter l'ensemble de la structure ou encore le substrat. Cependant, très peu d'études [57,100] et d'expérimentations montrent les effets d'un traitement laser UV sur une couche de DLC. On retrouve principalement un article [100] traitant de la création de contacts électriques sur des couches de diamants (obtenues par CVD) par laser excimère ArF (193 nm – 20 ns). Il y est montré que le traitement laser provoque la formation de zones graphitiques de forte rugosité et présentant une résistivité compatible (proche de celle du graphite naturel) avec la réalisation de structures conductrices ( $4,0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Cependant, l'étude présente des niveaux de densité d'énergies de traitement très élevés ( $7 \text{ J/cm}^2$ ), et aucune information sur la transparence du contact n'est donnée.

Le peu de références de la littérature sur le traitement laser par excimère UV des couches de DLC obtenues par ablation laser nous conduit donc à adopter une approche fortement expérimentale. Cependant, certains comportements mis en évidence avec des traitements lasers aux paramètres approchant nos conditions expérimentales permettent de guider les choix effectués (notamment en terme de seuils d'énergies).

## II.2.2. Dispositif de traitement laser utilisé

### II.2.2.1. Installation de traitement laser de surface

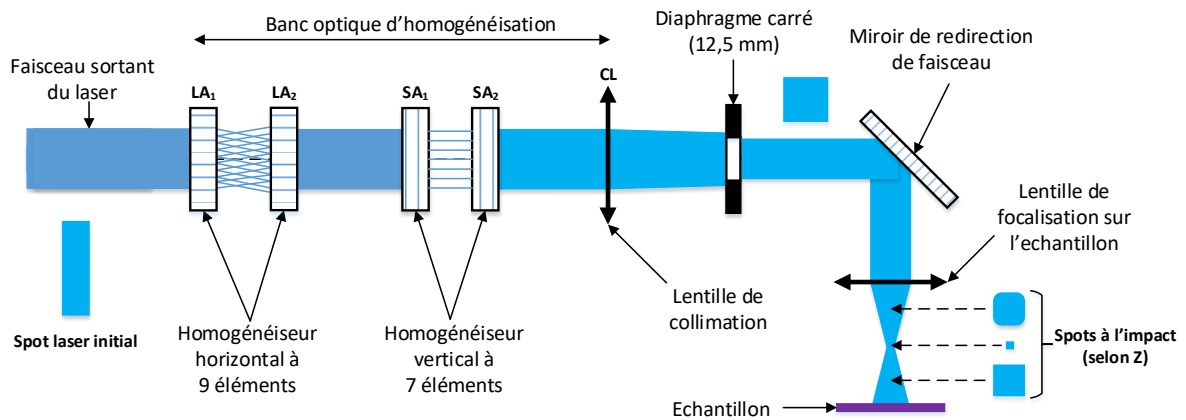
Afin de réaliser nos traitements, nous utilisons un dispositif expérimental composé de plusieurs éléments. On retrouve le laser excimère (identique à celui utilisé pour l'ablation laser pulsée), un banc optique équipé d'un homogénéiseur de faisceau et un plateau mobile sur trois axes commandé par ordinateur. Cette table XYZ permet d'accueillir les échantillons et de les présenter au faisceau laser.



*Figure II.14: Schéma de principe de l'installation de traitement laser.*

Ainsi, la commande de la table XYZ permet de déplacer l'échantillon sous le faisceau laser, dont la dimension est contrôlée par la position en Z. En effet, à la sortie du laser (Fig. II.14 et II.15), le faisceau traverse un homogénéiseur horizontal à 9 éléments ( $LA_1$  et  $LA_2$ ) suivi d'un homogénéiseur vertical à 7 éléments ( $SA_1$  et  $SA_2$ ) et d'une lentille de collimation (CL) permettant d'obtenir (après diaphragme) un faisceau homogène sur une dimension proche des  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Une lentille permet de focaliser ce faisceau sur l'échantillon. En fonction de la position en Z (c'est-à-dire en hauteur), l'échantillon se situe plus ou moins proche de la distance focale de la lentille et les dimensions du faisceau en sont directement dépendantes. La forme du faisceau est légèrement différente entre les positions avant la distance focale

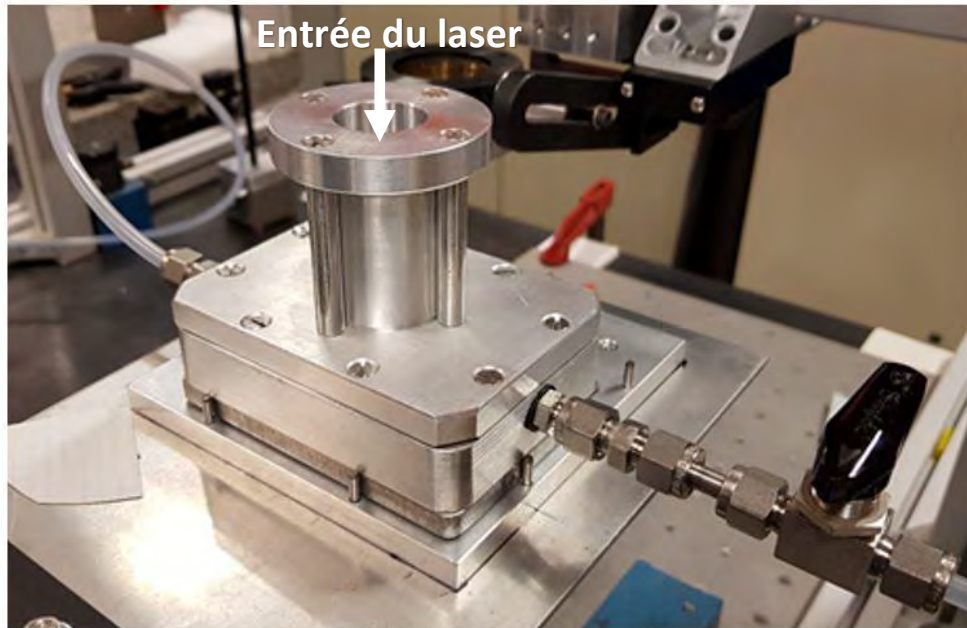
(spot plutôt carré aux angles arrondis) et celles après la distance focale (spot approchant d'un carré). C'est la position en Z, de par la forme et les dimensions du faisceau (surface) qui permet de contrôler l'énergie surfacique (fluence) appliquée lors du traitement.



*Figure II.15: Schéma détaillé de l'homogénéiseur de faisceau.*

Un programme permet le contrôle des positions X et Y de la table afin de déplacer l'échantillon à traiter sous le faisceau. En théorie, il est possible de réaliser des traitements lasers sur des surfaces de grandes dimensions grâce au déplacement de l'échantillon sous le faisceau. Grâce à la combinaison du déplacement XY de la table et la commande externe des impulsions du laser, le programme permet de gérer des balayages bidirectionnels de façon autonome.

Il est possible de placer l'échantillon directement sur le plateau de traitement. Le procédé est alors réalisé à l'air ambiant. Dans une seconde configuration, une enceinte de traitement a été spécialement réalisée et adaptée à sa mise en place sur la table (Fig. II.16). L'enceinte est connectée à une vanne trois voies, à une alimentation en gaz et à une pompe primaire. Il est donc possible de travailler sous vide primaire, sous pression statique de gaz ou sous flux de gaz (argon dans notre cas). L'entrée du faisceau laser dans la chambre se fait à l'aide d'un hublot en quartz.



*Figure II.16: Enceinte de traitement laser placée sur la table XYZ.*

Il est aussi important de préciser que dans l'objectif de réaliser des essais préliminaires de traitements, il est possible de traiter uniquement des zones partielles de l'échantillon. Pour ce faire, un jeu de masques en acier inoxydable a été réalisé pour limiter le traitement à des zones de plus faibles dimensions. Il est ainsi possible d'effectuer plusieurs traitements sur un seul et même échantillon.

#### II.2.2.2. Paramètres du dispositif et de balayage

Il s'agit du même laser que celui utilisé pour la croissance de couches minces par ablation laser, les paramètres du faisceau de sortie sont identiques. Cependant, les optiques du banc d'homogénéisation du faisceau n'étant que prévu pour une longueur d'onde de 248 nm, le laser ne pourra être utilisé qu'avec un mélange gazeux KrF. À cette longueur d'onde, la durée d'impulsion est de 25 ns et l'énergie maximale en sortie du laser est de 600 mJ (pour un faisceau de  $2 \times 0,5 \text{ cm}^2$ ). La fréquence de répétition des tirs est ajustable de 1 à 10 Hz. Les impulsions sont contrôlées directement depuis l'interface de commande de la table XYZ.

Comme pour la PLD, un des paramètres clé est l'énergie surfacique (fluence) à la surface de l'échantillon. Ce paramètre dépend de la surface du faisceau laser sur l'échantillon ( $S$ ) et de l'énergie du laser à ce niveau ( $E_{SFC}$ ). Cependant, la surface d'impact sur l'échantillon n'est pas de dimensions fixes car elle dépend de la position en  $Z$ , c'est-à-dire de la distance entre l'échantillon et la lentille de focalisation du faisceau. Des mesures préliminaires ont été



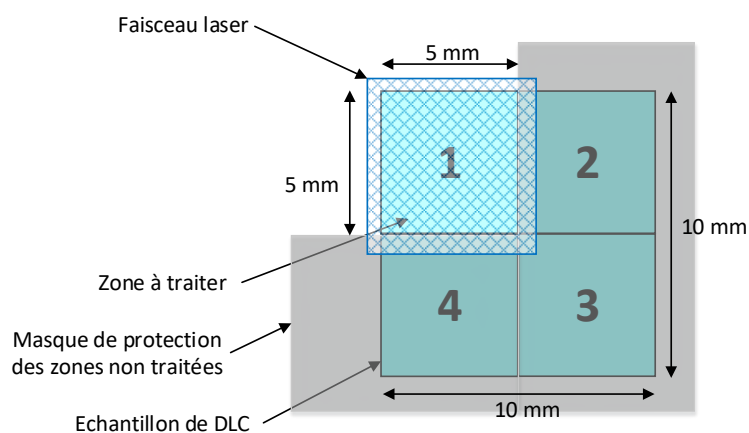
réalisées afin de caractériser de manière précise, les dimensions du faisceau ( $L(z)$  et  $l(z)$ ) et d'en déduire la surface du spot laser « top hat » ( $S(z)$ ) sur l'échantillon traité.

Grâce à une forte amplitude des dimensions du faisceau, il est possible d'obtenir une gamme de fluence importante (de 0,01 à 2 J/cm<sup>2</sup>). Néanmoins, l'objectif étant de traiter avec des énergies modérées des surfaces assez importantes et de façon homogène, le choix est fait de conserver une surface constante et de contrôler la fluence grâce à l'énergie du laser. Dans ces conditions, le traitement se fait à une position fixe Z (adaptée en fonction de la présence ou non de la chambre de traitement). Le tableau récapitulatif des paramètres de traitements pour la position fixe déterminée est le suivant :

Longueur d'onde	248 nm
Durée d'impulsion	25 ns
Dimensions du faisceau	5,33 x 5,20 mm
Surface du faisceau	0,277 cm <sup>2</sup>
Gamme de fluence possible	0,01 – 0,37 J/cm <sup>2</sup>

*Tableau II-4: Paramètres du dispositif de traitement laser pour la position Z choisie.*

Les fluences de traitements sont environ 10 fois plus faibles que celles utilisées dans le procédé d'ablation et la surface choisie permet de traiter des zones d'environ 5 x 5 mm<sup>2</sup>. Cette configuration sera notamment utilisée dans les essais préliminaires sous air et sous ambiance gazeuse, ces dimensions permettant de réaliser plusieurs traitements différents sur un même échantillon. Lors de ces traitements, l'utilisation du masque en acier inoxydable permet de restreindre le traitement sur quatre zones de l'échantillon en conservant intact la zone masquée (Fig. II.17). Les coordonnées des positions X et Y de la table ont fait l'objet d'une détermination précise permettant un placement optimal de l'échantillon sous le faisceau.



*Figure II.17: Exemple de traitement d'une zone de 5 x 5 mm<sup>2</sup> sur un échantillon de 1 x 1 cm<sup>2</sup> par masquage des zones non traitées.*

Le système complet est capable de traiter des zones de très grandes dimensions. Pour ce faire, il est nécessaire d'effectuer un balayage sur de grandes surfaces en tenant compte de la dimension limitée du faisceau à la surface. Dans notre cas, on distingue deux types de balayage.

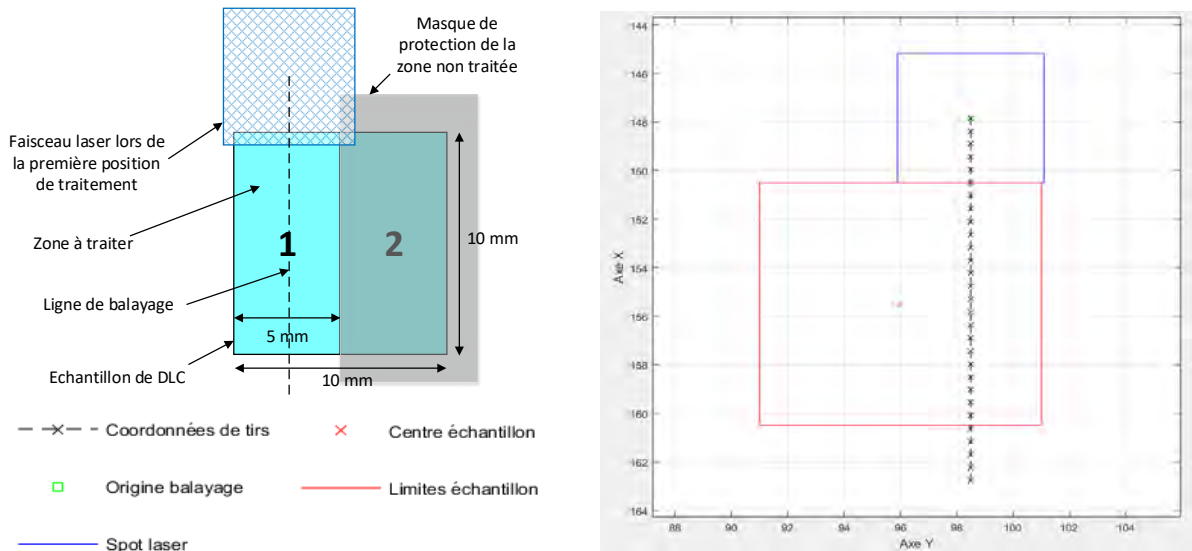
Le premier consiste en un balayage unidirectionnel de l'échantillon (ici selon X). Dans cette opération, la surface de l'échantillon est balayée selon une direction par le faisceau laser et selon des positions et des nombres de tirs bien définis. Ces positions sont déterminées par rapport aux positions de référence de placement de l'échantillon, de la zone à traiter, des dimensions du faisceau ( $L_X$  et  $L_Y$ ) et du recouvrement souhaité choisi entre deux positions du faisceau (« Overlap », noté  $O_X$  et  $O_Y$ ). Avec ces données, on détermine dans un premier temps la position de départ du balayage ( $X_{REF}$  et  $Y_{REF}$ ). Considérant le déplacement de l'échantillon selon une seule direction, il est possible de déterminer les positions successives selon l'axe de balayage grâce à la relation suivante (Y restant le même pour l'ensemble du procédé) :

$$X(n) = X_{REF} + (n * L_X * (1 - O_X))$$

On obtient alors un ensemble de coordonnées qui constitue la séquence de tirs à opérer à la surface. Il est ensuite nécessaire de déterminer le nombre de tirs à effectuer par position ( $N_Z$ ) en fonction du nombre de tirs total ( $N_T$ ) souhaité lors du traitement. On peut alors écrire :

$$N_Z = N_T * (1 - O_X)$$

Bien entendu, plus le recouvrement entre deux positions est élevé, plus le nombre de tirs par zone est réduit. Grâce à tous ces paramètres, il est possible de réaliser un traitement homogène sur une longueur importante (plus d'une dizaine de centimètres) et sur une largeur correspondante à la largeur du faisceau. Ce mode de fonctionnement est utilisé la plupart du temps pour traiter des zones de 0,5 par 1 cm (soit deux zones par échantillon) permettant ainsi d'offrir une zone traitée plus importante pour certaines analyses. Un masque spécifique a également été développé pour protéger la partie non-traitée de l'échantillon.



**Figure II.18: Exemple de balayage unidirectionnel avec masquage de la zone non traitée (à gauche) et positions de chaque tir pour un recouvrement de 90 % (à droite).**

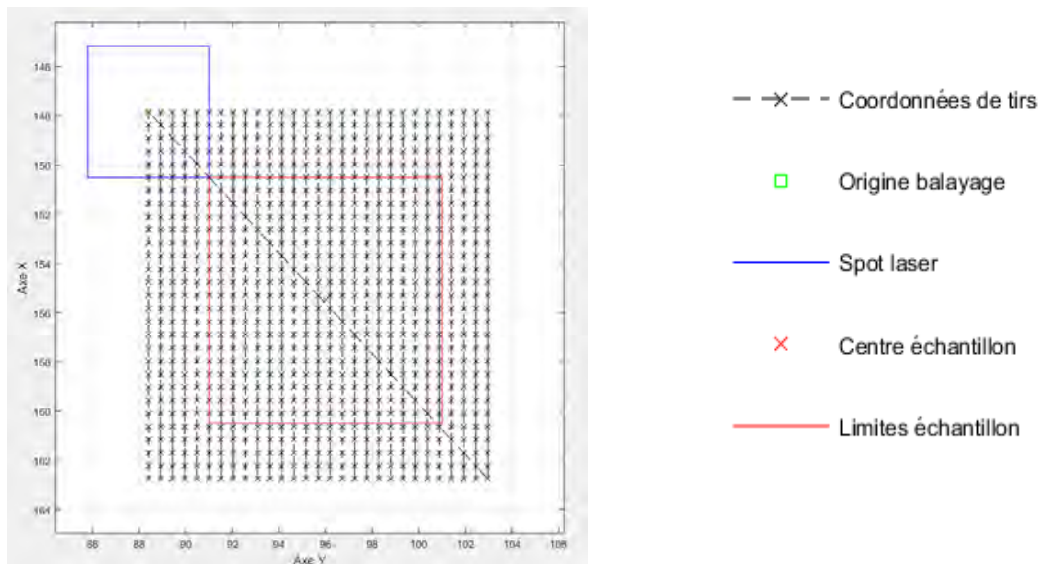
Cependant, avec cette méthode de balayage, il n'est pas simple de traiter de grandes surfaces de façon homogène. Ce qui nous amène à présenter une seconde possibilité de balayage à savoir le déplacement bidirectionnel. Le principe reste identique à la version précédente à la différence qu'il est nécessaire de mettre en œuvre un recouvrement bidirectionnel de la surface. On détermine une matrice de coordonnées de l'ensemble des positions calculées selon l'axe X et selon l'axe Y. On obtient ces positions grâce aux deux relations suivantes :

$$(X(n); Y(m)) = \begin{cases} X(n) = X_{REF} \pm (n * L_X * (1 - O_X)) \\ Y(m) = Y_{REF} \pm (m * L_Y * (1 - O_Y)) \end{cases}$$

Dans cette expression, l'opérateur  $\pm$  dépend du sens de déplacement sur la surface à traiter ainsi que des positions de départ définies par l'utilisateur. De même que pour le balayage unidirectionnel, il est nécessaire de calculer le nombre de tirs à effectuer à chaque position afin de pouvoir garantir un traitement homogène sur l'ensemble de la zone à irradier. On a la formule suivante :

$$N_Z = N_T * (1 - O_X) * (1 - O_Y)$$

On peut présenter (Fig. II.19) un exemple de balayage bidirectionnel permettant de traiter une surface de 1 cm par 1 cm (échantillon standard). L'ensemble de l'échantillon est traité (pas de masque) de manière uniforme garanti par un nombre de tirs identique en tout point de la surface. On peut également préciser que, plus le recouvrement est important, plus le nombre de tirs par position sera faible.



*Figure II.19: Exemple de balayage bidirectionnel avec un recouvrement de 90 % pour les deux directions de travail.*

Notons enfin que pour la grande majorité des traitements effectués et afin de garantir une homogénéité importante, les recouvrements selon X et selon Y sont choisis de manière identique. Nous avons choisi un recouvrement de 90 %. Un programme Matlab® a été réalisé de manière à automatiser la procédure de calcul des coordonnées de tirs et de pouvoir obtenir un aperçu des positions de faisceau. Grâce à ce dispositif automatisé, Il est possible d'envisager le traitement de très grandes surfaces.

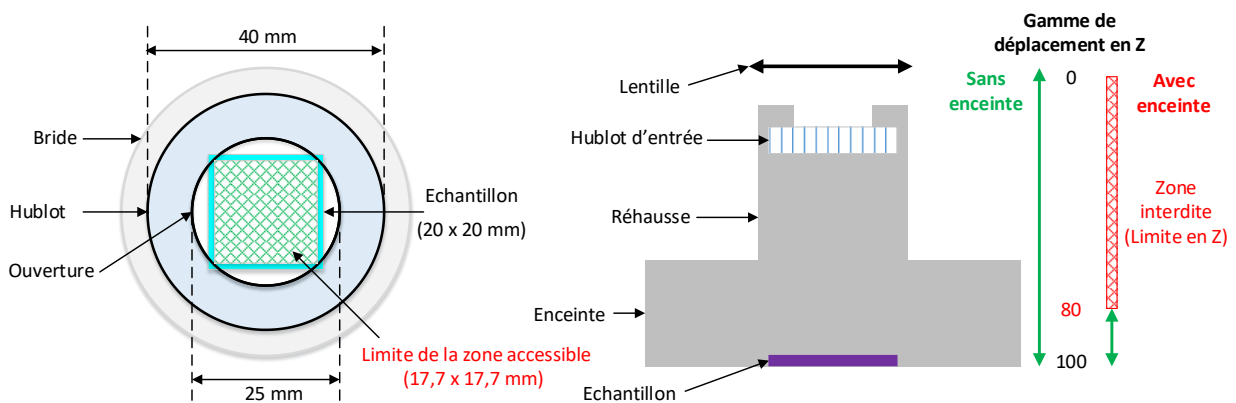
### II.2.2.3. Limites induites par l'installation

À première vue, seules les dimensions de l'échantillon et la course de la table constituent des limites aux surfaces traitées. En effet, c'est effectivement le cas si l'on effectue le traitement sans utiliser l'enceinte de traitement. L'échantillon posé directement sur la table ne génère aucune contrainte de déplacement, quel que soit l'axe considéré. Il est donc possible d'envisager le traitement de surface sous air dans les dimensions dépassants les 15 cm. Cependant, travaillant sur des échantillons de plus faibles dimensions, ces limites ne forment pas une contrainte en soit pour le bon déroulement des traitements. D'autre part, le débattement selon l'axe Z n'étant également assujetti à aucune contrainte, l'utilisation de la gamme de fluence maximale disponible est possible.

Cependant l'utilisation de la chambre de traitement introduit des contraintes drastiques sur les possibilités géométriques de notre système. Une première contrainte est imposée par la fenêtre d'entrée de l'enceinte. Cette pièce cylindrique en quartz de diamètre

40 mm permet le passage du faisceau laser vers la surface de l'échantillon. Située à l'aplomb de celui-ci, elle limite directement la surface de l'échantillon exposé au faisceau lors du traitement. Considérant une ouverture réelle de 25 mm (liée aux dimensions de l'ouverture dans la bride métallique de fixation de la fenêtre sur la chambre), il est envisageable de traiter des échantillons de dimensions maximales 17,7 x 17,7 mm.

L'utilisation de la chambre impose une seconde contrainte non négligeable de par ses grandes dimensions. C'est notamment sa hauteur qui impose l'utilisation du dispositif sur une gamme de position en Z limitée (19 mm uniquement). En effet, il a été nécessaire de déporter la fenêtre d'entrée de la chambre de manière à l'éloigner autant que possible du point focal de la lentille (pour en éviter la destruction). La chambre est donc équipée d'une rehausse afin de palier à ce problème. L'ensemble mesure 80 mm de hauteur, ce qui limite les déplacements en Z. Cette limitation impose un travail avec des surfaces de spot de dimensions minimales de 5 x 5 mm<sup>2</sup>, contraignant ainsi la gamme de fluence à des valeurs comprises entre 0,01 et 0,37 J/cm<sup>2</sup>.



*Figure II.20: Contraintes imposées par la chambre de traitement sous ambiance gazeuse.*

Cette dernière limitation impose également la plus grande prudence lors des déplacements en Z, car il est impératif d'éviter tout contact avec la lentille de focalisation sous peine de dérèglement ou de destruction de celle-ci.

Ces limites n'engagent que la partie mise en œuvre pratique de cette étude. Le concept n'étant pas concerné par ces limites, un dispositif équivalent pour le traitement de grandes surfaces (dans le cadre d'un développement industriel par exemple) permettrait de s'affranchir des contraintes imposées par notre dispositif expérimental.

## II.3. Techniques de caractérisation des couches

### II.3.1. Spectroscopie Raman

#### II.3.1.1. Principe de la technique

La diffusion Raman a été découverte par C. V. Raman en 1928 mais la découverte est également attribuable à L. Mandelstam. Il s'agit d'une technique d'analyse optique non destructive basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière par effet Raman. Il s'agit d'une propriété physique montrant que la fréquence de la lumière traversant un milieu peut être modifiée (légèrement) par ce milieu.

Pour mettre en évidence l'effet Raman, on excite un matériau avec une lumière monochromatique (actuellement à l'aide d'un laser) de fréquence  $\omega_i$ . Arrivée sur l'échantillon, une partie de la lumière incidente va être réfléchiée. Cependant, une partie infime de cette lumière incidente va être diffusée dans la matière.

On distingue deux composantes dans la partie diffusée de la lumière. La première est la diffusion élastique des photons, également appelée diffusion Rayleigh, n'entraînant pas de modification par rapport à la fréquence  $\omega_i$ . Néanmoins, une seconde composante beaucoup plus faible (1 photon sur  $10^7$ ) est observée avec un changement de fréquence des photons diffusés. C'est cette composante qui est associée à la diffusion inélastique et que l'on appelle diffusion Raman. Le décalage en fréquence va dépendre des propriétés du matériau. On peut préciser que le phénomène de diffusion est possible grâce aux particules élémentaires présentes dans le matériau. Parmi ces particules, on peut citer les photons, les phonons et les magnons. Ainsi pour les milieux non magnétiques, il est possible de réduire l'étude aux mécanismes d'interaction photons-phonons. La diffusion des photons incidents se fera alors uniquement par les phonons. Il existe deux types d'interactions, la première mettant en jeu un photon et un seul phonon que l'on qualifie de diffusion Raman du premier ordre et la seconde mettant en jeu un photon et deux phonons qualifiée de diffusion Raman du deuxième ordre.

Si l'on s'intéresse au mécanisme de diffusion Raman du premier ordre, l'absorption d'un photon incident de fréquence  $\omega_i$  et de vecteur d'onde  $k_i$  dans le matériau va générer une paire électron-trou fictive. Ce phénomène va s'accompagner de la création ou de la destruction d'un phonon d'énergie  $\omega_p$  et de vecteur d'onde  $q_p$ . Si un phonon est créé, on parle de diffusion Stokes (énergie du phonon positive), si le phonon est détruit, on parle de diffusion anti-Stokes (énergie de phonon négative). Le matériau suite à cette excitation va vouloir

retrouver son état d'équilibre. Ce retour à l'équilibre s'accompagnera de l'émission d'un photon d'énergie  $\omega_e$  et de vecteur d'onde  $k_e$ . Le photon réémit par le milieu sera donc représentatif du phonon de matériau et donc de la vibration du milieu. On peut résumer ce phénomène à l'aide des équations de conservation de l'énergie et du moment dans le milieu.

Pour la diffusion Stokes, on aura :

$$\omega_e = \omega_i + \omega_p \text{ avec } \vec{k}_e = \vec{k}_i + \vec{q}_p$$

Pour la diffusion anti-stokes, on aura :

$$\omega_e = \omega_i - \omega_p \text{ avec } \vec{k}_e = \vec{k}_i - \vec{q}_p$$

On peut aussi proposer le schéma suivant mettant en évidence les différents phénomènes de diffusion de la lumière sur un échantillon excité par un faisceau monochromatique.

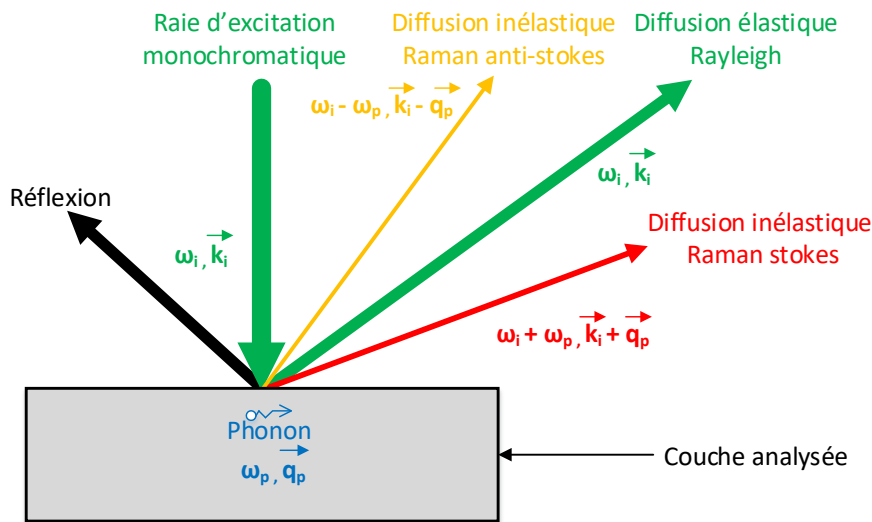


Figure II.21: Phénomènes de diffusion visible en spectroscopie Raman.

Prenons le cas d'un spectroscope Raman fonctionnant à une longueur d'onde de 532 nm pour l'analyse d'un cristal tel que le Si. On peut déterminer l'amplitude maximale du vecteur d'onde tel que :

$$|\vec{k}_{Si,max}| = \frac{2\pi}{\lambda} n_{Si,\lambda}$$

Le Si a un index de réfraction  $n$  égal à 4,42 pour une longueur d'onde de 532 nm [101], on obtient donc un vecteur d'onde maximal de l'ordre du  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Il faut comparer cette valeur à la taille de la première zone de Brillouin d'un cristal de Si. Pour ce faire, on se base sur la formule suivante :

$$|q_{max}| = \frac{2\pi}{a_{Si}}$$

Considérant un paramètre de maille  $a_{Si}$  de 5,43 Å [102], on obtient une étendue maximale de la zone de Brillouin de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ . En comparant ces deux valeurs, on montre donc la diffusion Raman du premier ordre permet l'observation de photons du centre de la zone de Brillouin. La spectroscopie offre donc la possibilité d'obtenir des informations sur les modes de vibration des cristaux.

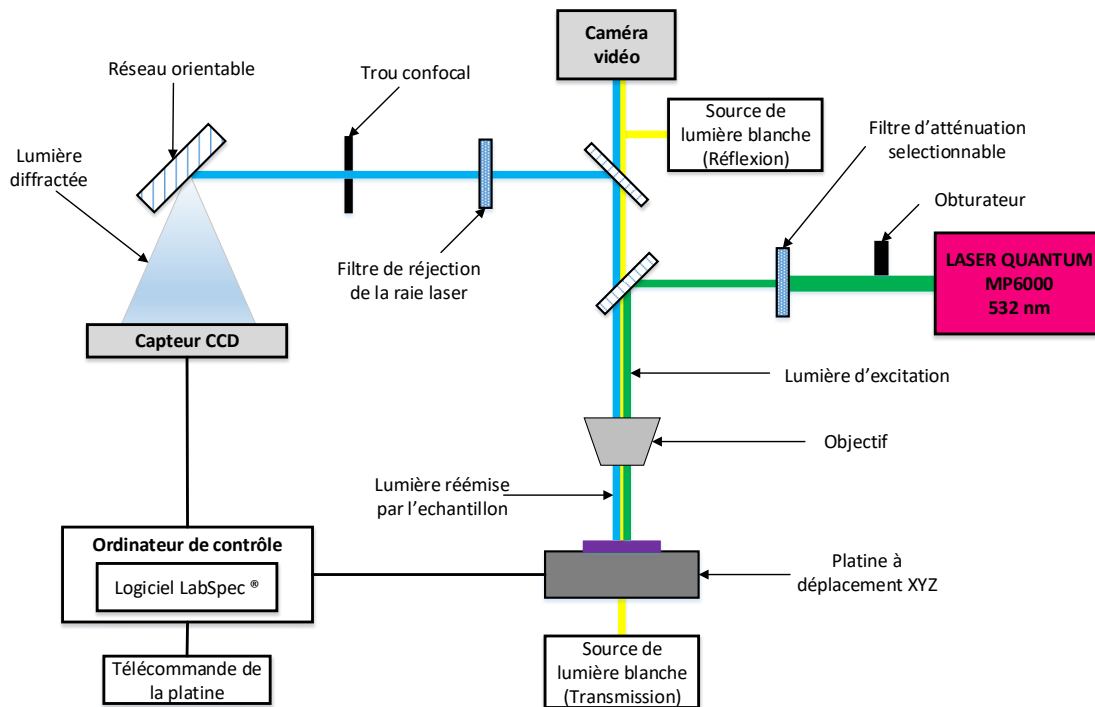
Précisons que dans les cas pratiques, la grande majorité des analyses Raman sont pratiquées sur les raies Stokes car elles sont plus intenses que les raies anti-Stokes. Les spectres Raman montrent le décalage des Stokes par rapport à la raie Rayleigh. C'est ce décalage (appelé décalage Raman ou Raman shift en anglais) typiquement représenté en  $\text{cm}^{-1}$  qui est associé à un mode de vibration d'une liaison atomique dans le milieu analysé. L'étude des spectres permet alors de déterminer la nature du milieu excité par la raie laser.

### II.3.1.2. Dispositif expérimental

Durant l'ensemble de notre étude, nous utiliserons un spectroscopie microRaman HORIBA JOBIN YVON® LabRam Aramis. Le dispositif est équipé d'une platine commandée électroniquement sur laquelle on place l'échantillon. Un ensemble optique permet, grâce à différents objectifs, de déterminer la zone à observer de l'échantillon à l'aide d'une caméra vidéo. Il est possible de travailler avec deux sources de lumière blanche afin d'éclairer l'échantillon soit par réflexion soit par transmission. Notons aussi que l'image vidéo permet de focaliser précisément le laser d'excitation à la surface de l'échantillon.

La source d'excitation est un laser solide LASER QUANTUM® MP6000 à 532 nm délivrant une puissance de 40 mW au niveau de la surface à analyser. Une fois le laser focalisé sur la cible, la lumière diffusée est réémise par l'échantillon et passe à travers les objectifs du microscope. La lumière est ensuite filtrée afin de rejeter la longueur d'onde du laser d'excitation lors de l'analyse. On trouve un trou confocal sur le chemin optique (typiquement réglé à une ouverture de 50  $\mu\text{m}$ ) puis un réseau permettant de diffracter la lumière sur une caméra CCD de 1024 pixels par ligne. On peut schématiser le dispositif de la manière suivante :





*Figure II.22: Dispositif optique intérieur du spectromètre Raman.*

L'appareil est équipé de plusieurs modèles de réseaux, offrant différentes résolutions spectrales. La meilleure résolution est obtenue avec le réseau de 2400 stries/mm. Ce réseau offre la possibilité d'intégrer la lumière sur un intervalle d'environ  $530 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les mesures sur une gamme plus large de décalage Raman, la rotation du réseau est associée à un « collage » logiciel de spectres contigus, permettant ainsi une analyse sur une grande dynamique. Afin de réduire l'énergie du faisceau laser d'excitation, le dispositif comprend plusieurs filtres d'atténuation (l'intensité du faisceau est divisée typiquement par 2, 5, 10, 100, 1000 et 10000). L'utilisation de ces filtres est nécessaire dans certains cas afin de ne pas abimer l'échantillon. C'est dans la même optique que l'appareil possède un mode de fonctionnement permettant de ne pas conserver le laser sur un point fixe, mais d'effectuer un balayage sur une faible zone ( $5 \mu\text{m}$ ) pour réduire l'échauffement local de la surface analysée. On appelle ce mode « Duoscan ». Notons enfin qu'il est possible de contrôler le temps d'acquisition sur chaque intervalle du spectre, ainsi que de paramétrer des mesures automatiques en différents points permettant ainsi de réaliser une cartographie géométrique de l'échantillon.

Le logiciel de contrôle de l'appareil (LabSpec®) permet de gérer l'acquisition des spectres. Cependant, il s'agit aussi d'un outil permettant le traitement des spectres. Il assure aussi la calibration de l'instrument. Afin de réaliser des mesures d'une bonne précision, une calibration de l'appareil est réalisée régulièrement. Pour ce faire, on utilise systématiquement

des échantillons de référence (typiquement du Si <100>, du HOPG ou du diamant naturel) dont les caractéristiques Raman sont parfaitement connues et reproductibles. La grande précision de ce spectromètre est liée au fait que, bien qu'étant extrêmement précis, les décalages micrométriques induits par la mécanique interne sont compensés par le logiciel à l'aide des échantillons de référence.

### II.3.1.3. Application à cette étude

#### II.3.1.3.1. Spectroscopie Raman des matériaux carbonés

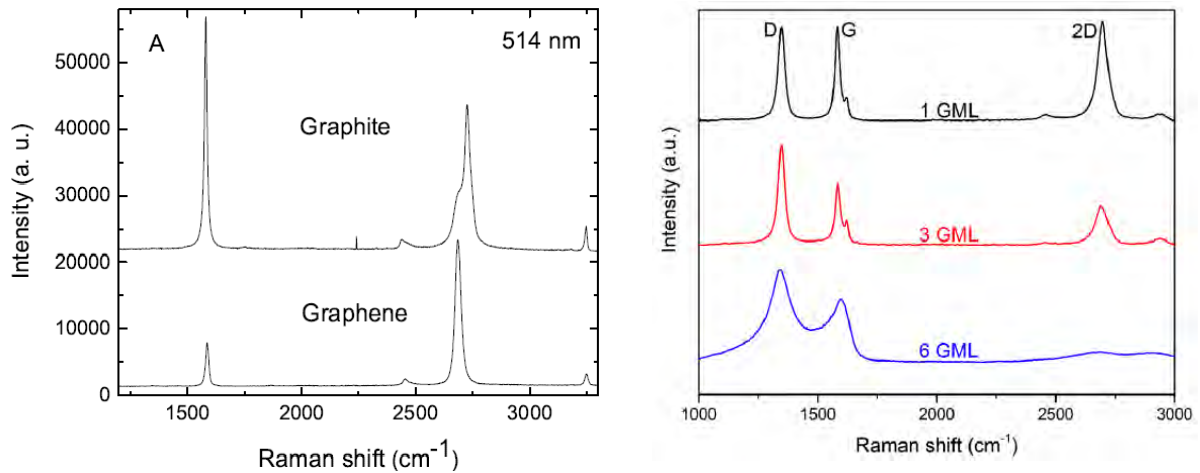
Il existe une très grande variété de matériaux carbonés. On peut citer le graphite, le graphène, le carbone amorphe, le graphite pyrolytique, le diamant ou encore le DLC (Diamond-Like Carbon). En outre, il faut prendre en compte que selon la technique de croissance utilisée, les propriétés des couches vont être fondamentalement différentes. Ajoutons encore à cela que même pour une technique telle que la PLD, les propriétés structurales et physicochimiques sont très fortement liées aux paramètres expérimentaux utilisés lors de la croissance. La spectroscopie Raman des matériaux carbonés va permettre d'identifier plus précisément ces structures.

Dans le cas d'un carbone purement graphitique, constitué uniquement de liaisons de type  $sp^2$ , on observe un spectre Raman caractéristique constitué d'un pic étroit et intense aux alentours des  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Dans la littérature, on nomme cette raie, bande « G » comme « graphite » [103,104].

Ce pic G est également présent lors de l'analyse d'un graphène. Il est cependant beaucoup moins intense [104] (Fig. II.23). Le graphène est un monocristal en deux dimensions constitué d'atomes de carbone en réseau hexagonal avec des liaisons atomiques de type  $sp^2$ . Pour un graphène idéal, c'est-à-dire une monocouche sans défaut, il apparaît une raie très étroite et intense aux alentours des  $2700\text{ cm}^{-1}$ . On appelle cette raie, la bande « 2D ». Plus cette bande est intense, plus la couche est proche d'un graphène monocouche [104,105] (Fig. II.23) appelé GML (Graphene Mono Layer). La comparaison de la bande G et 2D ou la déconvolution de la bande 2D peuvent également permettre d'estimer le nombre de monocouches de graphène superposées [106]. En dessous de 5 monocouches, la forme du pic 2D est caractéristique et différente suivant le nombre de monocouches.

Dans le cadre d'une structure graphénique ou graphitique non idéale, c'est-à-dire contenant des défauts organisationnels, il apparaît sur les spectres, une raie appelée bande

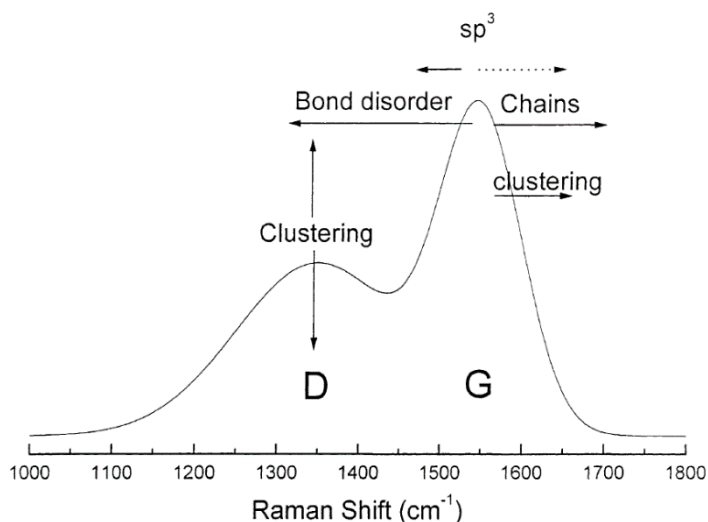
« D » (pour défaut) associée à la vibration des défauts dans les structures  $sp^2$  cycliques. Cette raie apparait en plus des autres raies précédemment décrites (Fig. II.23).



*Figure II.23: Comparaison entre des spectres Raman d'un graphite et d'un graphène [104] (à gauche) et différents spectres Raman pour plusieurs couches graphéniques [105] (à droite).*

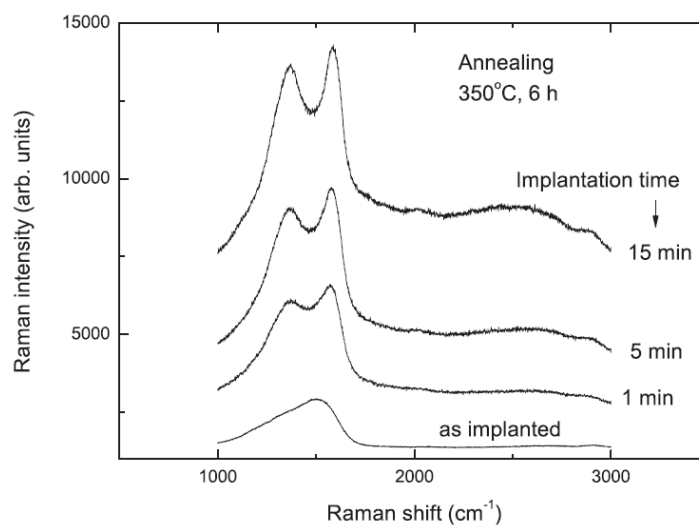
Si on s'intéresse au spectre Raman d'un diamant, c'est-à-dire d'un matériau cristallin uniquement constitué de liaisons  $sp^3$ , on observe un pic très mince ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) à exactement  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . Cette raie intense est dû à la vibration massive des liaisons cristallines  $sp^3$ . Elle n'est observée que dans un matériau adamantin et ne doit pas être confondue avec le pic D précédent.

Le cas des matériaux de type DLC est relativement plus complexe, même si cette famille de matériaux carbonés a été très largement étudiée dans la littérature [20,23,107,108]. Le DLC étant un matériau carboné amorphe constitué de plusieurs types de liaisons atomiques, son spectre Raman n'est pas constitué de bandes étroites, caractéristiques des matériaux cristallins. Dans le spectre Raman du DLC, on retrouve plusieurs contributions formant un spectre caractéristique. On retrouve dans le spectre la contribution de la bande D associée aux défauts structurels des cycles de carbone et celle de la bande G associée aux chaînes de liaison  $sp^2$  (graphitique). Ainsi, la déconvolution d'un spectre de DLC permet d'en extraire les différentes composantes élémentaires et d'en déduire certaines propriétés structurales. Par exemple, une bande D importante peut traduire la présence importante de structures cycliques par rapport aux structures en chaîne [20] (Fig. II.24). Afin d'effectuer des études comparatives, ce sont souvent les positions, les largeurs à mi-hauteurs, les aires et les intensités de chaque contribution qui sont comparées. L'analyse des rapports  $I_D/I_G$  est un autre indicateur qui permet de caractériser la nature du DLC.



*Figure II.24: Evolution et signification des bandes D et G d'un spectre Raman de DLC [20].*

Des études ont également montré que les paramètres de croissance ou de traitement influent sur le spectre du DLC [23,107,108]. Ainsi, on peut observer que lors de traitements thermiques, les bandes D et G vont se modifier et devenir très clairement dominantes dans le spectre (Fig. II.25). La position des pics va également être légèrement modifiée. Ces deux bandes évoluent en fonction des températures de substrat et des conditions expérimentales de dépôt.



*Figure II.25: Evolution d'un spectre de DLC en fonction des paramètres de traitement [107].*

Il est également possible d'extraire des informations à partir des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics D, G et 2D. Notons en particulier que la largeur à mi-hauteur de la bande D est environ deux fois supérieure à celle de la bande G. La bande D est visible grâce à un mécanisme mettant en jeu deux photons. Il en va de même pour la largeur de la bande 2D, qui est deux fois égale à celle de bande D.

On peut résumer dans un tableau les différentes contributions traditionnellement présentes dans les matériaux carbonés :

Contribution	Position	Remarques
D	1350 $\text{cm}^{-1}$	Pic associé à la vibration des liaisons $\text{sp}^2$ en cycle (défauts)
G	1580 $\text{cm}^{-1}$	Pic associé à la vibration des liaisons $\text{sp}^2$ en chaîne (graphite)
G - HOPG	1582 $\text{cm}^{-1}$	Pic G du HOPG (utilisé pour la calibration)
Diamant	1332 $\text{cm}^{-1}$	Pic associé au diamant pur (très mince 2 $\text{cm}^{-1}$ )
2D	2700 $\text{cm}^{-1}$	Pic associé au graphène
T	1060 $\text{cm}^{-1}$	Pic des liaisons $\text{sp}^3$ , mais peu visible à 532 nm

*Tableau II-5: Différents pics Raman présents dans les matériaux carbonés.*

L'analyse des spectres Raman du DLC reste tout de même très complexe de par le très grand nombre de combinaisons de structures présentes dans le spectre. En général, on travaille avec des spectres normalisés afin de pouvoir les comparer en s'affranchissant des paramètres liés à la mesure.

#### II.3.1.3.2. Spectroscopie Raman des alliages SiGe

La spectroscopie Raman est aussi une technique très utilisée dans la caractérisation de matériaux cristallins et notamment les semi-conducteurs. Le Si  $\langle 100 \rangle$  massif présente un spectre Raman avec un pic très fin et intense généralement présent à  $520,7 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Le Ge massif présente un pic similaire situé à  $300,7 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Il est donc simple d'identifier ces éléments par spectroscopie Raman.

Pour ce qui est de l'alliage SiGe, il apparaît essentiellement trois pics associés aux liaisons interatomiques Ge-Ge, Si-Ge et Si-Si [109] respectivement situés environ dans les 290, 400 et 500  $\text{cm}^{-1}$ . La forme et l'intensité de ces raies permettent de déterminer la qualité des liaisons entre les atomes. Notons notamment que plus ces raies sont intenses et fines, plus la qualité cristalline est élevée. On peut également déduire de la forme des spectres et de l'intensité relative des raies associées à chacune des liaisons et estimer la concentration de chaque élément dans l'alliage (Fig. II.26). Il est décrit dans [109] que pour des concentrations de Ge grandissantes, la position de la raie Ge-Ge se décale en s'approchant des 300  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le même temps, la position de la raie Si-Si se déplace vers de plus faibles nombres d'onde jusqu'à atteindre 460  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux variations sont quasi-linéaires avec la variation de concentration de Ge dans l'alliage. Le cas de la position de la raie Si-Ge est différent car le

maximum suit une courbe parabolique atteignant une valeur maximale pour  $x=0.5$  à environ  $408 \text{ cm}^{-1}$ .

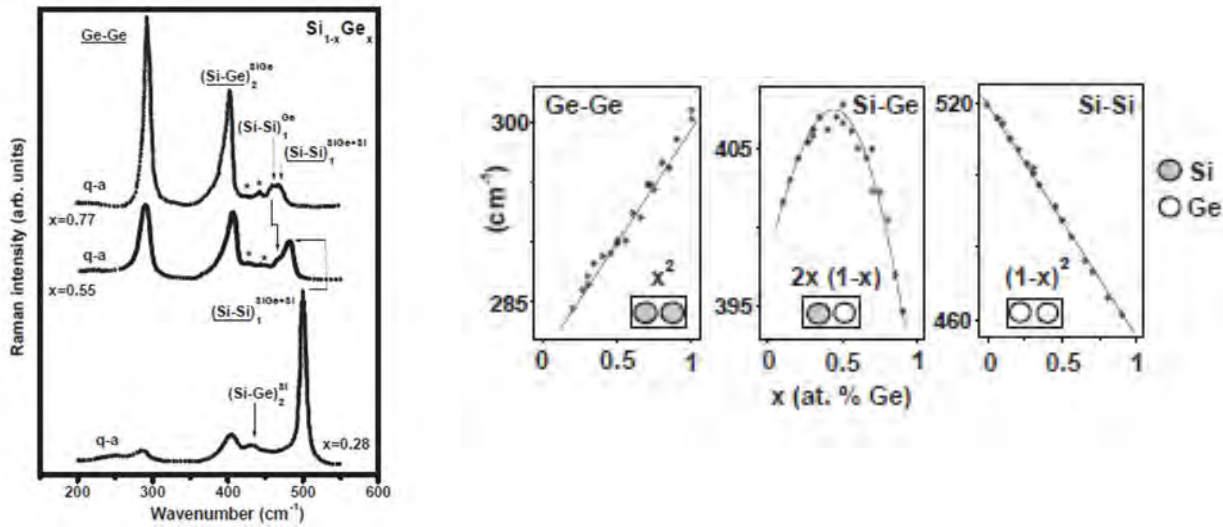


Figure II.26: Spectres Raman pour différentes concentrations dans l'alliage SiGe et évolution des positions des pics en fonction de la concentration en Ge dans le système [109].

Il a été démontré qu'on peut estimer la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  en se basant sur la position des différents pics. Ainsi, la méthode proposée par Perova et al. [110] permet de retrouver la concentration de l'alliage à l'aide d'un jeu d'équations. Pour exemple, on peut donner le cas d'une couche de nanocristaux déposée en surface (donc relaxée) et dont la concentration de Ge est proche ou supérieure à 50 % ( $\omega_{ss}$  est la position du pic Si-Si et  $x$  la concentration en Ge) :

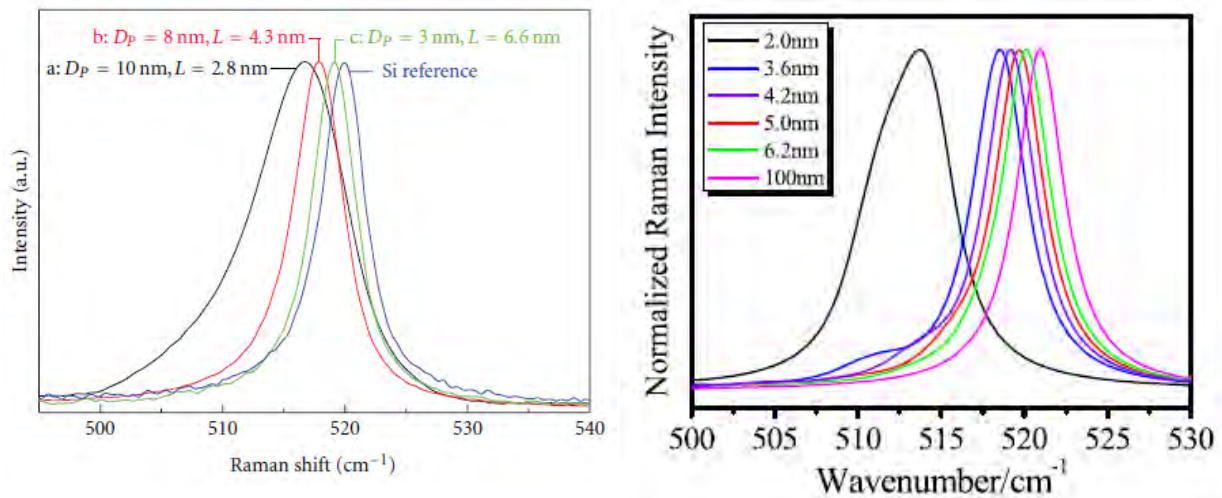
$$\omega_{ss}(x) = 520.7 - 66.9 * x$$

Il a aussi été démontré qu'il est possible d'utiliser le décalage des pics par rapport aux valeurs nominales d'un matériau pur cristallin afin d'en déduire la taille des nanostructures déposées. Ainsi, on retrouve dans la littérature, une formule permettant de lier le décalage Raman à la taille des nanocristaux de Si ou de Ge [111,112] :

$$\Delta\omega = -A \left( \frac{a}{L} \right)^\gamma$$

$\Delta\omega$  correspond au décalage entre le pic de la liaison et le pic du matériau massif. Pour le Si [111] nous avons  $a = 0,543 \text{ nm}$ ,  $A = 52.31$  et  $\gamma = 1.586$ , et pour le Ge [112]  $a = 0,5658 \text{ nm}$ ,  $A = 47,41$  et  $\gamma = 1,25$ .  $a$  est le paramètre de maille (nm),  $A$  et  $\gamma$  décrivent les vibrations de confinement dues à la taille infinie du cristal.  $L$  est associé à la taille du cristal. On constate sur les résultats donnés (Fig. II.27) par cette même étude, que plus le cristal est petit, plus la position est décalée par rapport à celle du pic du matériau massif. On retrouve ce même

phénomène (Fig. II.27) dans l'étude proposée par Y. Duan and al montrant clairement un décalage de plus en plus important pour des cristaux de très faibles dimensions (2 nm) [113].



*Figure II.27: Position du pic Si-Si pour différentes tailles de nanocristaux obtenues par deux études différentes. (à gauche : P. Kumar [111] et à droite : Y. Duan and al. [113]).*

Il faut néanmoins prendre garde lors de l'utilisation de ces techniques au niveau des conditions d'utilisation des formules. Ainsi, la détermination de la taille des nanocristaux n'est possible que pour des cristaux constitués uniquement de Si ou de Ge. Dans le cas d'un alliage, les paramètres associés à la fonction ne sont plus forcément valables. De plus, la position du pic est aussi modifiée par les concentrations de l'alliage. On peut alors dans la majorité des cas (couches non contraintes) déterminer la concentration relative des deux éléments dans le composé, mais pas déterminer la taille des éventuels nanocristaux formés.

## II.3.2. Techniques nucléaires

### II.3.2.1. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

#### II.3.2.1.1. Principe de la technique

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS est une technique d'analyse nucléaire non destructive permettant d'analyser la composition atomique d'une couche de surface. Elle est basée sur la mesure des énergies des particules rétrodiffusées par un matériau suite à un bombardement par des particules de masse et d'énergie connue.

Le principe consiste en l'utilisation de particules légères (typiquement des noyaux d'hélium également appelés particules  $\alpha$ ) pour venir bombarder un matériau. L'énergie  $E_i$ , la masse  $m_i$  de ces particules incidentes et l'angle d'incidence  $\theta_i$  du faisceau d'excitation avec la

surface sont connus. Lorsque les particules entrent en collision avec les atomes de la couche à analyser, il se produit un phénomène de rétrodiffusion élastique. Les particules vont être rétrodiffusées suite à la collision et renvoyées hors de la couche selon un angle  $\theta_R$ . Lors de la collision, l'énergie cinétique des particules  $E_R$  sera donc différente et dépend de la masse de l'atome  $m_A$  rencontré. L'analyse de l'énergie de la particule rétrodiffusée permet donc de déterminer l'atome constituant la couche analysée.

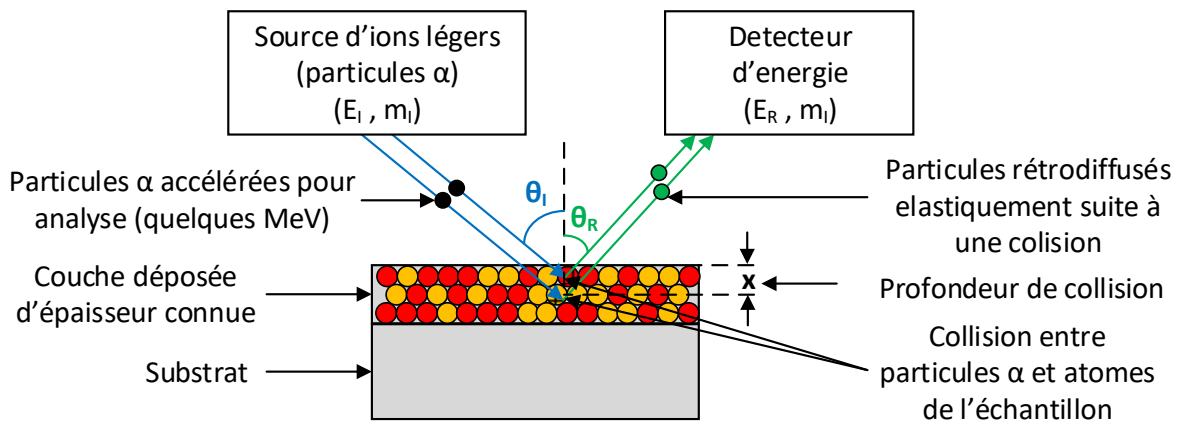


Figure II.28: Principe de la rétrodiffusion de Rutherford comme technique d'analyse de couches minces.

L'expression permettant de déterminer le facteur cinétique (noté  $K_{RBS}$ ) associé à la collision, c'est-à-dire le rapport entre l'énergie de la particule avant et après l'impact est la suivante :

$$K_{RBS} = \frac{E_R}{E_I} = \frac{[\sqrt{m_A^2 - m_I^2 \sin^2(\theta_0)} + m_I \cos(\theta_0)]^2}{[m_I + m_A]^2} \text{ avec } \theta_0 = \pi - (\theta_I + \theta_R)$$

Il faut cependant prendre garde au fait que les collisions ne s'effectuent pas uniquement en surface et donc que l'énergie cinétique des particules rétrodiffusées va dépendre de la profondeur à laquelle l'interaction s'est produite. Les particules peuvent traverser plusieurs couches atomiques. L'énergie sera alors représentative de la profondeur et de la nature des atomes rencontrés. Il est également possible que des particules dont l'énergie cinétique est devenue trop faible se retrouvent définitivement piégées dans le matériau.

Un autre phénomène pouvant se produire lors de l'utilisation de cette technique de caractérisation est la canalisation des particules incidentes dans une couche cristalline. En effet, si la couche est fortement symétrique selon un ou plusieurs des axes cristallins, les particules vont pénétrer beaucoup plus profondément grâce aux canaux formés par les plans cristallins. Grâce à cette particularité, il est possible d'établir la cristallinité d'une couche en



présentant la couche à analyser sous différentes orientations angulaires. En l'absence de rétrodiffusion, les particules traversent la matière suivant l'un des axes cristallins.

Dans notre cas, la caractérisation par RBS va permettre notamment l'analyse des compositions des couches de surfaces et permettre ainsi une détermination précise de la concentration de chaque élément dans nos couches composées.

#### II.3.2.1.2. Dispositif expérimental

Les mesures effectuées dans le cadre de cette étude vont être réalisées à l'aide de particules  $\alpha$  ( $\text{He}^+$ ). L'accélération de ces particules est réalisée à l'aide d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaf permettant d'atteindre des énergies allant jusqu'à 4 MeV. Cependant, la plupart des mesures sont effectuées avec une énergie aux alentours de 1 MeV.

Le faisceau de particules entre dans une chambre à vide contenant les différents échantillons à analyser. L'enceinte est équipée d'un dispositif mécanique rotatif permettant de sélectionner l'échantillon à analyser et le placer sous le faisceau avec un angle d'incidence  $\theta$ . On retrouve aussi un repousseur d'électrons constitué d'une plaque de cuivre polarisée négativement qui permet de repousser les électrons secondaires se libérant de la cible lors de l'analyse. Sans ce repousseur, l'interaction entre les particules rétrodiffusées et les électrons pourrait modifier les énergies des particules mesurées. La chambre d'analyse est placée sous une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar.

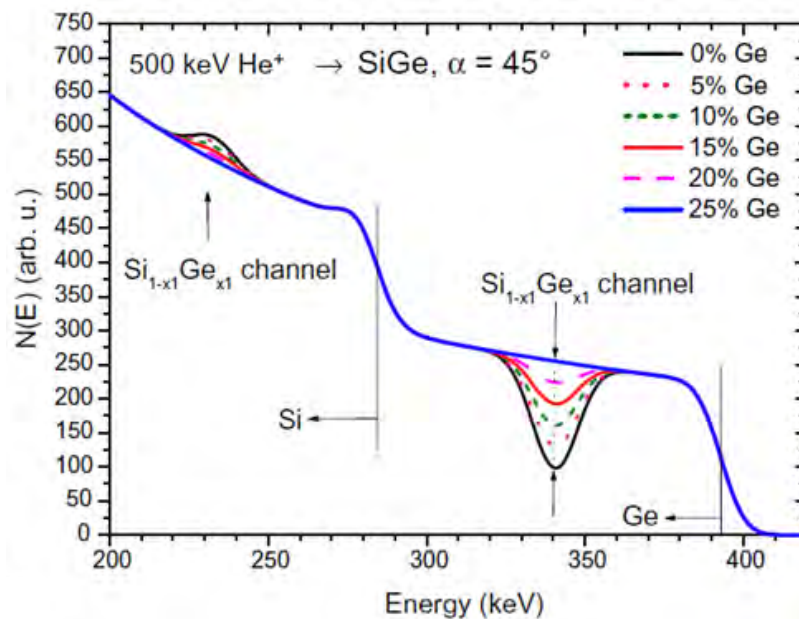
Le détecteur est connecté à une chaîne de mesure et d'acquisition. On obtient alors des spectres en nombre de coups par canal. La résolution est définie par l'énergie et le nombre de canaux d'analyse (nombre de canaux divisé par l'énergie d'excitation). Selon les besoins de la mesure, on peut choisir d'accumuler un nombre de coups plus ou moins important.

Les spectres acquis sont analysés par comparaison directe à une simulation à l'aide d'un logiciel tel que SAM<sup>®</sup>. On adapte les paramètres de manière à obtenir des courbes théoriques les plus proches possibles de spectres expérimentaux. On peut alors en déduire les compositions des couches.

### II.3.2.1.3. Application aux structures SiGe

La principale application de la technique RBS est la détermination des compositions et des profils de concentration des couches minces. Dans le cas particulier des couches minces de  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ , il est possible d'estimer avec une très bonne précision ( $\pm 1\%$ ), la concentration de chaque élément dans la couche. Cette technique est très largement utilisée et permet des analyses efficaces aussi bien pour les couches amorphes que pour les couches cristallines de SiGe [114-116].

Une étude réalisée par M. Draxler and al. démontre l'efficacité de l'analyse RBS pour la détermination de la concentration en Ge de puits quantiques SiGe élaborés par MBE [116]. Il est précisé que les puits mesurent environ 12 nm et se situent à 60 nm de profondeur. La concentration en Ge est déterminée avec une précision de 1%. L'analyse non destructive met en évidence la concentration en Ge et présente l'évolution des spectres RBS en fonction de cette concentration. Des modifications même légères de la concentration en Ge sont bien visibles sur les spectres RBS (Fig. II.29).



*Figure II.29: Exemple d'évolution d'un spectre RBS en fonction de la concentration en Ge dans des puits quantiques obtenus par MBE [116].*

Il est ainsi possible à l'aide des spectres, de la simulation et de la connaissance des structures analysées de différencier les différents composants présents dans la couche. Dans le cadre d'une croissance de nanoparticules, on peut différencier par exemple les atomes de Si de la couche de surface, ceux du substrat et ceux contenus dans la couche d'oxyde de Si

séparant les deux. On identifiera aussi directement le germanium présent dans l'alliage déposé à la surface. De plus comme nos nanocristaux sont obtenus en surface de l'échantillon et que les quantités d'atomes sont relativement importantes, l'interprétation des spectres est relativement facile et fiable.

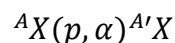
La spectroscopie RBS est donc précise et permet d'estimer efficacement la concentration de l'alliage SiGe (amorphe ou sous forme de nanocristaux). C'est cette technique dont nous nous servirons pour obtenir les concentrations dans les nanocristaux.

### II.3.2.2. Analyse de réaction nucléaire (NRA)

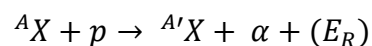
#### II.3.2.2.1. Principe de la technique

L'analyse par réaction nucléaire également désignée par l'acronyme NRA est une technique de mesure permettant d'obtenir les profils de concentration d'un élément de faible numéro atomique dans une couche. Cependant, contrairement à la technique RBS, la NRA permet de quantifier des atomes de masse faible. Ainsi, on peut utiliser cette technique pour l'analyse des éléments légers comme l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, le bore et l'azote.

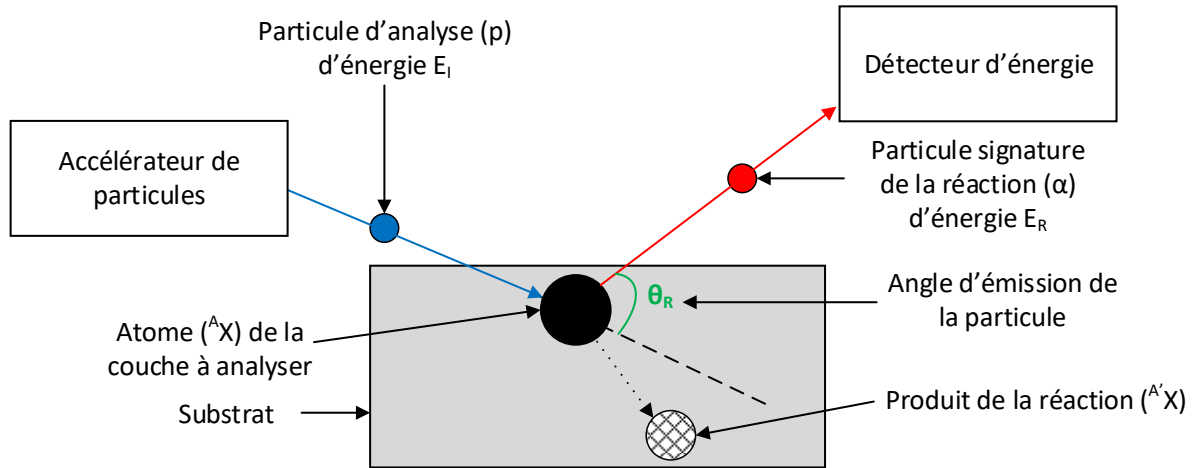
Le principe de cette technique est l'émission d'une particule connue ( $p$ ) d'énergie définie  $E_i$  dans la couche à analyser. L'interaction entre la particule envoyée et le noyau de l'atome (noté  ${}^A X$ ) rencontré va provoquer une réaction nucléaire. Il en résulte un noyau produit de la réaction (noté  ${}^{A'} X$ ) et une particule signature de la réaction ( $\alpha$ ). On peut donner l'équation générale de la réaction nucléaire de la manière suivante :



Il est donc impératif de choisir la particule incidente en fonction de l'atome que l'on souhaite détecter. C'est l'énergie des particules signatures qui va être analysée afin d'identifier les concentrations atomiques de la structure. L'équation bilan de la réaction est :



On peut résumer le principe de la mesure par NRA par le schéma suivant :



*Figure II.30: Principe de la technique de mesure par réaction nucléaire.*

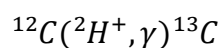
L'analyse des spectres de NRA permet de remonter aux densités atomiques des éléments présents dans la couche. Il s'agit d'une technique lourde et coûteuse complémentaire de la spectroscopie RBS. Cette technique est également limitée en résolution en fonction des atomes à détecter, mais aussi par la nature de la matrice contenant ces atomes.

#### II.3.2.2.2. Dispositif expérimental

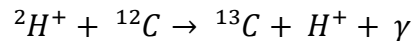
L'installation utilisée pour les mesures de NRA est la même ligne que celle décrite pour la technique RBS dans le section II.3.2.1.2. Néanmoins, les énergies et les particules vont être différentes. La technique est utilisée essentiellement pour déterminer les densités des couches carbonées. Les particules d'excitation utilisées sont des deutons, c'est-à-dire des noyaux d'atome de deutériums ( $^2H^+$ ). On se base sur une énergie incidente de 900 keV et un angle solide de  $150^\circ$ . Un détecteur spécifique est installé dans l'enceinte à vide permettant la mesure des particules « signatures » réémises par l'échantillon.

#### II.3.2.2.3. Application à la mesure de densité des couches carbonées

Nous utilisons la NRA pour déterminer la densité du DLC obtenu par PLD. Nous utiliserons les deutons à 900 keV comme source d'excitation. L'atome à détecter est le carbone  $^{12}C$ . On obtient alors la réaction nucléaire suivante :



L'équation bilan de la réaction, où  $\gamma$  correspond à la particule signature de l'interaction et son énergie est la suivante :



Le comptage des particules émises en fonction de leur énergie permet l'obtention de spectres sur lesquelles apparaissent plusieurs pics. On retrouve notamment des pics représentant l'oxygène présent dans la couche, ainsi que le pic du carbone associé à la réaction décrite par les deux équations précédentes. Pour déterminer la densité du carbone, on s'appuie sur les aires des pics du carbone ( $A_{12C}$ ) et de l'oxygène ( $A_{16Op1}$ ). Il est également nécessaire de connaître les sections efficaces (probabilité d'interaction de la particule pour une réaction donnée) des réactions mises en jeu (notée  $[C]$  pour le carbone,  $[O_{p1}]$  pour l'oxygène exprimée en  $\text{mb.sterad}^{-1}$ , avec  $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). On peut ainsi déterminer la densité notée  $N$  exprimée en  $\text{atome.cm}^{-2}$  à l'aide de la formule suivante :

$$N_{DLC} = \frac{A_{12C}}{A_{16Op1}} * \frac{[O_{p1}]}{[C]} * N_{ref} * f_n$$

On retrouve un facteur de normalisation dans l'équation  $f_n$ , dépendant de la charge utilisée et des conditions expérimentales. La densité  $N_{ref}$  utilisée est de  $800 \times 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}$  fournissant ainsi un résultat exprimée  $10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}$ . Pour les sections efficaces, on utilise les données provenant de la littérature (soit par exemple  $5.32 \text{ mb.sterad}^{-1}$  pour l'oxygène [117] et  $24.5 \text{ mb.sterad}^{-1}$  pour le carbone [118]). Il faut néanmoins prendre garde lors de l'utilisation de ces valeurs car elles doivent être adaptées en fonction de l'angle solide et surtout en fonction de l'énergie réelle  $E_i$  au moment de la mesure. De plus, par commodité nous exprimerons la densité en  $\text{g.cm}^{-3}$ , que l'on obtient grâce à la relation suivante :

$$d_{DLC} = M_C * \frac{N_{DLC}}{N_A * t_{DLC}}$$

$M_C$  est la masse molaire du carbone d'une valeur de  $12,01 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro donné à  $6,002140857 \times 10^{23} \text{ atomes.mol}^{-1}$  et  $t_{DLC}$  est l'épaisseur de la couche de DLC en cm. Les valeurs obtenues permettent de comparer les couches de DLC à des matériaux carbonés comme le diamant ou le graphite et ainsi évaluer les propriétés structurales de nos dépôts.

## II.3.3. Spectroscopie à rayons X (XPS)

### II.3.3.1. Principe de la technique

La spectroscopie à rayon X, ou encore spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X est une technique d'analyse basée sur l'analyse des photoélectrons émis par un échantillon suite à une excitation de celui-ci par une source de rayons X. Cette technologie anciennement connue sur l'acronyme ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est aujourd'hui plus communément connue sous le nom XPS. Elle permet d'obtenir des informations structurales qualitatives et quantitatives sur les couches analysées.

La technique d'XPS s'appuie sur l'irradiation de l'échantillon à analyser par un faisceau de rayons X. Un rayon X est une radiation ionisante à très haute énergie (typiquement de 100 eV à quelques MeV) correspondante à des longueurs d'ondes très faibles (typiquement 0,001 à 10 nm). L'interaction entre le rayonnement X incident de fréquence de radiation  $\nu$  et d'énergie  $E_I$  va provoquer l'ionisation de l'atome rencontré par effet photoélectrique, entraînant ainsi l'émission d'un électron. Ce photoélectron possède une énergie cinétique (notée  $E_C$ ) spécifique représentative de la liaison atomique rencontrée (d'énergie  $E_L$ ). On note d'après la loi de conservation d'énergie :

$$E_I = E_L + E_C \text{ avec } E_I = h\nu$$

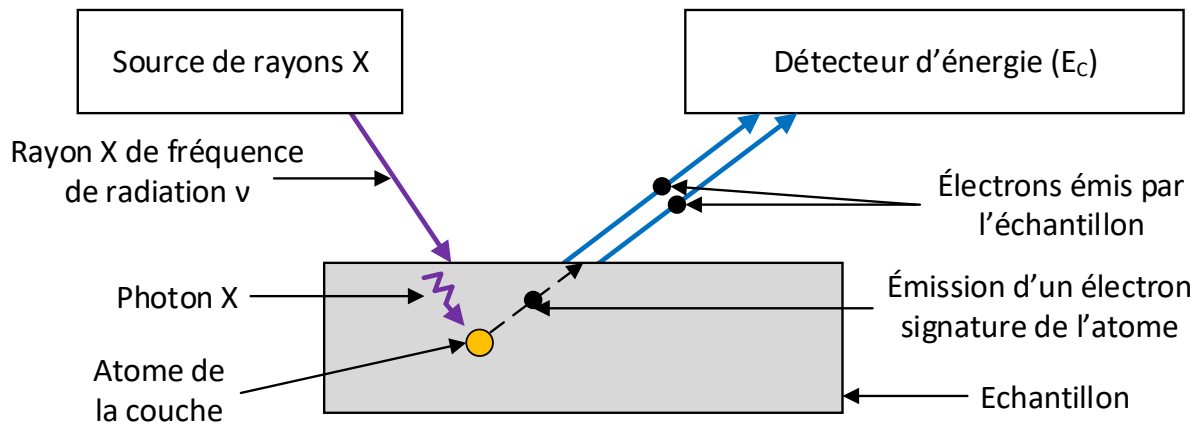
Les énergies sont données en J, la fréquence de radiation  $\nu$  en Hz, et  $h$  est la constante de Planck ( $6.6260755 \times 10^{-34}$  J.s). Il est alors possible d'en déduire l'énergie de liaison grâce à la relation suivante :

$$E_L = h\nu - E_C$$

Dès lors, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par l'échantillon permet d'obtenir l'énergie de liaison des atomes présents dans la couche. On peut alors en déduire la composition chimique de la couche analysée. On peut résumer le principe physique de l'analyse XPS sur la figure II.31.

La profondeur de mesure est déterminée par l'angle d'incidence entre le faisceau X et la surface de l'échantillon. Il est donc possible d'effectuer des mesures à différentes profondeurs dans l'échantillon. On parle dans ce cas de la technique AR-XPS pour Angle Resolved XPS. Pour une mesure effectuée en surface de l'échantillon, la profondeur sondée s'étend de la surface à une petite dizaine de nanomètres (les photoélectrons n'étant généralement pas capables de traverser plus de 10 nm dans la couche). Il faut aussi préciser que l'XPS n'est pas indiqué pour la détection des éléments hydrogène et hélium car ces

atomes ne comportent que des électrons de valence. Cependant pour les atomes à partir du lithium et jusqu'aux composés les plus lourds, l'XPS permet des analyses précises et la détection d'atomes même en faible concentration dans une couche.



*Figure II.31: Principe de la spectroscopie à rayon X.*

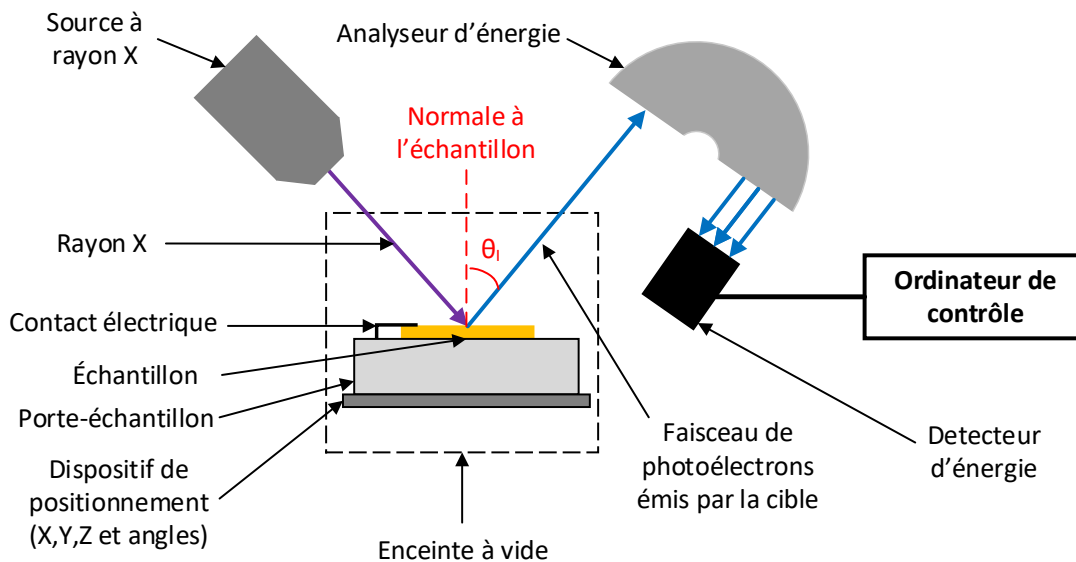
Il faut cependant prendre en compte le possible caractère destructif de la technique, même si celui-ci reste modéré par rapport à d'autres technologies d'analyse. La principale difficulté de l'XPS reste la concentration du faisceau X sur la surface de mesure. En effet, les faisceaux ont des dimensions millimétriques rendant l'analyse sur des zones très localisées assez complexe.

### II.3.3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif permettant de réaliser une étude XPS sur un échantillon est constitué d'une source de rayon X, appelée tube à rayon X. Le faisceau produit par cette source est dirigé sur la surface de l'échantillon. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide poussée. Les photoélectrons émis par la couche à analyser sont collectés et analysés à l'aide d'un analyseur hémisphérique puis redirigés vers un détecteur d'énergie. On peut montrer le principe du dispositif sur la figure II.32.

Il faut également préciser que dans le cadre d'une analyse réalisée sur des couches isolantes, il est nécessaire d'ajouter un contact électrique entre la couche et le support dans le but d'évacuer les charges. Ce contact peut se faire à l'aide d'un ruban adhésif carboné. D'autre part, l'échantillon est monté sur un support se déplaçant selon les axes X et Y par rapport au faisceau X incident. Il est aussi possible de modifier la position en Z du faisceau afin d'obtenir un meilleur gain lors de l'analyse des photoélectrons. Enfin on peut régler l'angle d'inclinaison de l'échantillon pour permettre différentes profondeurs d'analyse. Par exemple

une analyse à la normale (c'est-à-dire  $\theta_i = 0^\circ$ ) permet de mesurer la couche en profondeur, alors qu'une analyse à incidence rasante ( $\theta_i = 70^\circ$ ) permet de sonder la surface de la couche. Le support est aussi équipé d'un dispositif chauffant permettant le dégazage des couches avant de pratiquer l'analyse si nécessaire.



*Figure II.32: Dispositif expérimental pour l'analyse XPS.*

Le dispositif d'analyse d'énergie permet d'acquérir les spectres issus de la mesure sur un ordinateur. Il est possible de contrôler la plage de mesure d'énergie, la durée (ou le nombre) d'acquisition. On peut ainsi adapter l'acquisition à ce que l'on souhaite mesurer en augmentant la sensibilité du détecteur ou en réduisant sa plage de mesure. Il est également possible de faire plusieurs acquisitions dans la même plage afin d'obtenir plusieurs jeux de données et d'en extraire un set exploitable.

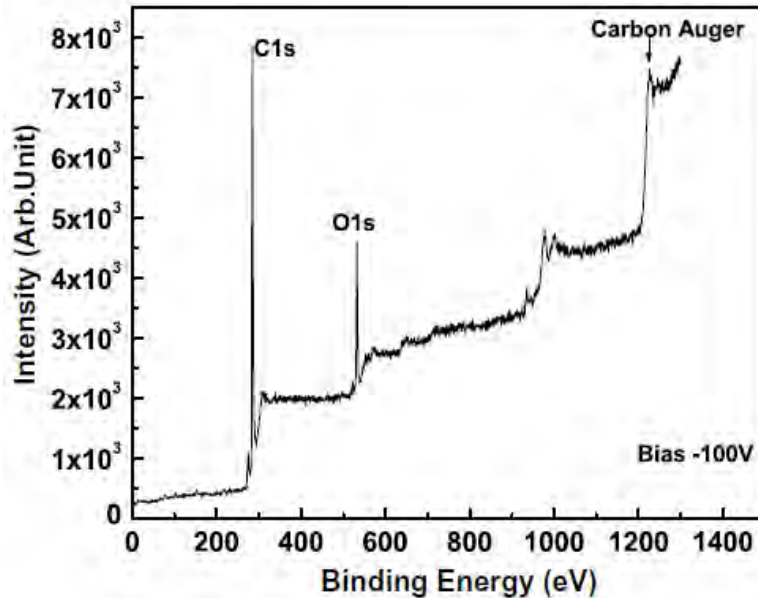
Les spectres obtenus permettent d'identifier les éléments présents dans la couche. Certaines parties du spectre peuvent être déconvoluées à l'aide d'un logiciel tel que CasaXPS<sup>®</sup> afin d'en déduire des informations quantitatives sur la structure de la couche.

### II.3.3.3. Application à l'analyse structurale de couches carbonées

L'étude des spectres XPS obtenus sur les couches de DLC a pour objectif principal la détermination du taux de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  présentes dans la couche. Il existe de très nombreux exemples traitant de la détermination de ces valeurs sur des couches de DLC obtenus par différentes techniques [119-122]. On retrouve sur un spectre représentant l'ensemble du domaine des énergies de liaisons, plusieurs pics spécifiques permettant



d'obtenir différentes informations. Sur la figure II.33, on observe un spectre XPS de DLC obtenu par PE-CVD. La figure présente deux pics principaux. Le pic aux alentours de 532 eV est représentatif de l'oxygène et le pic situé proche de 285 eV (nommé C1s) représentatif du carbone dans la couche.

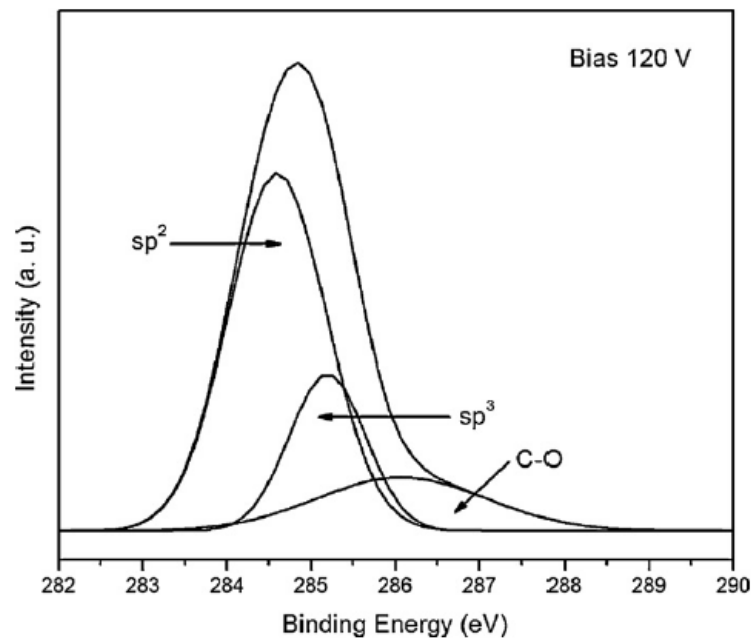


*Figure II.33: Spectre XPS complet d'un DLC obtenu par PE-CVD[119].*

L'analyse du spectre complet permet également de détecter d'éventuelles impuretés présentes dans la couche. Par exemple, sur le spectre présenté en figure II.33, le pic de l'oxygène est relativement important, montrant ainsi une présence non négligeable d'oxygène dans la structure. Dans le cas d'un spectre de DLC déposé par PLD, ce pic est beaucoup plus faible (voire négligeable) traduisant ainsi l'infime quantité d'oxygène présente dans la couche.

C'est le pic C1s qui permet de déterminer la fraction de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  présentes dans le DLC. Une acquisition fortement résolue de ce pic permet d'identifier plusieurs composantes. En effet, on y retrouve une contribution associée aux liaisons  $sp^2$ , une deuxième représentative des liaisons  $sp^3$  et une dernière propre aux liaisons entre le carbone et l'oxygène (C-O). Une déconvolution du pic C1s permet ainsi de déterminer les concentrations relatives de chacune de ces liaisons. Les positions initiales des pics sont issues de différentes études de la littérature. Par exemple [120], la contribution  $sp^2$  est située à 284,5 eV, la contribution  $sp^3$  à 285,1 eV et la contribution C-O à 286,3 eV. La position du centre de ces contributions peut légèrement être différente selon les cas [121] et différer d'environ 0,1 eV. Les formes des pics  $sp^2$  et  $sp^3$  peuvent être modélisées par des fonctions gaussiennes [120] ou gaussiennes-lorentziennes [122]. La contribution C-O est modélisable par une gaussienne. Dans certains cas (notamment après traitement thermique) la contribution  $sp^2$  peut être

modélisée par une fonction de Doniach-Sunjic [121,123]. Cette fonction possède l'avantage de prendre en compte l'asymétrie du pic. Notons également que les largeurs à mi-hauteur avoisinent généralement 1 eV. Il est alors possible de déterminer un rapport précis entre les différentes contributions de liaisons interatomiques représentatives de la structure de la couche analysée. Il faut ajouter ici que le bruit de fond est très marqué sur le pic C1s entraînant une très forte asymétrie. On utilise dans ce cas un modèle de ligne de base de type Shirley [121] pour retirer ce décalage lors de la déconvolution. La figure suivante présente un exemple de déconvolution d'un pic C1s d'une couche de DLC obtenue par pulvérisation.



*Figure II.34: Déconvolution d'un pic C1s de DLC obtenu par pulvérisation [120].*

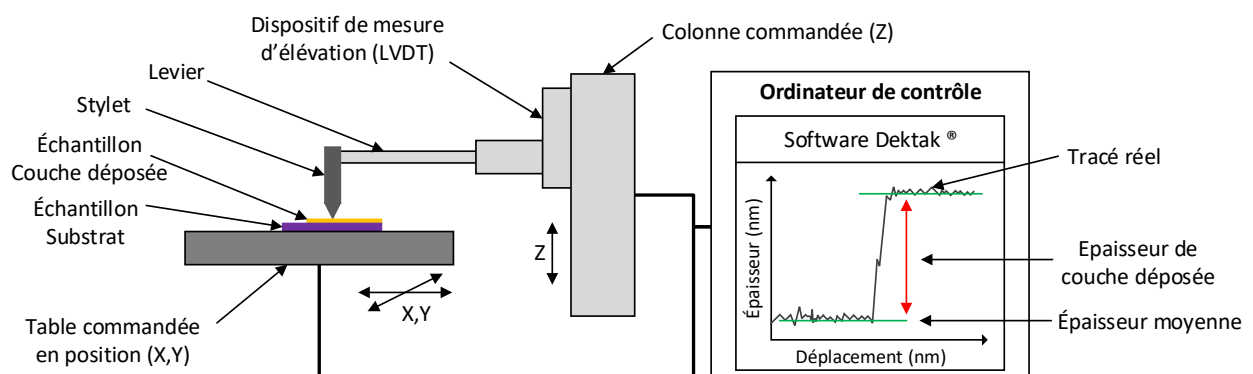
Dans le cas du DLC obtenu par PLD, on peut aussi réaliser une déconvolution en n'intégrant pas la contribution C-O. En effet, la présence d'oxygène dans ces couches est très faible, impliquant de ce fait une quantité négligeable de liaisons C-O. On applique la même méthode de déconvolution des spectres de DLC pour obtenir ainsi les propriétés de structures en fonction des paramètres utilisés lors de la synthèse des couches. On répète l'analyse après un traitement éventuel des couches afin d'observer les changements de structure apportés par cette étape du procédé.

## II.3.4. Caractérisations morphologiques

### II.3.4.1. Profilométrie

La profilométrie est une technique de mesure très utilisée pour obtenir des informations de profils ou de rugosité de surface. La technique se base sur l'utilisation d'un stylet se déplaçant sur la surface de l'échantillon selon un déplacement linéaire. En fonction des variations de surface présentes sur le chemin parcouru, l'élévation de la pointe va être modifiée. Le stylet est placé sur un système piézoélectrique relié à un dispositif permettant d'amplifier le signal du mouvement vertical de la pointe. Ce déplacement est calibré à l'aide d'un système de mesure LVDT (Linear Voltage Differential Transformator). Les données sont transmises à un ordinateur qui enregistre les variations de sorte à obtenir un profil de la surface analysée (Fig. II.35).

Dans notre cas, la technique est principalement utilisée pour déterminer l'épaisseur d'une couche déposée. Lors d'un dépôt par PLD, il est possible de masquer une petite partie de l'échantillon pour empêcher un dépôt sur une petite zone très localisée. La profilométrie permet de mesurer la hauteur de marche entre la surface du substrat et la couche déposée. En ce qui nous concerne, cette mesure est essentielle pour l'obtention des vitesses de dépôt. Il faut cependant prendre en compte que les surfaces ne sont pas toujours parfaitement planes et le profil mesuré est quelquefois bruité ou déformé par l'inclinaison du substrat. On pourra utiliser l'outil numérique pour obtenir le profil moyen et s'affranchir d'éventuels bruits de mesure. Il est à noter que dans l'ensemble de ce travail, les dépôts destinés aux seules mesures d'épaisseurs sont effectués à température ambiante et présente une rugosité très faible, de l'ordre du nm.



*Figure II.35: Principe de fonctionnement d'un profilomètre.*

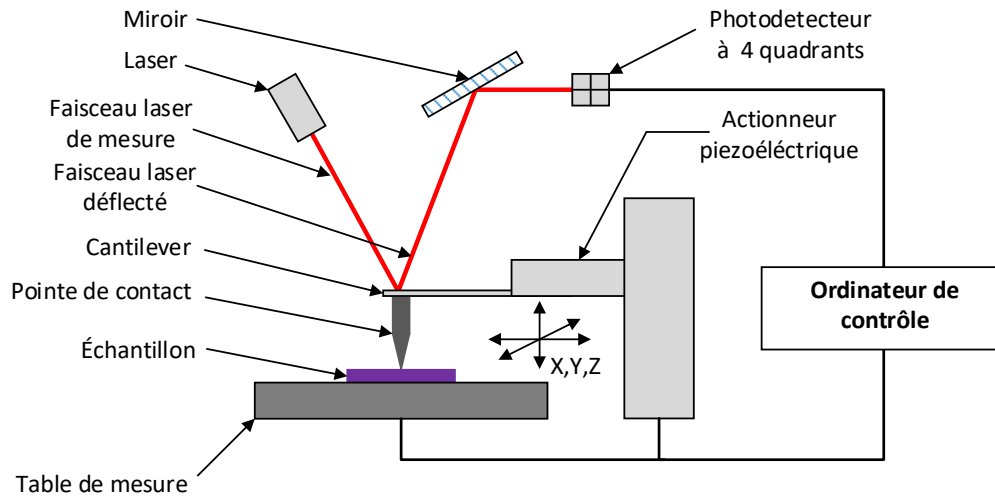
L'appareil utilisé dans cette étude est un DEKTAK® 150 placé dans une salle blanche classe 100. La précision typique de mesure de l'appareil est de l'ordre du nanomètre. Il est possible de paramétrer les longueurs de déplacements ou la force d'appui de la pointe sur l'échantillon par exemple. Pour la détermination des vitesses de dépôt, on effectue systématiquement plusieurs mesures et on en déduit une valeur moyenne. Cela permet également de détecter d'éventuels écarts d'épaisseurs sur l'échantillon et donc de contrôler l'homogénéité du dépôt.

#### II.3.4.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique plus couramment désignée sous l'acronyme AFM, est une technique d'imagerie de surface à haute résolution. Il s'agit d'un procédé largement utilisé dans le cadre de la caractérisation morphologique de surface dans le domaine subnanométrique. Nous l'utilisons en particulier dans les mesures de rugosité des couches carbonées [124] mais aussi dans les caractérisations morphologiques des nanoparticules [98].

Le principe de cette méthode d'imagerie consiste en un balayage de la surface à analyser par une pointe de très faible dimension (idéalement constituée d'un seul atome à son extrémité). La pointe est reliée à un levier (cantilever) dont l'élévation est mesurée indirectement à l'aide d'un laser réfléchi sur sa face arrière. La mesure de la réflexion de ce faisceau est effectuée à l'aide d'une photodiode à 4 quadrants (Fig. II.36). On y obtient une position en hauteur différente selon la position de la pointe. Il est ainsi possible d'obtenir l'état de la surface analysée. Le contrôle de la pointe s'effectue à l'aide d'un dispositif piézoélectrique afin de piloter sa position de manière très précise. Notons aussi que le dispositif est extrêmement sensible et fragile de par sa très grande résolution. Il est possible de contrôler la résolution et la précision de la mesure en adaptant la vitesse de déplacement de la pointe, mais aussi le nombre de points (ou le pas) d'acquisition. Pour obtenir une image, la pointe effectue un balayage ligne par ligne sur une zone définie et permet d'en obtenir la cartographie.

Il existe différents types de mesures AFM. On retrouve notamment la possibilité de rendre la pointe sensible à un champ magnétique (MFM) ou un champ électrique (EFM). Il est également possible d'utiliser différents modes de mesure comme par exemple le mode continu durant lequel la pointe est en contact constant avec l'échantillon ou le mode tapping où la pointe vient frapper périodiquement la surface à analyser.



*Figure II.36: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.*

Les caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail concernent essentiellement la détermination de la forme des nanocristaux de semiconducteurs formés à la surface des substrats. On effectue typiquement un balayage sur une zone de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  avec des résolutions allant de 256 à 1024 points par ligne. Les images obtenues permettent de déterminer la dimension des structures présentes sur la surface de l'échantillon. De plus, les histogrammes fournissant les informations de taille des particules permettent de juger l'homogénéité des couches mesurées.

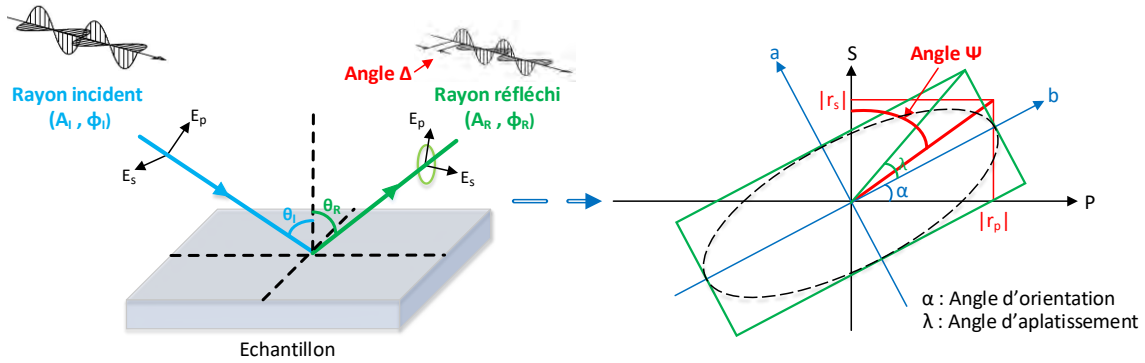
## II.3.5. Caractérisations optiques

### II.3.5.1. Ellipsométrie

#### II.3.5.1.1. Principe de la technique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation permettant d'obtenir des informations sur les propriétés optiques des surfaces et des couches analysées. Cette méthode se base sur l'excitation d'un échantillon par une lumière monochromatique polarisée et l'analyse de la lumière réfléchi par la surface ainsi qu'aux différentes interfaces de celui-ci (lorsque les différentes couches permettent le passage de la lumière jusqu'à l'interface suivante). La source d'excitation est une lumière monochromatique polarisée d'amplitude ( $A$ ) et de phase ( $\phi$ ) connues. Lorsque cette lumière atteint la surface, une partie est réfléchi directement à la surface. L'onde réfléchi contient également différentes composantes issues des différentes réflexions à chacune des interfaces, si la structure analysée est constituée de multiples couches superposées d'indices de réfraction différents.

La modification de la polarisation est directement liée à la nature des milieux traversés par la lumière utilisée pour analyser l'échantillon. La polarisation du faisceau d'excitation (faisceau incident) se fait selon deux axes, un premier parallèle (noté p pour parallèle) et un second perpendiculaire (noté s pour *senkrecht*). On utilise le plus souvent une onde elliptique, c'est-à-dire une onde sinusoïdale selon les deux axes. L'analyse du faisceau de lumière réfléchi permet le calcul des angles  $\Delta$  et  $\Psi$  également appelés angles ellipsométriques.



**Figure 11.37: Principe de l'ellipsométrie et définition des angles caractéristiques.**

L'analyse de la polarité de la lumière réfléchi permet, à l'aide de relations géométriques, de définir les angles et d'obtenir leurs valeurs. On peut donner les formules suivantes permettant de déterminer de manière expérimentale les angles ellipsométriques :

$$\begin{aligned}
 -\cos(2\Psi) &= \cos(2\lambda) \cos(2\alpha) \\
 \sin(2\Psi) \cos(\Delta) &= \cos(2\lambda) \sin(2\alpha) \\
 \sin(2\Psi) \sin(\Delta) &= \sin(2\lambda)
 \end{aligned}$$

On peut considérer les coefficients de réflexion complexes de l'échantillon ( $\underline{r}_p$  et  $\underline{r}_s$ ) selon les deux polarisations appliquées au faisceau d'excitation, donnés par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \underline{r}_p &= |r_p| e^{i\delta_p} \\
 \underline{r}_s &= |r_s| e^{i\delta_s}
 \end{aligned}$$

Le calcul des angles caractéristiques se fait grâce aux amplitudes et phases des rayons incidents et réfléchis. On peut donner la formule de l'angle  $\Delta$  (compris entre 0 et 360°) comme étant la différence des phases entre la lumière réfléchi et incidente. Cet angle peut également s'exprimer en considérant la différence des arguments des coefficients de réflexion complexes. On écrit alors les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \Delta &= (\varphi_p - \varphi_s)_R - (\varphi_p - \varphi_s)_I \\
 \Delta &= \delta_p - \delta_s
 \end{aligned}$$

L'angle  $\Psi$  est défini grâce aux amplitudes respectives de la lumière incidente et réfléchi selon les deux axes de polarisation. Cet angle, compris en 0 et 90°, peut également s'exprimer comme étant un rapport de modules des coefficients de réflexion complexes. Il est donc possible de donner la relation suivante :

$$\tan \Psi = \frac{\left(\frac{A_p}{A_s}\right)_R}{\left(\frac{A_p}{A_s}\right)_I} = \frac{|r_p|}{|r_s|}$$

L'association des angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  permet de définir la formule de la réflectance complexe  $\underline{\rho}$ . Cette réflectance est définie comme étant le rapport entre les coefficients de réflexion complexes des deux polarisations.

$$\underline{\rho} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| e^{i\delta_p}}{|r_s| e^{i\delta_s}} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)}$$

$$\underline{\rho} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Il est ainsi possible d'établir des liens entre les angles mesurés et les expressions théoriques de ces derniers. Prenons par exemple le cas d'un matériau massif d'indice optique  $n_1$ . Le comportement de l'échantillon par rapport à une excitation lumineuse incidente va être décrit par la figure II.38.

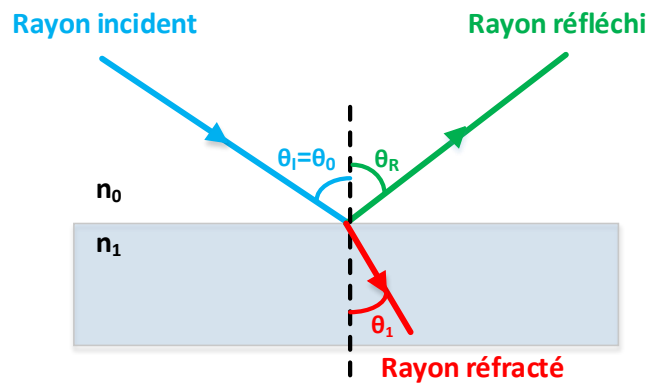


Figure II.38: Cas d'un matériau massif excité par un rayon incident.

La loi de Snell-Descartes sur la réfraction permet alors de déterminer la valeur de l'indice optique  $n_1$ .

$$n_0 \sin(\theta_0) = n_1 \sin(\theta_1)$$

L'indice optique peut s'exprimer en fonction de la célérité de la lumière dans le vide ( $c = 299\,792\,458$  m/s) et en fonction de celle dans le milieu traversé ( $v$ ). On donne alors :

$$n = \frac{c}{v}$$

Il est donc à noter ici que  $n$  dépend aussi bien du milieu que de la longueur d'onde du faisceau incident. L'utilisation de cette loi nécessite de connaître avec une très grande précision l'angle de réfraction ( $\theta_1$ ), ce qui n'est pas toujours possible selon le matériau employé. Il est donc nécessaire de proposer une autre relation faisant le lien entre les propriétés optiques du matériau et les formules liées aux angles ellipsométriques expérimentaux. Pour ce faire, on utilise l'expression des réflexions selon les axes de polarisation données par les coefficients dit de Fresnel. Pour un matériau massif, on peut alors donner les formules ci-après :

$$r_p = \frac{n_1 \cos(\theta_0) - n_0 \sin(\theta_1)}{n_1 \cos(\theta_0) + n_0 \sin(\theta_1)}$$

$$r_s = \frac{n_0 \cos(\theta_0) - n_1 \sin(\theta_1)}{n_0 \cos(\theta_0) + n_1 \sin(\theta_1)}$$

La combinaison des mesures des polarités, de la détermination des angles ellipsométriques et l'ajout d'une étape de comparaison entre les mesures effectuées et les modèles théoriques du comportement de la lumière dans le matériau analysé, permet à l'ellipsométrie de faire le lien entre les différentes propriétés optiques d'un matériau. Il est à noter ici qu'il s'agit d'un exemple pour un matériau simple et composé d'une seule et unique couche.

Si l'avantage de cette technique réside dans son caractère non destructif et dans un dispositif expérimental relativement peu coûteux, elle n'en demeure pas moins une technique très complexe, notamment lors de son application à des matériaux multicouches ou complexes dans leurs structures ou encore aux propriétés peu connues. Cependant, cette technique de caractérisation est très utilisée de nos jours notamment pour la détermination des indices optiques d'un matériau [125,126] ou pour des mesures de rugosité de surface [127,128]. Elle est également tout indiquée pour la mesure d'épaisseurs ou la caractérisation de la texture d'une couche mince en microélectronique ou dans le domaine du photovoltaïque [129-131].

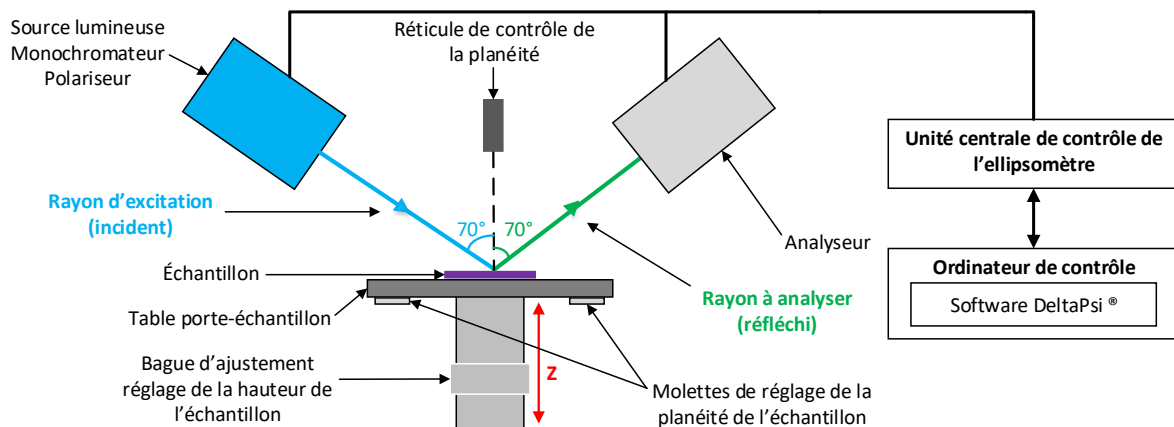
Précisons qu'il existe deux types d'appareil de mesures ellipsométriques. La première série se base sur l'ellipsométrie monochromatique qui, comme son nom l'indique, utilise une seule longueur d'onde d'excitation. Elle permet notamment la mesure simple et rapide des épaisseurs de matériaux (dont les propriétés optiques sont connues) grâce à la comparaison avec des données de référence. La seconde est l'ellipsométrie spectroscopique qui utilise un rayon incident couvrant une large partie du spectre lumineux. Les données collectées sont alors analysées et traitées par un logiciel spécifique et permettent de déterminer les



propriétés optiques d'un matériau sur une large gamme du spectre lumineux. C'est principalement cette technique qui sera utilisée dans cette étude.

### II.3.5.1.2. Dispositif expérimental

Pour notre étude, nous allons utiliser un ellipsomètre spectroscopique de type UVISEL<sup>®</sup> fabriqué par JOBIN YVON<sup>®</sup>. Le dispositif se compose d'une source lumineuse permettant l'excitation de l'échantillon et d'un analyseur permettant de collecter la lumière réfléchie par l'échantillon. Les données sont transmises à une unité de contrôle de l'ensemble responsable de la commande des dispositifs optiques et électroniques de l'appareil. Cette unité de contrôle est reliée à un ordinateur équipé du logiciel DeltaPsi<sup>®</sup>. L'ensemble des paramètres du dispositif expérimental est ainsi commandé à travers ce logiciel. Notons également, que les angles d'incidence  $\theta_i$  et réfléchi  $\theta_r$  sont maintenus fixe à  $70^\circ$  pour l'ensemble des mesures effectuées dans cette étude. La figure suivante présente un schéma simplifié de l'ellipsomètre utilisé.



*Figure II.39: Schéma simplifié de l'ellipsomètre utilisé.*

La source d'excitation se compose d'une source lumineuse (Ampoule de 75W au Xénon), d'un monochromateur (de type FUV200) permettant de définir la longueur d'onde de la raie excitatrice et d'un polariseur permettant, comme son nom l'indique, de polariser la lumière incidente. Grâce à ce dispositif, il est possible d'atteindre des énergies d'excitation allant de 1,40 eV à 5,9 eV, correspondant à un spectre lumineux allant de 210 à 880 nm. Le pas est typiquement défini à 5 nm. Le détecteur permettant l'analyse de la lumière réfléchie se compose d'une première partie permettant la détection de la lumière UV et d'une seconde permettant l'analyse de la lumière visible. L'échantillon est placé sur un plateau dont la hauteur est ajustable (notamment pour compenser les différences d'épaisseur des couches

mesurées). Le plateau est équipé des deux molettes de réglages permettant, à l'aide d'un réticule de visée, situé à la verticale de l'échantillon de compenser très finement les défauts de planéité de celui-ci. La position optimale en hauteur de la surface est obtenue lorsque la quantité de lumière détectée par l'analyseur est maximale. À la surface de l'échantillon, le faisceau incident présente une forme elliptique de dimension millimétrique (typiquement 5 mm pour le grand axe et 2 mm pour le petit). Il s'agit de l'analyse par intégration sur une importante surface. Il est donc important d'effectuer la mesure sur des couches les plus homogènes possibles.

Les données de mesure brutes sont traitées par le logiciel qui calcule les angles  $\Psi$  et  $\Delta$ . Ces valeurs sont utilisées dans la détermination des propriétés des couches analysées. Pour toute mesure, il est nécessaire de définir la structure de l'échantillon et d'en préciser les paramètres déjà connus. Notons qu'il existe notamment pour le Si et le SiO<sub>2</sub> des modèles éprouvés et fiables permettant de remonter aux propriétés souhaitées (en particulier l'épaisseur dans le cas d'une couche de SiO<sub>2</sub>). On y retrouve également des modèles génériques permettant de travailler avec des matériaux dont les modèles ne sont pas clairement définis. Le logiciel effectue alors la comparaison entre les paramètres des modèles et les données de mesures pour en extraire les informations recherchées. En général, les informations le plus souvent souhaitées sont l'épaisseur, l'indice optique, le coefficient d'extinction, la valeur de gap optique ou encore la perméabilité optique de la couche analysée. Cependant, la connaissance d'un maximum de paramètres permet de garantir des mesures avec une grande précision.

#### II.3.5.1.3. Détermination des indices optiques des couches

L'utilisation de l'ellipsométrie va permettre d'avoir accès aux propriétés optiques des couches minces que l'on souhaite caractériser. De manière plus précise, l'un des paramètres les plus importants que nous cherchons à obtenir est l'indice de réfraction ( $n$ ) du DLC ainsi que son coefficient d'extinction  $k$ . L'indice  $k$  est notamment lié aux propriétés d'absorption de la couche et va permettre d'obtenir des informations qualitatives sur l'opacité du DLC dans le spectre UV et visible. Ces deux grandeurs permettent de définir l'indice de réfraction complexe selon la formule suivante :

$$\underline{n} = n + ik$$

Notons également, que l'indice optique  $n$  est une grandeur relativement complexe à déterminer de manière théorique dans le sens où il faut connaître un très grand nombre de paramètres. On peut par exemple donner la formule générale de l'indice optique :

$$n = \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega\gamma)}$$

Dans cette expression, on retrouve de nombreux paramètres comme  $\omega$  la fréquence associée à la longueur d'onde d'excitation,  $\gamma$  le coefficient de dissipation d'énergie,  $\omega_0$  la fréquence propre de l'électron,  $m$  la masse de la charge,  $q$  la charge élémentaire,  $N$  le nombre de dipôles actifs et  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide. Grâce à l'ellipsométrie, il est possible d'obtenir  $n$  et  $k$  à l'aide des données expérimentales comme l'on démontrées plusieurs études sur les indices optiques du DLC [24,119]. Cependant, il est important de noter ici que la détermination de ces indices nécessite de connaître le modèle comportemental de la lumière dans le DLC. La difficulté réside dans le fait qu'il est impératif de décrire la structure de l'échantillon de manière la plus précise. Prenons par exemple le cas d'une simple couche déposée à la surface d'un matériau massif comme le présente la figure II.40. On constate que, contrairement au cas de l'analyse d'un matériau massif, la lumière réfléchie est bien plus complexe. Si l'acquisition des mesures de la lumière réfléchie reste identique, tout comme la détermination des angles ellipsométriques, ce n'est pas le cas pour l'extraction des paramètres optiques (ou autres paramètres) du système.

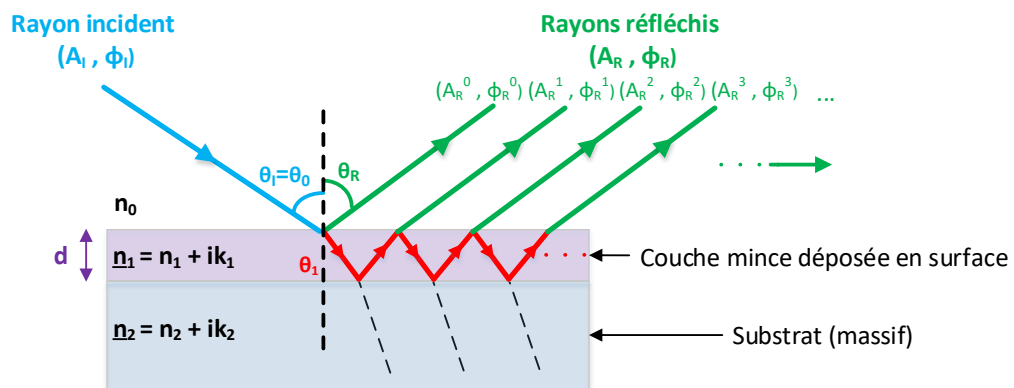


Figure II.40: Comportement de la lumière dans le cas d'une analyse ellipsométrique sur une couche de surface déposée sur un matériau massif.

On peut donner pour cette structure les formules permettant de déterminer les coefficients de Fresnel du dispositif. On aura donc les expressions suivantes :

$$\underline{r}_p = \frac{\underline{r}_{01}^p + \underline{r}_{12}^p e^{-2i\beta}}{1 + \underline{r}_{01}^p \underline{r}_{12}^p e^{-2i\beta}} \quad \text{avec } \beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda}\right) \underline{n}_1 \cos(\theta_1)$$

$$\underline{r}_s = \frac{\underline{r}_{01}^s + \underline{r}_{12}^s e^{-2i\beta}}{1 + \underline{r}_{01}^s \underline{r}_{12}^s e^{-2i\beta}}$$

Ces formules sont déjà plus complexes et nécessitent également la connaissance d'un nombre importants de paramètres pour remonter à l'indice optique de la couche déposée. C'est ce cas de figure qui est mis en œuvre lors de la détermination de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> à la surface de notre échantillon. En effet, le modèle comportemental de l'oxyde de silicium est bien connu et permet, grâce à l'analyse des résultats et au « *fitting* » des courbes, de retrouver l'épaisseur de la couche d'oxyde (celle-ci étant la seule inconnue). Cependant, dans le cas des échantillons de DLC, nous nous retrouvons dans un cas où le DLC est lui-même déposé sur une couche d'oxyde de silicium (pour les besoins de l'application et des autres techniques expérimentales employées). Le comportement de la lumière lors des multiples réflexions est donc encore plus complexe comme le montre la figure II.41 qui présente le cas d'une couche de surface déposée sur une couche tampon (ou d'isolation) mince elle-même obtenue sur un substrat massif.

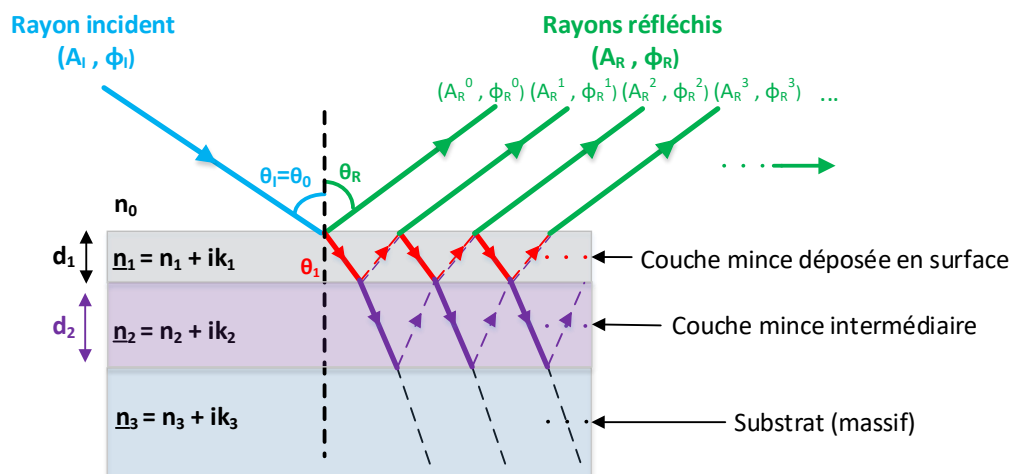


Figure II.41: Comportement de la lumière dans le cas d'une analyse ellipsométrique sur une structure à trois couches.

Dans un tel système, les indices optiques de la couche qui nous intéresse (ici  $n_1$  et  $k_1$ ) vont dépendre d'un très grand nombre de paramètres, comme par exemple l'épaisseur  $d$  des différentes couches, les indices optiques  $n_i$  et  $k_i$  des autres couches et du substrat, mais également les paramètres d'excitations ( $I$ ) et les angles ellipsométriques mesurés ( $\Psi$  et  $\Delta$ ). La fonction qui permet alors de définir l'indice de réfraction du DLC peut se décrire en fonction de l'ensemble de ces paramètres :

$$n_{DLC} = f(\Delta, \Psi, I, q, d_i, n_i, k_i)$$

Il est très complexe de donner une formule complète de par la multiplicité des paramètres et le grand nombre d'inconnues pour le DLC. La détermination des indices optiques du DLC s'accompagne donc de la mise en place d'un modèle comportemental permettant de modéliser la couche de DLC et d'en extraire les paramètres recherchés. Concrètement, un modèle mathématique est utilisé et une partie des paramètres (ou du moins une gamme d'évolution réaliste) va être imposée. Par exemple, comme l'épaisseur de la couche est connue, elle sera définie dans le modèle comme un paramètre fixe. Les autres paramètres sont alors déterminés de manière à correspondre le plus justement possible aux mesures et aux propriétés physiques « réalistes » du matériau. Notons enfin, que comme les paramètres physico-chimiques du DLC sont fortement liés à la technique utilisée pour l'élaborer, il n'existe pas de modèle universel. Il est donc nécessaire d'utiliser celui le plus adapté à notre étude.

Dans la littérature on retrouve différentes études portant sur l'analyse et la modélisation des couches de matériaux de différentes natures. Selon la nature du matériau (métallique, semiconducteur cristallin, amorphe, isolant...), la modélisation de la dispersion de la lumière va être décrite différemment. Pour le DLC, il existe plusieurs possibilités, comme la modélisation par la formule de dispersion de Cauchy [132] par exemple qui donne des résultats intéressants de détermination des indices optiques  $n$  et  $k$ . D'autres études utilisent des modèles plus complexes offrant de meilleurs résultats, plus adaptés aux mesures d'ellipsométrie spectroscopique [133]. C'est le cas par exemple des modèles spécifiquement adaptés à la description de la dispersion dans les semiconducteurs et diélectriques amorphes comme le modèle de Fourouhi-Bloomer [134].

Néanmoins, pour le DLC, un des modèles le plus adapté et généralement utilisé est celui décrit par Tauc-Lorentz [135]. Il s'agit d'un modèle basé sur une expression à 5 paramètres comprenant une partie modélisant l'oscillateur de Lorentz et la formule de densité d'état de Tauc. On peut donner la formule de détermination de la constante diélectrique complexe  $\underline{\epsilon}_{TL}$  comme décrite ci-dessous :

$$\underline{\epsilon}_{TL} = \epsilon_{r,TL} + i\epsilon_{i,TL} = \epsilon_{r,TL} + i(\epsilon_{i,T}\epsilon_{r,L})$$

On retrouve dans cette expression, les parties imaginaires associées à la composante de Tauc et à la composante apportée par Lorentz. Ces deux grandeurs permettent de déterminer l'expression de la partie imaginaire complète en fonction de l'énergie d'excitation ( $E$ ). Précisons également que cette formule s'applique pour des énergies supérieures à

l'énergie de la bande interdite. Dans le cas contraire, on considère cette composante comme nulle.

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{A_T A_L E_0 C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2) + C^2 E^2} & \text{pour } E \geq E_g \\ 0 & \text{pour } E \leq E_g \end{cases}$$

On y retrouve les coefficients d'absorption introduits par la composante de Tauc ( $A_T$ ) et par celle de Lorentz ( $A_L$ ), ainsi que  $E_0$  correspondant au pic d'énergie et  $C$  à l'élargissement de ce pic. Pour la partie réelle, la formule est déduite de celle de la partie imaginaire en utilisant l'intégration de Kramers-Kronig, elle s'écrit alors :

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi$$

Dans cette expression, on retrouve  $P$  correspondant à la valeur principale de Cauchy. En dérivant cette intégrale [135,136], on obtient alors l'expression complète de  $\varepsilon_{r,TL}$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{r,TL}(E) = & \varepsilon(\infty) + \frac{AC a_{ln}}{2\pi \xi^4 \alpha E_0} \ln \left[ \frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha E_g} \right] \\ & - \frac{A a_{atan}}{\pi \xi^4 E_0} \left[ \pi - \arctan \left( \frac{2E_g + \alpha}{C} \right) + \arctan \left( \frac{\alpha - 2E_g}{C} \right) \right] \\ & + \frac{4AE_g E_0 (E^2 - \gamma^2)}{\xi^4 \alpha \pi} \left[ \arctan \left( \frac{2E_g + \alpha}{C} \right) + \arctan \left( \frac{\alpha - 2E_g}{C} \right) \right] \\ & - \frac{AE_0 C (E^2 + E_g^2)}{\xi^4 E \pi} \ln \left( \frac{|E - E_g|}{E + E_g} \right) + \frac{2AE_0 E_g C}{\xi^4 \pi} \ln \left[ \frac{|E - E_g| + (E + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right] \end{aligned}$$

Avec les paramètres suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = A_T A_L \\ a_{ln} = (E_g^2 - E_0^2) E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2 (E_0^2 + 3E_g^2) \\ a_{atan} = (E^2 - E_0^2) (E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \\ \alpha = \sqrt{4E_0^2 - C^2} \\ \gamma = \sqrt{E_0^2 - \frac{C^2}{2}} \\ \xi^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 \frac{C^2}{4} \end{array} \right.$$

Il s'agit d'un modèle permettant d'effectuer des correspondances avec les courbes expérimentales, basé sur un oscillateur unique à 5 paramètres. On a les paramètres suivants comme variables pour notre méthode de calcul, qui peuvent varier selon certaines conditions

fournies dans la documentation décrivant le modèle. La constante diélectrique du matériau  $\varepsilon_r(\infty)$ , généralement supérieure à 1 permet essentiellement de déterminer l'indice optique  $n$ , l'absorption  $A$  (idéalement comprise entre 10 et 200), le coefficient d'atténuation  $C$  (positif et inférieur à 10), l'énergie de bande interdite optique  $E_g$  (nécessairement positive) et l'énergie maximale de transition  $E_0$  (inférieure à  $E_g$ ) vont permettre de déterminer le coefficient d'extinction  $k$  du matériau. Ces paramètres et conditions vont être déterminés par simulation et comparés aux mesures, garantissant ainsi une cohérence « physique » des résultats obtenus. Il est donc nécessaire de contrôler les valeurs de ces derniers en fin de simulation afin de pouvoir garantir la crédibilité des résultats obtenus.

Notons que si on souhaite plus de précision dans la modélisation, il est possible d'utiliser le même modèle mais en tenant compte de plusieurs oscillateurs ( $N$ ) donnant de ce fait plus de paramètres lors de la simulation. Les formules des parties imaginaire et réelle du modèle sont alors décrites comme ceci :

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{1}{E} \frac{A_i E_i C_i (E - E_g)^2}{(E^2 - E_i^2) + C_i^2 E^2} & \text{pour } E \geq E_g \\ 0 & \text{pour } E \leq E_g \end{cases}$$

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_r(\infty) + \sum_{i=1}^N \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi$$

Pour un modèle de Tauc-Lorentz à deux oscillateurs, nous avons donc 8 paramètres variables, alors que pour un modèle à 3 oscillateurs, il y aura 11 paramètres. Certes, grâce à cette augmentation, on gagne en précision, mais on complexifie grandement les calculs et les variables devenant multiples, les résultats sont à vérifier de manière très fine. Dans notre étude, nous avons donc fait le choix de nous baser sur le modèle de Tauc-Lorentz à oscillateur unique pour la détermination des indices  $n$  et  $k$  du DLC. Précisons enfin que le fabricant de l'ellipsomètre propose des paramètres de référence [135] pour ce modèle qui sont une bonne base de départ pour les calculs.

### II.3.5.2. Spectrométrie UV-visible

#### II.3.5.2.1. Principe de la technique

La spectrométrie en transmission UV-visible est une technique de caractérisation optique d'une solution ou d'un échantillon, basée sur une mesure d'intensité lumineuse. Le principe est très simple, il consiste en une analyse spectrale de la lumière transmise par l'objet mesuré. Il s'agit d'une technique spectrométrique car il est possible à l'aide de différentes sources lumineuses de balayer l'ensemble du spectre de l'ultra-violet à l'infrarouge profond. Le flux incident est nommé  $I_0$ , l'intensité lumineuse après le passage de la lumière  $I$ . Grâce à ces deux grandeurs, il est possible de déterminer la transmittance  $T$  (en %) de l'échantillon, en fonction de la longueur d'onde tel que :

$$T_{\%}(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Cette grandeur permet de mettre en évidence la transparence d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Il est également possible à partir de cette mesure de déterminer la capacité de l'échantillon à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée. On appelle cette grandeur le coefficient d'absorption, noté  $a$  ou  $\alpha$  et exprimé grâce à la formule ci-dessous où  $d$  représente l'épaisseur de la couche considérée et  $A$  son absorbance.

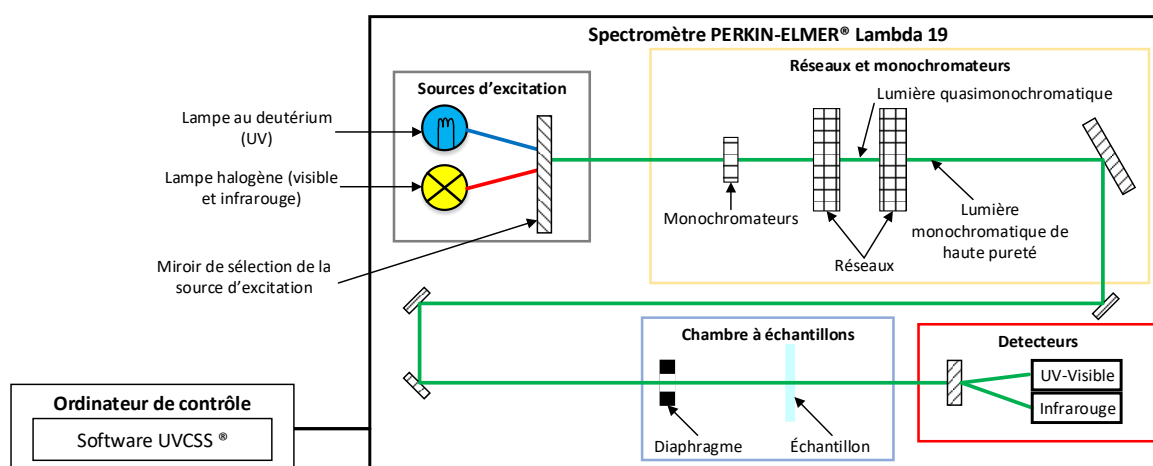
$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{d} \text{ avec } A(\lambda) = -\log(T(\lambda))$$

Il s'agit ainsi d'une technique très simple dans son principe mais nécessitant néanmoins certaines précautions lors de l'élaboration des échantillons. En effet, pour analyser la transparence d'une couche déposée sur un substrat, il est impératif que l'absorption lumineuse du substrat soit la plus faible possible et connue sur l'ensemble du spectre mesuré. Il est donc fortement recommandé d'utiliser des substrats transparents de très bonne qualité afin de ne pas perturber la mesure (la contribution absorbante du substrat pouvant être soustraite par calcul afin d'exprimer uniquement l'absorption de la couche étudiée). Un autre point relativement important est la dimension de l'échantillon. Celle-ci doit être suffisamment grande pour pouvoir transmettre un maximum de lumière tout en évitant la diffusion de la lumière dans l'échantillon. Notons également l'importance d'une calibration minutieuse du dispositif de mesure et notamment de l'intensité lumineuse de référence (sans échantillon).



### II.3.5.2.2. Dispositif expérimental

Le spectromètre utilisé pour l'ensemble de cette étude est un appareil produit par PERKIN-ELMER® sous la dénomination Lambda 19. L'appareil est équipé de deux sources lumineuses permettant de couvrir une très large gamme du spectre lumineux allant typiquement de 200 nm à 2500 nm. Le domaine ultraviolet est couvert grâce à une lampe au Deutérium, et le domaine visible et infrarouge à l'aide d'une lampe halogène. L'ensemble du dispositif optique d'excitation et de détection est entièrement automatisé pour correspondre à ces deux sources d'excitation. Un ensemble de réseaux et de filtres est disponible pour couvrir l'ensemble de la plage de mesure. Des monochromateurs permettent de réaliser une décomposition spectrale précise de la lumière afin d'obtenir une excitation en longueur d'onde très précise. La figure II.42 présente de manière simplifiée le spectromètre utilisé dans cette étude.



*Figure II.42: Dispositif expérimental du spectromètre Lambda 19 de PERKIN-ELMER®.*

L'appareil est contrôlé à l'aide d'un ordinateur équipé du logiciel UVCSS® permettant de choisir les paramètres d'excitation et de mesure. On peut notamment sélectionner la plage de mesure et la vitesse de balayage du spectre. Pour garantir de bons résultats, il est conseillé d'acquérir le spectre avec des vitesses de mesures assez lentes (typiquement  $30 \text{ nm.min}^{-1}$ ). L'appareil est également équipé de plusieurs diaphragmes de différents diamètres offrant la possibilité d'effectuer la mesure sur des échantillons de différentes tailles.

### II.3.5.2.3. Mesure de transmittivité et absorption des couches de DLC

Dans le contexte de notre étude, la mesure de l'absorption optique et de la transmittivité est un point clé. De nombreuses études ont montrées qu'il est possible d'évaluer la transparence du DLC en fonction des paramètres utilisés pour élaborer ce matériau [137-139]. En outre, la transparence du DLC est logiquement liée à l'épaisseur de la couche déposée. Plus la couche de DLC est importante, plus l'absorption optique sera élevée.

Le but étant de quantifier la transparence de différentes couches de DLC uniquement, il est nécessaire d'effectuer les dépôts sur un substrat transparent et de mesurer la transmittance de l'ensemble de l'échantillon ( $T_{SUBSTRAT+DLC}$ ). Il est également nécessaire d'acquérir la transmittance du substrat seul ( $T_{SUBSTRAT}$ ), qui permet grâce à la relation suivante d'extraire la transmittance du DLC seul ( $T_{DLC}$ ).

$$T_{DLC} = \frac{T_{SUBSTRAT+DLC}}{T_{SUBSTRAT}} * 100$$

La transmittance du DLC va nous permettre d'évaluer un des paramètres de qualité de l'électrode. Généralement, il est important d'évaluer la transmittance dans le domaine visible afin de garantir une transparence au vu des applications visées. Cependant ces mesures de transmittance, vont aussi permettre de mettre en évidence le comportement du DLC dans le domaine ultra-violet et notamment à 248 nm qui correspond à la longueur d'onde de la source laser utilisée pour les post-traitements de surface. Si la mesure montre une valeur faible de la transmission à cette longueur d'onde, il sera possible d'affirmer que l'énergie apportée lors du traitement laser est fortement absorbée en surface de la couche, influant ainsi uniquement sur les premières couches atomiques et n'interagissant que très peu avec la partie inférieure du film mince.

### II.3.5.2.4. Détermination des énergies de gap

À travers l'ensemble des mesures de transmittance et avec la possibilité d'en extraire avec une très grande fiabilité et une bonne précision l'absorption optique de la couche, il est possible de remonter au gap optique de la couche analysée par plusieurs méthodes.

Une de ces méthodes est bien connue [140] et fut proposée par Tauc en 1968. Cette approche consiste en la détermination de l'absorption  $A$  de la couche grâce à une mesure préliminaire de la transmittance spectroscopique. Il en est extrait la courbe dite de Tauc, exprimée par la relation suivante, avec  $\gamma$  en  $\text{eV}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $A$  en  $\text{m}^{-1}$  et  $h\nu$  en eV.

$$y_{Tauc} = (hv * A)^n$$

Dans cette relation, la valeur de  $n$  dépend de la nature des transitions électroniques dans le matériau. On considère  $n$  égal à 0,5 pour des transitions permises et directes ou 1,5 pour des transitions interdites et directes, 2 pour des transitions permises et indirectes et enfin 3 pour des transitions interdites et indirectes. Ainsi, après avoir tracé cette courbe, il est possible d'obtenir la valeur du gap optique  $E_g$  à l'aide d'une interpolation affine sur la partie linéaire de la courbe obtenue. En effet,  $E_g$  correspond à la valeur pour laquelle la fonction d'interpolation s'annule (Fig. II.43). Si la fonction d'interpolation est donnée par la forme suivante, on peut donner la valeur de  $E_g$  par la relation suivante :

$$y = ax + b \text{ alors } E_g = -\frac{b}{a}$$

Certaines limitations sont cependant à signaler, notamment sur le choix du type de transitions électroniques dans la couche. Dans le cadre de l'étude du DLC, le choix de la transition se fait comme « permise et directe » renvoyant alors à un  $n$  égal à 0,5 [141], confirmé lors de l'application de la méthode de calcul, car d'autres valeurs ne donnent pas de résultats cohérents.

Une seconde méthode a également été reportée plus récemment dans la littérature par Changshi et al. [142]. Dans cette approche, il est nécessaire d'exprimer la relation suivante grâce à la mesure de la transmittance du DLC ( $T_{DLC}$  ici exprimé en %) notée  $X$  et donnée en eV:

$$X = hv \left( -\ln \left( \frac{T_{DLC}}{100} \right) \right)$$

On trace cette fonction en plaçant  $X$  sur l'axe des abscisses et  $hv$  sur l'axe des ordonnées (Fig. II.43). On effectue une interpolation de la courbe obtenue grâce à une forme mathématique telle que :

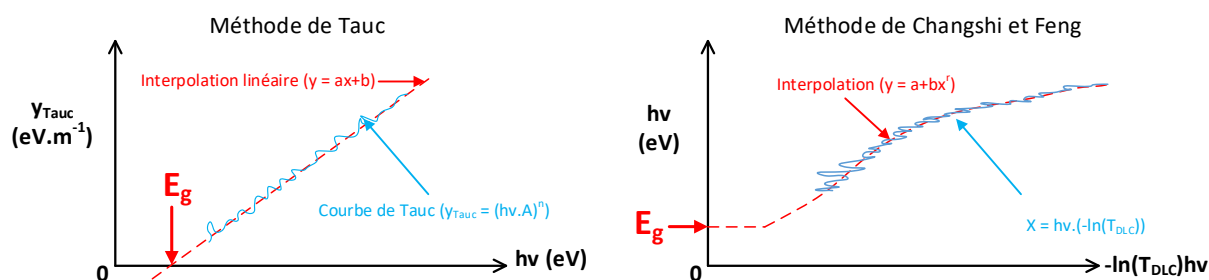
$$y = a + bx^r$$

Dans cette fonction d'interpolation, on retrouve les constantes  $a$ ,  $b$  et  $r$ . La valeur de  $r$  est directement, tout comme dans la méthode de Tauc, dépendante des transitions électroniques dans le matériau. Notons ici que  $r$  est directement défini dans la relation suivante en fonction de la valeur de  $n$ .

$$r = \frac{1}{n}$$

Grâce à cette fonction d'interpolation, il est possible de déterminer  $E_g$  directement en considérant l'ordonnée à l'origine de la courbe. On peut donc dire que  $E_g$  correspond à la constante  $a$  de l'équation de la courbe d'interpolation.

Notons que pour cette seconde méthode, le type de transition électronique intervient dans la fonction utilisée pour l'interpolation. Cela signifie que lors de l'interpolation, il est possible de laisser ce paramètre libre et de relever ce dernier après calcul. Ainsi, selon la valeur obtenue, on peut en déduire le type de transitions probables dans l'échantillon et corriger ce paramètre en imposant la valeur adéquate. Lors de nombreux essais, les meilleurs résultats sont obtenus pour des valeurs de  $r$  approchant 2. De ce fait, on obtient un  $n$  voisin de 0,5 en bonne correspondance avec les valeurs proposées dans la littérature [141].



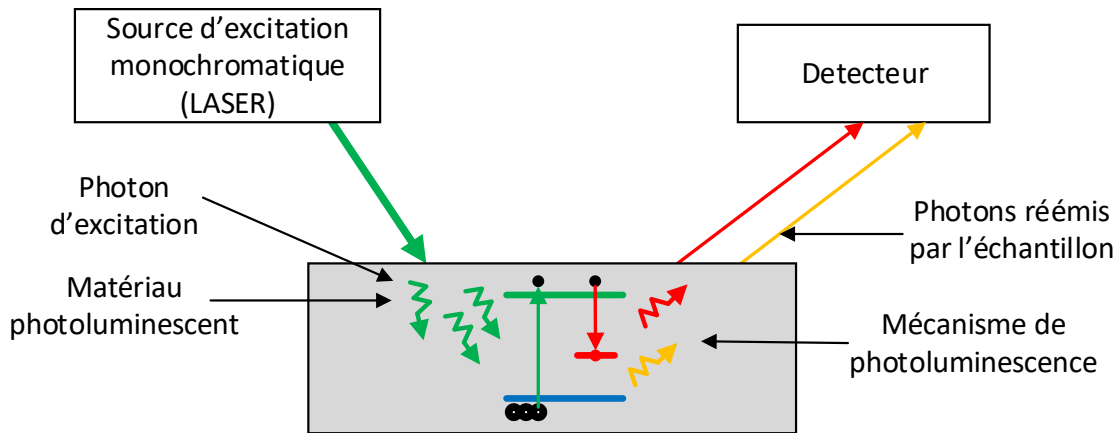
*Figure II.43: Méthodes mathématiques de détermination du gap optique d'un film mince de DLC [140,142].*

Ces deux méthodes donnent des résultats très cohérents et très proches les uns des autres. L'utilisation combinée des deux techniques permet d'obtenir la valeur du gap optique des films minces de DLC avec une bonne précision. Les contraintes majoritaires de ces deux méthodes résident dans la connaissance de la nature des transitions électroniques dans le matériau étudié ainsi que dans la mesure du spectre de transmittance.

### II.3.5.3. Photoluminescence

#### II.3.5.3.1. Principe de la technique

Le principe de la mesure de photoluminescence réside dans l'excitation d'un matériau par une source lumineuse dont les paramètres sont connus. On mesure la lumière réémise par ce matériau. Grâce à une excitation monochromatique (réalisée à l'aide d'une source laser), on va stimuler l'absorption des photons dans l'échantillon. Si celui-ci est sujet à la photoluminescence, il va réémettre des photons de longueurs d'onde différentes. La collecte et la mesure de ces photons permet de quantifier la réponse spectrale de l'échantillon.



*Figure II.44: Principe de la mesure de photoluminescence.*

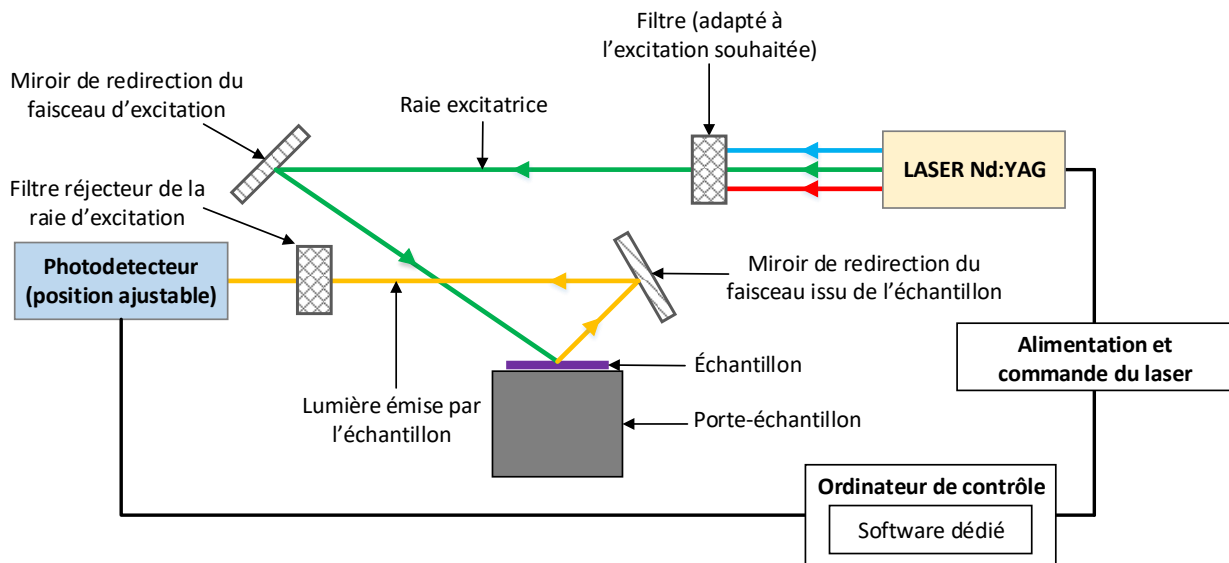
La réémission de ces photons va dépendre de la nature du matériau et notamment de la nature et la valeur de sa bande interdite. Le choix de la source d'excitation est important car il est impératif que les photons incidents possèdent une énergie suffisante, c'est à dire au moins supérieure à celle de la bande interdite du matériau étudié afin de pouvoir être absorbé par l'échantillon. Il est également important de choisir un détecteur adapté à la gamme de longueurs d'onde de luminescence de l'échantillon. La technologie du détecteur doit être adaptée à l'énergie des photons mesurés.

Notons également qu'il s'agit d'une technique de caractérisation optique autant qualitative que quantitative car elle permet aussi bien de déterminer la nature de la photoluminescence (énergie et longueur d'onde associée) que la quantité de photons réémis par l'échantillon. La technique est relativement simple sur son principe, mais nécessite cependant un grand soin dans sa mise en œuvre notamment dans le réglage des différents éléments optiques présents dans le dispositif.

#### II.3.5.3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Fig. II.45) utilisé dans cette étude se compose d'un laser de type Nd:YAG qui possède une raie d'émission à 1024 nm. Le laser est équipé d'une sortie doublée permettant d'atteindre 532 nm et d'une sortie triplée correspondant à une lumière à 355 nm. Il est donc possible d'exciter l'échantillon avec trois longueurs d'onde différentes. La longueur d'onde souhaitée pour les mesures est sélectionnée par une série de filtre en sortie du faisceau. Après filtrage, l'onde monochromatique est dirigée vers l'échantillon. Avant d'arriver sur le détecteur, la lumière émise par l'échantillon est filtrée afin de rejeter la raie laser d'excitation (celle-ci étant partiellement réfléchiée par l'échantillon). Cette lumière est

analysée par le photodétecteur et les données sont transmises à un programme prévu à cet effet.



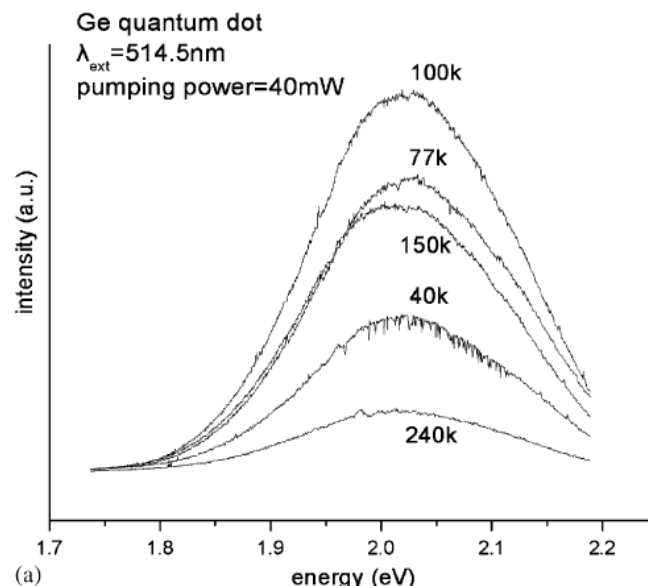
*Figure II.45: Dispositif permettant les mesures de photoluminescence.*

Afin d'optimiser la collection du signal issu de l'échantillon, le détecteur est placé sur un dispositif de positionnement à trois axes permettant d'adapter sa position et garantir une détection optimale. L'ensemble du dispositif (à l'exception du laser) est placé dans une boîte noire permettant ainsi d'éviter toutes interactions avec la lumière extérieure. Une lecture du signal à vide (c'est-à-dire sans excitation) est préalablement effectuée afin de retirer le bruit de fond présent dans le dispositif. Le principe de la mesure consiste en l'excitation de l'échantillon par le laser, puis la lecture synchronisée de la lumière provenant de l'échantillon. Afin d'optimiser les mesures, il est possible d'effectuer des accumulations plus nombreuses ou plus longues afin de maximiser les nombres de photons collectés. Il est également possible de contrôler l'intensité de la raie excitatrice.

L'utilisation d'un détecteur en technologie silicium va permettre la mesure de photoluminescence dans le domaine ultra-violet, visible et proche infrarouge. Cependant pour la détection des photons du domaine infrarouge, il est nécessaire d'utiliser un détecteur en technologie germanium.

### II.3.5.3.3. Application aux nanocristaux semi-conducteurs

La mesure de photoluminescence est une technique très largement utilisée de nos jours pour la caractérisation optique des matériaux, notamment des nanoparticules et nanomatériaux [143-145] et plus particulièrement pour les nanocristaux semiconducteurs [72,146-149]. Dans une partie de ce travail de thèse, nous évaluons la possibilité d'intégrer des nanoparticules de Si, Ge et de SiGe dans une matrice transparente déposée au-dessus d'une cellule Si standard. Une conversion photonique par luminescence de photons UV (qui ne participent que marginalement à l'efficacité d'une cellule standard) permettrait d'augmenter l'efficacité de la cellule. Cette dernière doit être quantifiée par des mesures de photoluminescence. Les mesures obtenues permettent de déduire les propriétés de conversion optique comme dans l'exemple de la figure II.46.



*Figure II.46: Exemple de mesure de photoluminescence de nanocristaux de germanium en fonction de la température de mesure [149].*

Il est également important de préciser que la position et l'intensité du pic de luminescence dépendent de la température de l'échantillon lors de la mesure. Les mesures de photoluminescence sont également à prendre avec beaucoup de précaution car de très nombreux paramètres influencent le phénomène de luminescence. Dans le cas particulier des semiconducteurs (Si et Ge), c'est principalement la taille, la stœchiométrie et la densité qui vont contrôler la photoluminescence. Cependant, le substrat ou la matrice d'accueil de ces nanocristaux peut également jouer un rôle sur les propriétés de luminescence des nanoparticules.

## II.3.6. Mesures électriques

### II.3.6.1. Résistivité et résistance d'un échantillon

Le principal intérêt des mesures électriques dans le cadre de ce travail est de caractériser les électrodes obtenues par leur aptitude à conduire le courant. On peut considérer un échantillon conducteur par sa conductance équivalente notée  $\Sigma_{EQ}$  dont l'unité de mesure est le Siemens ( $\Omega^{-1}$ ). Cependant par convention, il est plus courant de parler de résistance équivalente  $R_{EQ}$  exprimée en Ohms ( $\Omega$ ) et définie par la relation suivante :

$$R_{EQ} = \frac{1}{\Sigma_{EQ}}$$

La valeur de cette résistance équivalente est dépendante de la conductivité  $\sigma$  (respectivement de la résistivité  $\rho$ ) de l'échantillon. Par convention en microélectronique, la conductivité est exprimée en  $\Omega^{-1}.cm^{-1}$  et la résistivité en  $\Omega.cm$ . On peut préciser la relation entre ces deux grandeurs avec l'expression suivante.

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

La détermination de la résistance équivalente de l'échantillon est liée à la géométrie de l'échantillon. Plus la longueur parcourue ( $L$ ) par le courant est importante, plus la résistance sera grande. La section  $S$  de la couche (perpendiculaire à la direction du courant) influe également sur la résistance équivalente de la couche.

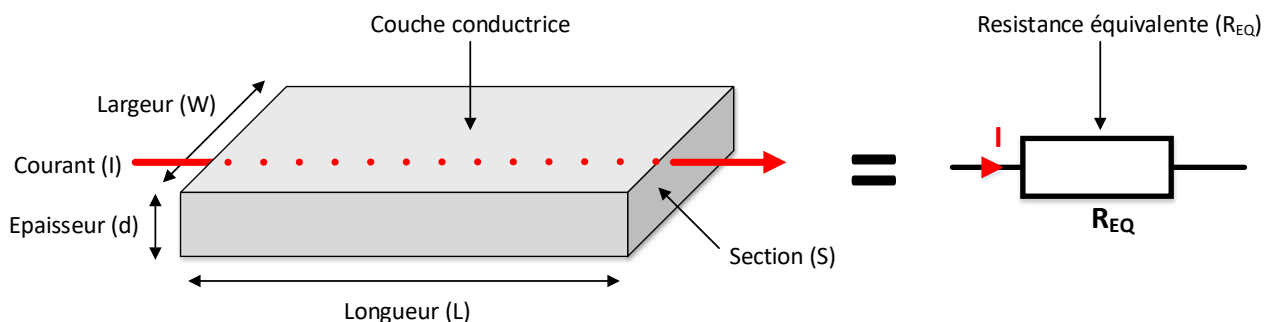


Figure II.47: Géométrie d'une couche conductrice et détermination de la résistance équivalente associée à la couche.

Plus la section est grande, plus la résistance va être faible. La relation entre géométrie de la couche et résistance est la suivante :

$$R_{EQ} = \rho \frac{L}{S}$$



Dans le cas particulier d'un échantillon carré, la section  $S$  est définie par la largeur de l'échantillon multipliée par l'épaisseur de la couche conductrice. Dans ce cas précis, la longueur  $L$  étant identique à la largeur  $W$ , on obtient la relation suivante :

$$R_{EQ} = \rho \frac{L}{Wd} = \frac{\rho}{d}$$

Ce cas particulier permet la définition d'un paramètre permettant de comparer la résistance des échantillons en s'affranchissant des paramètres géométriques. On appelle ce paramètre la résistance de couche (en anglais sheet resistance) notée  $R_S$  ou encore la résistance carrée notée  $R_{\square}$ . On peut alors donner la relation suivante :

$$R_S = R_{\square} = \frac{\rho}{d}$$

L'unité de cette grandeur est l'Ohm. Cependant, par convention, afin de ne pas confondre cette valeur avec une résistance électrique équivalente, on exprime la résistance de couche en  $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  également noté  $\Omega_{\square}$ .

Ainsi, la détermination théorique de la résistance équivalente d'un échantillon peut se faire par la connaissance de sa géométrie et de sa résistivité. Il est important de mesurer la résistivité (ou conductivité) de la couche de manière précise. Notons qu'un autre point clé de ces mesures est la nécessité de caractériser la couche conductrice sur un substrat (ou une couche tampon) très fortement isolante. En effet, même si la plupart des techniques de détermination de résistance consiste en des mesures de surface, l'influence du substrat peut venir perturber la mesure.

### II.3.6.2. Mesure de conductivité par la méthode de Van der Pauw

Une des techniques les plus connues et employées pour mesurer la résistivité d'une couche conductrice à la surface d'un échantillon est celle dite de Van der Pauw. Cette technique, décrite en 1958 par Leo Van der Pauw [150], consiste en des mesures des résistances directionnelles (horizontales  $R_H$  et verticales  $R_V$ ) d'un échantillon à l'aide de quatre contacts à la surface de celui-ci. Pour effectuer ces mesures (Fig. II.48), on injecte un courant entre deux contacts contigus et on relève la tension entre deux autres contacts situés à l'opposé. On effectue ensuite la même mesure dans la direction opposée. Chaque résistance est déterminée directement grâce à la loi d'Ohm.

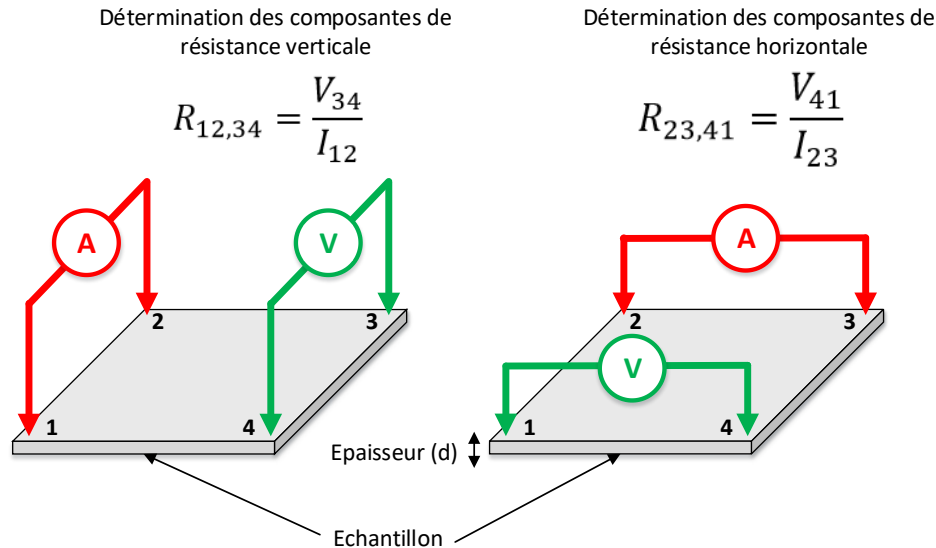


Figure II.48: Mesure des résistances dans la configuration de Van der Pauw.

Afin d'optimiser au mieux les valeurs des résistances obtenues, la mesure est effectuée dans les deux sens et en permutant la mesure du courant et de la tension. On appelle cette procédure l'acquisition des mesures des résistances réciproques. Lors de chaque mesure, on obtient alors quatre valeurs, permettant d'établir par calcul la valeur moyenne des deux résistances suivantes :

$$R_V = \frac{R_{12,34} + R_{21,43} + R_{34,12} + R_{43,21}}{4}$$

$$R_H = \frac{R_{23,41} + R_{32,14} + R_{41,23} + R_{14,32}}{4}$$

Ces deux grandeurs sont liées à la résistivité  $\rho$  et à l'épaisseur  $d$  par la formule de Van der Pauw tel que :

$$e^{-\pi d \frac{R_H}{\rho}} + e^{-\pi d \frac{R_V}{\rho}} = 1$$

Il est donc possible de remonter à la résistivité de la couche grâce aux valeurs mesurées sur la surface de l'échantillon. Il est également possible d'effectuer le calcul de la résistance équivalente  $R_{EQ}$  donnée par la relation suivante :

$$R_{EQ} = \frac{\pi f}{2 \ln 2} (R_V + R_H)$$

Dans cette relation, on retrouve le paramètre  $f$  qui correspond au facteur de forme lié à la forme des lignes de courant dans l'échantillon et exprimer par l'équation suivante :

$$\cosh\left(\frac{R_V - R_H}{R_V + R_H} \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}}$$

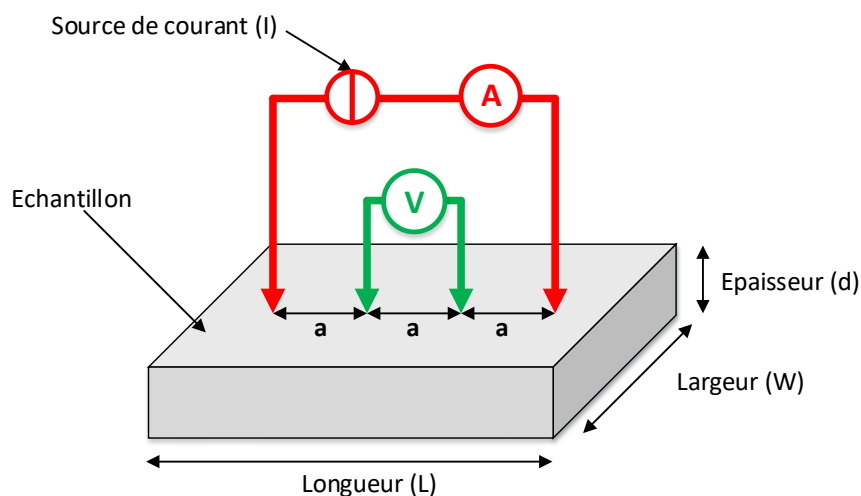
L'ensemble de ces relations permet de déterminer les paramètres électriques de la couche mesurée. Notons également que cette méthode permet la mesure par effet Hall de la

résistivité. En effet, l'application d'un champ magnétique permet d'obtenir des mesures plus complètes et de déterminer le coefficient de Hall du matériau. On peut également déduire d'autres paramètres tels que la mobilité et le type de dopage de la couche analysée. Il est important de préciser qu'il s'agit d'une technique de caractérisation non destructive et applicable à la majorité des couches conductrices. Les seules limitations concernent l'éventuel placement des contacts (devant être le plus proche des coins de l'échantillon) et la fragilité de la couche lors du positionnement de ceux-ci. La couche analysée doit être uniforme, plane et complète (pas de trous ou de zones non conductrices) pour garantir des résultats fiables.

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude se compose d'un appareil de type ECOPIA HMS5000. La procédure de mesure est totalement automatisée et les paramètres propres à la mesure comme le courant injectée, le champ magnétique d'excitation ou l'épaisseur de la couche mesurée sont éditables par l'utilisateur. Idéalement, plusieurs mesures sont effectuées dans les mêmes conditions et une résistivité/conductivité moyenne en est déduite.

### II.3.6.3. Techniques des quatre pointes en ligne

Une autre technique de détermination de la résistivité d'un échantillon est la technique dite des quatre pointes [151] en ligne également connue sous le nom de Kelvin-sensing. Dans cette technique et contrairement à la technique de Van der Pauw, les contacts sont placés en ligne au centre de la zone de mesure. Les contacts d'injection du courant sont séparés des contacts de mesure afin d'éviter les impédances parasites lors de la mesure.



*Figure II.49: Mesure de résistivité par la technique des quatre pointes en ligne.*

Dans cette configuration, on utilise les deux contacts externes pour injecter un courant de valeur connue (ou mesurée) dans la couche. Avec les deux pointes intérieures, on effectue la mesure de tension. Si on considère une distance entre les pointes négligeable devant les dimensions de l'échantillon, on peut appliquer la loi d'Ohm pour en déduire la résistivité de l'échantillon.

$$\rho = 2\pi a \frac{V}{I}$$

Si la distance entre les pointes est identique, on peut alors en déduire la valeur de la résistance de l'échantillon. Dans cette formule apparaît un facteur correctif appelé facteur de forme correspondant à la propagation des lignes de courant entre les électrodes.

$$R = \frac{V}{I} * \frac{\pi}{\ln 2} = 4.532 \frac{V}{I}$$

Notons que pour un échantillon de longueur et de largeur identiques, la résistance équivalente mesurée correspond à la résistance carrée de la couche mesurée.

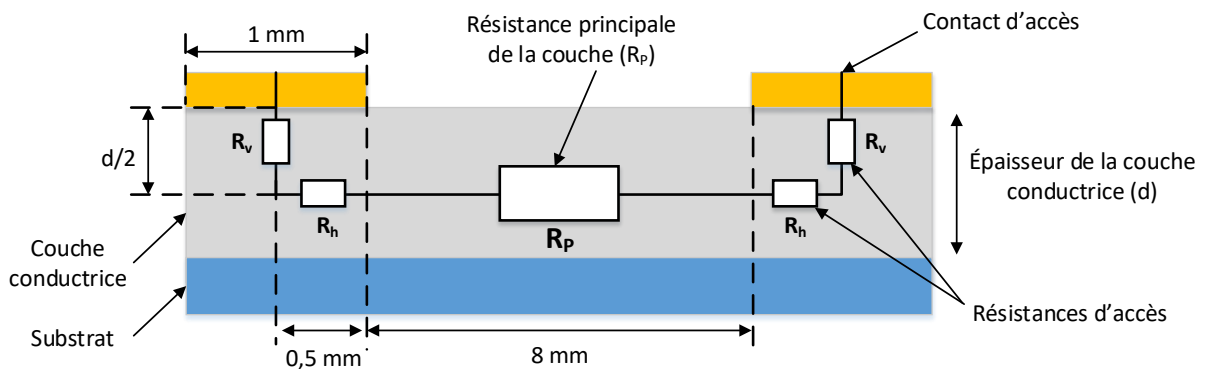
Il s'agit d'une technique de mesure non destructive très utilisée dans la caractérisation des matériaux semi-conducteurs. Cependant, cette technique possède certaines limites notamment dans le cas de la mesure sur le DLC. Le dispositif utilisé dans cette étude possède quatre pointes liées mécaniquement entre elle. Le placement des pointes sur l'échantillon se fait alors à l'aide d'une vis permettant de contrôler la force d'appui des têtes de mesure sur la surface de la couche. Cet appui doit être très modéré pour ne pas abimer la couche mais suffisamment important pour garantir un contact de bonne qualité avec la surface. Ce réglage étant très délicat, il est parfois très compliqué d'obtenir des mesures de bonne qualité sur le DLC.

#### II.3.6.4. Mesure de résistance équivalente

Un des aspects les plus important de cette étude est la mesure de la résistance équivalente d'une couche de DLC après traitement. Combinée avec la mesure de transmittance, la détermination de la résistance de l'échantillon constitue les caractéristiques fonctionnelles du matériau obtenu. L'objectif est de considérer l'échantillon de DLC traité en surface comme étant une simple résistance électrique pouvant être incorporée dans un circuit électrique. Pour ce faire, il a été réalisé un dispositif permettant d'y placer l'échantillon et

d'accéder à celui-ci via deux bornes de contact. La résistance électrique de la couche peut alors être simplement mesurée à l'aide d'un ohmmètre.

Le dispositif se compose d'un berceau permettant d'accueillir des échantillons de différentes épaisseurs (qui dépendent du substrat choisi lors du dépôt). Afin de garantir des contacts optimaux entre la fine couche conductrice et les bornes du système, le choix s'est porté sur la réalisation de contacts souples en cuivre qui se déposent sur toute la largeur de l'échantillon (1 cm). Ce contact sera appliqué à la surface sur environ 1 mm. On peut alors considérer le schéma du dispositif de mesure suivant :



*Figure II.50: Schéma équivalent simplifiée de la mesure de résistance équivalente.*

Considérant alors la mesure sur un échantillon de DLC classique de 1 cm par 1 cm, on peut alors exprimer la valeur de la résistance totale théorique  $R_{EQ\_th}$  de l'échantillon, en fonction de la résistance principale de l'échantillon ( $R_p$ ) et des résistances d'accès horizontale ( $R_h$ ) et verticale ( $R_v$ ).

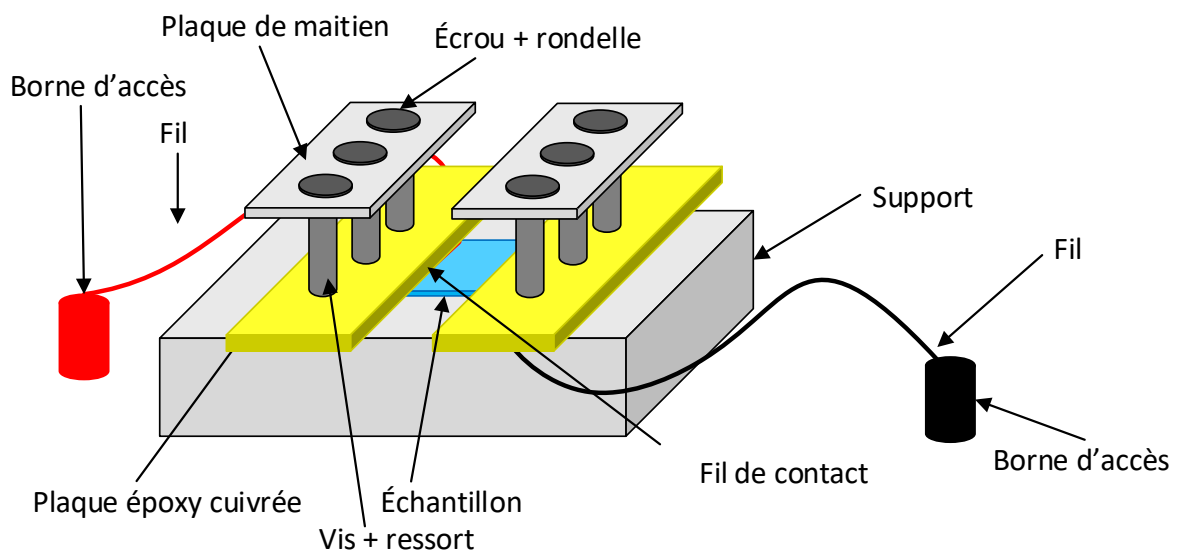
$$R_{EQ\_th} = R_p + 2(R_v + R_h)$$

Chacune de ces résistances est déterminée à l'aide de la formule liant résistance, résistivité et géométrie de la couche traversée. Si on considère le principal flux de courant comme étant centré depuis le centre de chaque contact d'accès et passant par le centre de la couche, on peut en déduire que la résistance  $R_h$  est négligeable devant les autres valeurs de résistance (pour des couches conductrices de faibles épaisseurs devant les dimensions de l'échantillon). La longueur de la résistance principale étant de 0,9 cm et celle de la résistance verticale d'accès correspondante à la demi-largeur de contact, c'est-à-dire 0,05 mm. On peut alors en déduire la valeur de la résistance équivalente en fonction de la résistivité ou de la résistance de couche.

$$R_{EQ\_th} = R_p + 2R_v = \rho \frac{0,8}{S} + 2\rho \frac{0,05}{S} = \rho \frac{0,9}{S} = 0,9 R_{\square}$$

Plusieurs dispositifs ont fait l'objet d'études et d'essais. Cependant, il demeure relativement complexe de réaliser un contact franc et net entre l'échantillon et l'électrode de mesure. Un premier essai a été effectué avec des plaquettes épaisses en cuivre pressées contre la surface de la couche à l'aide de deux vis de fixation. Les résultats n'étaient pas satisfaisants car la pression non uniforme et complexe à régler via les quatre vis n'était pas homogène. Le contact n'était donc pas garanti sur l'ensemble de la surface. De plus, les valeurs mesurées étaient fortement instables lors de la mesure. Des mesures avec des échantillons de référence conducteurs ont confirmé les imperfections de ce premier dispositif.

Un second dispositif finalement a été réalisé. Il est basé sur le même principe, mais le contact par application de pression via des vis est remplacé par une l'application de pression modérée via un ensemble de ressorts. Sur chaque côté, l'appui est réalisé à l'aide de trois ressorts identiques permettant d'appliquer une pression homogène sur les deux bords l'échantillon. Un fil de cuivre fin et souple a été ajouté aux plaques de cuivre au niveau du contact. On obtient ainsi le dispositif décrit ci-après :



*Figure II.51: Schéma du dispositif de mesure de la résistance équivalente.*

Ce dispositif offre des mesures bien plus fiables que le premier réalisé. Cependant, l'interface entre le contact et la surface de l'échantillon reste un problème pouvant influencer sur les valeurs et sur la stabilité des mesures. Ce phénomène est encore plus visible sur les échantillons de faibles épaisseurs comme par exemple les DLC déposés sur des plaquettes de silicium.

## Références de la partie II

- [20] J. Robertson (Materials Science and Engineering R 37 129-281, 6451 (1999))  
*Diamond-like amorphous carbon*
- [23] A. Varade, K. Niranjana Reddy, D. Saseen, A. Krishna, M. Chellamalai and P.V. Shashikumar (Procedia engineering 97, 1452-1456 (2014))  
*Detailed Raman study of DLC coating on Si(100) made by RF-PECVD*
- [24] G. Reise, B. Keiper, S. Weissmantel and U. Falke (Applied surface science 127-129, 500-506, (1998))  
*Pulsed laser deposition and modification of diamond-like carbon films*
- [39] A.A. Voevodin and M.S. Donley (Surface & coatings technology 82, 199-213, (1996))  
*Pulsed laser deposition and modification of diamond-like carbon films*
- [40] P.T. Murray and D.T. Peeler (Applied Surface Science 69, 225-230, (1993))  
*Dynamics of graphite photoablation: kinetic energy of the precursors to diamond-like carbon*
- [41] J-J. Gaumet, A. Wakisaka, Y. Shimizu and Y. Tamori (Journal of chemical society 89, 1667-1670 (1993))  
*Energetics for carbon clusters produced directly by laser vaporization of graphite: Dependence of laser power and wavelength*
- [42] A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison Jr and M.M. McGibbon (Applied Surface Science 96-98, 859-865, (1996))  
*Comparative diagnostics of ArF- and KrF-laser generated carbon plumes used for amorphous diamond-like carbon film deposition*
- [56] D. Saint-Pierre, J. Garnier, G. Egaud, E. Baubeau and C. Mauclair (Physics Procedia 83, 1178-1183, (2016))  
*Fast uniform micro structuring of DLC surfaces using multiple ultrashort laser spots through spatial beam shaping*
- [57] V. Vincinaite, A. Grigonis, A. Medvid and R. Zabels (Acta physica polonica A 123, (2013))  
*Changes in amorphous hydrogenated carbon films by ultraviolet and infrared laser irradiation*
- [58] K. Lee and H. Ki (Acta Material 111, 315-320 (2016))  
*Rapid fabrication of transparent conductive films with controllable sheet resistance on glass substrates by laser annealing of diamond-like carbon films*
- [72] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker and F. Rosei (COLA'05 : 8<sup>th</sup> international conference on laser ablation)  
*Photoluminescent Si and Ge nanoparticles by reactive PLD*
- [87] F. Breech and L. Cross (Appl. Spectrosc. 16, 59 (1962))
- [88] Howard M. Smith and A. F. Turner (Appl. Opt. 4, 147-148 (1965))  
*Vacuum-Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*

- [89] D. Dijkkamp, T. Venkatesan and al. (Appl. Phys. Lett. 51 (B), 619-1987, 24 August 1987)  
*Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high  $T_c$  bulk material*
- [90] H. Fujioka (Handbook of Crystal Growth, 365-397 (2015))  
*Chapter 8. Pulsed Laser Deposition (PLD)*
- [91] X. Tan, D. Zhang, Z. Li, GB. Liu, Lili and R. Fan (Physics letters A 370, 64-69 (2007))  
*Ionization effect to plasma expansion study during nanosecond pulsed laser deposition*
- [92] D. Basting, K. Pippert and U. Stamm (RIKEN Review No. 43 (January 2002))  
*History and future prospects of excimer laser technology*
- [93] P. Yang, Z.J. Zhang, J. Hu and C.M. Lieber (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 438 (1997))  
*Pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films: ablation dynamics and growth*
- [94] P.T. Murray and D.T. Peeler (AIP 288, 358 (1993))  
*Pulsed-laser interactions with graphite*
- [95] D.H. Lowndes, V. Merkulov, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison, C.M. Rouleau and T. Thundat (MRS 526 Symp Y, Advances in Laser ablation of materials, 325 (1998))  
*Amorphous Diamond Films Deposited by Pulsed-Laser Ablation: the Optimum Carbon-Ion Kinetic Energy and Effects of Laser Wavelength*
- [96] E. Cappelli, C. Scilletta, G. Mattei, V. Valentini, S. Orlando and M. Servidori (Appl Phys A 93: 751–758 (2008))  
*Critical role of laser wavelength on carbon films grown by PLD of graphite*
- [97] LAMBDA PHYSIK LASERTECHNIK® (Part No. : 262 349 (12/99))  
*User manual COMPex 100/200/300 Series*
- [98] M.B. Sarkar, J. Datta, D. Mondal and S. Mukhopadhyay (IJRET 2321-7308 (2013))  
*Synthesis and morphology of silicon nanoparticles by deposition time varying LPCVD method to demonstrate the variation of the height, density and size.*
- [99] T.V. Kononenko, V.V. Kononenko, S.M. Pimenov, E.V. Zavedeev, V.I. Konov, V. Romano and G. Dumitru (Diamond and Related Materials 14, 1368-1376 (2005))  
*Effects of pulse duration in laser processing of diamond-like carbon films*
- [100] M. De Feudis, A.P. Caricato, M. Martino, E. Alemanno, P. Ossi, G. Maruccio, A.G. Monteduro and M. Corrado (Conference: 4th Workshop-Plasmi, Sorgenti, Biofisica ed Applicazioni (2014))  
*Realization and characterization of graphitic contacts on diamond by means of laser*
- [101] D. T. Pierce and W. E. Spicer (Physical Review B, 10.1103 (04/1972))  
*Electronic structure of amorphous Si from photoemission and optical studies.*
- [102] Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter book series (volume 41A1b, 10.1007/b80447 (2002))  
*Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties, Silicon (Si), lattice parameter, thermal expansion.*



- [103] S. Reich and C. Thomsen (The royal society, 10.1098/rsta.2004.1454 (09/2004))  
*Raman spectroscopie of graphite.*
- [104] A. C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth and A.K. Geim (Physical Review Letters, 10.1103/PhysRevLett.97.178401 (12/2006))  
*The Raman Fingerprint of Graphene.*
- [105] F. Stock, F. Antoni, F. Le Normand, D. Muller, M. Abdesselam, N. Boubiche and I. Komissarov (Applied Physics A, 123-590 (2017))  
*High performance diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for conductive electrode applications.*
- [106] M. Bayle, N. Reckinger, J-R Huntzinger, A. Felten, A. Bakaraki, P. Landois, J-F Colomer, L. Henrard, A-A Zahad, J-L Sauvajol and M. Paillet (Physica Status Solidi b, 10.1002/pssb.201552204 (11/2015))  
*Dependence of the Raman spectrum characteristics on the number of layers and stacking orientation in few-layer graphene.*
- [107] S. Tinchev, E. Valcheva and E. Petrova (Applied Surface Science 280, 512-517 (2013))  
*Low temperature crystallization of diamond-like carbon films to graphene.*
- [108] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva (J. Appl. Phys. 80, (08/1996))  
*Raman spectroscopy on amorphous carbon films.*
- [109] O. Pagès, J. Souhabi, V. J. B. Torres, A. V. Postnikov and K.C. Rustagi.  
*Re-examination of SiGe Raman spectra – Linear chain approximation and ab initio calculations.*
- [110] T. S. Petrova, J. Wasyluk, K. Lyutovich, E. Kasper, M. Oehme, K. Rode and A. Waldron (Journal of applied physics 109, 0033502 (2011))  
*Composition and strain in thin  $Si_{1-x}Ge_x$  virtual substrates measured by micro-Raman spectroscopy and x-ray diffraction.*
- [111] P. Kumar (ISRN Nanotechnology, 10.5402/2011/163168, (05/2011))  
*Effect of silicon crystal size on photoluminescence appearance in porous silicon.*
- [112] S. Vadavalli and al. (Frontiers in physics, 10.3389/fphy.2014.00057 (10/2014))  
*Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone.*
- [113] Y. Duan, J. F. Kong and W. Z. Shen (Journal of Raman spectroscopy, 10.1002/jrs.3094 (09/2011))  
*Raman investigation of silicon nanocrystals quantum confinement and laser-induced thermal effects.*
- [114] R. Anthony, Y. M. Haddara, I. F. Crowe and A. P. Knights (Journal of applied physics 122, 10.1063/14998457 (2017)).  
*SiGe-on-insulator fabricated via germanium condensation following high-fluence  $Ge^+$  ion implantation.*

- [115] D. Krecar, M. Rosner, M. Draxler, P. Bauer and H. Hutter. (Applied surface science 252, 123-126, (2005))  
*Low energy RBS and SIMS analysis of the SiGe quantum well.*
- [116] M. Draxler, M. Mühlberger, F. Schäffler and P. Bauer (NiM B Beam interactions with materials and atoms, 10.1016/j.nimb.2005.04.133 (02/2005))  
*Non-destructive quantitative analysis of the Ge concentration in SiGe quantum wells by means of low energy RBS.*
- [117] A. Gurbich and S. Molodtsov (Nucl. Instr. Meth. B 226 637 (2004))  
*IBANDL*
- [118] (A.Gurbich, 2012)  
*IBANDL*
- [119] R.M. Dey, S.B. Singh, A. Biswas, R.B. Tokas, N. Chand, S. Venkateshwaran, D. Bhattacharya, N.K. Sahoo, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni and D.S. Patil (Current Applied Physics, 6-12 (2008))  
*Substrate bias effects during diamond like carbon film deposition by microwave ECR plasma CVD.*
- [120] H. Y. Dai, Y.Q. Wang, X.R. Cheng, C.Y. Zhang and N.K. Huang. (Applied surface science 258, 5462-5466 (2012))  
*Characterization and properties of amorphous carbon coatings prepared by middle frequency pulsed unbalanced magnetron sputtering at different substrate bias.*
- [121] H. Nakazawa, Y. Yamagata, M. Suemitsu and M. Mashita (Thin Solid Films, 10.1016/j.tsf.2004.03.013 (2004))  
*Thermal effects on structural properties of diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition.*
- [122] J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild and K.R. Hallam. (Diamond and Related Materials 12, 974-978 (2003))  
*XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films.*
- [123] S. Doniach and M. Sunjic (1969)  
*Many-electron singularity in x-ray photoemission and X-ray line spectra from metals.*
- [124] A. Usman, M.S. Rafique, S.F. Shaukat, K. Siraj, A. Ashfaq, S. Anjum, M. Imran and A. Sattar. (Physica B 10, 157-161 (2016))  
*Impact of Argon gas on optical and electrical properties of carbon thin films.*
- [125] A. Zkria, F. Abdel-Wahad, Y. Katamune and T. Yoshitake (Current Applied Physics 19, 143-148 (2019))  
*Optical and structural characterization of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films deposited via coaxial arc plasma.*
- [126] R.A. Synowicki, C.M. Herzinger, J.T. Hall and A. Malingowski (Applied Surface Science 421, 824-830 (2017))  
*Optical constants of electroplated gold from spectroscopic ellipsometry.*

- [127] X. Li, L. Li, Z. Ma, J. Lu, A.A. Volinsky and F. Ren (Journal of Alloys and Compounds 684, 582-586 (2016))  
*Boron doping effects on microcrystalline silicon film roughness studied by spectroscopic ellipsometry.*
- [128] N. Kumagai, S. Yamasaki and H. Okushi (Diamond & Related Materials 13, 2092-2095 (2004))  
*Optical characterization of surface roughness of diamond by spectroscopic ellipsometry.*
- [129] M.F. Saenger, J. Sun, M. Schädel, J. Hilfiker, M. Schubert and J.A. Woollam (Thin Solid Films 518, 1830-1834 (2010))  
*Spectroscopic ellipsometry characterization of SiN<sub>x</sub> antireflection films on textured multicrystalline and monocrystalline silicon solar cells.*
- [130] S. Richter, K. Kaufmann, V. Naumann, M. Werner, A. Graff, S. Großer, M. Moldovan, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Bagdahn and C. Hagendorf (Solar Energy Material & Solar Cells 142, 128-133 (2015))  
*High-resolution structural investigation of passivated interfaces of silicon solar cells.*
- [131] Z. Toth, I. Hanyecz, A. Gardian, J. Budai, J. Csontos, Z. Papa and M. Füle (Thin Solid Films 571, 631-636 (2014))  
*Ellipsometric analysis of silicon surfaces textured by ns and sub-ps KrF laser pulses.*
- [132] T. Mori, N. Fujii, Y-M Xiong and T. Saitoh (Thin Solid Films 270, 215-219 (1995))  
*Optical study of ion-deposited diamond-like carbon films using spectroscopic ellipsometry.*
- [133] G.E. Jellison Jr. (Thin Solid Films 234, 416-422 (1993))  
*Data analysis for spectroscopic ellipsometry.*
- [134] A.R. Forouhi and I. Bloomer (Physical Review B 34-10 (1986))  
*Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics.*
- [135] HORIBA TECHNICAL NOTE TN11 (Spectroscopic ellipsometry)  
*Tauc-Lorentz dispersion formula.*
- [136] G.E. Jellison and F.A. Modine (Applied Physics Letters 69, 371 (1996))  
*Erratum : "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region".*
- [137] M. Ouyang and H. Hiraoka (Materials Science and Engineering B 39, 228-231 (1996))  
*Deposition of diamond-like carbon films via excimer laser ablation of polybutadiene.*
- [138] Z. Gao, V. Carabelli, E. Carbone, E. Colombo, F. Demaria, M. Dipalo, S. Gosso, Ch. Manfredotti, A. Pasquarelli, S. Rossi, Y. Xu, E. Vittone and E. Kohn (Diamond and related Materials 19, 1021-1026 (2010))  
*Transparent diamond microelectrodes for biochemical application.*
- [139] P. Safaie, A. Eshaghi, S.R. Bakhshi (Journal of Alloys and Compounds 672, 426-432 (2016))  
*Optical properties of oxygen doped diamond-like carbon thin films*
- [140] J. Tauc (Mat. Res. Bull. 3, 37-46 (1967))  
*Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.*

- [141] W. Ding, Y. Nakano, R. Yamamoto, K. Sakai, H. Nakazawa, A. Fukuyama and T. Ikari (Energy Procedia 10, 66-70 (2011))  
*Temperature dependence of the optical gap of diamond-like carbon films investigated by a piezoelectric photothermal spectroscopy.*
- [142] L. Changshi and L. Feng (Optics Communications 285, 2868-2873 (2012))  
*Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra.*
- [143] W. Kong, Y. Wang, L. Wang, Y. Li, Y. Li and W. Xu (Inorganic Chemistry communications 99, 199-205 (2019))  
*Investigation of photoluminescence behaviour of reduced graphene quantum dots.*
- [144] P. Wang, M. Zhu, Y. Cai, M. Fang, M. Kong, W. Xu, M. Liu and X. Wang (Journal of Alloys and Compounds 784, 354-361 (2019))  
*Au@SiO<sub>2</sub> hybridized Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O:Tb<sup>3+</sup> nano belts: An insight on the enhanced photoluminescence by Au nanoparticles.*
- [145] B. Belache, Y. Khelfaoui, M. Bououdina, T. Souier and W. Cai (Journal of Luminescence 207, 258-265 (2019))  
*Photoluminescence of ZnS: Cu quantum dots embedded in silica thin films.*
- [146] W-J. Zhou, Y-X. Cheng, C. Zhang, X-F. Ma, D-H. Li, L. Ma, F. Hu, S-D. Yang, L. Yang, M-Y. Gao, M. Lu, R-J. Zhang, S-Y. Wang and L-Y. Chen (Optical Materials 84, 874-878 (2018))  
*Optical properties of high photoluminescence silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrices obtained by annealing hydrogen silsesquioxane.*
- [147] A. Momeni, M. Pourgolestani, M. Taheri and N. Mansour (Applied Surface Science 434, 674-680 (2018))  
*Enhanced red photoluminescence of quartz by silicon nanocrystals thin film deposition.*
- [148] C. Genrong, M. Fei, F. Fuxing and X. Kewei (Rare Metal Materials and Engineering 44 (2015))  
*Correlations of photoluminescence and size evolution of Si quantum dots in amorphous silicon carbide.*
- [149] K.W. Sun, S.H. Sue and C.W. Liu (Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures 28, 525-530 (2005))  
*Visible photoluminescence from Ge quantum dots.*
- [150] L.J. Van der Pauw (Philips Research Reports 13, 1-9 (1958))  
*A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape.*
- [151] M.B. Heaney (Electrical measurement, signal processing, and displays (2003))  
*Electrical conductivity and resistivity.*



## CHAPITRE III

# CARACTÉRISTIQUES DU DLC NON TRAITÉ



### III. Caractéristiques du DLC non traité

#### III.1. Caractérisations structurelles du DLC

##### III.1.1. Élaboration des couches et paramètres généraux

La première étape du procédé en deux étapes mis en œuvre dans cette étude est celle consistant à élaborer des couches de DLC. Elle est réalisée par ablation laser pulsée à l'aide du dispositif expérimental décrit dans les sections précédentes. Grâce à cette installation, il est possible d'obtenir des films de DLC possédant différentes propriétés en fonction des paramètres expérimentaux utilisés lors du dépôt. Une caractérisation fine de l'ensemble des couches déposées est impérative de sorte à déterminer le lien entre leurs propriétés et leurs comportements lors des traitements lasers.

Parmi les paramètres essentiels pour l'étude réalisée ici, les caractérisations structurelles sont l'un des points clés. Il est en effet impératif d'avoir une très bonne connaissance de la structure physicochimique de chaque DLC déposé avant d'effectuer les traitements. La spectroscopie Raman permet de mettre en évidence la nature des changements induites par les post-traitements. Les propriétés fonctionnelles (optiques et électriques) sont également fondamentales pour étudier l'évolution du DLC avant et après traitement et notamment pour valider les objectifs visés par les applications en tant qu'électrodes transparentes.

Ainsi, pour la synthèse de couches de DLC de différentes natures, nous nous focalisons uniquement sur deux aspects expérimentaux, à savoir l'influence de la fluence et de la longueur d'onde du laser. Nous réalisons des dépôts à deux longueurs d'onde différentes, la première correspond à un mélange gazeux ArF (193 nm) et la seconde à un mélange KrF (248 nm). Pour chacune de ces longueurs d'onde, des dépôts sont réalisés à trois différentes fluences : une première assez faible de  $2,5 \text{ J/cm}^2$ , une valeur intermédiaire de  $5 \text{ J/cm}^2$  et une forte fluence de  $10 \text{ J/cm}^2$  en KrF. Cette dernière est inaccessible en ArF car la valeur maximale accessible dans ce cas est de  $7 \text{ J/cm}^2$ . Les substrats sont choisis en fonction des caractérisations effectuées. Mis à part les deux paramètres précités, les autres sont conservés constants lors des différents dépôts. Pour l'ensemble des couches réalisées dans cette partie, nous utilisons une distance substrat-cible de 5 cm, une cible de graphite de grande pureté (99,9999 %) et une pression résiduelle dans l'enceinte minimale de  $5 \times 10^{-8}$  mbar. L'ensemble des dépôts de DLC sont réalisés à température ambiante. Les vitesses de dépôt du carbone



ont préalablement été déterminées avec grande précision de manière à contrôler également de manière très fine l'épaisseur des dépôts réalisés.

### III.1.2. Propriétés structurelles des films non traités

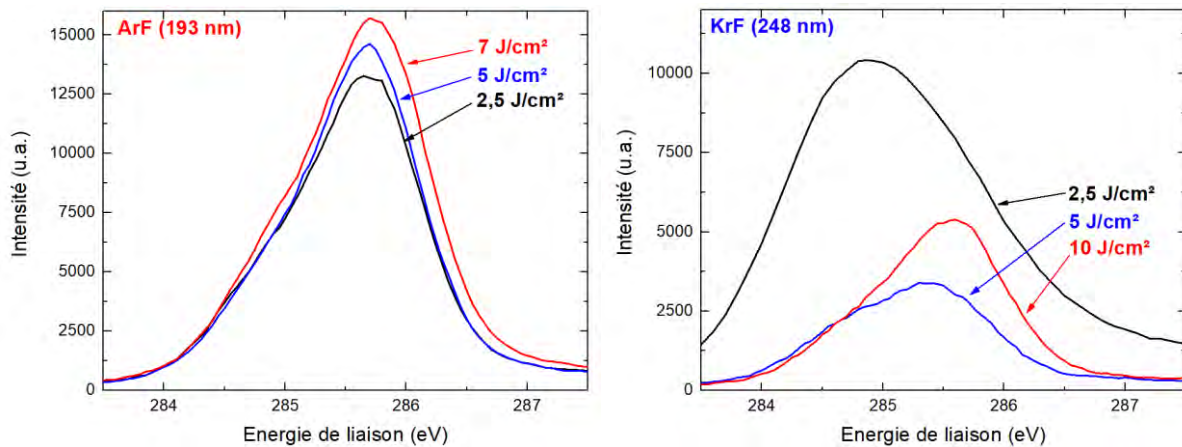
#### III.1.2.1. Évolution des liaisons atomiques en fonction des fluences et des longueurs d'onde utilisées lors du dépôt

Afin d'étudier les caractéristiques structurelles des couches de DLC et principalement la nature des liaisons atomiques formées par les atomes de carbone, les films ont été étudiés par spectroscopie de photoémission à rayon X (XPS). Les DLC ont été déposés sur 63 nm d'oxyde de silicium obtenu par oxydation sèche. Compte tenu du caractère isolant du DLC, un contact (adhésif carboné) a été ajouté en surface afin d'évacuer les charges et permettre la mesure dans des conditions optimales. Les couches de DLC sont supposées uniformes, les résultats donnés ici s'appliquent à l'intégralité de l'épaisseur de DLC.

Pour l'ensemble des spectres XPS acquis, le pic C1s situé aux alentours des 285 eV représente les liaisons atomiques des atomes de carbone présents dans la couche. Ainsi, il s'agit du seul pic du spectre XPS qui sera exploité pour obtenir les propriétés physico-chimiques du carbone. On observe une relative grande différence en fonction de la longueur d'onde et de la fluence (Fig. III.1). C'est notamment la forme et la position des pics qui sont importantes à noter, la déconvolution se faisant généralement sur des pics normalisés. On observe de prime-abord une différence importante entre les DLC-ArF et les DLC-KrF. Pour les DLC-ArF, la position du pic se situe proche des 285,5 eV indiquant déjà une nette domination des liaisons  $sp^3$  dans la couche. La fluence semble influencer de manière très modérée sur le spectre XPS. Pour les DLC-KrF, les pics sont bien différents en fonction de la fluence, indiquant alors une dépendance des liaisons atomiques bien plus importante en fonction de celle-ci. Ainsi, pour les fluences de 2,5 et 10 J/cm<sup>2</sup>, la position du pic plus proche de 285 eV ce qui semble indiquer que les liaisons  $sp^3$  ne sont pas dominantes dans la couche. Cependant pour le DLC-KrF déposé à 5 J/cm<sup>2</sup>, on observe un pic approchant celui des DLC-ArF.

Afin d'obtenir le taux de liaisons atomiques ( $sp^2$  et  $sp^3$ ) présentes dans les différentes couches avec la plus grande précision, le pic C1s va faire l'objet d'une déconvolution permettant d'extraire chaque contribution. Pour effectuer cette opération, nous allons volontairement considérer comme négligeable les contributions apportées par une éventuelle présence d'oxygène (notamment les liaisons C-O) car le dépôt par PLD s'effectue sous vide

poussé, les éventuelles traces d'oxygène dans le DLC sont quasi-nulles (ce qui n'est pas le cas dans l'enceinte de traitement laser). La déconvolution se contentera d'extraire la contribution des liaisons  $sp^2$  et celle des liaisons  $sp^3$ .

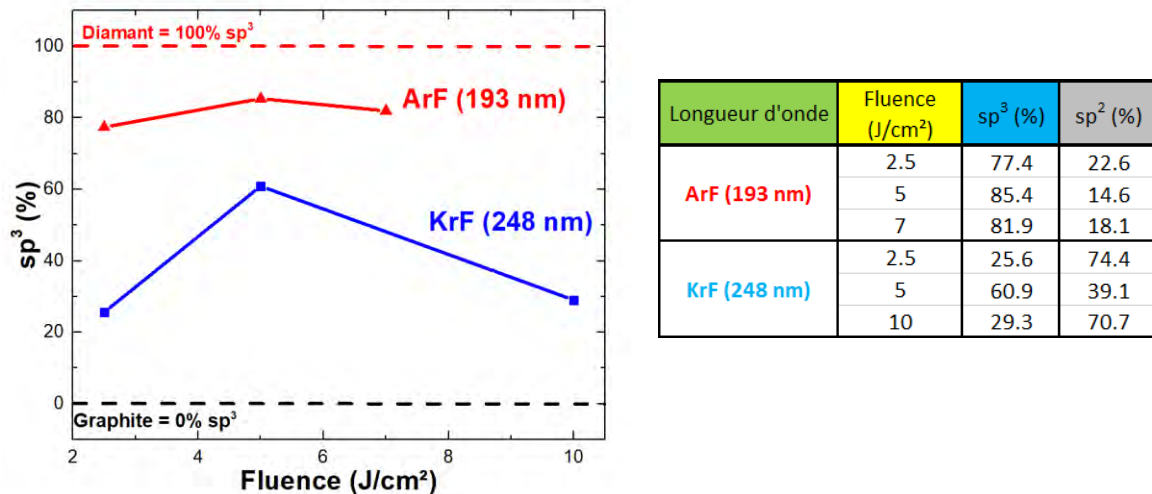


**Figure III.1: Spectres XPS des pics C1s obtenus pour les DLC déposés à 193 nm (ArF) et à 248 nm (KrF) pour différentes fluences.**

Pour effectuer cette déconvolution, nous utilisons le logiciel CasaXPS® pour définir les contributions de chaque liaison et en extraire le pourcentage relatif. Ainsi, à l'aide de valeurs références fournies par la littérature [120-122], on effectue l'analyse détaillée du pic C1s. Après plusieurs essais, les meilleurs résultats ont été obtenus avec des contributions de type Gaussienne-Lorentzienne (GL20 dans CasaXPS®) pour les deux bandes. On définit alors les paramètres suivants qui sont en accord avec les multiples données fournies par la littérature. Pour la contribution  $sp^3$ , la position initiale se situe à 285,7 eV, la largeur à mi-hauteur est de 1 eV. Pour la contribution  $sp^2$ , la position initiale est fixée à 284,8 eV et la largeur à mi-hauteur est de 0,9 eV. Ces paramètres permettent de fixer les conditions initiales à la déconvolution. On y ajoute des limites de variation permettant de contraindre le calcul. Ainsi, pour la position, une excursion de plus ou moins 0.4 eV est tolérée. La différence de position entre les deux bandes peut se situer entre 0,6 et 1 eV. Le bruit de fond utilisé est de type Shirley. Grâce à ces données, il est possible d'extraire les contributions  $sp^2$  et  $sp^3$  pour les différents DLC (Fig. III.2).

On observe la confirmation de l'importante différence entre les dépôts obtenus par ArF et par KrF. Ainsi, pour l'ensemble des DLC-ArF les liaisons  $sp^3$  dominent de manière très importante. Avec des valeurs allant de 77,4 % à 85,4 %, les DLC-ArF possèdent une structure atomique relativement proche du diamant. La variation du taux de ces liaisons en fonction de la fluence est bien présente, mais de manière assez modérée. On obtient ainsi un maximum de liaisons  $sp^3$  pour un dépôt obtenu à 5 J/cm<sup>2</sup> en ArF. Le DLC-KrF possède un comportement relativement similaire mais avec des variations plus importantes. On obtient ainsi une

variation allant de 25,6 % pour une fluence de 2,5 J/cm<sup>2</sup> jusqu'à 60,9 % pour une fluence de 5 J/cm<sup>2</sup>. On retrouve d'ailleurs le même optimal concernant le plus fort taux de liaisons sp<sup>3</sup> à 5 J/cm<sup>2</sup>. Le caractère structural du DLC-KrF est plus éloigné de celui du diamant. Les valeurs obtenues (notamment pour les DLC-ArF) sont en accord avec la littérature [20] confirmant ainsi la cohérence des déconvolutions effectuées.



*Figure III.2: Contributions atomiques sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup> dans le DLC en fonction de la longueur d'onde et de la fluence utilisée lors du dépôt.*

Lors du processus d'ablation laser, les atomes contenus dans le plasma atteignent le substrat avec une certaine énergie cinétique. Celle-ci est directement liée à la fluence. Plus la fluence est importante, plus l'énergie cinétique des ions du plasma est élevée. Elle est de l'ordre de la dizaine à plusieurs centaines d'eV, ce qui va directement conditionner la formation des couches et particulièrement les liaisons atomiques dans le DLC. Au-delà d'une certaine valeur, l'énergie cinétique devient trop importante pour permettre aux atomes de se déposer à la surface du DLC en cours de croissance. Les ions carbone ont une énergie trop importante et un phénomène d'implantation légère des ions dans la couche se produit. Cette implantation entraîne une destruction partielle (voir complète pour les très fortes fluences) des liaisons sp<sup>3</sup> (corrélée à une augmentation des liaisons sp<sup>2</sup>). De plus, le taux très élevé de liaisons sp<sup>3</sup> obtenu en ArF se justifie par la très forte concentration d'ions C<sup>+</sup> dans le plasma à cette longueur d'onde. Les atomes de carbone arrivent dans ce cas de manière isolés sur le substrat. Compte-tenu des fortes énergies, il est possible de former un grand nombre de liaisons sp<sup>3</sup>. Pour les dépôts en KrF, le plasma peut contenir des clusters parfois plus importants (principalement un mélange de C<sup>+</sup> et C<sup>2+</sup>) conduisant ainsi au dépôt d'atomes parfois déjà liés entre eux au moment de toucher le substrat. De la même manière, lorsque qu'apparaît le phénomène d'implantation légère, ces clusters plus lourds peuvent provoquer

des dommages à la couche existante, justifiant ainsi le faible taux de liaisons  $sp^3$  dans le DLC-KrF obtenu à  $10 \text{ J/cm}^2$ .

De ces mesures XPS, nous pouvons donc (en plus de valeurs de référence) en déduire un optimum de fluence (proche des  $5 \text{ J/cm}^2$ ) permettant d'obtenir le taux de liaisons  $sp^3$  le plus élevé et ce, dans les DLC déposés aux deux longueurs d'onde. De plus les DLC déposés en ArF possède des taux de liaisons  $sp^3$  très élevés (approchant les 85 %), alors que ceux obtenus en KrF sont plus réduits et dépendent bien plus de la fluence.

### III.1.2.2. Évolution de la densité du DLC en fonction des fluences et des longueurs d'onde utilisées lors du dépôt

L'objectif de la détermination de la densité des couches est de mettre en évidence le fort caractère adamantin du DLC lorsque les taux de liaisons  $sp^3$  déterminés précédemment sont très élevés. Pour l'ensemble des échantillons préparés, nous avons choisi de déposer 20 nm de DLC sur un substrat de Si oxydé en surface sur une épaisseur de 63 nm. Ces couches sont analysées par NRA. Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est excité par des deutons (particule composée d'un neutron et d'un proton). L'énergie des particules incidentes est fixée à 900 keV. L'angle solide (du détecteur) est de  $150^\circ$  et la charge donnée lors de la mesure est de  $0,6 \mu\text{C}$ .

Avec ces paramètres, les spectres NRA des différents échantillons (ainsi que d'un échantillon de référence sans DLC) ont été mesurés. Sur l'ensemble des spectres, apparaissent trois différents pics. Ainsi, on observe deux pics correspondant à l'oxygène ( $^{16}\text{O}(d_1,p_1)^{17}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}(d_1,p_0)^{17}\text{O}$ ) et un pic correspondant à l'atome de carbone ( $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ ). On observe que pour l'échantillon de référence sans DLC (uniquement  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), les pics de l'oxygène sont plus marqués que pour les échantillons de DLC (Fig. III.3). À l'inverse, le pic représentatif du carbone est faible sur la référence alors qu'il est clairement dominant sur les échantillons de DLC. L'étude de la densité du DLC se fait alors en se basant sur les variations de l'intensité du pic associé à l'atome de carbone. Notons qu'à l'exception de l'intensité du pic du carbone, le reste des spectres NRA des échantillons de DLC sont quasi-identiques. C'est pourquoi un seul exemple est donné sur la figure suivante :

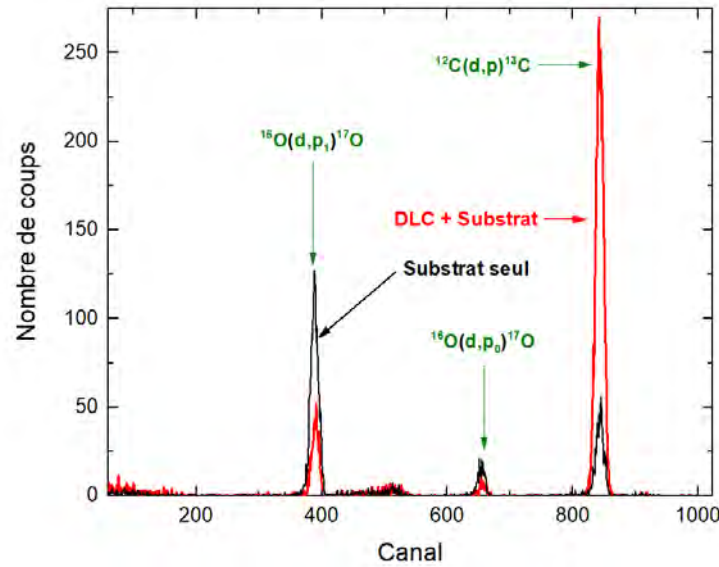
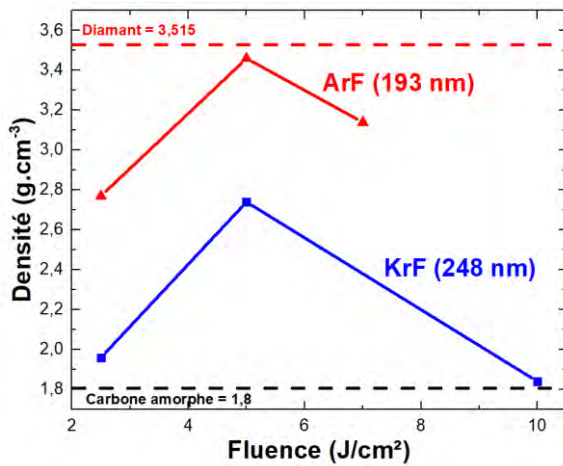


Figure III.3: Comparaison d'un spectre NRA de DLC et d'un spectre NRA du substrat de référence.

Grâce aux formules présentées dans la partie II.3.2.2.2., il est possible, après normalisation par rapport aux différents pics et à l'échantillon de référence, d'extraire les valeurs de densité surfacique des différents DLC. Avec ces valeurs et grâce à une connaissance précise de l'épaisseur des films de DLC, on peut en déduire (Fig. III.4) la densité volumique de ces mêmes films.



Longueur d'onde	Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	Densité surfacique (at.cm <sup>-2</sup> )	Densité volumique (g.cm <sup>-3</sup> )
ArF (193 nm)	2.5	$2.83 \times 10^{17}$	2.77
	5	$3.54 \times 10^{17}$	3.46
	7	$3.19 \times 10^{17}$	3.14
KrF (248 nm)	2.5	$1.71 \times 10^{17}$	1.96
	5	$2.84 \times 10^{17}$	2.74
	10	$1.86 \times 10^{17}$	1.84

Figure III.4: Densité volumique du DLC en fonction de la longueur d'onde du dépôt et de la fluence utilisée.

On a ajouté au tracé deux densités de références [20], la densité du diamant qui est égale à  $3,515 \text{ g.cm}^{-3}$  et celle du carbone amorphe (de nature graphitique) généralement voisine de  $1,80 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les densités des DLC obtenus par PLD évoluent quasiment sur l'ensemble de la gamme comprise entre ces deux références. On retrouve notamment des densités très faibles pour les dépôts de DLC-KrF à 2,5 et 10 J/cm<sup>2</sup>. Pour les DLC-ArF, les densités

sont toujours plus élevées avec une valeur de  $3,46 \text{ g.cm}^{-3}$  pour une fluence de  $5 \text{ J/cm}^2$ . Pour cette valeur particulière, le DLC approche 98,5 % de la valeur de densité du diamant, ce qui est un résultat remarquable et validant ainsi sa proximité avec celui-ci. Un comportement similaire est observé entre les films déposés en ArF et en KrF. On retrouve un optimum correspondant à une densité maximale pour les deux longueurs situées aux alentours des  $5 \text{ J/cm}^2$ . La position de l'optimum a dans le cas de l'analyse de densité fait l'objet d'une estimation plus précise à l'aide d'une interpolation de la courbe de densité avec une équation polynomiale. On retrouve ainsi à l'aide de la valeur à laquelle la dérivée du polynôme d'interpolation s'annule, la position et la valeur correspondant au maximum de la densité pour une fluence donnée. Grâce à cette approximation, il est possible de donner l'équation de la densité  $D$  en fonction de la fluence  $F$  pour les deux longueurs d'onde :

$$D_{ArF}(F) = -0,09689F^2 + 1,003F + 0,8689$$

$$D_{KrF}(F) = -0,0656F^2 + 0,804F + 0,36$$

Grâce à ces deux approximations, il est possible d'estimer un maximum de fluence situé à  $6,13 \text{ J/cm}^2$  pour les dépôts en KrF et à  $5,18 \text{ J/cm}^2$  pour les dépôts en ArF, correspondant respectivement à une densité maximale de  $2,82 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $3,47 \text{ g.cm}^{-3}$ . La proximité de ces maximums avec la valeur expérimentale trouvée pour  $5 \text{ J/cm}^2$ , permet de conserver l'utilisation des  $5 \text{ J/cm}^2$  lors de l'élaboration des futures couches de DLC en vue des traitements laser.

Il est également important de préciser la forte corrélation entre le comportement en densité et celui démontré lors de la mesure du taux de liaisons  $sp^3$  dans la couche. Il est possible d'établir un lien entre ces deux données à l'aide d'une simple relation mathématique dans laquelle la densité volumique  $D$  est exprimée en fonction de la contribution des liaisons  $sp^2$  ( $X_{sp^2}$ ) et celle des liaisons  $sp^3$  ( $X_{sp^3}$ ). On propose le modèle suivant :

$$D = aX_{sp^3} + bX_{sp^2}$$

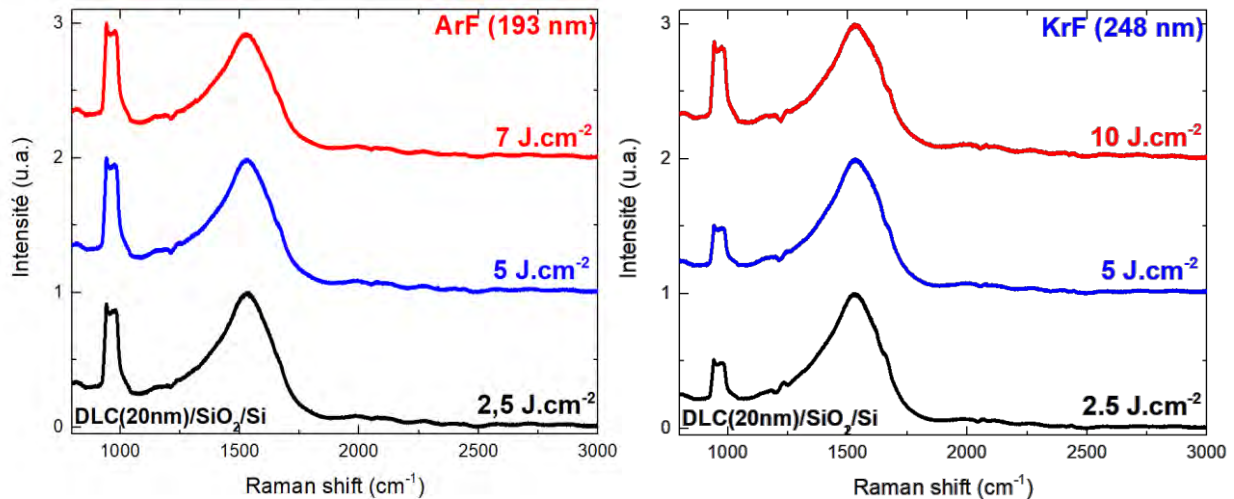
Les coefficients  $a$  et  $b$  sont déterminés à l'aide des valeurs de densité et du taux de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  à l'aide d'un système des deux équations à deux inconnus que l'on vérifie avec une troisième équation. Dans le cas du DLC-KrF, les coefficients obtenus ( $a = 3,60$  et  $b = 1,39$ ) sont assez cohérents (proches des densités limites) et permettent de valider la corrélation entre densité et taux de liaisons  $sp^3$  dans le DLC. Pour les DLC-ArF, les coefficients  $a$  et  $b$  sont incohérents ( $a = 4,72$  étant bien trop élevé par rapport à la densité du diamant et  $b = -3,89$ ) mais permettent tout de même de vérifier la troisième équation, validant ainsi la corrélation entre densité et structure de la couche.

La corrélation entre l'évolution de la densité du DLC avec les résultats XPS de l'analyse des liaisons interatomiques permet de justifier l'influence de la longueur d'onde et de la fluence utilisée lors du dépôt. Ainsi, les DLC-ArF possèdent des valeurs approchant de très près celle du diamant, alors que les DLC-KrF (notamment pour 2,5 et 10 J/cm<sup>2</sup>) sont plus proches des valeurs graphitiques. Les dépôts réalisés à 5 J/cm<sup>2</sup> présentent, pour les deux longueurs d'onde, les meilleurs résultats en termes de densité. Le DLC-KrF à 5 J/cm<sup>2</sup> est un DLC qui possède une densité et un taux de liaisons sp<sup>3</sup> intermédiaire présentant ainsi un intérêt particulier dans la suite de notre étude.

### III.1.2.3. Spectroscopie Raman des couches de DLC

L'ensemble des échantillons réalisés dans cette étude a été systématiquement analysés par spectroscopie Raman. En comparaison avec les deux techniques de caractérisation structurale présentées précédemment (XPS et NRA), la spectroscopie Raman possède un avantage certain de par sa facilité et sa rapidité de mise en œuvre. En effet, il est possible sans grande contrainte et de manière non destructive d'obtenir des spectres Raman de bonne qualité sur les échantillons de DLC. Le but de ces mesures est d'établir des spectres de référence du DLC non traité, afin de pouvoir identifier les éventuels changements dans la couche après post-traitement laser. Notons également que pour l'ensemble des mesures Raman effectuées sur les DLC non traités, les paramètres de mesure sont maintenus identiques, afin de garantir une unicité entre les spectres. Ils sont également normalisés (par le minimum et le maximum) dans le but de les comparer. L'acquisition se fait de 800 à 3000 cm<sup>-1</sup> afin d'exploiter la gamme complète de réponse des matériaux carbonés.

Dans cette optique, l'ensemble des spectres des différentes couches réalisées ont été étudiées à chaque longueur d'onde et pour les trois fluences. Les spectres obtenus après normalisation sont présentés sur la figure III.5. On observe que ces spectres présentent tous une large bande s'étendant de 1200 à 1800 cm<sup>-1</sup> environ. Le sommet de cette large bande se situe aux alentours de 1530 cm<sup>-1</sup> correspondant à la position approchée du pic G (typiquement situé à 1582 cm<sup>-1</sup>) associé au carbone graphitique. Cependant la largeur du pic indique clairement que le matériau déposé ne possède pas une structure graphitique. Cette conclusion est également confirmée par l'absence totale du pic 2D, situé à 2680 cm<sup>-1</sup>, pic fortement présent dans le cadre d'un matériau graphitique.



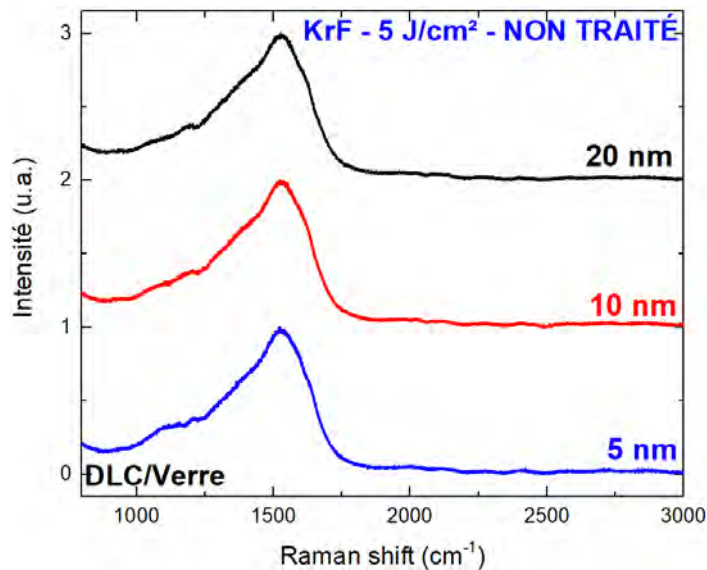
*Figure III.5: Spectres Raman normalisés des DLC non traités déposés sur SiO<sub>2</sub>.*

On observe sur les spectres Raman des DLC que le pic G et le pic D (généralement situé aux alentours de  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) ne sont pas clairement distincts. L'ensemble de ces deux bandes larges indique clairement le caractère amorphe de la structure. La présence d'une bande D large et de faible intensité (car confondue dans le spectre) suggère également la faible présence de clusters (hexagones) graphitiques ( $sp^2$ ) dans la structure. Le sommet de la bande situé pour l'ensemble des échantillons aux alentours des  $1532\text{ cm}^{-1}$ , indique que la bande G se situe à une position inférieure à sa position de référence ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) signifiant alors que les liaisons  $sp^2$  dans la couche sont présentes dans le DLC mais présentant un important désordre entre les grains [20], appuyant ainsi la présence de nombreuses liaisons  $sp^3$ . Notons également que le pic présent aux alentours de  $900\text{ cm}^{-1}$  correspond à une réponse du substrat de SiO<sub>2</sub>/Si (sa forme, son intensité et sa position n'est donc pas représentative des propriétés du DLC).

On note également très peu de différence entre les différents spectres pour les multiples paramètres expérimentaux lors des différents dépôts. En effet, la forme, l'intensité et la position des spectres après normalisation est identique pour l'ensemble des DLC après dépôt. Ces spectres indiquent avant tout le caractère fortement amorphe du DLC et ne permettent pas d'obtenir plus d'informations quant au lien avec les paramètres expérimentaux utilisés pour son élaboration. De plus, lors de l'acquisition des spectres, l'épaisseur du DLC n'a que très peu d'influence sur les spectres Raman. On observe (Fig. III.6) que pour trois épaisseurs différentes du même DLC (KrF –  $5\text{ J/cm}^2$ ), les spectres Raman obtenus après normalisation sont identiques. Il est évident que la quantité de matière (et de ce fait l'épaisseur de la couche) influe sur l'intensité des spectres acquis. Cependant après traitement des données, ces derniers sont identiques, démontrant ainsi l'absence d'influence



de l'épaisseur. Il est néanmoins nécessaire de garantir une épaisseur suffisante (de l'ordre de quelques nm) de DLC permettant de visualiser la réponse du DLC de manière claire et précise (dissociée de celle du substrat).



*Figure III.6: Spectres Raman normalisés de trois épaisseurs de DLC (KrF – 5 J/cm<sup>2</sup>) déposés sur substrats de verre.*

Ces spectres sont très importants pour la suite de l'étude et notamment lors de l'analyse des spectres des films traités car ils serviront de références et permettront notamment de mettre en évidence les modifications structurales induites par les traitements laser.

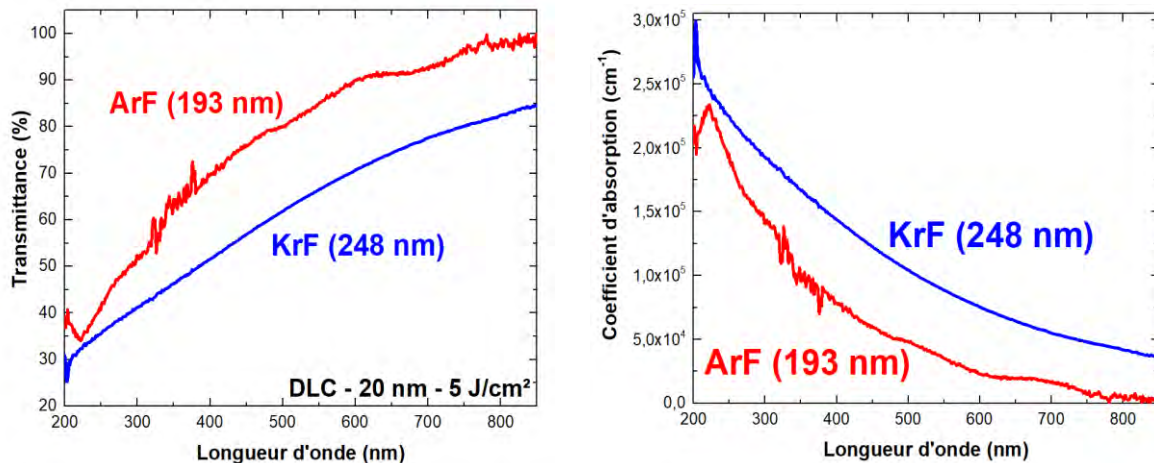
## III.2. Caractérisations fonctionnelles du DLC

### III.2.1. Propriétés optiques des couches de DLC

#### III.2.1.1. Transmittances des DLC

Une des propriétés la plus importante du DLC dans notre domaine d'application, est sans aucun doute la transparence. En effet, la transparence du matériau initial est un point clé pour son utilisation en tant qu'électrode. Il est important de choisir le matériau de base à la transmittance la plus importante en vue de conserver cette propriété durant les étapes suivantes du procédé. La transparence de référence de DLC est déterminée en fonction de l'épaisseur des couches. La transmittance est mesurée à l'aide d'un spectromètre UV-visible permettant d'acquérir la transmittance de 200 à 850 nm.

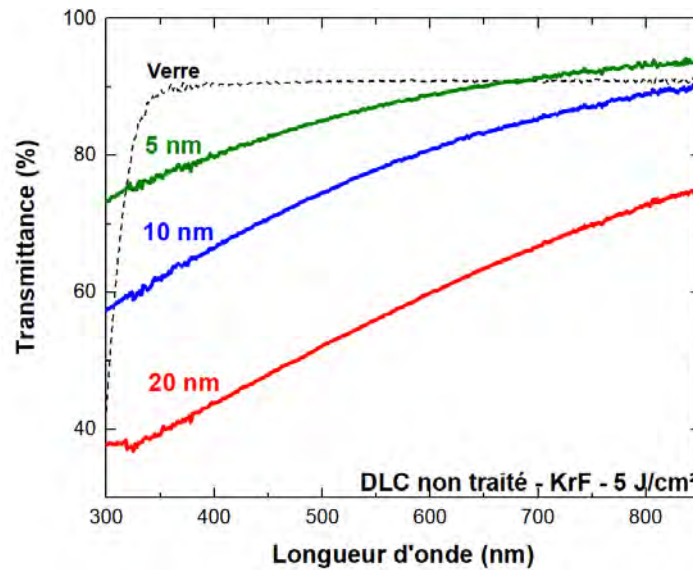
Intéressons-nous à la transmittance du DLC déposé sur quartz à  $5 \text{ J/cm}^2$  pour deux longueurs d'onde du laser d'ablation. On observe (Fig. III.7) que le DLC déposé en ArF possède une transmittance bien plus importante que celui déposé en KrF (pour la même épaisseur). Une différence d'environ 15 % est observée sur l'ensemble de domaine visible. Cette différence se réduit au fur et à mesure qu'on approche du domaine UV. Ainsi, les mesures de transmittance permettent également de donner la valeur de la transmittance du DLC à 248 nm qui est égale à 35,4 % en KrF et à 41,2 % en ArF. Ces valeurs confirment la relative opacité du matériau dans l'UV. Ces valeurs sont importantes car elles permettent d'envisager le traitement laser à 248 nm, garantissant alors une grande absorption du faisceau dans les premières couches de surface du DLC. Ces mesures permettent également d'estimer le coefficient d'absorption du DLC. À 248 nm, ce dernier est de  $2,25 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour le DLC-KrF et de  $1,93 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour le DLC-ArF.



*Figure III.7: Spectres de transmittance (à gauche) de 20 nm de DLC déposé à  $5 \text{ J/cm}^2$  en ArF et KrF, et coefficient d'absorption du DLC (à droite).*

Comme déjà évoqué précédemment la transmittance du DLC est fortement liée à l'épaisseur de ce dernier. Pour le vérifier, plusieurs épaisseurs (5, 10 et 20 nm) de DLC (déposée en KrF à  $5 \text{ J/cm}^2$  sur des substrats de verre) ont été caractérisés. Il faut cependant noter que le dépôt sur substrats de verre ne permet une mesure fiable que jusqu'à 300 nm compte tenu de la totale opacité du verre en dessous de cette longueur d'onde. Les résultats montrent une dépendance du DLC en fonction de l'épaisseur déposée (Fig. III.8). On observe ainsi que pour 20 nm de DLC, la transmittance dans le domaine visible est globalement 20 % inférieure à celle du DLC de 10 nm. Cette différence atteint plus de 30 % avec le DLC de 5 nm. Il est cependant possible d'obtenir d'excellentes transmittances avoisinant 85 % dans le visible pour des dépôts de faibles épaisseurs. Notons enfin que l'épaisseur du dépôt ne possède pas

d'influence sur le comportement de la transmittance du DLC car l'ensemble des spectres possèdent une évolution identique.



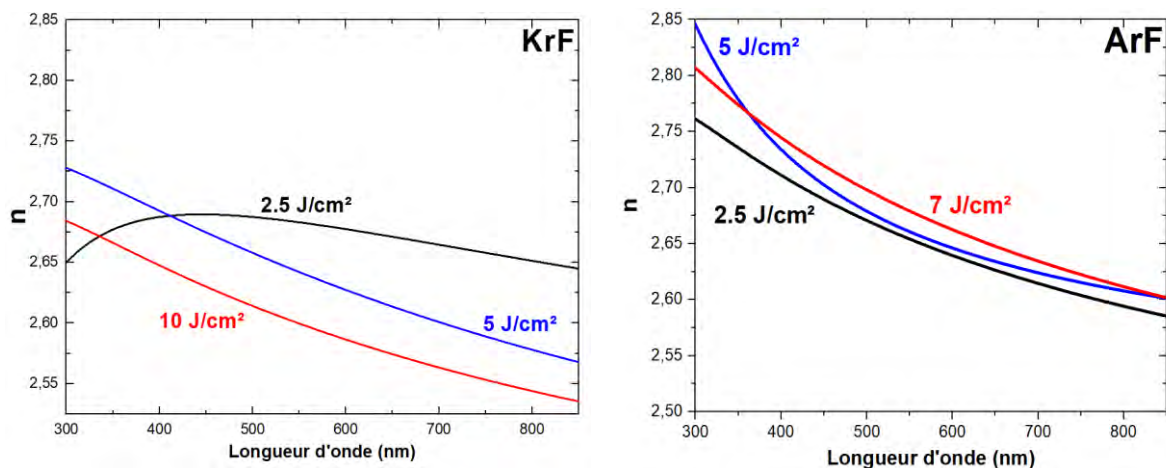
*Figure III.8: Spectres de transmittance de DLC (KrF – 5 J/cm<sup>2</sup>) pour des épaisseurs de 5, 10 et 20 nm déposés sur verre.*

Une observation visuelle des dépôts réalisés permet de confirmer cette tendance avec un assombrissement de la couche pour les fortes épaisseurs alors que les dépôts de faibles épaisseurs sont relativement peu visibles sur les substrats transparents. Cette différence est également identique pour les dépôts réalisés en KrF et ceux réalisés en ArF. Précisons enfin que la couleur des couches de DLC non traités présente une couleur brune à tendance très légèrement jaunâtre (visible pour les épaisseurs importantes). Cette observation visuelle est certes très subjective mais elle permet de valider la relative transparence de la couche.

Pour conclure sur la transmittance du DLC, il est important de prendre en compte ces mesures comme références afin de pouvoir les comparer aux mêmes propriétés après les futures étapes de post-traitements. La dépendance de ces paramètres en fonction de l'épaisseur mais aussi des conditions d'élaboration de la couche offre, de ce fait, de très nombreuses possibilités. Il sera donc nécessaire d'effectuer des essais avec plusieurs DLC (KrF, ArF, différentes épaisseurs...) afin d'obtenir les meilleures structures en terme de transparence.

### III.2.1.2. Détermination des indices optiques

La détermination des indices optiques des couches de DLC en fonction des paramètres d'élaboration de celui-ci est réalisée par ellipsométrie spectroscopique. Grâce à cette technique de caractérisation, il est possible d'extraire l'indice  $n$  de réfraction de la couche et le coefficient  $k$  d'extinction du DLC. Avec le dispositif expérimental présenté dans la partie précédente (II.3.5.1.), les angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  sont acquis sur un domaine s'étendant de 300 à 850 nm. Grâce à l'utilisation du logiciel DeltaPsi© et à une modélisation de la couche à l'aide d'un modèle de Tauc-Lorentz, ces indices  $n$  et  $k$  sont estimés sur le même domaine spectral. Ce modèle donne la meilleure approche et les résultats les plus cohérents (valeurs d'indices, comportement et erreurs minimales lors de l'approximation). Pour ces mesures, le substrat est composé d'une fine couche d'oxyde (63 nm) sur un substrat de Si monocristallin. Les mesures sont toutes effectuées sur des DLC de 20 nm déposés sur ces mêmes substrats.

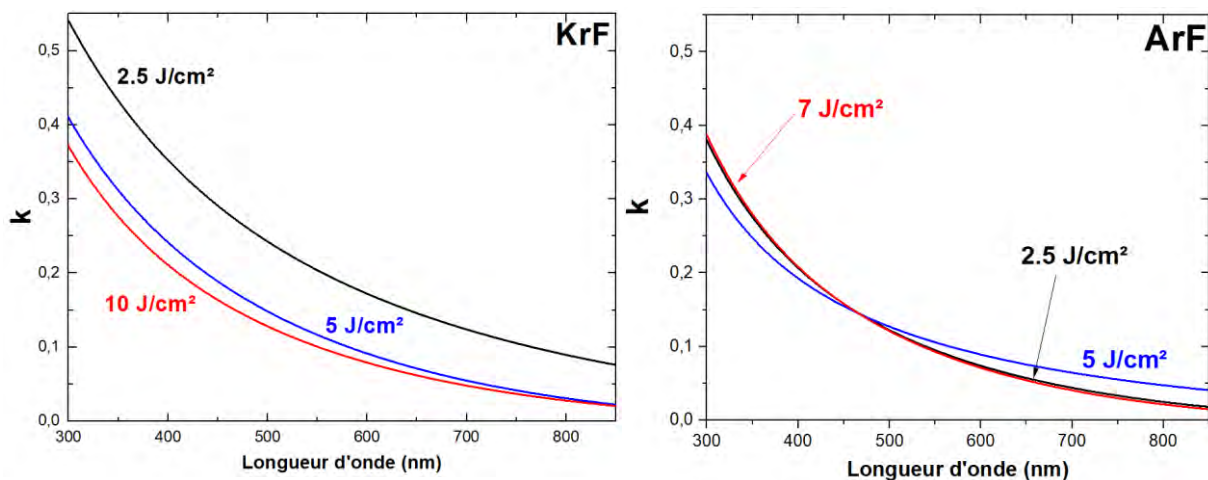


*Figure III.9: Indices de réfraction  $n$  des DLC obtenus par ellipsométrie spectroscopique.*

Les indices de réfraction des couches de DLC sont différents en fonction des paramètres de dépôt. On note ainsi principalement une différence de comportement (Fig. III.9) dans le DLC-KrF entre le dépôt à  $2,5 \text{ J/cm}^2$  qui possède un indice  $n$  croissant dans le proche ultra-violet puis décroissant dans le domaine visible, et les dépôts à  $5$  et  $10 \text{ J/cm}^2$  qui eux révèlent un indice  $n$  décroissant de  $300$  à  $850 \text{ nm}$ . Dans le cas des DLC-ArF, on observe un comportement identique pour l'ensemble des fluences. Ces comportements sont analogues à ceux démontrés dans la littérature [24], donnant un indice  $n$  décroissant sur le domaine spectral pour les DLC riches en liaisons  $sp^3$  et plutôt croissant pour ceux riches en  $sp^2$ . Dans le cas de nos couches, nous obtenons des conclusions similaires, notamment avec les DLC-ArF et

le DLC-KrF à 5 J/cm<sup>2</sup> qui présentent un très fort taux de liaisons sp<sup>3</sup>. Pour le DLC-KrF à 2,5 J/cm<sup>2</sup>, les liaisons sp<sup>2</sup> étant très largement dominantes, le comportement est différent, mais toujours en accord avec celui donné dans la littérature [24]. De plus, si l'indice optique du diamant pur se situe aux alentours des 2,41, ceux des DLC ont une plage de variation bien plus importantes, pouvant aller de 1,9 à plus de 3,1 selon les DLC caractérisés. Les DLC présentés ici se situent dans cette plage de variation, les mesures sont donc cohérentes.

Les mesures permettent également de déterminer le coefficient d'extinction des couches de DLC. Ce coefficient  $k$  est représentatif de l'absorption dans la couche. De la même manière que pour les indices  $n$ , la littérature [24] donnent des coefficients  $k$  dans le DLC liés aux liaisons sp<sup>3</sup> et sp<sup>2</sup> présentes dans le matériau. Ainsi le DLC riche en sp<sup>3</sup>, possède un coefficient  $k$  inférieur à celui du DLC riche en sp<sup>2</sup>, corrélé avec les propriétés adamantines (et/ou graphitiques) de celui-ci. On observe un phénomène identique (Fig. III.10) dans le cadre des DLC élaborés ici par PLD. Les DLC-KrF possèdent des indices  $k$  supérieurs à ceux des DLC-ArF, ce qui se justifie par la relative grande proportion des liaisons sp<sup>2</sup> présentes dans ces couches. De manière identique, au sein des DLC-KrF, le DLC élaboré à 2,5 J/cm<sup>2</sup> (celui possédant le plus fort taux de liaisons sp<sup>2</sup>) est celui dont l'indice  $k$  est le plus élevé. Les DLC-ArF possédant eux, un très fort pourcentage de liaisons sp<sup>3</sup> dans la couche, les coefficients  $k$  sont plus faibles. Le comportement est décroissant sur l'ensemble du domaine spectral pour tous les DLC. Le coefficient  $k$  est alors plus élevé dans l'UV, ce qui est en accord avec la relative opacité du matériau dans ce domaine de longueur d'onde. Dans le domaine visible, l'indice  $k$  diminue, ce qui est également en corrélation avec la transparence de ce matériau dans cette gamme de longueur d'onde.



*Figure III.10: Coefficients d'extinction  $k$  des DLC obtenus par ellipsométrie spectroscopique.*

Ces déterminations d'indices optiques des couches de DLC permettent d'appuyer les mesures structurelles et de transmittances. On note en particulier la grande cohérence des résultats obtenus avec l'ensemble des différentes techniques de mesure. Ces coefficients ne constituent pas une propriété que nous souhaitons contrôler ou modifier. Cependant, il faut garder à l'esprit ces propriétés dans l'optique d'une utilisation future dans des composants optoélectroniques ou dans les systèmes photovoltaïques.

### III.2.2. Propriété isolante des couches de DLC

Le DLC est un matériau dont les propriétés électroniques sont fortement liées à sa structure. Si les DLC possédant une forte concentration en hydrogène peuvent présenter des valeurs de résistivité relativement réduite comparée à des matériaux isolants, ce n'est pas le cas du DLC obtenu par ablation laser qui ne contient pas d'hydrogène.

En effet, comme le confirment les mesures XPS, nos couches de DLC possèdent pour la plupart un taux de liaisons  $sp^3$  relativement important, indiquant le caractère adamantin du matériau. Des mesures de conductivité ont été effectuées sur l'ensemble des couches de DLC non traités. Cependant, la résistivité des couches ne permet pas d'obtenir de valeurs précises compte tenu des limites de mesure de nos appareils (de l'ordre de  $10^8 \Omega\text{cm}$ ). Néanmoins, ces mesures apportent la confirmation claire du caractère fortement isolant du DLC.

Nous pouvons également supposer que cette propriété est encore plus marquée pour les couches déposées en ArF, de par la proximité encore plus importante avec le diamant. De même que pour les couches possédant un taux de liaison  $sp^3$  plus faible, le caractère isolant est certes plus faible, mais tout de même bien présent. Il est donc possible de conclure que dans le cas des couches élaborées par PLD ici, le DLC est un très fort isolant.

### III.3. Résumé et conclusion sur les propriétés du DLC non traité

En guise de conclusion de cette partie de l'étude concernant la synthèse de DLC pour l'élaboration d'électrodes transparentes, il est intéressant de présenter un bilan des principales caractéristiques du DLC qui nous semblent les plus adaptées au post-traitement envisagé. Ces propriétés permettront de mettre plus facilement en évidence les changements

apportés par le traitement laser, mais également de déterminer les paramètres du DLC optimal offrant les meilleures performances à la structure finale. On peut ainsi d'ores et déjà se focaliser sur les DLC déposés à  $5 \text{ J/cm}^2$ , dont les propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

DLC ( $5 \text{ J/cm}^2$ )	Taux de liaisons $\text{sp}^2$	Taux de liaisons $\text{sp}^3$	Densité	Gap optique (Tauc)	Absorption à 248 nm	Absorption à 550 nm
	[%]	[%]	[ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	[eV]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
ArF	14,6	85,4	3,46	1,197	$1,93 \times 10^5$	$3,54 \times 10^5$
KrF	39,1	60,9	2,74	0,481	$2,26 \times 10^5$	$8,86 \times 10^5$

*Tableau III-1: Résumé des paramètres du DLC non traité déposé à  $5 \text{ J/cm}^2$ .*

L'intérêt d'utiliser les DLC déposés à  $5 \text{ J/cm}^2$  réside dans les fortes proportions de liaisons  $\text{sp}^3$  présentes dans les couches. Il est intéressant de comparer les couches ArF très proches du diamant (85 % de  $\text{sp}^3$ ) et les couches KrF –  $5 \text{ J/cm}^2$  possédant un taux de liaisons  $\text{sp}^3$  intermédiaire (60 %).

Les références présentées dans le tableau sont importantes, notamment celles présentant les taux de liaisons  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$  car elles permettront de mettre en évidence les changements structurels apportés par les traitements lasers. De plus, l'absorption à 248 nm est également un paramètre important car elle va conditionner l'interaction du faisceau laser de traitement (248 nm) avec la surface du DLC. L'absorption à 550 nm permet d'estimer la transmittance relative de la couche et donc de comparer sa transparence à une longueur d'onde donnée. Le DLC étant le substrat de la future couche conductrice, ses propriétés initiales sont donc essentielles et auront non seulement un impact sur l'interaction avec le laser lors du traitement mais aussi sur les propriétés finales de l'électrode. Les résultats de cette étude préliminaire ont fait l'objet d'une publication [105], contenant l'ensemble des données issues de la caractérisation comparative des DLC-ArF et des DLC-KrF.

## Références de la partie III

- [20] J. Robertson (Materials Science and Engineering R 37 129-281, 6451 (1999))  
*Diamond-like amorphous carbon*
- [24] G. Reisse, B. Keiper, S. Weissmantel and U. Falke (Applied Surface Science, 127-129 (1998))  
*Pulsed laser deposition and modification of diamondlike carbon films.*
- [105] F. Stock, F. Antoni, F. Le Normand, D. Muller, M. Abdesselam, N. Boubiche and I. Komissarov (Applied Physics A, 123-590 (2017))  
*High performance diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for conductive electrode applications.*
- [120] H. Y. Dai, Y.Q. Wang, X.R. Cheng, C.Y. Zhang and N.K. Huang. (Applied surface science 258, 5462-5466 (2012))  
*Characterization and properties of amorphous carbon coatings prepared by middle frequency pulsed unbalanced magnetron sputtering at different substrate bias.*
- [121] H. Nakazawa, Y. Yamagata, M. Suemitsu and M. Mashita (Thin Solid Films, 10.1016/j.tsf.2004.03.013 (2004))  
*Thermal effects on structural properties of diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition.*
- [122] J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild and K.R. Hallam. (Diamond and Related Materials 12, 974-978 (2003))  
*XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films.*





## CHAPITRE IV

# CARACTÉRISTIQUES DU DLC TRAITÉ



## IV. Caractéristiques du DLC traité

### IV.1. Limites du procédé

#### IV.1.1. Paramètres généraux du traitement et études préliminaires

L'objectif principal de cette partie de l'étude consiste en la validation et la détermination du jeu de paramètres et des conditions expérimentales permettant d'obtenir des couches traitées par laser, dont les performances atteignent les valeurs souhaitées. Pour ce faire, il a été nécessaire de débiter par un certain nombre d'essais préliminaires permettant d'identifier la gamme d'énergies et le nombre de tirs optimaux.

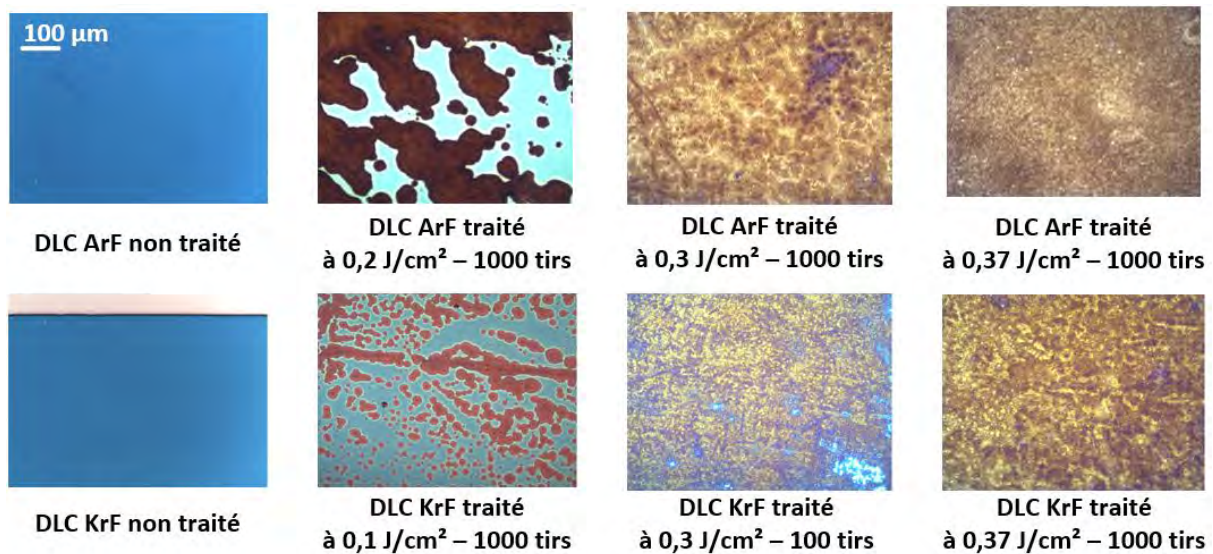
La plupart des échantillons ont été réalisés sur un substrat d'oxyde de silicium. Dans un premier temps, plusieurs traitements (avec différents jeux de paramètres) ont été effectués sur un même échantillon à l'aide des techniques de masquage présentées en partie II.2.2.2., permettant ainsi de protéger les zones non traitées. L'approche consiste en la recherche d'une combinaison optimale entre la fluence et le nombre de tirs appliqués à la surface du DLC. La gamme de fluence possible de notre dispositif s'étend de 0,06 à 0,36 J/cm<sup>2</sup>. Nous choisissons des valeurs de traitements de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,37 J/cm<sup>2</sup> pour 100, 1000 et 10000 tirs respectivement.

#### IV.1.2. Cas des traitements effectués directement sous air

L'irradiation laser des premières couches de DLC a débuté sous air. Ces essais ont été effectués sur deux DLC déposés dans des conditions similaires aux deux longueurs d'onde disponibles. Ainsi, des traitements à des fluences de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,37 J/cm<sup>2</sup> pour 100 et 1000 ont été appliqués sur 20 nm de DLC déposés à 5 J/cm<sup>2</sup> en ArF et en KrF (pour un taux de répétition des tirs avoisinant les 10 Hz). L'ensemble de ces traitements ont été effectués en plaçant les couches directement sur la table XYZ sous air.

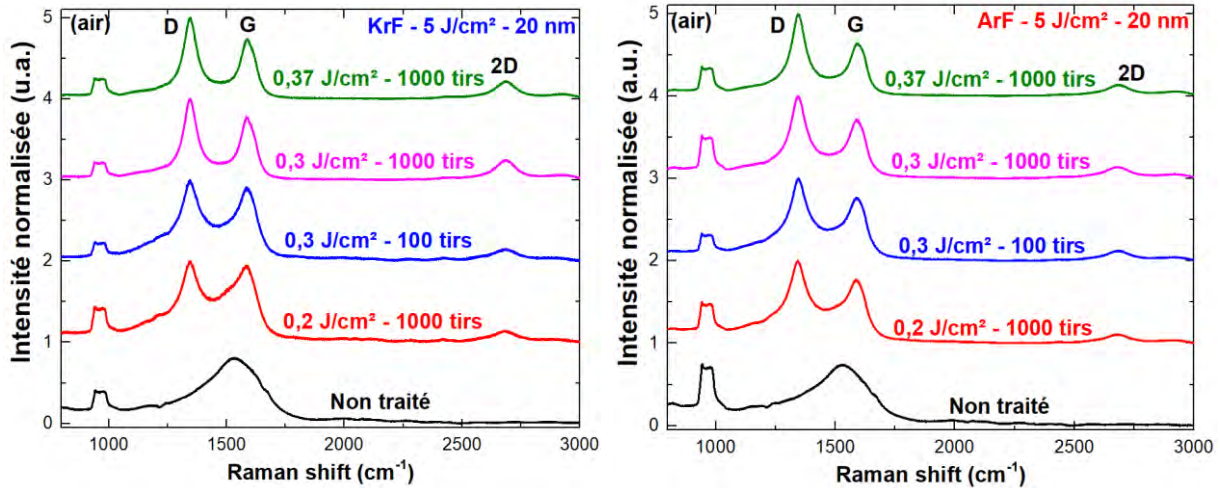
On observe en microscopie optique (Fig. IV.1), un phénomène identique entre les couches ArF et KrF. Pour l'ensemble de paramètres de traitements, on constate une apparition de défauts à la surface de la couche de DLC. Plus la fluence et/ou le nombre de tirs augmente, plus ces défauts sont marqués. Ainsi, les traitements à 0,1 J/cm<sup>2</sup> à 100 tirs sont affectés par la présence de quelques défauts circulaires sporadiques en surface. Pour la même fluence, mais avec 1000

tirs, le nombre de ces défauts augmente considérablement. Ces défauts restent pour la grande majorité des zones brunes circulaires correspondantes à une zone « carbonisée » de l'échantillon. Le passage à  $0,2 \text{ J/cm}^2$  conduit à l'apparition de défauts de plus grandes dimensions fusionnant progressivement entre eux et donnant lieu à des zones bien plus étendues. Pour des fluences plus élevées, on constate la formation d'une surface totalement et quasi-uniformément affectée par ces zones de défauts. Elles semblent présenter une texture identique et homogène suggérant un effet uniforme de l'impact du traitement laser sur l'ensemble de la surface. Il est également important de préciser que ces défauts ne présentent plus les caractéristiques optiques du DLC et signifient donc la perte totale de la propriété de transparence de la couche.



*Figure IV.1: Imagerie par microscopie optique des couches de DLC traitées sur air.*

En complément des images de surface, des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées sur les échantillons traités sous air. On observe (Fig. IV.2) que les spectres Raman des zones de défauts présentent un caractère très largement graphitique, suggéré par l'apparition nette de bandes D et G. Il est à noter que pour l'ensemble des fluences supérieures ou égales à  $0,2 \text{ J/cm}^2$ , les spectres des défauts sont identiques. Pour la fluence de  $0,1 \text{ J/cm}^2$ , le spectre présente également des caractéristiques similaires, mais nécessite des paramètres d'acquisition différents (faible temps d'exposition et très faible énergie du laser d'excitation, comparés aux paramètres utilisés communément pour le DLC dans l'ensemble de cette étude), mettant ainsi en évidence l'importante fragilité voire l'instabilité de la couche étudiée. On observe d'ailleurs après la mesure, une zone « brulée » à l'endroit où le laser est positionné.



*Figure IV.2: Spectroscopie Raman des DLC traités sous air.*

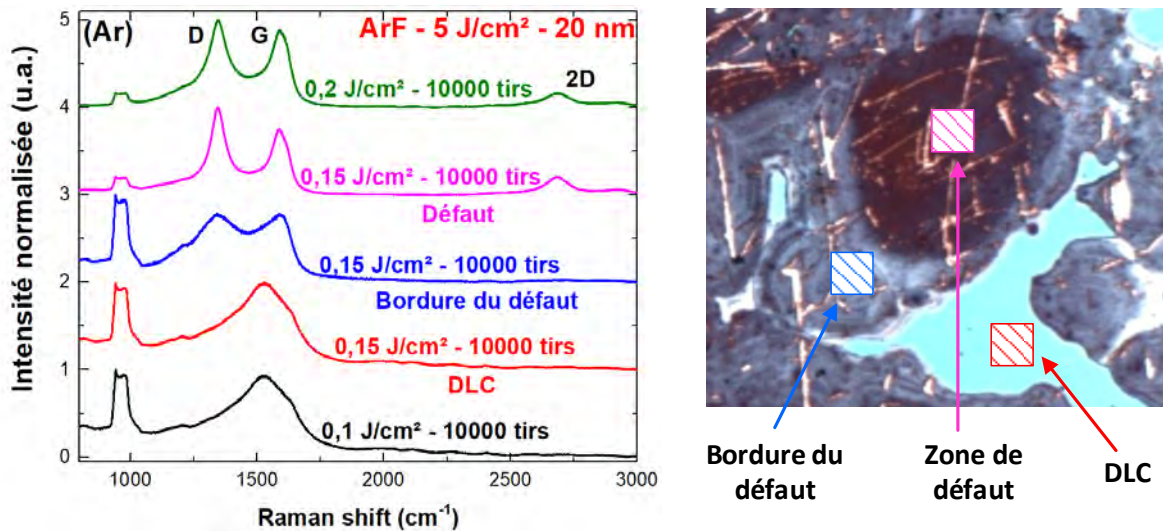
Une des principales explications à ce phénomène réside dans l'interaction entre les atomes de carbone avec l'oxygène de l'air lors du traitement. En effet, si la couche est certes très pauvre en hydrogène et en oxygène, ce n'est pas le cas de l'environnement lors du traitement. Ainsi, lors de l'impact du laser sur la surface du DLC, des liaisons entre les atomes de carbone vont être brisées, des atomes vont se retrouver libre de réagir avec les atomes d'oxygène présents dans l'air. Cette réaction va conduire à la formation de monoxyde et dioxyde de carbone ( $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ). Ces composés gazeux vont se libérer en provoquant l'arrachement progressif des atomes de carbone formant le DLC. La succession de tirs va entraîner une répétition du phénomène conduisant à une perte de matière et à une délamination progressive, puis à une destruction totale de la couche laissant place à une structure graphitique non uniforme. Bien entendu, ces effets entraînent la perte totale de transparence de la couche. Ce phénomène étant progressif, il est d'autant plus visible lorsque le nombre de tirs augmente, entraînant le mécanisme de délamination. Il est également amplifié lors d'une augmentation de la fluence.

Il n'est donc pas possible d'effectuer les traitements laser sous air. La réaction induite par la présence d'oxygène conduit à une destruction rapide et prématurée de la couche de DLC. Il est donc impératif de réaliser ces traitements, soit sous vide, soit sous ambiance de gaz neutre.

### IV.1.3. Cas de traitements sur les couches de DLC-ArF

Une série d'essais de traitements lasers a été effectuée sur des couches de DLC-ArF. La transmittance du DLC déposé en ArF est plus importante que celle de celui déposé en KrF. Ainsi, dans l'objectif de réaliser une structure conductrice et transparente, utiliser comme substrat une couche dont la transmittance initiale est très élevée permet d'envisager la conservation de cette propriété après traitement. Dans cette optique, des couches minces de DLC de 20 nm d'épaisseur déposées à  $5 \text{ J/cm}^2$  en ArF sur du  $\text{SiO}_2$ , ont été irradiées avec des fluences de 0,1 ; 0,15 et  $0,2 \text{ J/cm}^2$  pour 1000 et 10000 tirs. Le traitement s'effectue sous pression statique d'argon (0,5 bar).

Après traitement de ces couches aucune conductivité n'est obtenue. On constate que les échantillons traités à  $0,1 \text{ J/cm}^2$  pour 1000 et 10000 tirs ne présentent aucune conductivité et aucune modification visuelle en surface. De la même manière, les couches traitées à 0,15 et  $0,2 \text{ J/cm}^2$  ne sont pas conductrices et souffrent de nombreux défauts en surface. Ces défauts sont notamment très importants lorsque le nombre de tirs est de 10000. L'apparition de ceux-ci est assez similaire au phénomène observé sous air, à savoir le développement progressif et accéléré par une augmentation de la fluence de traitement et du nombre de tirs. L'analyse par spectroscopie Raman (Fig. IV.3) des couches après traitement révèle, pour les surfaces non affectées par les défauts, un spectre identique en tout point à celui du DLC. Ces spectres indiquent (en bonne corrélation avec l'absence de conductivité confirmée par les mesures électriques) que le DLC n'a pas été modifié et qu'il présente toujours une structure typique de carbone amorphe. On observe dans les zones de défauts, un spectre Raman présentant un pic D, un pic G et un début de pic 2D. Ces spectres confirment ainsi le caractère graphitique du défaut. Il est également important de noter que les paramètres de traitement influent, de manière négligeable sur les spectres obtenus, à savoir que lorsque la surface semble intacte, on est en présence d'un spectre de DLC, et dès que celle-ci présente un défaut, on obtient un spectre graphitique. Il est cependant possible de mettre en évidence le début du phénomène de formation des aires graphitiques en effectuant la mesure en bordure de la zone de défaut (marquée par une couleur plus claire à la limite entre le défaut et le DLC). Dans cette zone, la spectroscopie Raman révèle un début de dissociation des pics D et G, marquant ainsi la formation progressive du graphite bien qu'encore relativement faible. Plus on s'éloigne de la limite, plus les bandes D et G sont marquées (combiné à l'apparition lente du pic 2D) confirmant une fois de plus le caractère graphitique de la zone traitée.



*Figure IV.3: Spectroscopie Raman des DLC-ArF (sur SiO<sub>2</sub>) traités sous Argon.*

La présence de ces défauts marque également la perte de transparence de la couche et sa destruction progressive lors du traitement. Ce phénomène entraîne une délamination de la couche. Il existe un seuil de fluence de traitement pour le DLC – ArF (situé environ à 0,15 J/cm<sup>2</sup>) qui conduit à la déstructuration. Cependant, en dessous de ce seuil, la couche ne présente jamais de conductivité. Pour le traitement effectué à 0,2 J/cm<sup>2</sup> et 10000 tirs, la surface étant totalement couverte par les défauts graphitiques, la mesure de résistivité permet d'obtenir une valeur d'environ  $1,12 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . Ce résultat étant très proche de la résistivité du graphite ( $3,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ), il est donc possible de confirmer la nature fortement graphitique de la couche à la suite des traitements laser.

Des mesures XPS [20,122] ont également été pratiquées sur les couches traitées (Fig. IV.4). L'observation de ces résultats permet de mettre en évidence la très faible augmentation du taux de liaisons sp<sup>2</sup> avec les paramètres de traitement dans le cas d'une couche non affectée par la présence de défauts. Ainsi, l'augmentation de liaisons sp<sup>2</sup> (par rapport à la couche de référence non traitée) n'est que 4% dans le meilleur des cas, portant la valeur de celles-ci à 21 %. Ce faible pourcentage de liaisons graphitiques permet également de justifier l'absence de conductivité mesurée sur ces couches. De plus, on observe une augmentation très légère de ces liaisons sp<sup>2</sup> avec la fluence et avec le nombre de tirs. Le taux de liaisons sp<sup>2</sup> n'atteint jamais une valeur hypothétique permettant à la couche de surface de devenir conductrice tout en conservant la structure du DLC sous-jacente. Cependant, comme nous l'avions présenté précédemment, on observe l'apparition d'importants défauts et ce, de manière assez rapide lorsqu'on poursuit l'augmentation de la fluence ou du nombre de tirs. On constate, dès l'apparition des défauts, une augmentation très importante de liaisons sp<sup>2</sup>



(atteignant plus de 60 % pour un traitement à 0,15 J/cm<sup>2</sup> et 10000 tirs). Cette augmentation affecte l'ensemble de la couche car la mesure des taux en surface et en profondeur conduit aux mêmes résultats, confirmant ainsi la transformation de l'ensemble de la couche en matériau de nature graphitique.

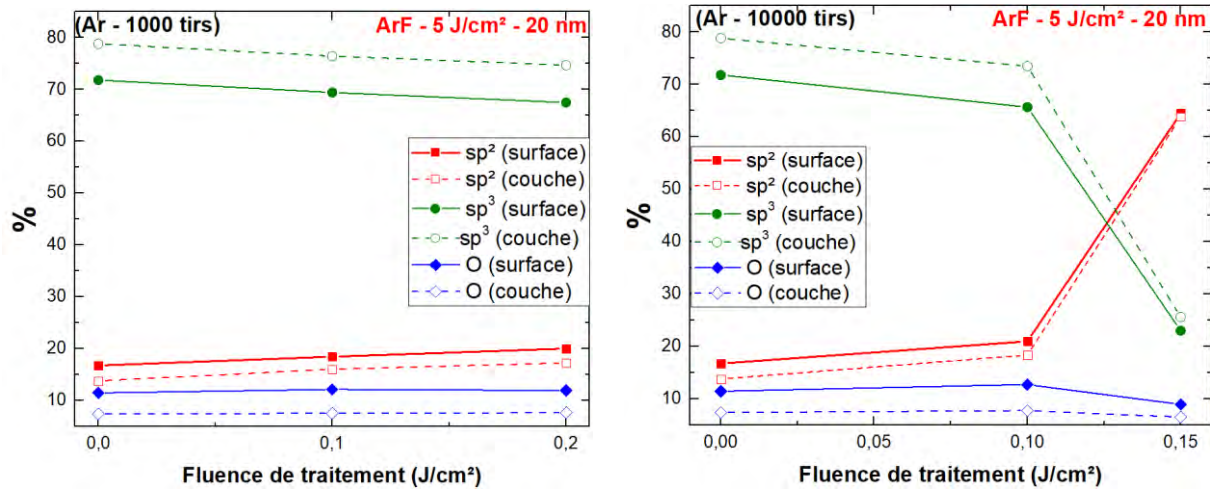


Figure IV.4: Pourcentages des liaisons atomiques  $sp^2$  et  $sp^3$  (XPS) des DLC-ArF traités sous Argon (à gauche pour 1000 tirs, à droite pour 10000 tirs).

Ainsi, nous pouvons conclure que les DLC-ArF ne sont pas vraiment adaptés à des traitements lasers de surface. En effet, le seuil de fluence conduisant à la destruction de la couche est relativement faible et ne permet pas de donner lieu à une apparition de la conductivité en surface. Le traitement laser provoque bien une très légère augmentation des liaisons  $sp^2$  à la surface du DLC, mais celle-ci reste bien trop marginale pour permettre l'obtention d'une conductivité mesurable.

#### IV.1.4. Conclusion sur les conditions de traitement laser sous air ou sur DLC-ArF

Les deux études préliminaires présentées précédemment ont conduit à l'obtention de résultats ne permettant pas de remplir les objectifs visés. Cependant, elles donnent un certain nombre de renseignements sur les conditions de traitements. En effet, l'étude effectuée sous air met en évidence la nécessité de l'utilisation d'une enceinte lors de l'étape de traitement. Il est en effet impératif de supprimer l'oxygène lors de cette phase afin d'éviter la destruction de la couche par réaction ou formation de gaz. Pour éviter ce phénomène, l'ensemble des traitements sera systématiquement effectué sous ambiance de gaz neutre (0,5 bar d'Argon).

Les traitements du DLC-ArF ont conduit à restreindre l'étude aux traitements lasers sur des couches de DLC-KrF qui offrent de meilleures perspectives (voir partie suivante). L'absence de conductivité dans les DLC-ArF est due en partie à la faible quantité de liaisons  $sp^2$  initialement présentes mais également après traitement. Ces couches offrent malgré tout une excellente transparence dans le visible mais ne sont donc pas envisageable pour la réalisation d'électrodes transparentes dans le cadre de notre étude.

Ainsi, l'ensemble des traitements lasers présentés dans la suite de ce travail portera sur les couches de DLC déposées en KrF à  $5 \text{ J/cm}^2$  car celles-ci présentent une bonne transparence dans le visible et un taux de liaisons  $sp^3$  et  $sp^2$  intermédiaires. Les traitements se feront exclusivement sous ambiance neutre.

## IV.2. Traitement laser des couches de DLC-KrF

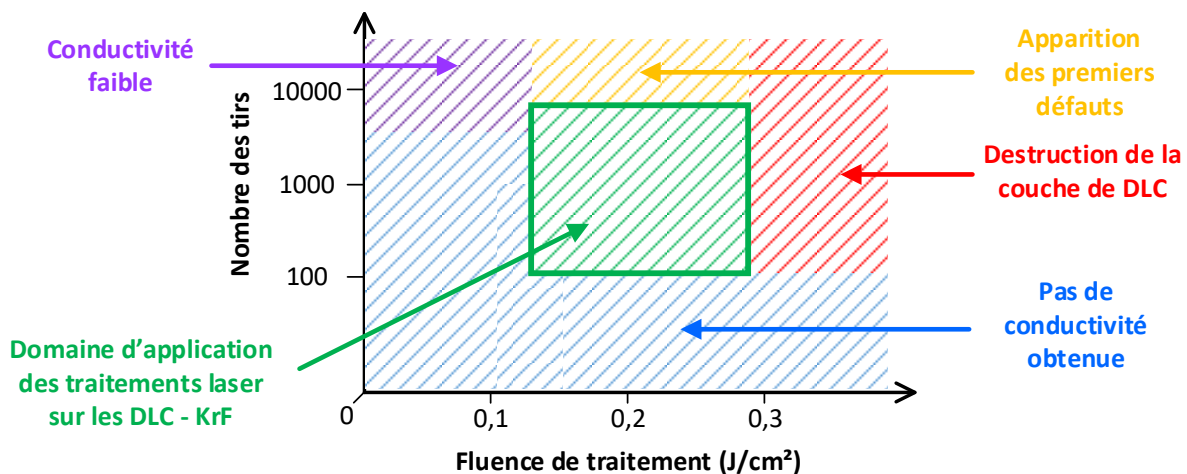
### IV.2.1. Gamme de paramètres utilisés

Afin de réaliser l'étude sur les couches de DLC-KrF, des traitements à différentes fluences et différents nombres de tirs ont été réalisés. Une série d'essais préliminaires a été effectuée dans le but de déterminer les limites de fonctionnement des traitements lasers, notamment la limite dans laquelle le DLC reste utilisable en tant que structure transparente. Afin d'effectuer des traitements multiples sur un même échantillon, les DLC sont déposés sur des échantillons de  $\text{SiO}_2$  ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) et traités par zone ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) permettant d'effectuer plusieurs traitements au sein de la même couche. Ces expériences permettent de mettre en évidence un seuil de fluence haut au-dessus duquel la couche de DLC est détruite lors du traitement. En effet, pour des traitements à  $0,3 \text{ J/cm}^2$  et au-delà, on observe une destruction systématique et importante du film de DLC. L'augmentation du nombre de tirs ne fait qu'amplifier ce phénomène conduisant même, pour 10000 tirs à la destruction totale de DLC.

Dans une seconde partie de l'étude, des échantillons de plus grandes dimensions ont été traités afin de permettre les mesures de la conductivité de la couche de DLC traitée. Le balayage laser est donc mis en œuvre pour traiter des zones de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Des traitements sont effectués pour des fluences de 0,1 ; 0,15 ; 0,2 et  $0,25 \text{ J/cm}^2$  pour principalement 1000 et 10000 tirs. Les mesures de conductivité effectuées sur ces couches après traitement montrent que pour un nombre de tirs inférieur à 1000, aucune conductivité n'est obtenue. Il en est de même pour les traitements à  $0,1 \text{ J/cm}^2$ . Seul le traitement à  $0,1 \text{ J/cm}^2$  pour 10000 tirs présente une conductivité, mais celle-ci reste extrêmement faible (environ  $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). De la même

manière, pour les traitements effectués à  $0,2 \text{ J/cm}^2$  et 10000 tirs, on constate l'apparition de quelques défauts épars à la surface. Il est donc possible de définir graphiquement (Fig. IV.5) en fonction du nombre de tirs et de la fluence, une zone dans laquelle il est possible d'effectuer des traitements lasers sur les couches de DLC-KrF.

Ainsi, pour travailler dans les conditions optimales, nous avons défini un seuil de fluence bas ( $0,1 \text{ J/cm}^2$ ) et un seuil de fluence haut ( $0,3 \text{ J/cm}^2$ ) entre lesquels nous effectuerons



*Figure IV.5: Domaine d'application des traitements lasers sur les films de DLC-KrF.*

les traitements. De même, nous utiliserons majoritairement un nombre de tirs de 1000 à 10000 tirs afin de ne pas générer l'apparition de défauts par répétition trop importante des impacts lasers. Il faut cependant ajouter que les domaines et les effets sur le DLC présentés ici ne sont pas exactement situés sur les valeurs limites de fonctionnement identifiées mais se placent dans une zone dans laquelle on obtient les effets souhaités sans détérioration identifiée des couches. Les paramètres donnés ici constituent donc plus un guide, mettant en évidence des plages de fonctionnement dans lesquelles le DLC réagit comme souhaité.

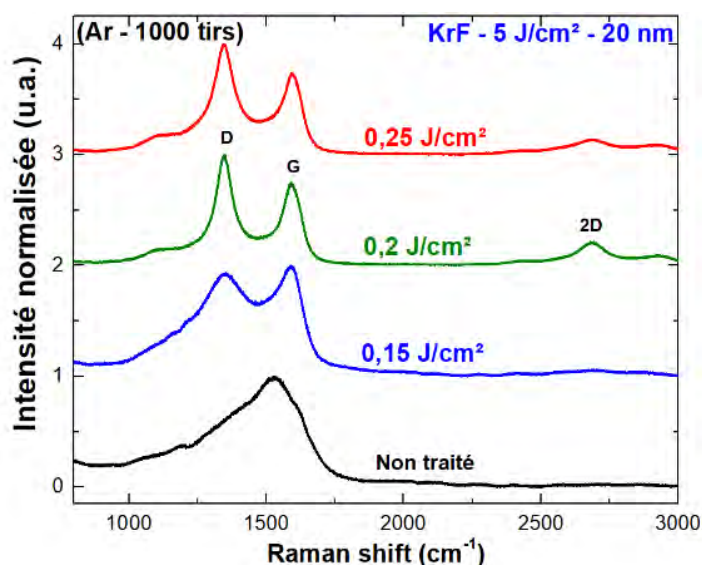
L'objectif est ainsi d'analyser les performances des couches (conductivité et transparence) ainsi que les paramètres structurels de celles-ci en fonction de paramètres appliqués lors du traitement.

## IV.2.2. Caractérisations structurales du DLC après traitement

### IV.2.2.1. Spectroscopie Raman des couches de DLC traités

Afin de mettre en évidence les modifications provoquées par les traitements lasers sans destruction de la couche de DLC, on utilise principalement la spectroscopie Raman. Les échantillons traités présentent des surfaces globalement très uniformes et ne présentent visuellement aucune différence avec le DLC non traité. Dans ce cas, la totalité des spectres Raman est donc effectuée dans des zones uniformes à travers l'ensemble de l'échantillon. Les spectres ainsi acquis sont représentatifs d'un comportement homogène sur l'ensemble de la surface du film après le traitement.

Trois DLC identiques de 20 nm d'épaisseurs et déposés avec le laser KrF sur des substrats de verre ont été traités à trois différentes fluences (0,15 ; 0,2 et 0,25 J/cm<sup>2</sup>) et pour 1000 tirs. Les spectres Raman (Fig. IV.6) de ces DLC présentent tous les trois les pics D et G clairement identifiables. On constate cependant que pour les tirs à 0,2 et 0,25 J/cm<sup>2</sup>, ces deux pics sont bien plus marqués et accompagnés par la présence d'un faible pic 2D. Ces spectres suggèrent tous la présence d'un matériau graphitique au sein de la couche de DLC. Cependant, le spectre obtenu pour 0,15 J/cm<sup>2</sup> n'est pas totalement identique et correspond à l'apparition progressive d'une caractéristique graphitique. On constate également que, une fois le graphite développé, le spectre Raman n'évolue plus. Ainsi, entre le spectre à 0,2 et celui à 0,25 J/cm<sup>2</sup>, les différences sont très faibles et ne permettent de conclure sur d'éventuels paramètres optimaux de traitement de la couche.



*Figure IV.6: Spectroscopie Raman de DLC-KrF (5 J/cm<sup>2</sup>, 20 nm sur verre) traités pour 1000 tirs à différentes fluences.*

Il est important de noter à ce stade que des spectres proches de celui graphite sont obtenus sur des couches visuellement transparentes, confirmant que la couche de DLC n'est pas détruite ou impactée sur l'ensemble de sa profondeur. Ces résultats mettent en évidence une graphitisation partielle de la couche de DLC permettant de conserver une majeure partie du film intacte et la transmittance globale de la couche. Il est intéressant de préciser que les échantillons présentant un spectre Raman de nature graphitique sont également ceux présentant de la conductivité de surface. Cependant, même si les valeurs de conductivité sont variables, aucun changement n'est visible sur les spectres correspondants. La spectroscopie Raman permet de démontrer une graphitisation partielle du DLC mais ne permet pas de conclure sur les conditions optimales de traitement.

Néanmoins, la spectroscopie Raman sur l'ensemble des DLC traités permet de conclure sur l'uniformité de la couche après traitement. En effet, en effectuant des mesures sur l'ensemble de la surface (en différents points), on obtient des spectres identiques. On peut donc en conclure que le traitement laser agit de manière uniforme sur l'ensemble de la surface du DLC.

#### IV.2.2.2. Évolution des liaisons interatomiques en fonction des paramètres de traitement laser

Dans le but de mettre en évidence les modifications structurales induites par les traitements lasers, il est très important d'analyser les liaisons interatomiques présentes dans le DLC-KrF avant et après le traitement. La détermination du pourcentage [20,122] de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  s'effectue par XPS de la même manière que pour les couches non traitées. La mesure est effectuée avec deux angles d'incidence différents afin de pouvoir analyser la couche sous deux profondeurs différentes. Ainsi l'analyse à incidence rasante ( $60^\circ$ ) et l'analyse à la normale ( $20^\circ$ ) permettent d'effectuer des mesures respectivement en « surface » et en « profondeur ». Les couches de DLC (20 nm – KrF –  $5 \text{ J/cm}^2$ ) ont toutes été déposées sur du silicium oxydé.

On observe [152] que les traitements lasers (dans la gamme de fluence et de nombre de tirs identifiés précédemment) induisent des modifications aux films de DLC. Dans le cas de traitements lasers appliqués à 1000 tirs et 10000 tirs et pour différentes fluences (Fig. IV.7), on constate une nette augmentation des liaisons  $sp^2$  accompagnée par une réduction équivalente des liaisons  $sp^3$ . De manière générale, on observe que, plus la fluence de traitement augmente, plus le taux de liaisons graphitiques augmente. Ainsi, pour un

traitement à 1000 tirs, le pourcentage de liaisons  $sp^2$  passe de 39,1 % pour le DLC non traité, à 45,3 % pour un traitement à  $0,1 \text{ J/cm}^2$  et 53,1 % à  $0,2 \text{ J/cm}^2$ . Le traitement à 1000 tirs apporte alors 14 % de liaisons graphitiques supplémentaires.

Un comportement similaire est observé pour des traitements effectués à 10000 tirs pour la même gamme de fluences. Néanmoins, les échantillons traités à  $0,1 \text{ J/cm}^2$  présentent 47,2 % de liaisons graphitiques en surface, et ceux à  $0,2 \text{ J/cm}^2$  possèdent 60,6 % de liaisons  $sp^2$  en surface. Le traitement à  $0,2 \text{ J/cm}^2$  apporte alors 21,5 % de liaisons  $sp^2$  supplémentaires à la surface du film de DLC. On peut donc en conclure qu'une augmentation du nombre de tirs conduit également à l'augmentation des liaisons  $sp^2$  dans le film de DLC.

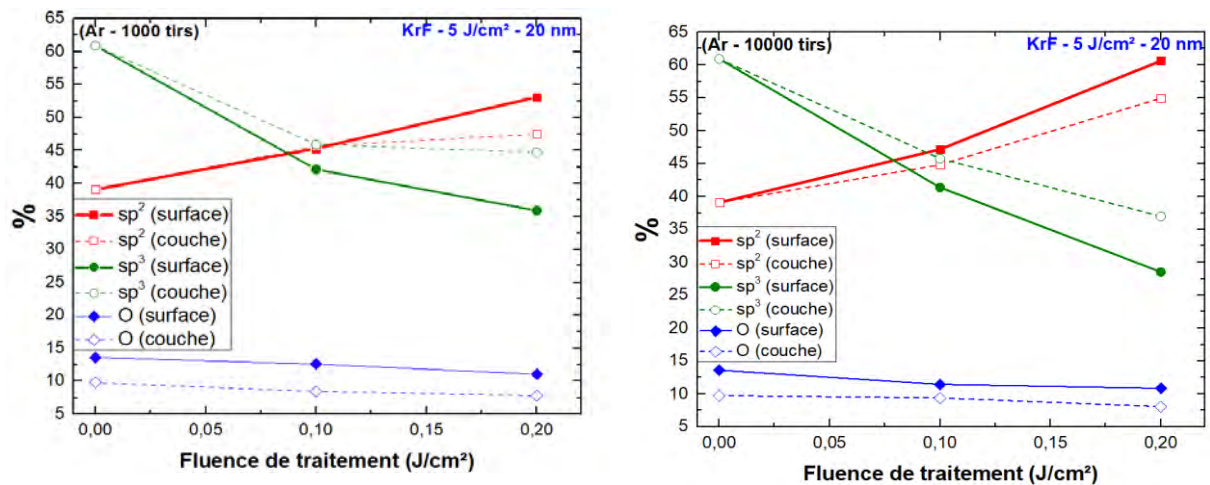


Figure IV.7: Pourcentages des liaisons atomiques (XPS) des DLC-KrF traités sous Argon (à gauche pour 1000 tirs, à droite pour 10000 tirs).

Il est également important de préciser que la hausse du taux de liaisons  $sp^2$  s'accompagne de manière corrélée d'une baisse de liaisons  $sp^3$ . Ce comportement montre bien qu'une partie du film de DLC subit un changement de structure. L'effet du traitement laser est bien celui recherché et correspond à une modification du film conduisant à une augmentation importante de liaisons graphitiques en surface. Les mesures de conductivité présentées en partie IV.2.3.1. confirment également ce comportement, montrant ainsi qu'une augmentation des liaisons  $sp^2$  est associée à l'apparition et une augmentation significative de la conductivité à la surface du film de DLC après traitement.

Des mesures de références sur des échantillons vierges (avant traitements lasers) ont été effectuées de sorte à bien vérifier que les mesures sous les deux angles d'incidence donnaient bien les mêmes résultats. Après traitements lasers, l'analyse angulaire XPS permet de mettre clairement en évidence une différence significative entre la modification du film en surface et plus en profondeur dans la couche. On peut donc en déduire que le traitement laser

n'agit pas de manière uniforme sur l'ensemble de la couche. Ainsi, entre l'analyse en « profondeur » ( $60^\circ$ ) et l'analyse de « surface » ( $20^\circ$ ), on observe une différence pouvant atteindre 6 % en fonction des paramètres de traitement utilisés. Les liaisons  $sp^2$  sont systématiquement plus importantes pour les mesures en surface. On observe également un écart plus important entre surface et profondeur à mesure que la fluence et le nombre de tirs augmentent.

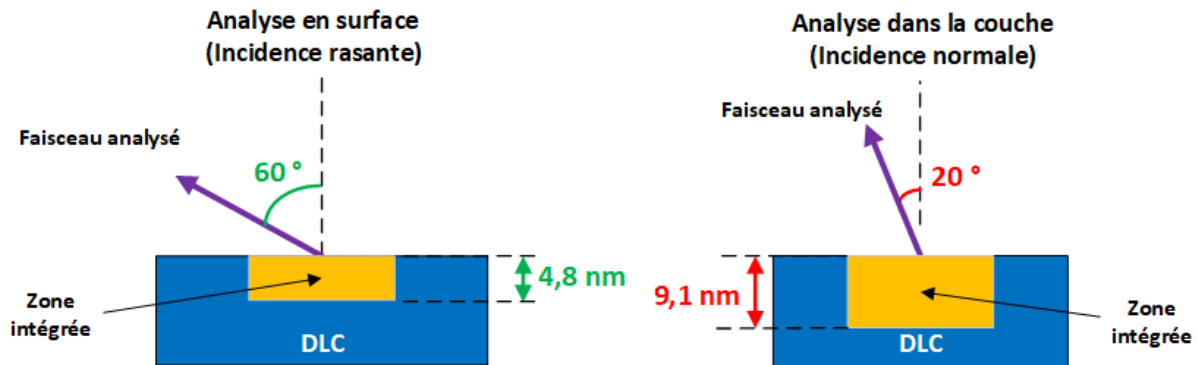
La technique d'analyse XPS permet d'analyser des couches minces sur quelques nanomètres de profondeur. Dans notre cas particulier, nous souhaitons que les traitements lasers n'affectent qu'un nombre de couches atomiques inférieures à la profondeur d'analyse de la technique et ce, quel que soit l'angle d'incidence utilisée lors de la mesure. Dans ce cas, les mesures XPS intègrent le pourcentage de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  dans un volume ne dépendant que de l'angle d'incidence. Le volume analysé incluant la couche graphitisée de surface, la différence entre les valeurs mesurées sous les deux angles d'incidence confirme que le traitement laser affecte bien la surface (sur quelques nanomètres) et ne semble pas modifier la nature des liaisons plus en profondeur dans le DLC. Ainsi, l'objectif du traitement laser visant à convertir les liaisons « diamants » en liaisons « graphitiques » (permettant d'apporter de la conductivité à la structure) est confirmé au niveau de l'analyse structurale. L'augmentation de la fluence de traitement et/ou du nombre de tirs conduit à une augmentation importante des liaisons  $sp^2$  en surface du DLC traité. Complété avec les mesures de conductivité présentées ultérieurement, il est possible de valider le concept permettant d'affirmer que le traitement laser (dans des conditions bien précises) permet d'apporter une conductivité à la surface d'un film de DLC.

#### IV.2.2.3. Estimation des épaisseurs graphitisées de surface

En se basant sur les mesures XPS, il est possible de déterminer une épaisseur approximative de la couche graphitisée en surface du film après traitement. Une modélisation simple peut-être mise en œuvre.

Les paramètres d'analyse par XPS (surface du faisceau de  $4 \text{ mm}^2$  et énergie de  $1486,6 \text{ eV}$ ) permettent de déterminer les profondeurs sondées selon l'angle d'analyse du faisceau (Fig. IV.8). Dans le cadre des mesures réalisées dans cette étude, l'angle utilisé dans le cas de la mesure rasante est de  $60^\circ (\pm 2^\circ)$ . En considérant un libre parcours moyen des électrons dans le DLC compris entre  $32,4 \text{ \AA}$  (diamant) et  $30,7 \text{ \AA}$  (graphite), il est possible d'estimer une

profondeur d'analyse ( $p_R$ ) approchant les 4,8 nm ( $\pm 0,3$  nm). De même, pour un angle d'incidence de  $20^\circ$  ( $\pm 2^\circ$ ), plus proche de la normale, la profondeur sondée ( $p_N$ ) est estimée à 9,1 nm ( $\pm 0,35$  nm). Ainsi, entre ces deux angles de mesure, on obtient pratiquement un facteur 2 entre les deux profondeurs sondées.



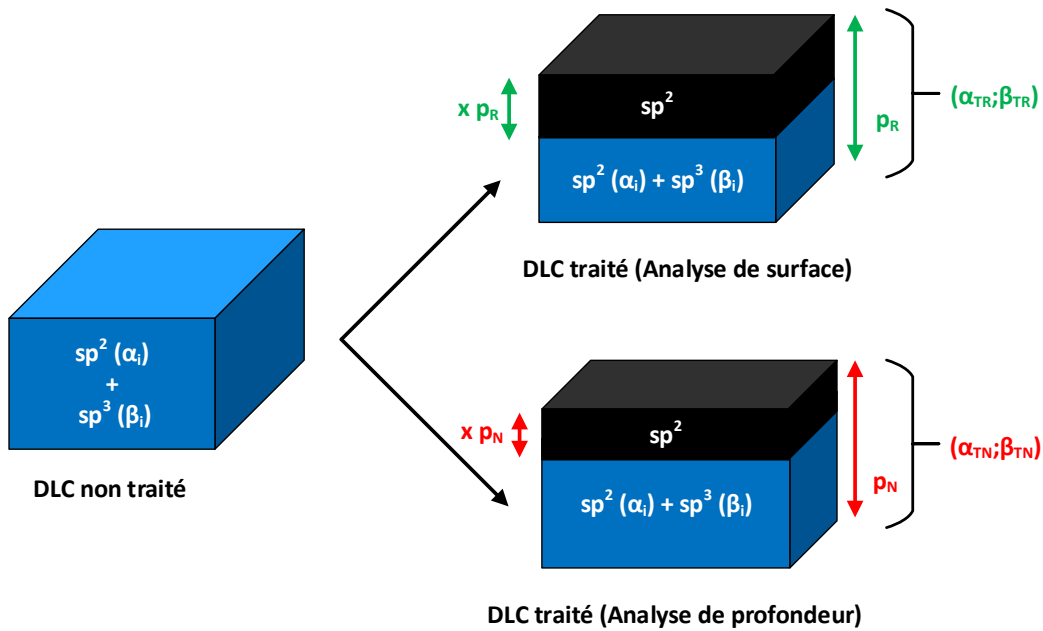
*Figure IV.8: Principe de l'analyse XPS angulaire et la profondeur analysée.*

Si on considère le faisceau d'analyse comme cylindrique, la section de celui-ci est alors de forme circulaire. Cependant, en fonction de l'angle d'incidence avec la surface analysée, la section à l'impact sera plutôt elliptique. Pour les deux angles d'analyse, la section elliptique à la surface de l'échantillon conduira donc à un volume de type ellipsoïdal. L'angle d'incidence, la section du faisceau et la profondeur d'analyse permettent de modéliser l'ellipse en volume. Compte tenu du rapport de dimensions entre la surface du faisceau et la profondeur analysée, il est possible de modéliser l'ellipsoïde par un simple cylindre, voir même par un parallélépipède rectangle.

Dans notre modèle, le volume analysé est identique avant et après traitement. Cette hypothèse est réaliste si on considère que le traitement laser n'affecte le DLC que sur un nombre très réduit de couches atomiques de surface. Pour le DLC non traité, les mesures angulaires XPS de références ont confirmé que les distributions initiales de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  sont uniformes dans l'ensemble de la couche. Dans le modèle, les concentrations initiales de liaisons sont définies par  $(\alpha_i)$  pour les liaisons  $sp^2$  et  $(\beta_i)$  pour les liaisons  $sp^3$ . Comme le traitement laser induit l'apparition d'un grand nombre de liaisons  $sp^2$  en surface (au détriment des liaisons  $sp^3$ ), il est possible d'inclure dans la modélisation de la structure (Fig. IV.9), une couche continue en surface, entièrement constituée de liaisons  $sp^2$ . On définit alors cette couche à l'aide d'une variable ( $x$ ) permettant de déterminer le rapport d'épaisseur de cette couche en fonction des données issues des mesures XPS. Ces mesures effectuées après traitement à incidences normale ( $\alpha_{TN}$  et  $\beta_{TN}$ ) et rasante ( $\alpha_{TR}$  et  $\beta_{TR}$ ) vont permettre de remonter à l'épaisseur de la couche totalement graphitisée. Afin de simplifier les calculs, les proportions



de liaisons  $sp^2$  et  $sp^3$  sont calculées considérant une éventuelle présence d'oxygène comme négligeable.



*Figure IV.9: Modélisation du DLC et distribution des liaisons interatomiques avant et après un traitement laser.*

Grâce à l'ensemble des données, il est possible de mettre en équation les proportions de liaisons atomiques avant et après traitement. Considérant les pourcentages de liaisons  $sp^2$  en fonction des valeurs mesurées avant et après traitement, en fonction de la section (S) et de l'épaisseur relative (x) de la couche totalement graphitique, on obtient la relation suivante :

$$S\alpha_{T(N,R)} = S(x + (1 - x)\alpha_i)$$

À partir de cette relation et considérant les sections de mesure identiques lors des différentes analyses, il est possible d'exprimer x en fonction du taux de liaisons  $sp^2$  avant et après traitement, on obtient alors :

$$x_{N,R} = \frac{\alpha_{T(N,R)} - \alpha_i}{\beta_i}$$

Cette relation s'applique pour les deux angles de mesure et permet de remonter à l'épaisseur de la couche totalement graphitisée en fonction de l'épaisseur de la couche sondée par le faisceau XPS.

$$p_{sp^2(N,R)} = x_{N,R} p_{N,R}$$

Il est également possible d'estimer le nombre équivalent de couches atomiques (n) uniquement composées de liaisons  $sp^2$ . Ainsi, connaissant la distance théorique entre les plans d'atomes de carbone ( $z = 3,4 \text{ \AA}$ , fixé par les liaisons de Van der Waals), on peut déduire de

l'épaisseur précédemment calculée, le nombre équivalent de plans de graphite présents à la surface du DLC après traitement.

$$n = 1 + \frac{p_{sp^2}}{z}$$

Ainsi, en tenant compte de l'ensemble des relations et des mesures XPS faites à la normale et en incidence rasante, on obtient deux estimations d'épaisseurs de couches entièrement graphitisées en surface du film de DLC après traitement laser (Tab. IV-1). La comparaison entre ces deux estimations permet de confirmer que cette approche est plutôt réaliste et représentative de l'influence du traitement laser sur la couche de DLC.

Fluence de traitement [J/cm <sup>2</sup> ]	Nombre de tirs	Analyse rasante		Analyse à la normale		Estimation moyenne	
		Épaisseur sp <sup>2</sup> [nm]	Nombre de couches	Épaisseur sp <sup>2</sup> [nm]	Nombre de couches	Épaisseur sp <sup>2</sup> [nm]	Nombre de couches
		0,1	1000	1,00	4	1,61	6
	10000	1,12	5	1,56	6	1,34	5
0,2	1000	1,62	6	1,86	7	1,74	6
	10000	2,28	8	3,09	11	2,69	9

*Tableau IV-1: Estimation approximative des épaisseurs graphitiques et du nombre de couches atomiques équivalente de DLC-KrF (20 nm – 5 J/cm<sup>2</sup>) traité.*

L'augmentation du taux de liaisons sp<sup>2</sup> est en corrélation avec l'augmentation de la fluence de traitement et du nombre de tirs ayant également pour conséquence une augmentation relative de l'épaisseur des couches entièrement graphitisées de surface. On observe également que la fluence influe davantage sur l'épaisseur graphitisée que le nombre de tirs. Cette observation est cohérente avec les valeurs de conductivité (partie IV.2.3.) mesurées sur les échantillons réalisés dans les mêmes conditions. Notons que pour le traitement réalisé à 0,2 J/cm<sup>2</sup> et 10000 tirs, l'échantillon présente quelques défauts de surface (lié à une approche de la limite d'application des traitements lasers). L'approximation est dans ce cas légèrement surestimée par la présence de ces défauts épars de natures graphitiques, qui influent légèrement sur le pourcentage de liaisons sp<sup>2</sup> lors de l'analyse XPS.

Pour conclure, cette approche simplifiée de la structure de la couche permet de mettre en évidence une couche homogène de surface entièrement graphitisée, expliquant ainsi l'apparition d'une conductivité de surface des films traités.

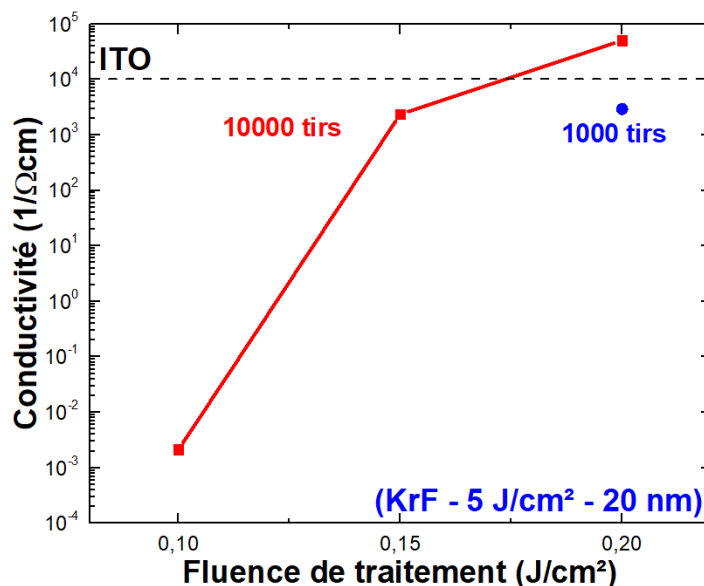
### IV.2.3. Caractérisations fonctionnelles du DLC après traitement

#### IV.2.3.1. Mesure de conductivité des couches

##### IV.2.3.1.1. Influence des paramètres de traitement sur la conductivité du DLC

Les mesures sur les DLC non traités confirment clairement le caractère parfaitement isolant du matériau (les limites de détection des appareils sont atteintes). L'ensemble des couches de DLC déposées sur SiO<sub>2</sub>/Si, toutes traitées avec différents jeux de paramètres ont fait l'objectif de mesures de conductivité par la technique de quatre pointes en configuration de Van der Pauw.

Dans cette partie de l'étude, on s'intéresse principalement à l'influence des paramètres de traitement (fluence et nombres de tirs) sur la conductivité des couches [152]. L'épaisseur des couches de DLC est identique pour tous les échantillons (20 nm) et c'est cette épaisseur qui sera prise en compte dans le calcul de la conductivité moyenne. On observe (Fig. IV.10 et Tab. IV-2) que pour des traitements réalisés à 0,1 J/cm<sup>2</sup> (et moins), la conductivité obtenue est très faible. Ainsi, à 0,1 J/cm<sup>2</sup> et 10000 tirs, la structure présente une conductivité de seulement  $2,13 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Pour un traitement identique avec seulement 1000 tirs, aucune conductivité n'est détectée. Lors des traitements effectués avec 10000 tirs, la conductivité augmente avec la fluence.



*Figure IV.10: Conductivité des échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés sur SiO<sub>2</sub> en fonction des paramètres de traitement appliqués.*

On atteint ainsi  $5 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour une fluence de  $0,2 \text{ J/cm}^2$  (et 10000 tirs) dépassant ainsi les performances de l'ITO. Cependant, comme lors de l'analyse XPS, ces conditions de traitement se situent très proches de la limite d'apparition de défauts en surface du DLC. Cette couche présente déjà quelques défauts à peine visibles. Ce jeu de paramètres n'est donc pas optimal. Cependant, le traitement réalisé à  $0,2 \text{ J/cm}^2$  avec 1000 tirs ne présente pas ces défauts et montre une conductivité ( $2,91 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) très proche de celle de l'ITO. Il en est de même pour l'échantillon traité à  $0,15 \text{ J/cm}^2$  pour 10000 tirs. Ces échantillons ne présentent aucun défaut en surface, montrant ainsi qu'il est possible d'obtenir des conductivités très intéressantes tout en conservant l'intégrité du film de DLC. De plus, il reste une certaine marge de manœuvre permettant d'envisager d'améliorer cette conductivité avant l'apparition des défauts en surface des films.

Nombre de tirs	Fluence de traitement	Conductivité	Résistivité	Résistance carrée (Sheet resistance)
	[J/cm <sup>2</sup> ]	[ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	[ $\Omega\text{cm}$ ]	[ $\Omega\Box$ ]
1000	0,1	Pas de conductivité détectée		
	0,2	$2,91 \times 10^3$	$3,44 \times 10^{-4}$	172
10000	0,1	$2,13 \times 10^{-3}$	$4,72 \times 10^2$	$2,36 \times 10^8$
	0,15	$2,36 \times 10^3$	$4,25 \times 10^{-4}$	213
	0,2	$5 \times 10^4$	$2 \times 10^{-5}$	10

*Tableau IV-2: Résumé des conductivités obtenues sur les échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés sur SiO<sub>2</sub>.*

En conclusion, les valeurs de conductivité sont en bonne corrélation avec les caractérisations structurales, montrant le lien direct entre l'augmentation du pourcentage de liaisons sp<sup>2</sup> et l'apparition de la conductivité. Une augmentation du taux de liaisons sp<sup>2</sup> n'entraîne pas nécessairement une conductivité importante. Cette dernière n'apparaît que pour une hausse significative du pourcentage de liaisons graphitiques mais également par la synthèse d'une couche graphitique homogène, continue et d'épaisseur suffisante. Notons enfin que la conductivité augmente avec l'augmentation de la fluence de traitement et du nombre de tirs.

Il est également important de préciser que les mesures de conductivité du tableau précédent ont été calculées considérant la couche de DLC complète ( $p_{\text{DLC}} = 20 \text{ nm}$ ) comme épaisseur conductrice. Cependant, dans les cas des échantillons mesurés par XPS, une épaisseur réellement responsable de la conductivité (couche de surface 100% sp<sup>2</sup>) a été

estimée, permettant de déterminer la conductivité de la couche graphitique de surface seule ( $\sigma_{SFC}$ ). Pour déterminer leur valeur, on effectue simplement un rapport de proportionnalité entre l'épaisseur de la couche de DLC et l'estimation de la couche  $sp^2$  ( $p_{sp^2}$ ) par la relation suivante :

$$\sigma_{SFC} = \sigma_{DLC} * \frac{p_{DLC}}{p_{sp^2}}$$

On constate (Tab. IV-3) que les conductivités réelles de la couche graphitique de surface sont élevées. D'autre part, pour les échantillons traités à 0,2 J/cm<sup>2</sup>, on observe des conductivités supérieures à celle de l'ITO avec des valeurs de 3,35 x 10<sup>4</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> pour le traitement à 1000 et 3,72 x 10<sup>5</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> pour le traitement à 10000 tirs. Ces estimations nous confortent sur les performances de conductivité obtenues après les traitements laser.

Nombre de tirs	Fluence de traitement	Conductivité	Epaisseur graphitique	Conductivité de surface
	[J/cm <sup>2</sup> ]	[Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	[nm]	[Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
1000	0,2	2,91 x 10 <sup>3</sup>	1,74	3,35 x 10 <sup>4</sup>
10000	0,1	2,13 x 10 <sup>-3</sup>	1,34	3,17 x 10 <sup>-2</sup>
	0,2	5 x 10 <sup>4</sup>	2,69	3,72 x 10 <sup>5</sup>

Tableau IV-3: Résumé des conductivités obtenues sur les échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés différents substrats.

#### IV.2.3.1.2. Influence du substrat sur la conductivité du DLC

Afin de réaliser des mesures de transparence, des dépôts de DLC et des traitements lasers ont été effectués sur différents substrats transparents comme du quartz et du verre. Ces couches ont été obtenues dans des conditions identiques à celles déposées sur SiO<sub>2</sub>/Si. Une comparaison des conductivités obtenues sur ces différents supports permet d'évaluer l'influence éventuelle du substrat sur les performances de la couche.

Des dépôts de 20 nm de DLC-KrF ont été préparés sur quartz et sur verre et traités à 0,2 J/cm<sup>2</sup> et 1000 tirs (l'un des jeux de paramètres offrant de très bons résultats en termes de conductivité et de qualité de la couche). On observe (Tab. IV-4), notamment pour le substrat de verre, une conductivité plus faible que la référence obtenue sur SiO<sub>2</sub>/Si. La différence entre les deux substrats avoisine un facteur 5. Le cas du quartz est un peu différent, car il présente une conductivité certes plus faible mais qui reste dans la même gamme que celle obtenue sur

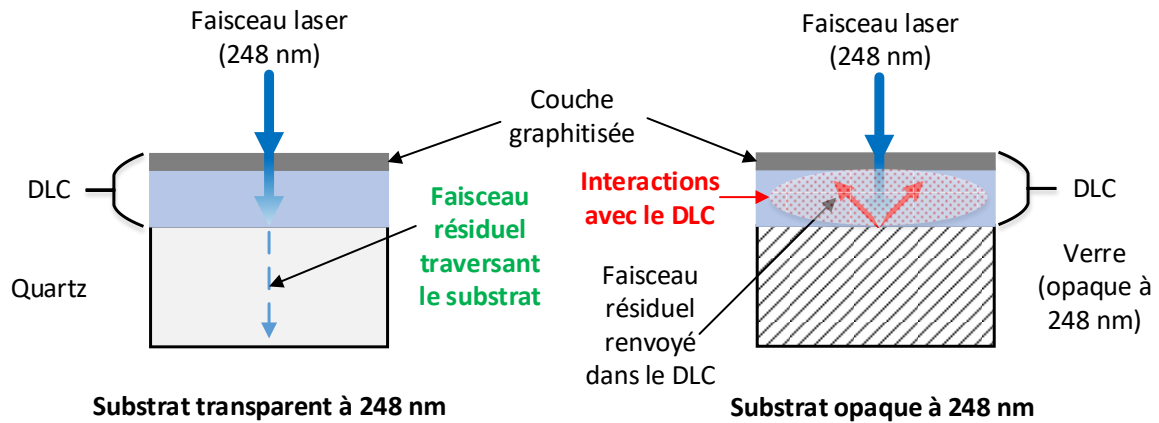
le substrat de référence. Il apparait ainsi que la nature du substrat influe sur la conductivité du DLC traité.

Paramètres de traitement	Substrat	Conductivité	Résistivité	Résistance carrée (Sheet resistance)
		$[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$[\Omega\text{cm}]$	$[\Omega\Box]$
0,2 J/cm <sup>2</sup> 1000 tirs	SiO <sub>2</sub>	$2,91 \times 10^3$	$3,44 \times 10^{-4}$	172
	Quartz	$1,41 \times 10^3$	$7,09 \times 10^{-4}$	354
	Verre (échantillon 1)	$6,24 \times 10^2$	$1,60 \times 10^{-3}$	802
	Verre (échantillon 2)	$5,12 \times 10^2$	$1,95 \times 10^{-3}$	977

*Tableau IV-4: Résumé des conductivités obtenues sur les échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés différents substrats.*

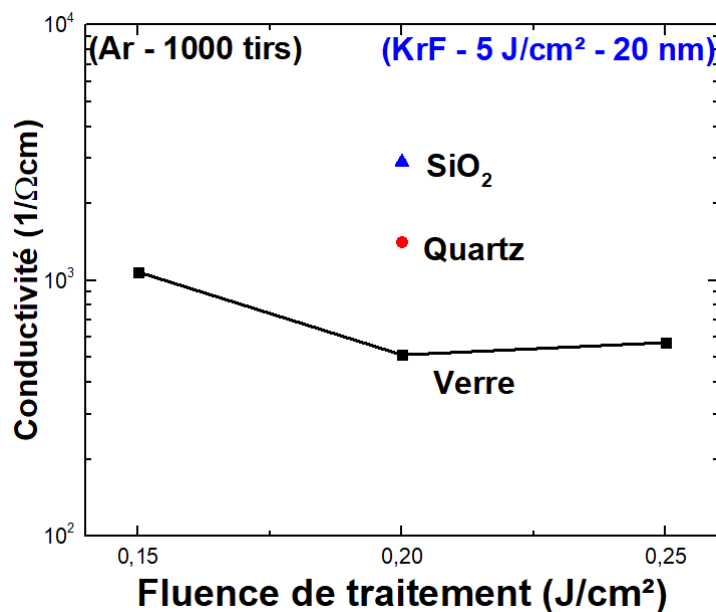
Notons également que plusieurs échantillons (dont deux sont présentés dans le tableau IV-3) ont été réalisés dans les mêmes conditions sur un même substrat de verre. On constate un très faible écart entre ces deux échantillons, montrant ainsi la répétabilité du procédé et justifiant de l'influence du substrat sur la conductivité. Une explication possible de ce phénomène réside dans les propriétés optiques du DLC et du substrat. En effet, le DLC malgré sa faible transmittance à 248 nm n'est pas totalement opaque. Ce qui signifie que pour 20 nm de DLC-KrF déposé 5 J/cm<sup>2</sup>, la transmittance est de l'ordre de 35% à 248 nm. Ainsi, environ 35 % de l'énergie laser utilisée lors du traitement atteint l'interface entre le DLC et le substrat. Il peut alors se produire différents mécanismes d'interaction entre le laser, le DLC et le substrat. Ces interférences se produisant à l'interface entre DLC et substrat, elles sont dépendantes des indices optiques du substrat utilisé.

Il existe une différence importante de propriétés entre le quartz et le verre à 248 nm. Le quartz possède une transmittance dépassant les 85 % à 248 nm. On peut considérer (en négligeant la réflexion du faisceau à l'interface) que la majeure partie du faisceau laser traverse le substrat et n'est pas renvoyée dans le DLC. À l'inverse, le verre étant totalement opaque à 248 nm, le faisceau d'énergie atteignant le substrat ne traversera pas ce dernier. L'énergie ayant traversée la couche de DLC provoque un échauffement local à l'interface dû à son absorption totale dans le verre. Celle-ci peut alors contribuer à des modifications dans le DLC à partir de l'interface et influencer ainsi sur ses propriétés structurales.



*Figure IV.11: Interaction laser – DLC – substrat en fonction des propriétés optiques du substrat.*

Afin de contourner ce phénomène, des échantillons sur verre ont été réalisés avec des adaptations de l'énergie de traitement. On observe ainsi une meilleure conductivité ( $1,08 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) pour un traitement aux alentours de  $0,15 \text{ J/cm}^2$ . Cette valeur approche les résultats obtenus sur quartz et  $\text{SiO}_2$ , mais reste toujours légèrement inférieure. Cependant, la réduction de l'énergie du faisceau conduisant à l'augmentation de la conductivité valide le fait que l'énergie résiduelle qui atteint l'interface DLC-substrat impacte le DLC lors du traitement. La réduction de cette énergie de traitement est néanmoins limitée par le seuil bas de fluence sous lequel la transformation des liaisons en surface n'est pas suffisante pour permettre l'apparition d'une conductivité. Malgré cela, les performances de la couche restent convenables.



*Figure IV.12: Conductivité des échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés sur différents substrats.*

Ces mesures sur différents substrats montrent que ces derniers impactent de manière modérée la conductivité obtenue sur le DLC après traitement. Cependant, l'ajustement des paramètres de traitement permet d'atteindre des propriétés intéressantes qui approchent celles de l'ITO. On peut donc en conclure que l'application des traitements lasers peut s'adapter à différents types de substrats. Elle ne nécessite qu'une adaptation modérée des paramètres de traitement.

#### IV.2.3.2. Mesure de transparence des couches

##### IV.2.3.2.1. Cas du DLC déposé sur quartz

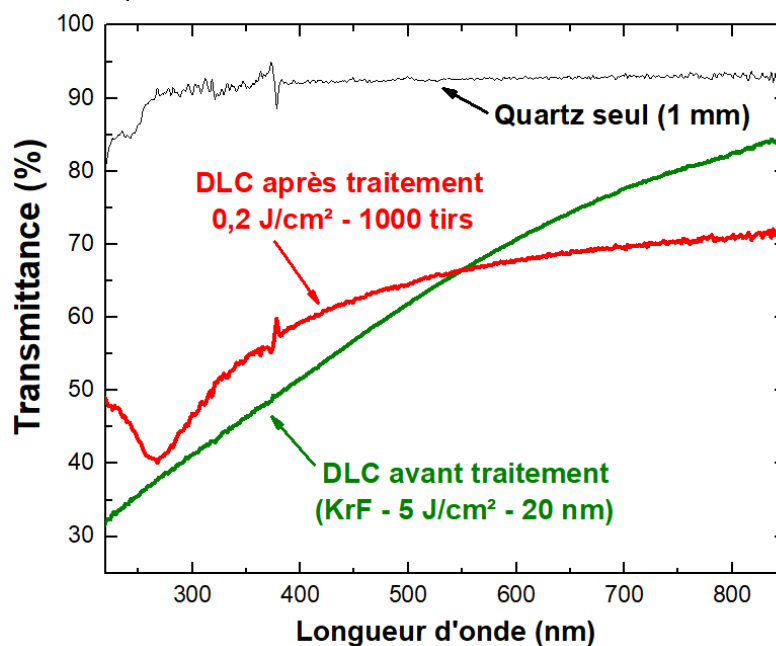
Des échantillons de DLC-KrF ont été préparés puis traités sur différents substrats transparents. Dans une première partie de l'étude, le traitement offrant la meilleure conductivité sans provoquer l'apparition de défauts de surface ( $0,2 \text{ J/cm}^2$  - 1000 tirs) a été appliqué sur une couche de DLC préparée sur quartz. Le quartz possède une transmittance de l'ordre de 90 % dans le domaine visible, celle-ci se réduisant légèrement (80 %) vers l'UV et devient opaque vers 220 nm. L'utilisation de ce substrat permet de caractériser le DLC dans le proche UV ainsi qu'à la longueur d'onde associée aux traitements lasers.

On observe [152] (Fig. IV.13) l'évolution de la transmittance du DLC avant et après traitement. On constate une réduction de la transmittance pour les longueurs d'onde supérieures à 500 nm environ, et une augmentation de celle-ci pour les longueurs d'onde inférieures à 500 nm. La transmittance du DLC avant traitement possède une décroissance approchant un comportement linéaire au fur et à mesure que l'on approche du domaine UV. Après traitement, la transmittance change clairement de comportement avec une évolution plus constante dans le domaine visible, accompagnée d'une baisse plus marquée dans l'UV. Ainsi dans le visible, le film traité possède une transparence comprise entre 65 et 72 %. Ces valeurs restent très intéressantes, malgré une légère réduction de la transmittance dans le visible après traitement.

Il est intéressant de noter qu'une simple observation visuelle de cette couche confirme le changement de comportement dans l'évolution de sa transmittance du DLC suite au traitement laser. En effet, avant traitement l'aspect du DLC est bien transparent mais la couche est marquée par une couleur légèrement brune (voir jaune sombre) correspondant à une plus faible transparence dans le domaine proche de l'UV. Après traitement, l'aspect du DLC (qui conserve bien entendu sa transparence) présente une teinte plus grisâtre, en



cohérence avec une absorption plus linéaire sur l'ensemble du domaine visible. Cette couleur est également à rapprocher de l'aspect « gris-brillant » du graphite massif. S'agissant d'une observation et considération purement visuelle, il faut rester prudent avec ces conclusions mais néanmoins prendre en compte la transition partielle du DLC vers une structure de nature graphitique. À cela, on peut ajouter que l'absorption typique d'un plan de graphène (monocouche de graphite) est de 2,3 % [47]. Ainsi, la baisse relative de la transmittance d'environ 10 à 12 % correspondrait à environs 5 à 6 monocouches de graphène. Ces valeurs approchent celles déterminées par la modélisation de la structure de surface et des mesures déduites par XPS. Les résultats de transmittance sont donc particulièrement cohérents avec l'ensemble des résultats précédemment obtenus.



*Figure IV.13: Évolution de la transmittance d'un échantillon de DLC-KrF (20 nm – 5 J/cm<sup>2</sup>) déposé sur quartz avant et après traitement laser à 0,2 J/cm<sup>2</sup> pour 1000 tirs.*

Grâce à ces mesures optiques, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir un film transparent et conducteur à l'aide du traitement laser d'une couche de DLC – KrF. La transmittance obtenue est certes, inférieure à celle recherchée (en comparaison avec celle de l'ITO approchant les 90 %), mais reste particulièrement intéressante pour de futures applications. Une marge de progression est également possible en adaptant les paramètres du DLC (l'épaisseur notamment) et les conditions de traitements lasers appliqués aux films.

IV.2.3.2.2. Influence de l'épaisseur initiale du DLC

Il a été démontré précédemment que la transmittance d'un film de DLC est fortement liée à l'épaisseur du matériau déposé. Ainsi, si l'épaisseur initiale du DLC est plus faible, la transmittance de la couche sera d'autant meilleure. Pour réaliser cette étude, des couches de DLC-KrF de différentes épaisseurs sont déposées sur des substrats de verre.

Ainsi, des films de 5, 10 et 20 nm de DLC-KrF ( $5 \text{ J/cm}^2$ ) ont été traités dans les mêmes conditions ( $0,2 \text{ J/cm}^2$  et 1000 tirs). On observe (Fig. IV.14) que pour l'ensemble des échantillons traités, la courbe de transmittance est identique. Le même comportement sur l'ensemble du domaine spectral est obtenu. L'épaisseur initiale du DLC n'influe donc pas sur le comportement de la transmittance après traitement laser. Les valeurs de transmittances sont très proches les unes des autres. Elles sont étonnamment quasi-identiques à la suite du traitement laser. Il apparaît alors que l'épaisseur initiale ne semble plus influencer de manière significative sur les propriétés de transparence du DLC après traitement.

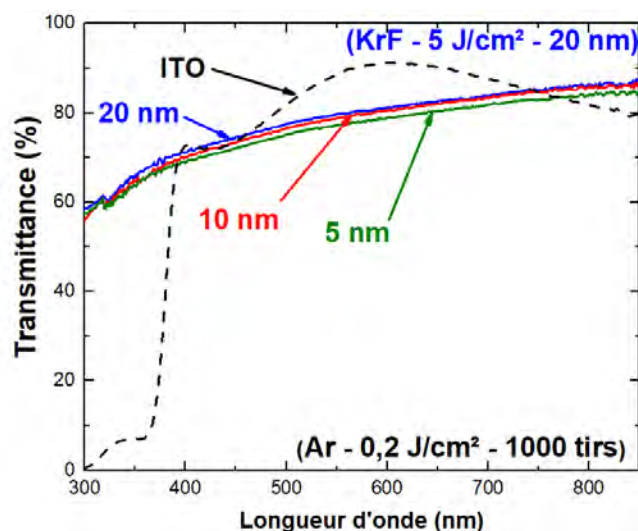


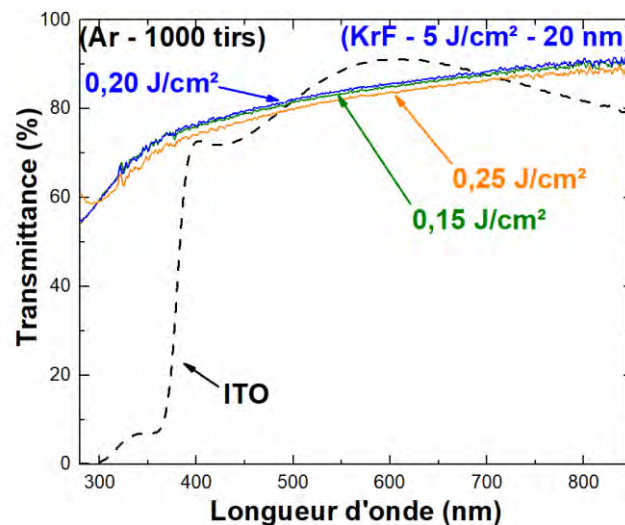
Figure IV.14: Transmittance des couches de DLC-KrF ( $5 \text{ J/cm}^2$ ) de différentes épaisseurs traitées à  $0,2 \text{ J/cm}^2$  pour 1000 tirs.

Il faut cependant remarquer que pour les épaisseurs de 10 et 20 nm, les échantillons présentent (contrairement aux dépôts sur substrat de quartz) des zones légèrement plus claires. Ces zones plus claires viennent contribuer à une augmentation « artificielle » de la transmittance lors de la mesure (l'acquisition se faisant sur une surface approchant les  $1 \text{ cm}^2$ ). L'échantillon de 5 nm ne présente pas ces zones et possède cependant une excellente transparence (voisine de 80 %) dans le domaine visible. L'ensemble des échantillons réalisés dans cette partie possède des performances de transmission optique approchant (ou du moins comparables) à celle d'un ITO [153].

En guise de conclusion, on peut remarquer qu'une variation de l'épaisseur de DLC sur la transparence des films après recuit est extrêmement faible. Cependant, l'utilisation d'épaisseurs de DLC de l'ordre de 5 nm, conduit à l'obtention de couches très légèrement plus performantes en termes de transparence après traitement.

#### IV.2.3.2.3. Influence des paramètres de traitement laser

Des échantillons de DLC-KrF (20 nm) ont été réalisés sur substrat de verre et traités à différentes fluences, soit 0,15 ; 0,2 et 0,25 J/cm<sup>2</sup> respectivement. On observe (Fig. IV.15) que le comportement en transmittance après traitement est identique à celui mis en évidence pour les couches traitées sur quartz. Une transmittance proche d'une évolution linéaire est observée dans le domaine visible et chute de manière plus rapide dans le proche UV. En outre, on n'observe aucune différence significative entre les transmittances relevées pour les différentes fluences. L'ensemble des échantillons obtenus présentent des valeurs de transparence situées aux alentours des 80 à 85 % et atteignent 90 % à 800 nm.



*Figure IV.15: Transmittance des couches de 20 nm de DLC-KrF (5 J/cm<sup>2</sup>) sur verre traitées à 1000 tirs pour différentes fluences.*

On peut en conclure que l'impact des paramètres de traitement laser n'influent que de manière insignifiante sur la transmittance des films de DLC malgré une forte influence sur leurs conductivités. Les performances globales obtenues s'approchent des valeurs de l'ITO [153] et possèdent même un comportement plus linéaire sur l'ensemble du spectre visible. D'autre part, la faible influence de la fluence permet d'envisager avec plus de marge l'optimisation de la conductivité par une adaptation des paramètres de traitement.

#### IV.2.3.3. Mesure de résistance équivalente

En vue de l'intégration des électrodes dans un futur dispositif électronique, il est intéressant de déterminer la résistance électrique équivalente du film de DLC après traitement. Pour effectuer ces mesures, un dispositif spécialement réalisé pour nos tailles d'échantillons a été développé (voir partie II.3.6.4.) dans le but de mesurer directement la résistance électrique à l'aide d'un ohmmètre. L'échantillon est placé dans le dispositif et les contacts se déposent de part et d'autre de la surface et ce, sur l'ensemble de la largeur (1 cm).

La conductivité de la couche mesurée précédemment à l'aide de la méthode de 4 pointes en configuration de Van der Pauw, permet de déterminer une valeur théorique de la résistance électrique. Soit le cas d'une couche de DLC-KrF (20 nm) déposée sur quartz à 5 J/cm<sup>2</sup>, puis traitée 1000 tirs à une fluence de 0,2 J/cm<sup>2</sup>. Cet échantillon présente une résistivité de  $7,09 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  correspondante à un  $R_{\square}$  de 354  $\Omega$ . Grâce à ces paramètres (et en prenant pour hypothèse une couche conductrice de 20 nm dans un premier temps) associés à la géométrie de l'échantillon entre les points de mesure (0,9 x 1 cm), il est possible de calculer une résistance théorique équivalente de 319  $\Omega$ . Cependant cette valeur théorique tient compte d'une conductivité appliquée sur une couche de 20 nm totalement conductrice. Or, il a été déterminé précédemment que l'ensemble de la couche n'était pas responsable de la conduction mais uniquement la couche graphitisée de surface. Considérant l'épaisseur conductrice déterminée à l'aide des mesures XPS, soit 1,74 nm en moyenne, la valeur théorique de la résistance de la partie conductrice du film de DLC est de 3667  $\Omega$ .

Les mesures expérimentales sur cet échantillon permettent d'obtenir une valeur de résistance moyenne mesurée de 3,8 k $\Omega$  (entre 3,4 à 4,2 k $\Omega$  en fonction de la position très sensible des contacts sur la surface). Cette valeur est en parfait accord avec la valeur théorique précédemment déterminée. En outre, elle valide le modèle permettant de déterminer l'épaisseur approximative d'une fine couche de surface entièrement graphitisée.

Cependant la mesure des résistances est limitée par la fonctionnalité du dispositif expérimental. En effet, pour la plupart des échantillons testés sur le dispositif, le contact de surface se révèle peu efficace et n'offre pas la stabilité escomptée pour effectuer la mesure dans des conditions optimales. On observe soit des résistances bien trop élevées par rapport aux conductivités obtenues sur nos couches, soit une importante instabilité lors de la mesure provoquant des variations de mesure couvrant plusieurs décades.

#### IV.2.4. Détermination des facteurs de mérite

Le facteur de mérite tient compte de la transparence et de la conductivité des couches et permet, en combinant les deux grandeurs, d'obtenir une valeur représentative des performances des films qui peuvent être ainsi comparées à d'autres matériaux équivalents.

Dans la littérature, la figure de mérite (FOM,  $\sigma_T$  ou encore  $\phi_M$ ) est définie de nombreuses manières [154-157]. Dans notre étude, le choix se porte sur l'expression suivante prenant en compte la transmittance (T) et la résistance surfacique ( $R_{\square}$ ) [155-157].

$$FOM = \frac{T^{10}}{R_{\square}}$$

Il est possible de déterminer ce facteur pour les couches dont les conductivités et les transparences ont été mesurées (Tab. IV.5). Prenons également comme référence les valeurs de performances de l'ITO [4], correspondant à une figure de mérite de  $1,19 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$  pour une transparence de 90,2 % et une résistance carrée de  $30 \Omega_{\square}$ . Ces valeurs concernent un ITO élaboré en laboratoire à l'aide de procédés visant à optimiser ses performances. Pour les ITO industriels (Sigma-Aldrich par exemple), il n'est pas rare de trouver des résistances carrées avoisinant plutôt les  $100 \Omega_{\square}$ , entraînant ainsi une figure de mérite plus faible ( $3,5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ ). Pour l'ITO standard, il est donc possible d'estimer une gamme couvrant les  $10^{-3}$  à  $10^{-2} \Omega^{-1}$ .

Substrat	Épaisseur du DLC	Fluence de traitement	Nombre de tirs	$R_{\square}$	Transmittance à 550 nm	FOM
	[nm]	[J.cm <sup>-2</sup> ]		[ $\Omega_{\square}$ ]	[%]	[ $\Omega^{-1}$ ]
Quartz	20	0,2	1000	354	66,4	$4,71 \times 10^{-5}$
Verre	20	0,15	1000	463	76,5	$1,48 \times 10^{-4}$
	20	0,2		802	79,7	$1,29 \times 10^{-4}$
	20	0,25		874	74,6	$6,11 \times 10^{-5}$
Verre	10	0,2	1000	1265	78,9	$7,39 \times 10^{-5}$
	5	0,2		903	77,4	$8,55 \times 10^{-5}$

*Tableau IV-5: Paramètres optoélectroniques et figure de mérite associée.*

On peut observer que les figures de mérite des couches de DLC évoluent entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4} \Omega^{-1}$ . Ces valeurs sont inférieures à celles des ITO. Cependant, certaines couches s'en approchent, à savoir les traitements à 0,15 et 0,2 J/cm<sup>2</sup> pour 1000 tirs sur 20 nm de DLC. Notons aussi que dans le cas de l'échantillon réalisé sur quartz et présenté dans le tableau, c'est principalement la transmittance qui dégrade la figure de mérite. De plus, il est également

nécessaire de préciser que les meilleures résistances carrées ont été obtenues sur des échantillons de  $\text{SiO}_2(63 \text{ nm})/\text{Si}$  dont la figure de mérite ne peut malheureusement pas être déterminée car la transmittance ne peut pas en être obtenue. L'amélioration de la figure de mérite passe nécessairement par une augmentation de la conductivité. Précisons aussi que pour l'ITO, la transmittance possède une évolution dont le comportement atteint un maximum aux alentours des 550 nm, alors que pour le DLC le maximum est atteint vers 800 nm dans le proche infrarouge. Cette différence de comportement est aussi responsable d'une partie de l'écart entre les figures de mérite des différentes couches.

En conclusion, la figure de mérite calculée pour les couches de DLC est une décade inférieure à la gamme de celle de l'ITO. Néanmoins, cet écart s'explique par une résistance carrée plus importante que celle de l'ITO et une transmittance dont le comportement est différent dans le domaine visible. Ainsi, une optimisation de la conductivité sur les couches de DLC déposées sur verre (par adaptation des paramètres de traitement) permettrait d'atteindre des performances identiques à celles de l'ITO.

### **IV.3. Conclusion sur les effets des traitements laser sur le DLC-KrF**

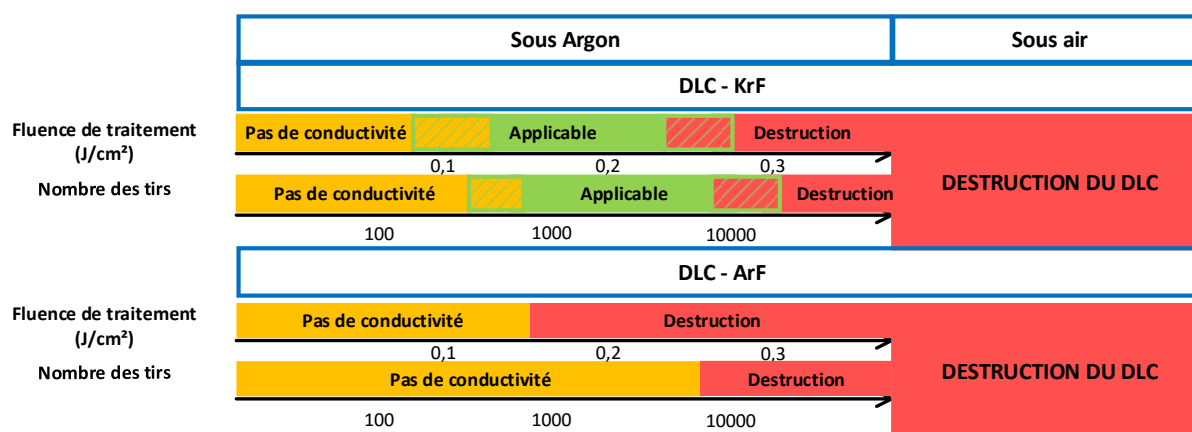
#### **IV.3.1. Conclusion sur les conditions expérimentales de traitement laser**

La première conclusion que nous pouvons apporter est que les traitements lasers doivent obligatoirement être effectués sous ambiance neutre (ou sous vide) afin d'éviter l'interaction entre le carbone de la couche avec l'oxygène de l'air. Cette interaction provoque une destruction progressive du DLC par délamination et formation de gaz carbonés. La seconde condition concerne la nature du DLC la plus adaptée aux traitements lasers. C'est le DLC-KrF qui doit être utilisé car il permet d'obtenir les modifications structurelles permettant de rendre une partie de la couche de surface parfaitement conductrice. Les modifications apportées sur le DLC-ArF ne sont pas suffisantes pour permettre l'apparition de cette conductivité. En outre, les conditions de traitements sur ces couches conduisent à une destruction prématurée.

	Traitement sous air	Traitement sous Argon
DLC-ArF	Destruction du DLC	Non concluant
DLC-KrF	Destruction du DLC	Possible selon paramètres

*Tableau IV-6: Conditions générales de mise en œuvre des traitements laser du DLC.*

En outre, nous pouvons également définir les paramètres de traitements lasers avec lesquels il est possible d'obtenir des résultats intéressants. Dans ce cas, on peut définir des limites à la gamme de fluence et aux nombres de tirs permettant une mise en œuvre efficace des traitements sur la couche. En ce qui concerne la fluence, on peut considérer un domaine d'application allant de 0,1 à 0,25 J/cm<sup>2</sup>. En dessous de 0,1 J/cm<sup>2</sup>, aucune conductivité n'est détectée et au-delà des 0,25 J/cm<sup>2</sup>, on observe une importante déstructuration du DLC. De la même manière, le nombre de tirs va également impacter la couche. Typiquement sous 1000 tirs, les résultats de conductivité ne sont pas concluants et pour plus de 10000 tirs, la destruction progressive du DLC débute. Notons également que les limites définies pour ces deux paramètres sont approximatives mais leur combinaison permet de déterminer un domaine de fonctionnement des traitements lasers. Les frontières de ces domaines sont également assez floues et forment une gamme dans laquelle il est possible d'effectuer des traitements lasers efficaces. Cependant, à partir de l'ensemble des résultats obtenus, on peut définir des conditions de traitements lasers qui sont relativement efficaces.



*Figure IV.16: Domaine d'application du procédé de traitement laser sur les couches de DLC.*

On a donc identifié une gamme dans laquelle les traitements laser permettent d'apporter de bonnes performances en terme de conductivité et de transparence des couches. Ce qui permet de valider l'ensemble du procédé d'élaboration en vue de la synthèse d'électrodes conductrices transparentes uniquement basé sur le carbone et les technologies laser. L'obtention de résultats similaires sur plusieurs échantillons traités dans les mêmes

conditions permet également de qualifier la reproductibilité du procédé. Précisons également que malgré des performances quelque peu variables en fonction du substrat utilisé, l'application du procédé sur une grande variété de supports est largement envisageable.

### IV.3.2. Conclusion sur les performances des couches

La conductivité et la transparence des couches après traitement sont les points clé de l'étude. Le comportement plutôt linéaire de la transparence du DLC traité dans le domaine visible est légèrement différent de celui de l'ITO mais reste globalement comparable à ce dernier. On peut considérer que lors de la plupart des traitements réalisés sur le DLC, la transparence reste élevée (de l'ordre de 80 %) et atteint une valeur comparable à celle de l'ITO standard. Il est aussi important de noter que, tant que les paramètres de traitements lasers se situent dans un domaine fonctionnel tel que défini précédemment, la transparence obtenue reste assez peu dépendante de ces paramètres. Cela signifie alors que la fluence et le nombre de tirs n'influent pas (ou de manière marginale) sur les propriétés optiques de la couche traitée.

En terme de propriétés électriques des DLC traités, la plage de variation est bien plus importante. Ainsi, des résistances carrées variant de 10 à plus de 1000  $\Omega \square$  ont été obtenues sur les couches présentant des propriétés de conduction intéressantes (conductivité allant jusqu'à  $5 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  pour la meilleure des couches sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Ces valeurs de résistances sont un peu supérieures à celle de l'ITO, mais restent acceptables et encore perfectibles par une adaptation plus fine des paramètres de traitement. C'est notamment à 0,2 J/cm<sup>2</sup> pour 1000 tirs que sont obtenues les meilleures performances en terme de conductivité et de transparence. À partir de 10000 tirs et ce, malgré une meilleure conductivité, les couches présentent des défauts de surface naissants sous forme de microsites graphitiques. Il est donc encore possible de trouver une valeur entre 1000 et 10000 tirs permettant d'optimiser la conductivité tout en conservant un film intact. Il en est de même pour les différences de conductivité obtenues pour des paramètres identiques mais sur des films déposés sur différents substrats.

Nous pouvons donc conclure que les objectifs de performances des électrodes transparentes à base de carbone-DLC et traitées par laser sont pratiquement atteints. Il reste également une intéressante marge de progression en terme de performances. En outre, la reproductibilité du procédé a également été démontrée tout comme la possibilité d'envisager



d'appliquer les traitements sur de grandes surfaces à l'aide d'un processus de balayage laser.  
Il s'agit donc d'un ensemble de résultats positifs et prometteurs.

## Références de la partie IV

- [4] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu and H. Cheng (Langmuir 29, 45, 13836-13842 (2013))  
*Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing*
- [20] J. Robertson (Materials Science and Engineering R 37 129-281, 6451 (1999))  
*Diamond-like amorphous carbon*
- [47] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Sauber, N.M.R. Peres and A.K. Geim (Science 320, 5881, 1308 (2008))  
*Fine structure constant defines visual transparency of graphene*
- [122] J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild and K.R. Hallam. (Diamond and Related Materials 12, 974-978 (2003))  
*XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films.*
- [152] F.Stock, F.Antoni, L. Diebold, C. Chowde Gowda, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, N. Boubiche, F. Le Normand and D. Muller (Applied Surface Science 464, 562-566 (2019))  
*UV laser annealing of Diamond-Like Carbon layers obtained by Pulsed Laser Deposition for optical and photovoltaic applications*
- [153] T. Liu, X. Zhang, J. Zhang, W. Wang, L. Feng, L. Wu, W. Li, G. Zeng and B. Li (International Journal of Photoenergy (2013))  
*Interface study of ITO/ZnO and ITO/SnO<sub>2</sub> complex transparent conductive layers and their effect on CdTe solar cells*
- [154] V.K. Jain and A.P. Kulshreshtha (Solar Energy Materials 4, 151-158 (1981))  
*Indium-Tin-Oxide transparent conducting coatings on silicon solar cells and their "figure of merit"*
- [155] D.S. Ghosh, T.L. Chen and V. Pruneri (Applied Physics Letters 96, 041109 (2010))  
*High figure-of-merit ultrathin metal transparent electrodes incorporating a conductive grid*
- [156] N. Hu, H. Cai, X. Dai, G. Chen, Y. Wang and D. Zhang (Solar Energy Materials & Solar Cells 161, 382-387 (2017))  
*Figure of merit for front electrodes of solar cells*
- [157] S.S. Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bohsale and K.Y. Rajpure (Solid State Sciences 10, 1209-1214 (2008))  
*Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films*



CHAPITRE V

**CROISSANCE DE  
NANOPARTICULES DE Si et  
SiGe**

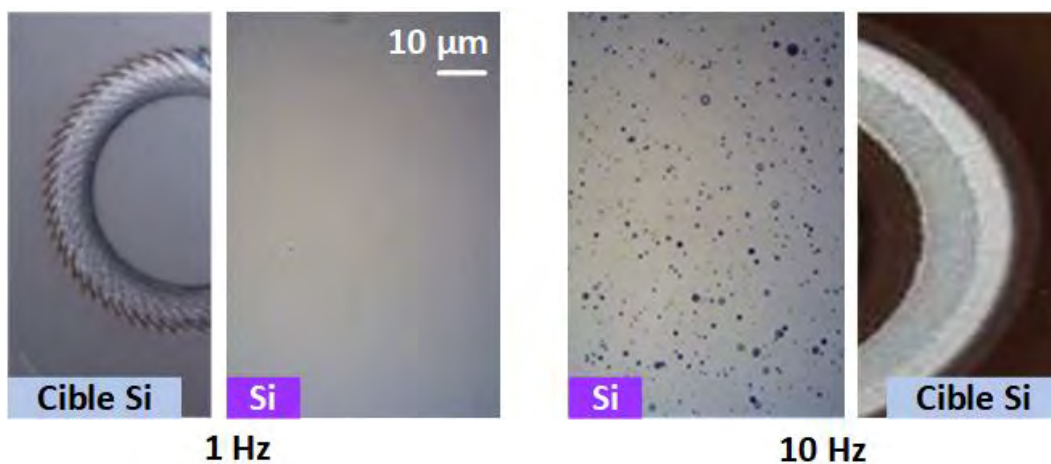


## V. Croissance des nanoparticules Si et SiGe

### V.1. Définition des paramètres expérimentaux

De la même manière que pour la réalisation des couches de DLC, la synthèse de nanoparticules semi-conductrices nécessite la connaissance des paramètres optimaux permettant leur formation et leur croissance dans de bonnes conditions. Ainsi, bien que la majorité de l'étude de la dynamique de croissance s'articule autour de l'influence de la température, les autres paramètres expérimentaux (tels que la fluence et la fréquence) ont été préalablement étudiés.

Des dépôts ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'une cible de Si (wafer) à des fréquences de répétition de 1 et 10 Hz, pour une rotation constante de la cible fixée à 1 rpm (tour par minute). L'image optique des surfaces (Fig. V.1) des couches ainsi déposées montrent que pour les dépôts effectués à 10 Hz, un très grand nombre de macroparticules (gouttelettes ou droplets) sont présentes à la surface. Ces macroparticules sont de grands ensembles de Si libérés lors de l'impact du laser sur la cible. À 10 Hz, les zones d'impacts entre deux tirs consécutifs sont contiguës, provoquant ainsi l'interaction du laser avec une partie de la zone déjà ablatée précédemment. Cet impact sur une zone partiellement constituée d'un cratère continu génère l'arrachement de macroparticules qui se déposent par la suite sur la surface de la couche.



*Figure V.1: Imagerie de surface des couches de Si déposée ( $2,5 \text{ J/cm}^2$ ) s à température ambiante sur  $\text{SiO}_2$  à 1 et 10 Hz.*

À l'inverse, pour une fréquence de répétition de 1 Hz, les impacts consécutifs sont bien distincts les uns des autres. Le laser interagit alors avec une surface relativement uniforme et le phénomène de gouttelettes n'est pas observé. De plus, dans le cadre de la croissance de

nanocristaux de SiGe dont nous souhaitons contrôler la stœchiométrie, le placement de la cible (présenté dans la partie II.1.5.1.2.) impose également le travail à 1 Hz. Ainsi dans l'ensemble de la partie traitant des croissances de nanoparticules Si et SiGe, la fréquence de répétition des tirs lasers est maintenue à 1 Hz.

Une approche similaire a été employée pour déterminer la fluence idéale pour réaliser la croissance des nanocristaux. L'imagerie optique des surfaces (Fig. V.2) indique que pour les dépôts de Si uniquement, la densité et la taille des macroparticules présentes sur les échantillons sont très importantes pour les dépôts effectués à des fluences de 5 et 10 J/cm<sup>2</sup>. Pour ceux réalisés à fluence faible (2,5 J/cm<sup>2</sup>), une quantité bien plus réduite de « droplets » indésirables est observée. Dans le cas de l'ablation du Ge, on observe un phénomène différent, à savoir que plus la fluence est élevée, plus la densité et la taille de ces macroparticules est réduite. Ces observations conduisent à utiliser pour les dépôts de Si seuls, une fluence de 2,5 J/cm<sup>2</sup>, et pour les dépôts de SiGe une fluence de 10 J/cm<sup>2</sup>.

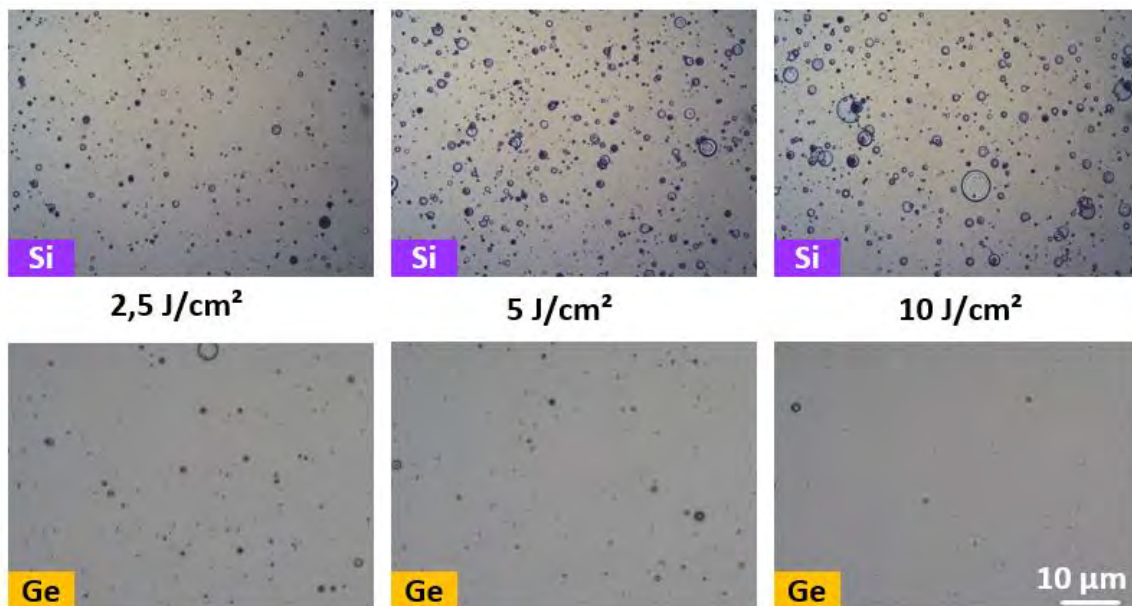


Figure V.2: Imagerie de surface des couches de Si et Ge déposées à température ambiante sur SiO<sub>2</sub>/Si à 10 Hz pour différentes fluences.

Grâce à ces études préliminaires, le reste de l'étude peut se focaliser sur l'effet de la température sur la morphologie et la densité des nanocristaux obtenus. Précisons aussi que l'ensemble des dépôts est réalisé sur des substrats de SiO<sub>2</sub>(63nm)/Si afin de permettre la coalescence des espèces sur la surface et d'empêcher la croissance par épitaxie. L'ensemble des dépôts en température est réalisé une fois la température stabilisée et constante dans l'enceinte. La mise en chauffe du porte-substrat est coupée immédiatement après la fin du dépôt.

## V.2. Croissance et caractérisation des nanoparticules SiGe

### V.2.1. Mesure de stœchiométrie des espèces déposées

La technique de dépôt que nous avons choisi, utilise une succession de tirs sur deux cibles contiguës. Les vitesses de croissance du Ge et du Si ayant été préalablement déterminées, des dépôts de couches de SiGe ont été réalisés à température ambiante sur des couches de Si et de SiO<sub>2</sub>/Si. Ces échantillons ont ensuite été analysés par RBS afin de déterminer la stœchiométrie de la couche déposée en surface. L'objectif visé en terme de stœchiométrie est une égale quantité de Si et de Ge dans les couches, c'est-à-dire Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>. Pour obtenir cette égale répartition de matière dans les couches déposées et tenant compte de la vitesse de dépôt différentes des deux espèces, il est nécessaire d'effectuer sur une rotation complète de cible (1 rpm pour 10 Hz) 40 tirs sur la cible de Si et 20 tirs sur celle de Ge. L'analyse RBS permet de différencier les éléments Si et Ge dans la matière déposée en surface et du substrat et permet ainsi d'en estimer les compositions relatives.

Dans cette optique, deux échantillons strictement identiques de SiGe ont été préparés à température ambiante. L'épaisseur équivalente de matière déposée est de 50 nm. L'utilisation de deux substrats permet à l'analyse RBS d'obtenir deux spectres légèrement différents (Fig. V.3) donnant ainsi plusieurs points de comparaison lors de l'extraction des résultats.

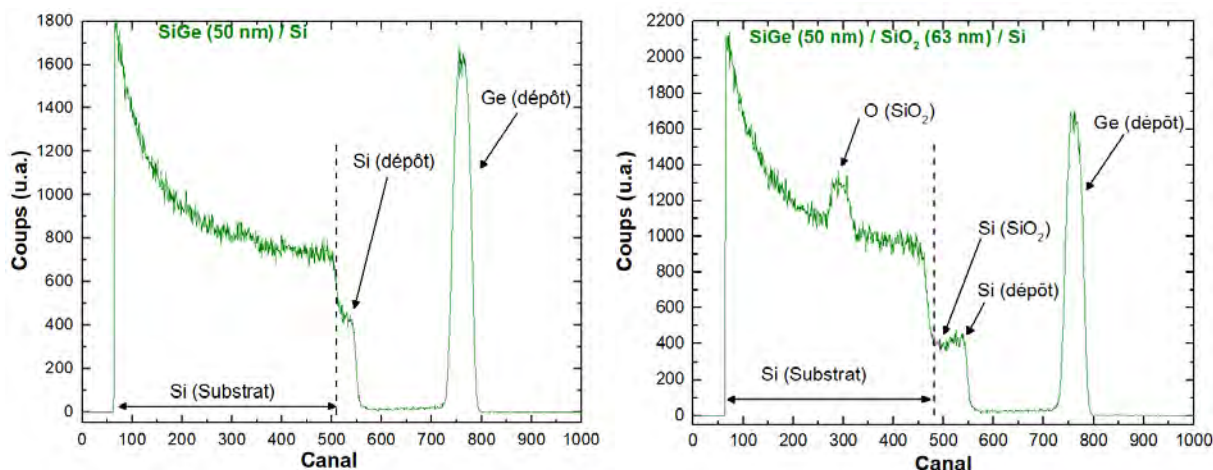


Figure V.3: Spectres RBS des dépôts de Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub> (50 nm) réalisés température ambiante (à gauche sur Si, à droite sur SiO<sub>2</sub>/Si).



On observe sur les spectres RBS un épaulement correspondant au Si déposé en surface et un pic associé au Ge. Ces deux éléments sont clairement visibles pour les dépôts réalisés sur les deux substrats. La modélisation permet d'extraire les concentrations de chaque élément pour obtenir la stœchiométrie de la couche. Ainsi pour l'échantillon préparé sur Si uniquement, on mesure une dose de Si d'environ  $1,48 \times 10^{17}$  atomes. $\text{cm}^{-2}$  pour une dose de Ge de  $1,08 \times 10^{17}$  atomes. $\text{cm}^{-2}$ . Les concentrations obtenues sur cet échantillon sont alors de 57,8 % de Si et 42,2 % de Ge. Pour la couche préparée sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , des doses équivalentes mesurées sont de 55,3 % de Si et 44,7 % de Ge. La stœchiométrie est donc relativement proche des 50 % de chaque élément. Cependant, une légère domination du Si est observée dans les deux cas. Cet effet peut se compenser facilement en ajoutant un tir supplémentaire sur le Ge afin d'augmenter la quantité de Ge ablatée lors du dépôt. C'est dans cette nouvelle configuration qu'est réalisé l'ensemble des croissances de nanoparticules  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ .

Afin de vérifier l'impact de la correction effectuée ainsi que d'évaluer l'impact de la température sur la stœchiométrie du composé déposé, un dépôt a été effectué à 425 °C. L'épaisseur équivalente de matière déposée est de 30 nm. La spectrométrie RBS (Fig. V.4) indique une concentration de 48,6 % de Si pour 51,4 % de Ge. Ce dépôt ayant été réalisé en température et les résultats de concentration approchant les 50 % visés, il est démontré la conservation de la stœchiométrie lors de la croissance en température de nanoparticules. De plus les résultats s'approchent au plus près de la concentration théorique attendue, il est donc confirmé que la méthode de croissance basée sur l'alternance des tirs sur des cibles de Ge et de Si permet un contrôle efficace de la stœchiométrie de l'alliage déposé. Pour l'ensemble de l'étude, nous conservons alors cette méthode et la géométrie des cibles correspondante.

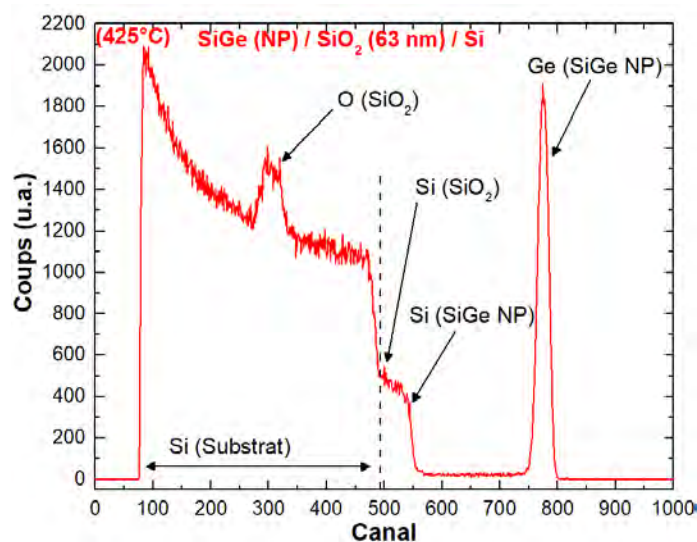


Figure V.4: Spectre RBS de croissance de nanoparticules  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  (425 °C).

Ainsi, en résumé des résultats obtenus (Tab. V-1), il est démontré que l'utilisation de deux cibles massives de Si et de Ge permet de contrôler la stœchiométrie du composé déposé par contrôle de la quantité de matière de chaque élément apportée lors de la croissance. Les résultats approchent des valeurs souhaitées et la technique semble reproductible au vu de l'uniformité globale des résultats obtenus.

Substrat	Température	Épaisseur	Tirs par tour		Dose mesurée		Concentration	
					[atomes.cm <sup>-2</sup> ]		[%]	
		[nm]	Si	Ge	Si	Ge	Si	Ge
Si	Ambiante	50	40	20	1,48x10 <sup>17</sup>	1,08x10 <sup>17</sup>	57,8	42,2
SiO <sub>2</sub> /Si	Ambiante	50	40	20	1,21x10 <sup>17</sup>	0,98x10 <sup>17</sup>	55,3	44,7
SiO <sub>2</sub> /Si	425 °C	30	39	21	5,56x10 <sup>16</sup>	5,88x10 <sup>16</sup>	48,6	51,4

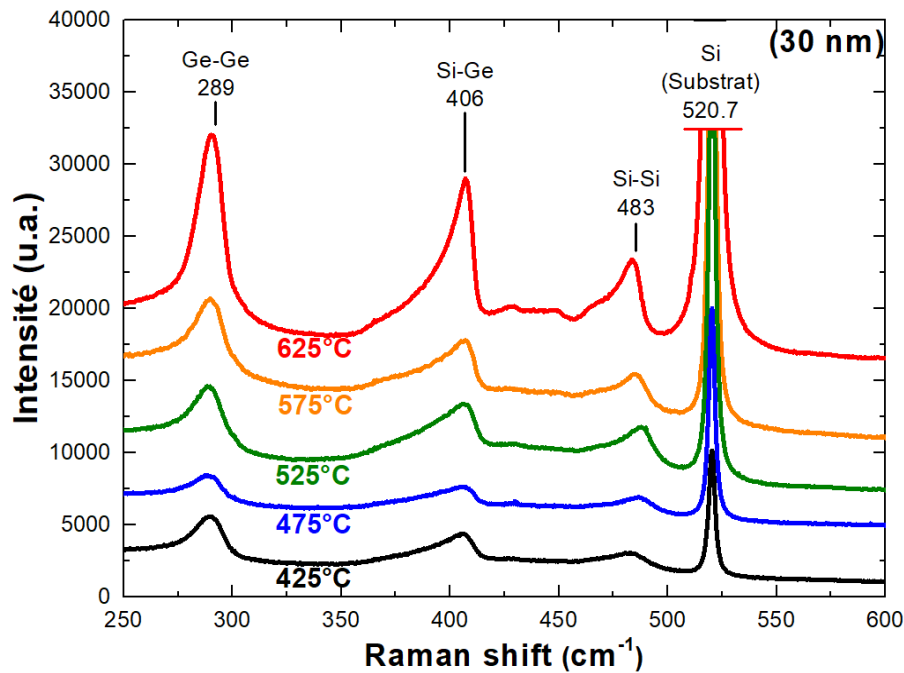
*Tableau V-1: Résumé des stœchiométries des couches de SiGe déposées par PLD.*

De plus, la croissance en température ne semble pas affecter la stœchiométrie offrant ainsi des larges possibilités dans la synthèse de nanoparticules de SiGe de compositions variées. Il est donc possible d'effectuer des croissances de nanoparticules en température en conservant le même principe, permettant d'apporter les quantités nécessaires de chaque élément pour obtenir la composition souhaitée.

### V.2.2. Spectroscopie Raman des nanoparticules de SiGe

Plusieurs dépôts ont été effectués dans des conditions identiques (30 nm équivalent de matière déposée, 10 J/cm<sup>2</sup> à 1 Hz) pour différentes températures (425 à 625 °C en surface des substrats, correspondant à une température de contrôle de 500 à 900 °C sur le porte-substrat). L'analyse par spectroscopie Raman de ces couches est effectuée dans l'objectif de mettre en évidence l'apparition de liaisons cristallines entre les deux éléments apportés lors du dépôt.

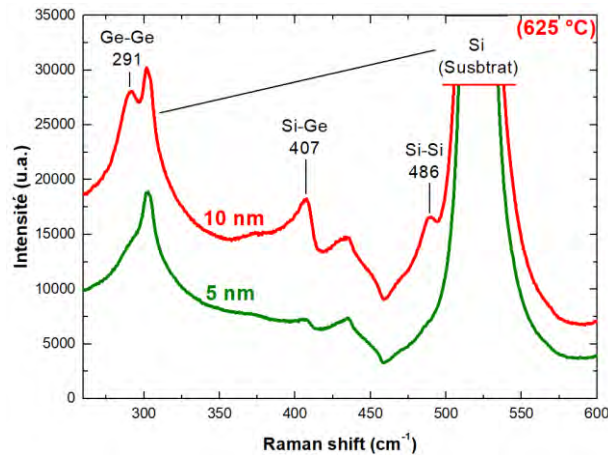
On observe (Fig. V.5) sur l'ensemble des spectres et pour toutes les températures, la présence de trois pics caractéristiques de l'alliage SiGe. Il s'agit des différents pics représentant les liaisons atomiques Ge-Ge, Si-Ge et Si-Si situés respectivement aux alentours des 290, 406 et 486 cm<sup>-1</sup>. Ces trois contributions sont présentes pour l'ensemble des températures, signifiant alors qu'il existe des liaisons structurées entre les atomes et confirmant la cristallisation des espèces déposées [158].



*Figure V.5: Spectroscopie Raman des dépôts  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$  (30 nm) pour différentes températures.*

Les spectres Raman présentent également des intensités de pics quasi équivalentes entre les trois contributions. Ces allures confirment également la présence d'une structure dont la composition approche celle d'un alliage  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ . Cette allure est équivalente pour l'ensemble des 5 températures de dépôts [109]. On observe également que plus la température est élevée lors de la croissance, plus les différents pics sont développés, indiquant de ce fait que, plus la température augmente, plus la qualité de la cristallisation est élevée. Ainsi la meilleure qualité cristalline est obtenue pour les dépôts à 625 °C. Cette température semble être un optimal pour notre dispositif de dépôt dans l'optique de faire croître des nanoparticules de SiGe.

Ces dépôts étant effectués avec 30 nm d'équivalent de matière déposée durant le dépôt, il s'agit d'une bien trop grande quantité au vu des dimensions nanométriques des cristaux souhaités. Dans cette optique, des dépôts avec une quantité de matière bien plus faible ont été réalisés. Des croissances à 625 °C avec 10, 5, 2 et 1 nm d'équivalent de matière sont effectuées. Les spectres Raman (Fig. V.6) de ces dépôts (10 et 5 nm) présentent également les différentes contributions des liaisons interatomiques caractéristiques du SiGe. Cependant la quantité de matière restant très faible (notamment à 5 nm) les contributions Si-Si et Ge-Ge sont peu visibles et noyées dans le signal du substrat. Pour les dépôts à 1 et 2 nm, le spectre Raman (y compris pour des temps d'intégration très long) ne permet plus de visualiser de manière distincte les différents pics caractéristiques du SiGe.



*Figure V.6: Spectroscopie Raman des dépôts  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$  réalisés à 625 °C pour différentes quantités équivalentes de matière déposée.*

Notons également que pour l'ensemble des spectres Raman, le décalage des pics ne permet pas d'estimer la taille des nanoparticules formées en utilisant la formule liant directement le décalage Raman aux paramètres de maille. Cependant grâce à la formule ci-dessous liant la position du pic Si-Si à la proportion de germanium présent dans la couche, il est possible de remonter à la proportion de Ge présent dans l'alliage [110].

$$\omega_{SS}(x) = 520.7 - 66.9 * x$$

Grâce à cette relation, il est possible pour l'ensemble des échantillons (Tab. V-2) présentant le pic Si-Si d'estimer la proportion en Ge dans les structures cristallines présentes sur les couches. On constate qu'on approche, pour l'ensemble des échantillons, des concentrations en Ge aux alentours des 50 %. Compte tenu de la précision de mesure des pics Si-Si et de l'écart relativement faible entre les différentes mesures, il est possible de confirmer que la stœchiométrie de couches est proche des valeurs souhaitées. Ces estimations permettent également de montrer que ni la température, ni la quantité de matière équivalente déposée n'influent sur cette stœchiométrie.

Température [°C]	Matière [nm]	Pic Si - Si [cm <sup>-1</sup> ]	Concentration Ge [%]
425	30	481	59,3
475		487	50,4
525		488	48,9
575		485	53,4
625		483	56,4
625	10	486	51,9
	5	486	51,9

*Tableau V-2: Estimation des concentrations en Ge pour les différentes croissances de nanoparticules SiGe.*

En conclusion des mesures Raman, il est important de montrer qu'il est possible de mettre en évidence la présence des trois types de liaisons interatomiques indiquant la cristallisation progressive de l'alliage SiGe présent à la surface de l'échantillon (contrairement aux dépôts à température ambiante présentant une structure amorphe). Ces mesures montrent également un phénomène de cristallisation plus marquée aux hautes températures. Ne permettant pas d'en estimer la taille des nanocristaux formés, les spectres permettent cependant d'estimer la quantité de Ge présente dans les cristaux et corréler ainsi les résultats de stœchiométrie obtenus par RBS.

### V.2.3. Évolution des tailles et des densités des nanoparticules de SiGe en fonction de la température de croissance

La spectroscopie Raman permet de confirmer la présence de liaisons cristallines présentes dans la couche déposée en surface du substrat. Cependant, il n'est pas possible d'en extraire la structure des nanocristaux formés. Afin d'effectuer cette caractérisation, il est nécessaire d'effectuer des analyses par AFM permettant d'obtenir une représentation précise de la morphologie des espèces déposées. L'imagerie AFM va notamment permettre d'estimer la taille et la densité des nanoparticules présentes sur le substrat. Leur diamètre est obtenu en effectuant des mesures directes sur les images AFM, la hauteur est quant à elle obtenue grâce à l'histogramme des distributions en élévation. La densité est tout simplement déduite par comptage des particules présentes sur l'image AFM dont les dimensions sont connues.

Plusieurs dépôts à 30 nm de matière équivalente déposée sont effectués à différentes températures. Les images AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  pour une résolution de  $256 \times 256$  pixels) permettent d'observer très nettement des nanoparticules en surface (Fig. V.7). On observe visuellement que la température influe grandement sur la morphologie et la densité des espèces déposées.

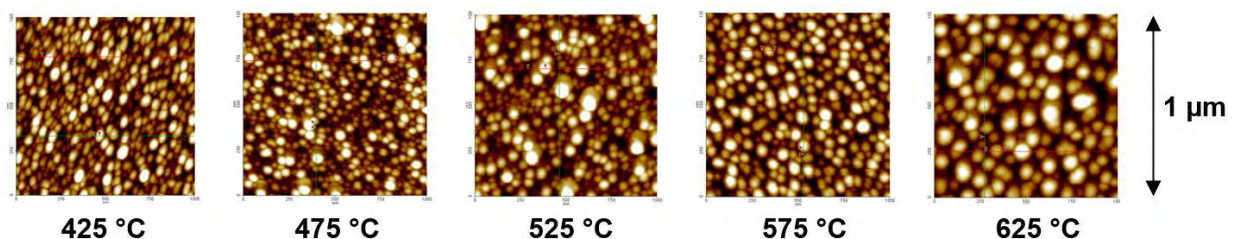
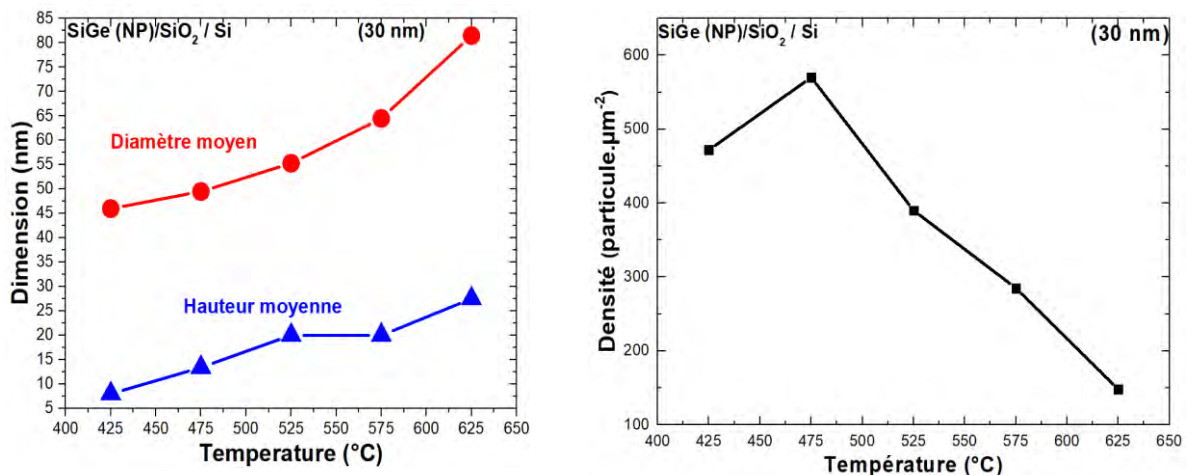


Figure V.7: Images AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) des dépôts de SiGe pour différentes températures de croissance.

L'analyse de ces images permet de mettre en évidence le lien entre l'augmentation de la taille des nanoparticules avec la température lors du dépôt. Ainsi, pour le dépôt réalisé à 425 °C, on note la présence de particules de 46 nm de largeur pour environ 8 nm de hauteur. Ces dimensions évoluent jusqu'à un diamètre de 81,5 nm pour une hauteur de 27,5 nm lorsque la température de dépôt atteint 625 °C. On observe (Fig. V.8) également une différence de comportement entre hauteur et diamètre moyen de la particule en fonction de la température. En effet, l'augmentation de la hauteur moyenne semble suivre une évolution plutôt linéaire avec la température alors que le diamètre moyen lui suit une évolution plus proche de l'exponentielle. La densité des particules suit un comportement décroissant avec l'élévation de la température lors du dépôt. Ce comportement se justifie également par le fait que, à quantité de matière équivalente déposée, si la taille des particules augmente alors nécessairement la densité diminue en bonne corrélation.



*Figure V.8: Évolution des tailles (à gauche) et des densités (à droite) des nanoparticules SiGe en fonction de la température pour des dépôts de 30 nm de matière équivalente.*

Notons également le cas particulier de la température la plus basse (425 °C) qui présente une densité plus faible que les structures obtenues à 475 °C. Cette particularité est due à la température trop basse pour permettre la mise en place complète des mécanismes de coalescence. Il s'agit d'un début de formation des nanoparticules expliquant ainsi les structures de faibles dimensions et la densité encore réduite comparée à celle obtenue à 475 °C.

Cependant, les dimensions largement supérieures à 10 nm ne permettent pas en l'état d'obtenir de la photoluminescence sur l'ensemble de ces échantillons (confirmé par des séries de mesures non concluantes). Il est encore nécessaire de réduire la quantité de matière déposée afin de permettre la formation de structures de tailles compatibles avec les

mécanismes de confinement quantique entraînant la photoluminescence. Dans ce but, des échantillons sont réalisés à 625 °C (optimal de température) avec des quantités équivalentes de matière de 10, 5, 2 et 1 nm. Les images AFM (Fig. V.9) permettent d’observer l’impact de la quantité de matière sur la morphologie des cristaux formés.

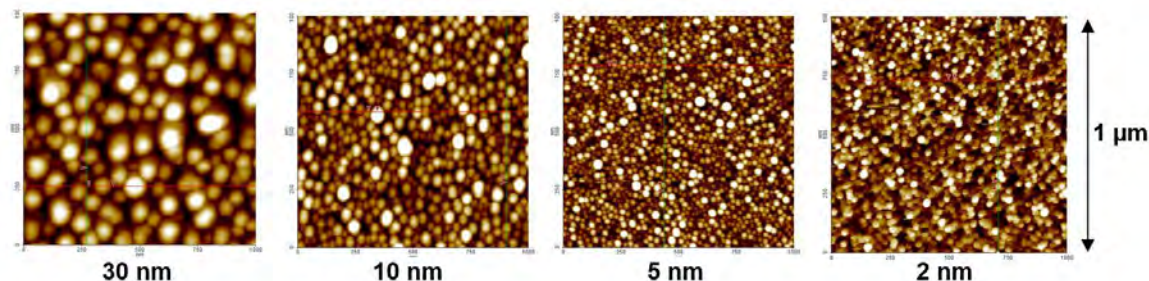


Figure V.9: Images AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) des dépôts de SiGe à 625 °C pour différentes quantités de matière équivalente lors de la croissance.

L’évolution des dimensions des nanoparticules suit un comportement linéaire (Fig. V.10) en fonction de la quantité de matière déposée. En effet, plus la quantité est importante, plus les dimensions des nanoparticules le sont aussi. À l’inverse, pour les dépôts réalisés avec 1 nm par exemple, la hauteur des nanoparticules est d’environ 0,7 nm pour une dimension latérale de 14,8 nm. De la même manière que pour les variations en température, lorsque les dimensions de nanocristaux se réduisent, on observe une très forte élévation de la densité atteignant une valeur de 1944 particules. $\mu\text{m}^{-2}$  pour le dépôt de 1 nm. Pour l’ensemble des dépôts, on observe une occultation complète de la surface du substrat par les nanoparticules. Les distributions en tailles sont relativement uniformes, indiquant ainsi une bonne homogénéité des cristaux obtenus.

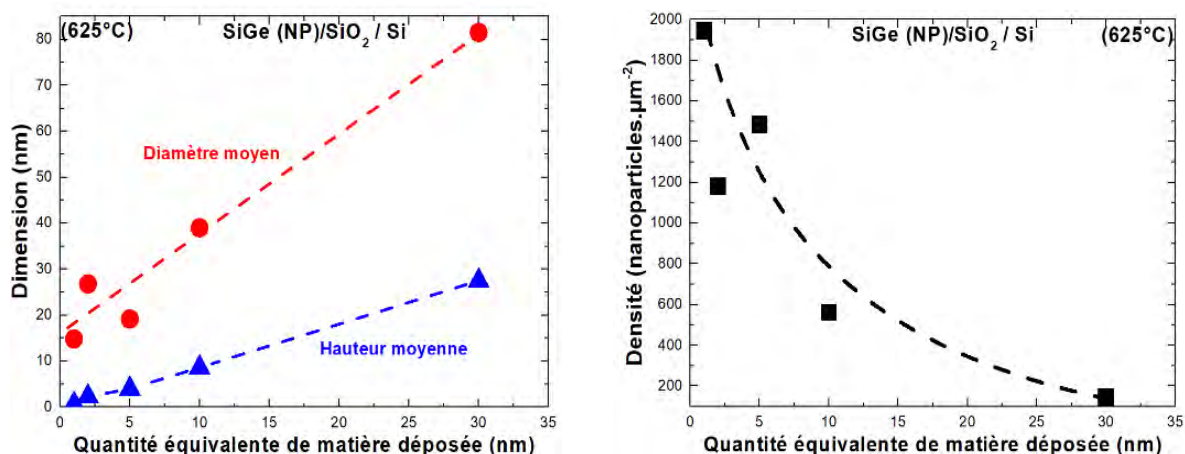


Figure V.10: Évolution des tailles (à gauche) et des densités (à droite) des nanoparticules SiGe en fonction de l’équivalent de matière déposée à 625 °C.

Des mesures de photoluminescence ont été pratiquées sur ces échantillons, mais à nouveau, aucun comportement de ce genre n'est détecté. Le diamètre des particules reste encore relativement élevé, tout comme leur densité. Cependant, il est possible de conclure que la température permet de contrôler la taille et la densité des nanocristaux.

#### V.2.4. Conclusion sur les particules de SiGe

L'étude sur les nanoparticules de SiGe a démontré qu'il est effectivement possible d'obtenir des nanocristaux de SiGe par la technique d'ablation laser pulsée. Le contrôle de la stœchiométrie par la méthode de la distribution alternée de tirs sur les cibles massives de Si et de Ge a également été démontrée et se révèle efficace. Le contrôle de la stœchiométrie ne semble pas être affecté par la mise en température des substrats lors de la croissance des nanocristaux.

L'effet de la température sur les propriétés structurales des nanostructures obtenues a également été mis en évidence. Ainsi, plus la température du substrat augmente, plus la taille des particules formées sera grande, réduisant par la même occasion la densité de particules formées. L'étude en température suggère également que pour la température de 425 °C, on observe le tout début du phénomène de coalescence, se traduisant par des particules de très petites tailles (de hauteur subnanométrique) et une densité plus faible. Les tailles et les densités sont également conditionnées par la quantité de matière fournie lors du dépôt. En effet, plus la quantité de matière est faible, plus les structures obtenues sont de petites tailles. Les particules obtenues présentent dans tous les cas, une forte dissymétrie entre le diamètre et la hauteur suggérant plutôt une forme trapézoïdale ou conique plutôt que sphérique.

Notons également, que malgré une réduction de la taille à l'aide de paramètres expérimentaux, aucune propriété de photoluminescence n'a pour l'heure pu être obtenue. Cependant, la maîtrise des paramètres de croissance de la PLD suggère une réduction possible de la taille des nanoparticules, permettant ainsi l'obtention des structures photoluminescentes.



### V.3. Croissance et caractérisation des nanoparticules Si

#### V.3.1. Spectroscopie Raman des nanoparticules de Si

Suite à l'étude sur les nanoparticules de SiGe, une approche similaire a été adoptée pour réaliser la croissance de nanoparticules uniquement constituées de Si. Ainsi, des dépôts à  $2,5 \text{ J/cm}^2$  à  $1 \text{ Hz}$  avec la seule cible de Si ont été effectués à différentes températures pour en étudier les effets sur les structures ainsi formées. Dans un premier temps, c'est la spectroscopie Raman qui permet d'estimer la qualité de la cristallinité de la couche en fonction de la température. De plus, dans l'optique d'obtenir des nanoparticules de taille inférieure  $10 \text{ nm}$ , l'équivalent de matière déposée est également réduit.

On observe l'effet de la température sur les spectres Raman sur la figure V.11. Notons également que pour les dépôts réalisés pour de plus faibles températures (inférieures à  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ ), le spectre obtenu est très proche de celui du substrat, rendant ainsi impossible la validation de la présence de structures cristallines dans la couche de surface. Pour le dépôt réalisé à  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ , on constate un épaulement large et naissant aux alentours des  $485 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est significatif des liaisons Si-Si. Cependant, la largeur de ce pic suggère un début de formation de ces liaisons cristallines dans la couche déposée. Il s'agit alors d'une structure en cours de cristallisation, dont une majeure partie reste amorphe à cette température. Pour la température de  $625 \text{ }^\circ\text{C}$ , ce pic augmente en intensité mais reste encore assez large. La cristallisation est alors plus importante mais pas encore complète. Ces spectres confirment cependant le début de la formation de nanoparticules.

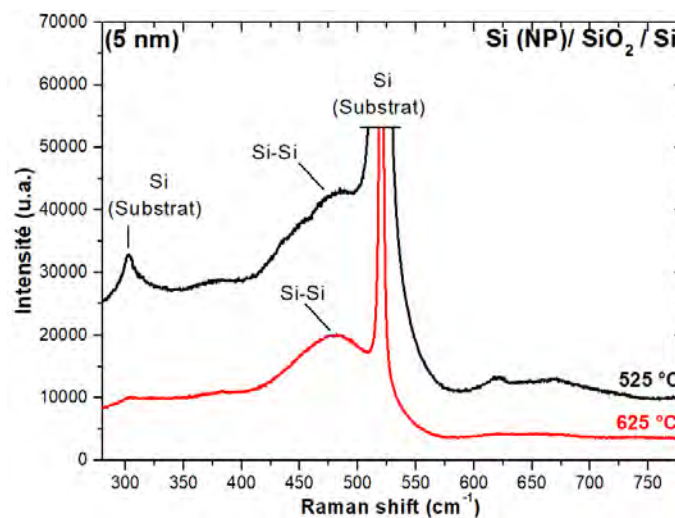
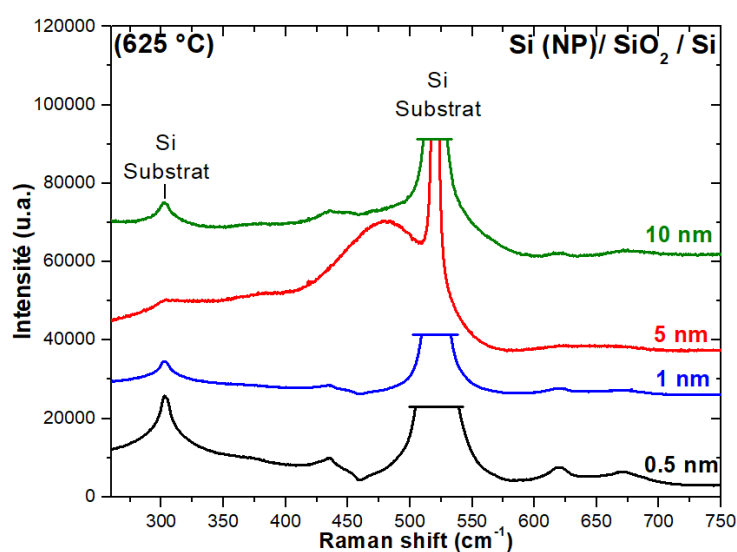


Figure V.11: Spectres Raman des nanocristaux de Si déposés à  $525$  et  $625 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une quantité de matière équivalente déposée de  $5 \text{ nm}$ .

Comme dans le cas des croissances de SiGe, une étude sur la quantité de matière équivalente déposée a été effectuée pour la température optimale et maximale de 625 °C. On observe (Fig. V.12) que les spectres des deux dépôts pour 0,5 et 1 nm (comme pour le SiGe) ne permettent pas de visualiser les liaisons Si-Si de par la trop faible quantité de matière déposée en surface. Le dépôt à 5 nm présente un large épaulement vers 485 cm<sup>-1</sup> représentant la formation des liaisons Si-Si et traduisant encore une fois une cristallisation incomplète des nanoparticules en surface. Le dépôt à 10 nm de matière équivalente ne présente quant à lui pas cet épaulement, seule une très légère augmentation de l'intensité est visible dans cette région. On peut en conclure que pour 10 nm de matière, la température n'est plus suffisante pour permettre la cristallisation de la couche.



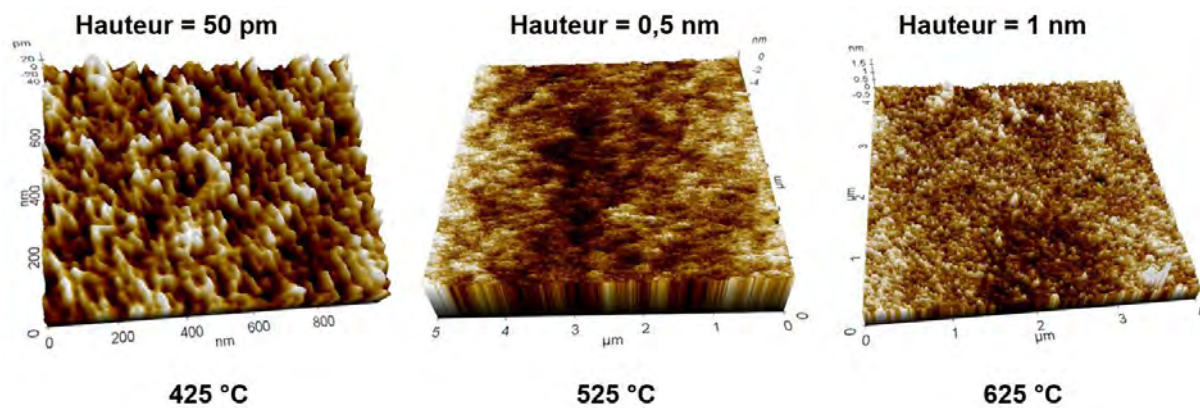
*Figure V.12: Spectres Raman des nanocristaux de Si déposés à 625 °C pour une quantité de matière équivalente déposée de 0,5, 1, 5 et 10 nm.*

Pour conclure sur la spectroscopie Raman des croissances de nanoparticules de Si par PLD, il est possible de confirmer que l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la cristallisation des espèces déposées. La quantité de matière joue également un rôle important dans cette cristallisation, montrant que le phénomène ne peut pas s'établir de manière suffisante lorsque la quantité de matière augmente. Il est nécessaire de compléter ces mesures par de l'imagerie AFM afin de pouvoir visualiser la morphologie des échantillons obtenus.

### V.3.2. Évolution des tailles et des densités des nanoparticules de Si en fonction de la température de croissance

De la même manière que pour les particules de SiGe, l'imagerie AFM est employée pour obtenir une représentation de la morphologie des structures obtenues. Le but étant d'obtenir une évaluation des dimensions de particules présentes en surface de nos couches. Dans un premier temps, on cherche à comprendre l'effet de la température sur la croissance des cristaux.

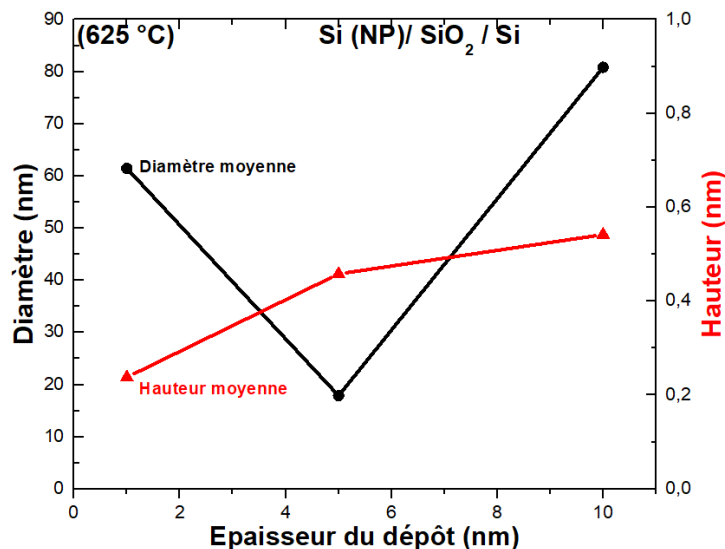
Ainsi, on observe la surface des échantillons de Si pour trois températures différentes. Notons également que la seule utilisation des images 2D est difficile. C'est la raison pour laquelle ce sont les images 3D qui nous serviront de référence dans ce cas. Sur ces images (Fig. V.13), il apparaît que les dépôts effectués à 425 °C ne présentent pas de nanocristaux, la couche de surface semble uniforme (rugosité négligeable). Le dépôt réalisé à 525 °C commence à présenter des structures en cours de formation. Enfin, sur celui obtenu à 625 °C, on observe la présence de particules dont la formation commence tout juste à apparaître (hauteur atteignant les 1 nm). Ces images confirment que seule la température de 625 °C permet d'obtenir un début de coalescence du Si.



*Figure V.13: Imagerie AFM 3D des dépôts de 1 nm de Si pour différentes températures de croissance.*

Dans un second temps, des images de surface des dépôts effectués à 625 °C pour différentes quantités de matière déposées ont été effectuées. Ces images permettent d'extraire, comme précédemment, les tailles (hauteurs et diamètres) des nanoparticules. On observe (Fig. V.14) que la hauteur moyenne des nanoparticules évolue de manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la quantité de matière déposée. Cependant, ces hauteurs sont très faibles et ne dépassent jamais le nanomètre. L'évolution du diamètre moyen des

particules ne suit pas une tendance précise, allant de 60 nm pour un dépôt de 1 nm, à 17 nm pour un dépôt de 5 nm jusqu'à plus de 80 nm pour 10 nm de matière déposée. La combinaison de ces deux dimensions (faible hauteur et grand diamètre) et des comportements associés confirme également que la température utilisée ne permet pas d'obtenir une coalescence parfaite et une cristallisation totale du Si. De plus, l'ensemble des échantillons présente des densités de particules très fortes avec une occupation complète et continue de la surface.



*Figure V.14: Évolution des tailles des nanoparticules Si en fonction de l'équivalent de matière déposée à 625 °C.*

Les images AFM permettent de tirer la conclusion que la température de 625 °C ne permet pas un processus de coalescence du Si dans les conditions optimales. Les nanocristaux observés à cette température sont peu uniformes et pas suffisamment bien formés. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'obtenir des structures dont la morphologie est compatible avec l'apparition de photoluminescence.

### V.3.3. Conclusion sur les particules de Si

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus sur les nanocristaux de Si par PLD sont un peu plus nuancés que ceux démontrés sur SiGe. En effet, la PLD permet bien la croissance de nanoparticules de Si. Dans notre cas, cette croissance est cependant limitée par la température maximum que peut atteindre le dispositif expérimental. Ainsi, au maximum des possibilités de l'équipement (625 °C), on observe le tout début d'un phénomène de coalescence. La température n'étant pas suffisante, l'énergie cinétique nécessaire au libre

mouvement des espèces sur la surface du substrat n'est pas suffisante pour permettre la formation de nanocristaux.

Les structures obtenues ne sont pas nécessairement uniformes et les cristaux formés sont présents sur toute la surface. Ces derniers ne sont pas nécessairement clairement dissociés les uns des autres. Il s'agit (comme le confirme la spectroscopie Raman) d'une cristallisation partielle de la couche contenant toujours une grande quantité de Si amorphe. L'ensemble des échantillons présentent des dimensions totalement incompatibles avec l'apparition de photoluminescence.

#### **V.4. Comparaison des dynamiques de croissance des particules de Si et de SiGe**

Suite à l'analyse des résultats de croissance de nanoparticules de Si et de SiGe, il est nécessaire de développer certains points qui expliquent la différence de comportement entre les deux structures. En effet, dans le cas des nanoparticules de SiGe on peut clairement établir un lien entre les paramètres de dépôt, la morphologie et la structure des nanocristaux formés.

La dynamique de croissance du SiGe est clairement liée à la température utilisée lors du dépôt. Plus la température augmente, plus la taille des cristaux augmentent également. Ce comportement indique clairement que la coalescence du Si et du Ge s'effectue dans de bonnes conditions et est favorisée par les hautes températures. Ainsi, si on considère le point de fusion du Ge comme étant égal à 938 °C à pression atmosphérique standard, la température de pression de vapeur chute sous les 800 °C pour une pression de  $10^{-8}$  mbar. Les dépôts s'effectuant dans cette gamme de pression, la température de dépôt se situe à environ 175 °C du point de fusion du Ge. Il apparait alors que les atomes de Ge présentent une importante mobilité grâce à une énergie cinétique suffisante pour permettre leur mouvement. La présence de Si lors du dépôt vient certainement modifier cette mobilité, mais le phénomène de coalescence est suffisamment établi pour permettre d'obtenir des structures cristallines de bonne qualité et dont la stœchiométrie est contrôlée par l'apport de matière lors de la croissance.

Dans le cas du Si seul, la dynamique est bien différente. Le point de fusion du Si à pression atmosphérique est de 1412 °C. La pression de vapeur de l'élément reste égale à 985 °C à  $10^{-8}$  mbar. Il y a donc un écart de plus de 360 °C entre cette température et celle utilisée

dans l'enceinte. L'énergie cinétique nécessaire pour mettre en mouvement les atomes de Si n'est donc pas suffisante pour permettre le libre mouvement et la coalescence de l'ensemble des atomes de Si arrivant (ou déjà présent) sur la surface de l'échantillon. Cette explication est un point permettant de justifier l'obtention de structures de Si hétérogènes et partiellement cristallisées, là où l'alliage SiGe donne de bons résultats. Il est donc clair que pour obtenir des comportements semblables pour des dépôts de Si seul, il est nécessaire d'augmenter la température lors du dépôt pour permettre d'établir efficacement les mécanismes de coalescence. À cette condition, les dynamiques de croissance devraient alors être relativement semblables mais obéir à des valeurs de températures différentes.

Pour les alliages dont la stœchiométrie est différente, il est fort probable que la température optimale de croissance de nanoparticules soit également différente. En principe, l'intégration progressive de Ge dans les dépôts devrait conduire à une réduction de la température optimale de croissance des nanocristaux. Il en va de même pour les dépôts de Ge seul qui devraient alors suivre une dynamique similaire mais à plus basse température. La maîtrise de ces dynamiques de croissance grâce aux paramètres (température et quantité de matière déposée) permet d'envisager le contrôle de la morphologie et de la densité des nanostructures présentes à la surface de l'échantillon suite au processus de dépôt.

## **V.5. Conclusion sur la croissance des nanoparticules de Si et SiGe par PLD**

Il a été démontré la possibilité d'obtenir des nanocristaux de SiGe par ablation laser pulsée et que ce procédé d'élaboration permet de contrôler de manière efficace la stœchiométrie des espèces déposées. La spectroscopie Raman ainsi que l'analyse des surfaces par AFM confirment la cristallisation des éléments déposés sous forme de nanocristaux. L'effet de la température tout comme celui de la quantité de matière déposée ont clairement été mis en évidence. Ainsi, plus ces deux paramètres ont des valeurs croissantes, plus les cristaux formés seront de grandes dimensions réduisant ainsi, en corrélation, la densité de ces derniers. Les cristaux de SiGe sont de formes coniques ou trapézoïdales et présentent des tailles pour la plupart trop importantes pour permettre d'obtenir des structures photoluminescentes.

La PLD permet également la croissance de cristaux composés uniquement de Si, mais la dynamique de croissance n'a pas pu être vérifiée de par la limitation en température

(maximum 625 °C) du dispositif expérimental utilisé pour cette étude. Cette température maximale correspond au début de l'établissement d'un phénomène de coalescence conduisant à la formation de nanocristaux. Les échantillons ne présentent pas de cristaux homogènes et uniformes et contiennent une grande partie de Si amorphe. Ainsi ces couches ne conviennent pas non plus à l'établissement d'un comportement photoluminescent.

S'agissant avant tout d'une étude préliminaire visant à démontrer les capacités de la PLD à obtenir des nanocristaux semi-conducteurs (notamment dans le cas de SiGe à stœchiométrie contrôlée), les résultats obtenus sont encourageants. La réduction de la dimension des nanocristaux à l'aide de l'optimisation des paramètres de dépôts offre des perspectives très intéressantes pour l'obtention de particules luminescentes.

## Références de la partie V

- [109] O. Pagès, J. Souhabi, V. J. B. Torres, A. V. Postnikov and K.C. Rustagi.  
*Re-examination of SiGe Raman spectra – Linear chain approximation and ab initio calculations.*
- [110] T. S. Petrova, J. Wasyluk, K. Lyutovich, E. Kasper, M. Oehme, K. Rode and A. Waldron (Journal of applied physics 109, 0033502 (2011))  
*Composition and strain in thin  $Si_{1-x}Ge_x$  virtual substrates measured by micro-Raman spectroscopy and x-ray diffraction.*
- [158] F. Stock, L. Diebold, F. Antoni, C. Chowde Gowda, D. Muller, T. Haffner, P. Pfeiffer, S. Roques and D. Mathiot (Applied Surface Sciences 466, 375-380 (2019))  
*Silicon and silicon-germanium nanoparticles obtained by Pulsed Laser Deposition.*





## CHAPITRE VI

# VERS DES DISPOSITIFS FONCTIONNELS



## VI. Vers des dispositifs fonctionnels

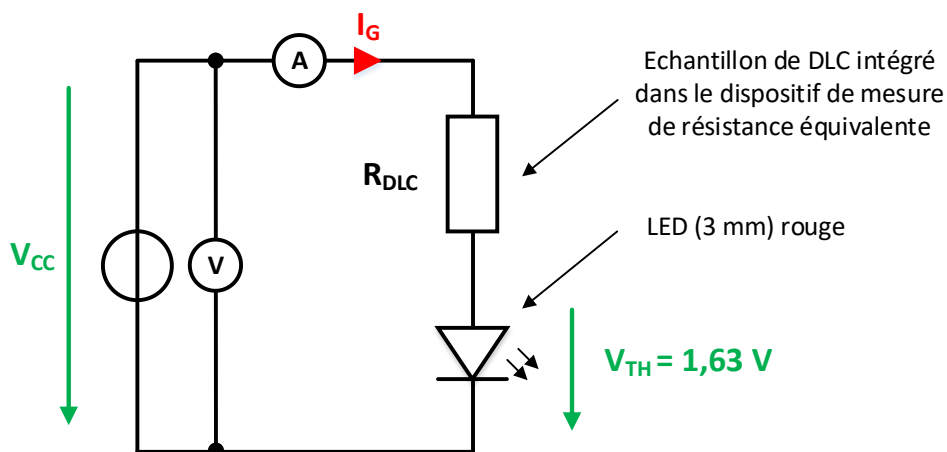
### VI.1. Mise en œuvre du DLC en électronique et optoélectronique

#### VI.1.1. Utilisation du DLC comme résistance transparente

##### VI.1.1.1.1. Dispositif expérimental

À la suite de l'analyse des performances des couches de DLC traitées et notamment la mesure de la résistance équivalente du film, il est intéressant d'envisager l'utilisation de cette technologie comme résistance électrique. En effet, grâce aux propriétés résistives de la couche et en tenant compte de la géométrie du composant, il est possible d'obtenir des résistances de valeurs contrôlées. Ainsi à l'aide d'une grande plage de contrôle de la résistivité (conductivité) à travers le jeu de paramètres de traitement, il est alors possible d'envisager une large gamme de valeurs de résistance. De plus, la technologie de traitement laser permet également de réaliser des résistances de différentes dimensions renforçant également la large gamme de configurations possibles.

Pour confirmer l'utilisation de cette technologie, un dispositif expérimental permettant d'intégrer une couche de DLC dans un circuit électronique (Fig. VI.1) a été réalisé. Pour ce faire, une des méthodes les plus simples est d'utiliser un échantillon de DLC comme résistance de protection pour une LED. Cet échantillon (de résistance  $R_{DLC}$ ) permettra de limiter le courant dans le circuit. Ainsi, il est possible d'étudier le comportement de la couche et d'en étudier ses capacités à conduire le courant et dissiper la puissance.



*Figure VI.1: Schéma électrique du dispositif expérimental validant l'utilisation du DLC traité comme couche résistive transparente.*

La LED rouge utilisée possède une tension seuil mesurée à 1,63 V. Une alimentation de laboratoire réglable permet de générer la tension  $V_{CC}$  appliquée au circuit. Un voltmètre et un ampèremètre sont placés dans le circuit afin de pouvoir caractériser précisément le comportement du montage. L'échantillon du DLC est intégré au circuit grâce au banc de mesure utilisé pour déterminer la résistance équivalente de l'échantillon.

Ce dispositif certes très simple va permettre d'étudier les performances de la couche en terme de conduction fonctionnelle d'un courant plus important que celui utilisé pour effectuer les caractérisations électroniques. Il s'agit également d'un démonstrateur montrant l'utilisation de la couche de DLC comme résistance électronique classique, mais possédant une transparence optique très importante.

#### VI.1.1.1.2. Évaluation des performances de la couche

Grâce à ce dispositif expérimental, il est possible d'évaluer les performances électriques de nos couches de DLC. On s'intéresse notamment à la capacité du DLC traité à conduire un courant de plusieurs mA sur une durée bien plus importante que lors des caractérisations électriques. La capacité de la couche à dissiper la puissance est également importante dans l'optique de l'utilisation de cette technologie dans un composant électronique.

Ainsi, il est intéressant d'utiliser les valeurs de la tension et du courant afin de confirmer la valeur de la résistance de l'échantillon. On peut alors définir la résistance du DLC à l'aide de la relation suivante :

$$R_{DLC} = \frac{V_{CC} - V_{TH}}{I_G}$$

En effectuant plusieurs mesures pour des tensions  $V_{CC}$  différentes, plusieurs valeurs de  $R_{DLC}$  sont déterminées et comparées entre elles afin de valider la stabilité de la couche lors du transport de courant de valeurs différentes. De la même manière, la puissance totale ( $P_{TOT}$ ) dans le circuit est donnée par formule suivante :

$$P_{TOT} = V_{CC} I_G$$

La puissance dissipée dans le DLC se détermine en considérant les pertes Joules ( $P_J$ ) dans la résistance équivalente formée par le film. Connaissant la valeur de la résistance équivalente et du courant traversant cette dernière, on obtient  $P_{DLC}$  correspondant à la puissance dissipée dans la couche de DLC.

$$P_{DLC} = R_{DLC} I_G^2$$

Plusieurs caractérisations vont être réalisées avec différentes tensions d'alimentation  $V_{CC}$ , à savoir 10, 20 et 30 V. Nous allons utiliser un échantillon de 20 nm de DLC déposé en KrF à 5 J/cm<sup>2</sup> sur un substrat de quartz. La couche a ensuite subi un traitement laser à 0,2 J/cm<sup>2</sup> pour 1000 tirs. La mesure de la résistance équivalente (hors circuit) a révélé une valeur de 4,17 kΩ. Cette valeur sert de référence avant la mesure et permet la comparaison avec les résistances déterminées avec les caractérisations électriques. On observe (Tab. VI-1) que les valeurs déterminées avec différents  $V_{CC}$  sont totalement en accord avec la référence préalablement mesurée à l'ohmmètre. De plus, ces valeurs sont identiques quelle que soit la tension appliquée, validant ainsi le parfait comportement linéaire du DLC utilisé comme résistance. De plus, on valide également le caractère fonctionnel de la couche de DLC grâce à l'allumage de la LED pour l'ensemble des valeurs de  $V_{CC}$  appliquées. Du côté de la puissance, on observe également que celle-ci avoisine les 200 mW dans le circuit pour une alimentation fixée à 30 V. Dans ce cas, la puissance dissipée par effet Joule dans le DLC atteint alors 194 mW (pour un courant de 6,83 mA). Cette puissance reste importante pour un film mince et confirme alors la bonne capacité du DLC traité à être utilisé comme résistance électrique.

$V_{CC}$	$I_G$ mesuré	$R_{DLC}$ calculée	$P_{TOT}$	$P_{DLC}$
[V]	[mA]	[Ω]	[mW]	[mW]
10	1,99	4206	19,9	16,7
20	4,39	4185	87,8	80,6
30	6,83	4154	205	194

Tableau VI-1: Résumé des mesures électriques sur l'échantillon de DLC.

À travers l'ensemble de ces mesures, nous avons pu montrer que l'utilisation du DLC traité comme une résistance transparente est parfaitement valide. Le matériau remplit avec satisfaction son rôle résistif et permet une bonne conduction du courant ainsi qu'une bonne dissipation de la puissance dans la couche. De plus, après multiples essais de plusieurs heures (3 x 6 heures), aucune dégradation des performances n'a été observée, confirmant ainsi la stabilité de la couche. Les perspectives offertes par les traitements lasers et la possibilité de faire varier la résistivité ainsi que la géométrie de la couche permet d'envisager une large gamme de résistances avec ce procédé.

## VI.1.2. Perspectives d'utilisation du DLC comme capacité transparente

La dualité du comportement électronique conducteur/isolant du DLC permet d'envisager de concevoir une structure capacitive basée sur des électrodes conductrices en DLC traité et un diélectrique en DLC non traité. La transparence d'une telle structure n'est pas à démontrer. Le véritable défi est d'élaborer un procédé efficace pour réaliser la structure et la caractérisation de cette dernière. Notons que les résistances des électrodes doivent être les plus faibles possibles afin de remplir parfaitement leurs rôles dans la structure capacitive.

L'idée serait de se baser sur un procédé (Fig. VI.2) composé de plusieurs étapes similaires à celles utilisées pour l'élaboration des électrodes transparentes. Si on considère un substrat transparent comme le verre par exemple, la première étape consiste en un dépôt d'une fine couche de DLC par PLD. Le film ainsi formé sur le verre est ensuite traité par laser afin d'apporter la conductivité de surface à la couche. On obtient alors une première électrode de la capacité. Afin de conserver un accès à cette électrode, pour le reste du procédé il sera nécessaire de masquer une partie de celle-ci. Ce masquage peut s'envisager soit à l'aide d'une étape de lithographie, soit par l'utilisation d'un masquage métallique permettant d'empêcher le dépôt et le traitement sur cette partie de la structure lors des étapes suivantes. Ensuite, une nouvelle étape de dépôt de DLC par PLD est réalisée afin d'obtenir la couche isolante qui remplira le rôle de diélectrique dans la structure.

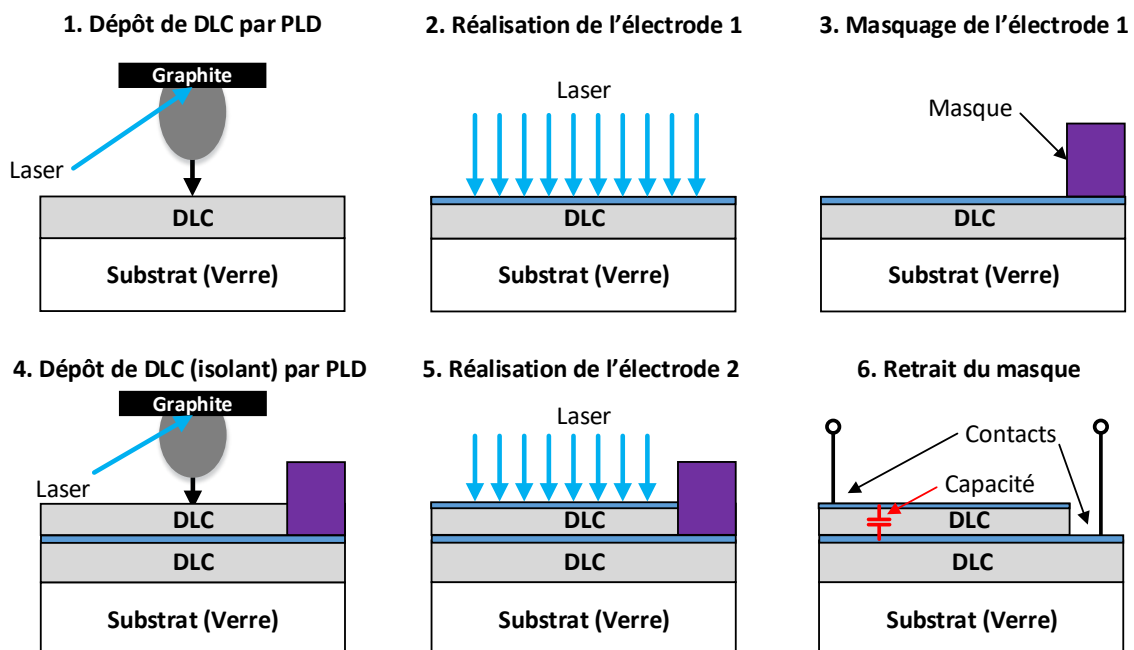


Figure VI.2: Vue de l'esprit du procédé d'élaboration d'une capacité en technologie DLC.

On réalise à nouveau un traitement laser visant à rendre conductrice la surface supérieure de la cellule permettant d'obtenir ainsi la seconde électrode de la capacité. Si nécessaire, on ajoute une étape permettant le retrait du masque préservant la première électrode des étapes suivantes à sa réalisation. La structure obtenue est alors composée de deux électrodes séparées par un isolant, et devrait remplir les fonctions d'une capacité électrique.

Le procédé décrit ici est une première approche pour une future étude de développement de composants électroniques transparents en technologie DLC. La réalisation de la résistance s'est faite en complément de l'utilisation de cette technologie pour les électrodes transparentes. La capacité a simplement été théorisée à partir de cette étude et permettrait une étude approfondie de la nature diélectrique du DLC en couche mince. L'étude peut s'envisager dans un premier temps par l'intégration de DLC comme diélectrique (caractéristique isolante et optimisation de son épaisseur) entre deux électrodes métalliques afin de valider ses performances (effet capacitif sur une structure Métal – DLC – Métal). De plus, l'amélioration de la résistance des électrodes (devant être la plus faible possible) est également un point important, tout comme la qualité des contacts d'accès à la structure.

En conclusion de l'utilisation du DLC dans les composants électroniques et notamment dans une technologie transparente à base de carbone offrent des perspectives très attrayantes.

## **VI.2. Perspectives d'utilisation du DLC et des nanoparticules semi-conductrices**

### **VI.2.1. Vers une utilisation du DLC comme électrode dans une cellule solaire**

Ayant montré les performances prometteuses du DLC traité comme électrode transparente, il est envisageable d'inclure cette technologie dans un dispositif photosensible ou photoémetteur. En effet, dans une cellule solaire l'électrode de collection des charges en surface est habituellement réalisée en ITO ou sous la forme d'un peigne métallique. Il est possible d'imaginer remplacer cette dernière par une couche de DLC traitée apportant la transparence et la conductivité nécessaire au bon fonctionnement du dispositif.



Cependant, l'intégration de cette technologie dans une cellule solaire (et même dans une LED ou un écran LCD par exemple) nécessite l'ajout d'un certain nombre de conditions permettant de conserver un comportement identique à son fonctionnement habituel. En effet, contrairement aux électrodes classiques qui présentent une conductivité sur l'ensemble de la couche, le DLC traité n'est conducteur que sur quelques nanomètres (typiquement 2 nm) en surface. Il est donc nécessaire de travailler avec des épaisseurs de matière très faible pour permettre d'approcher un comportement similaire. Ainsi le caractère isolant du DLC en profondeur ne doit pas empêcher le passage des charges entre le haut de l'électrode et la cellule. Il est obligatoire de travailler à faible épaisseur pour permettre le passage par effet tunnel de ces charges et ainsi remplir la fonction souhaitée.

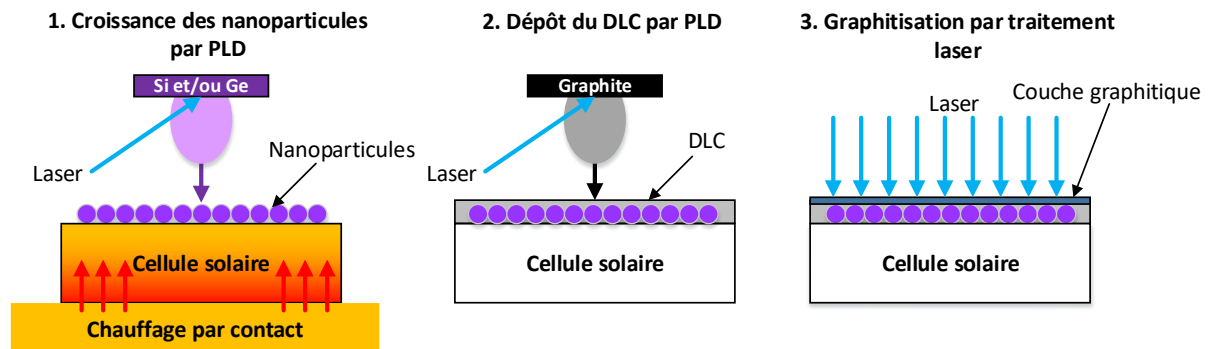
Notons également que le procédé permettant d'intégrer cette technologie reste relativement identique à celui utilisé pour élaborer les échantillons présentés dans cette étude. Il est possible de réaliser directement le dépôt de DLC sur le dispositif souhaité et d'effectuer le traitement laser de surface par la suite dans le but de rendre celui-ci conducteur. Il est néanmoins nécessaire d'étudier pour les différents cas, l'influence éventuelle de l'énergie résiduelle du faisceau laser de traitement sur les premières couches du dispositif. En effet, la réduction nécessaire de l'épaisseur du DLC conduit inévitablement à l'augmentation de l'énergie ayant traversée l'ensemble de la couche. Il est donc nécessaire de prendre en compte les éventuels effets indésirables du laser UV sur l'ensemble du dispositif.

Malgré ces quelques limites et conditions nécessaires à l'intégration du DLC dans les dispositifs photovoltaïques ou photoémetteurs, cette technologie offre d'intéressantes et nombreuses perspectives. Elle est plus économique que les technologies standards et se veut une solution viable dans ces domaines.

### **VI.2.2. Vers l'intégration des nanoparticules dans le DLC pour les cellules solaires**

Ayant démontré les possibilités qu'offre la PLD pour synthétiser des nanoparticules de Si et de SiGe, il est intéressant d'étudier la possibilité de combiner cette synthèse avec la technologie DLC. Dans cette perspective, il est possible d'envisager un procédé d'élaboration composé de trois principales étapes (Fig. VI.3). Ainsi, dans une première étape, les nanoparticules vont être synthétisées par ablation laser pulsée. Les propriétés de ces nanoparticules (taille, densité et stœchiométrie) peuvent être contrôlées à l'aide des

paramètres du procédé. Cette étape se déroule à haute température (jusqu'à 900 °C) afin de permettre la coalescence des espèces ablatées de la cible. Dans une seconde étape, les nanocristaux sont encapsulés dans une couche de DLC à l'aide d'une étape d'ablation laser de carbone. Enfin, une dernière étape de traitement laser de surface de la couche de DLC va permettre de rendre la surface du DLC conductrice et former ainsi l'électrode. On obtient alors une structure multicouche contenant des nanocristaux intégrés dans une matrice de DLC dont la surface a été graphitisée.



*Figure VI.3: Procédé permettant l'intégration de nanoparticules semi-conductrices dans une électrode de DLC pour des applications photovoltaïques.*

Il s'agit là d'une perspective intéressante pour l'avenir de ces deux technologies. Cependant, certaines limites nécessitent encore un travail important d'optimisation pour rendre un tel système possible. En effet, la croissance des nanoparticules se faisant à haute température, elle doit être effectuée avant tout dépôt de DLC car ce dernier n'est pas stable lors de sa mise en température. Il n'est donc possible que d'envisager la croissance d'une seule couche de nanoparticules. D'autre part, il faut également garder à l'esprit que si on souhaite utiliser le DLC comme électrode, ce dernier doit être de faible épaisseur afin de pouvoir permettre le passage des charges par effet tunnel entre la surface graphitique et le reste de la structure. Cette épaisseur doit donc être compatible avec l'intégration des nanoparticules dans la couche. On peut ajouter dans la liste des contraintes éventuelles, celle de l'impact possible du traitement laser sur les nanostructures présentes dans le DLC.



## CHAPITRE VII

# CONCLUSION GÉNÉRALE



## VII. Conclusion

### VII.1. Conclusion générale sur les procédés présentés

Dans ce travail de thèse, il a été démontré la possibilité d'obtenir des électrodes transparentes à base de carbone uniquement à l'aide de technologies lasers. La combinaison de la croissance du DLC par ablation laser pulsée de carbone et d'un traitement laser de la couche permet la réalisation d'un film conducteur en surface et transparent.

Les conditions permettant d'arriver à un tel résultat ont été étudiées en détail. Elles nécessitent l'utilisation d'un DLC déposé en KrF combiné à des paramètres de traitement laser compris dans des conditions établies dans cette étude. Ainsi, les traitements lasers doivent s'effectuer dans une ambiance de gaz neutre et dans une gamme d'énergie surfacique permettant l'apparition de la conductivité tout en préservant l'intégrité de la couche (typiquement entre 0,1 et 0,25 J/cm<sup>2</sup>). C'est la combinaison entre cette énergie surfacique et le nombre de tirs appliqués qui va conditionner la valeur de la conductivité de la couche. Des résultats de conductivité et de transparence très convaincants ont été obtenus avec cette technologie. Ce procédé permet la synthèse d'électrodes transparentes en DLC mais il est également possible d'envisager la réalisation de structures similaires sur une vaste gamme de substrats. Il en va de même de l'adaptation d'un tel procédé à de grandes surfaces grâce à l'existence de la PLD « grande surface » (actuellement en cours de développement) et à la possibilité d'effectuer des traitements lasers par balayage.

Ensuite, la croissance des nanoparticules semi-conductrices par ablation laser pulsée de cibles Si et Ge a également été démontrée. Cette partie de l'étude a mis en évidence que ce procédé permet de contrôler de manière efficace la taille, la densité et surtout la stœchiométrie des couches. Le contrôle de stœchiométrie est en effet un élément très intéressant et inédit avec cette méthode d'agencement contiguë des cibles de Si et Ge offrant de nombreuses possibilités d'alliages.

## VII.2. Conclusion sur les résultats et les performances obtenues

Les échantillons de DLC traités présentent (en fonction des conditions de traitement) des conductivités très intéressantes approchant les performances de l'ITO (dans la gamme des  $10^3$  à  $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Bien que la transmittance en soit légèrement différente, le DLC traité présente également une très bonne transparence dans le domaine visible (85 %). L'objectif en terme de performances est atteint, même s'il reste des voies d'amélioration des performances (notamment en terme de conductivité). La mise en œuvre du DLC comme résistance transparente dans un circuit électrique montre que la couche est fonctionnelle et permet son utilisation dans le domaine de l'optoélectronique.

Concernant la croissance de nanocristaux de Si, la cristallisation des nanoparticules n'est pas clairement établie, ceci est notamment dû à la limitation en température de notre dispositif expérimental. Pour les nanocristaux de SiGe, la croissance par ablation laser a démontré qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de tailles et de densités contrôlées en fonction de la température de croissance. D'autre part, le contrôle de la stœchiométrie des couches a parfaitement été maîtrisé. Cependant, les mesures de photoluminescence pratiquées sur l'ensemble des échantillons n'ont révélé aucune aptitude à la conversion optique. Cette absence de photoluminescence s'explique principalement par une très forte densité de particules en surface mais également à des tailles trop importantes (supérieures à 10 nm) empêchant ainsi la mise en place des mécanismes de confinement quantique dans les nanostructures. L'absence de ce comportement ne permet ainsi pas d'effectuer l'intégration de ces structures dans le DLC en vue d'une adaptation sur un module solaire.

En guise de conclusion, nous pouvons dire en quelques mots que les performances des électrodes de DLC se placent dans la même gamme que celles de l'ITO. L'objectif est donc atteint en terme de performances des DLC traités, laissant de plus une intéressante marge de progression grâce à l'optimisation des paramètres de traitement.

### VII.3. Perspectives générales à ces études

La technologie DLC notamment offre une entière compatibilité avec les dispositifs optoélectroniques ou photovoltaïques en tant qu'électrode transparente de surface. Un des points clés de futures études concernerait la détermination des épaisseurs limites permettant le passage des charges par effet tunnel entre la couche conductrice en surface et le reste de la structure, voir la réduction de la couche de DLC à la simple épaisseur de la couche graphitique. Le second axe de perspectives offertes par le DLC est son utilisation comme matériau pour des composants électroniques transparents. Ayant démontré son utilisation comme résistance transparente, l'étape suivante serait de s'intéresser à la réalisation d'une structure capacitive. Une étude détaillée des propriétés diélectriques du DLC non traité serait mise à profit pour permettre la synthèse d'une structure transparente fonctionnant tel un condensateur. L'étape ultime serait d'utiliser toujours cette technologie pour réaliser des transistors à l'aide de matériaux carbonés uniquement, présentant ainsi une transparence importante.

Dans le domaine photovoltaïque, l'intérêt de l'intégration de nanocristaux semi-conducteurs dans les cellules n'est plus à démontrer car déjà très étudié. L'augmentation du rendement des modules solaires à l'aide de nanocristaux photoluminescents est largement étudiée ces dernières années. La synthèse de nanoparticules SiGe dont la stœchiométrie est contrôlée à l'aide de l'utilisation de deux cibles différentes présente un sérieux avantage par rapport aux techniques de synthèse habituelles (utilisation de cibles stœchiométriques ou compensées).

La combinaison entre les deux technologies, DLC et nanoparticules de Si et de SiGe présente aussi un très grand intérêt pour la filière photovoltaïque, en offrant une solution au remplacement de l'ITO tout en permettant l'intégration de nanoparticules. Un travail important reste à effectuer de sorte à obtenir des tailles de nanocristaux optimales permettant ainsi une photoluminescence importante. L'encapsulation des nanoparticules dans les électrodes de DLC tout en conservant les performances optimales des deux éléments est également un challenge.

Pour conclure ce travail de thèse, on peut dire que les perspectives de recherche sont encore nombreuses et intéressantes. Le procédé et les technologies employées présentent encore de nombreuses possibilités d'innovation dans les domaines de la microélectronique, de l'optoélectronique et du photovoltaïque.





## Communications des travaux de thèse

### Publications :

1. *“High performance diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for conductive electrode applications.”*  
**F.Stock**, F.Antoni, F. Le Normand, D. Muller, M. Abdesselam, N. Boubiche, I. Komissarov.  
*Applied Physics A 123:590 (2017)*  
DOI 10.1007/s00339-017-1207-8
2. *“UV laser annealing of Diamond-Like Carbon layers obtained by Pulsed Laser Deposition for optical and photovoltaic applications”*  
**F.Stock**, F.Antoni, L. Diebold, C. Chowde Gowda, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, N. Boubiche, F. Le Normand and D. Muller  
*Applied Surface Science 464, 562-566 (2019)*  
DOI 10.106/j.apsusc.2018.09.085
3. *“Silicon and silicon-germanium nanoparticles obtained by Pulsed Laser Deposition”*  
**F.Stock**, L. Diebold, F.Antoni, C. Chowde Gowda, D. Muller, T. Haffner, P. Pfeiffer, S. Roques, D. Mathiot  
*Applied Surface Science 466, 375-380 (2019)*  
DOI 10.1016/j.apsusc.2018.10.064

### Conférences internationales :

1. [Oral] *“Size controlled stoichiometric silicon-germanium nanoparticles obtained by pulsed laser deposition”.*  
**F.Stock**, F. Antoni, F. Le Normand and P. Pfeiffer  
E-MRS, STRASBOURG, Mai 2017, Symposium X: *“New frontiers in laser interaction: form hard coatings to smart materials”.*
2. [Oral] *“Diamond-Like Carbon (DLC) layers obtained by Pulsed Laser Deposition in different conditions for conductive electrodes application”.*  
F.Stock, **F. Antoni** and F. Le Normand.  
E-MRS, STRASBOURG, Mai 2017, Symposium X: *“New frontiers in laser interaction: form hard coatings to smart materials”.*
3. [Oral] *“UV Laser annealing of Diamond-Like Carbon layer obtained by Pulsed Laser Deposition for optic and photovoltaic applications”.*  
**F.Stock**, C. Chowde Gowda, F. Antoni and F. Le Normand  
E-MRS, STRASBOURG, Juin 2018, Symposium X: *“Photons-assisted synthesis on processing of materials in nano-microscale”.*

4. [Oral] *“Morphological study of silicon-germanium nanoparticles obtained by pulsed laser deposition”*.  
F. Stock, **L. Diebold**, F. Antoni, D. Muller, S. Roques and P. Pfeiffer  
E-MRS, STRASBOURG, Juin 2018, Symposium X: *“Photons-assisted synthesis on processing of materials in nano-microscale”*.
5. [Oral] *“UV Laser annealing of Diamond-Like Carbon layers : A process to produce transparent conductive electrodes and components”*.  
**F. Stock**, F. Antoni, D. Aubel, S. Hajjar-Garreau and D. Muller  
E-MRS, NICE, Mai 2019, Symposium V: *“Laser interactions with materials: from fundamentals to applications”*

### **Conférences nationales :**

1. [Oral + poster] *“Étude structurale des couches de DLC obtenues par PLD et traitement laser de surface des dépôts”*.  
**F. Stock**, F. Antoni, F. Le Normand, N. Boubiche, D. Muller, M. Abdesselam  
JNRDM 2017, STRASBOURG, Novembre 2017.
2. [Oral] *“Traitements laser de surface de couches de carbone amorphe obtenues par ablation laser pulsée pour applications optoélectroniques et photovoltaïques”*.  
**F. Stock**, F. Antoni, L. Diebold, F. Le Normand et D. Muller  
CNRIUT 2018, AIX EN PROVENCE, 7 et 8 Juin 2018.  
**PRIX DE LA MEILLEURE COMMUNICATION ORALE**
3. [Oral] *“Traitement par laser UV de couches de DLC obtenues par ablation laser pulsée du carbone : une méthode innovante pour l’élaboration d’électrodes transparentes”*.  
**F. Stock**, F. Antoni, D. Aubel, S. Hajjar-Garreau and D. Muller  
JNRDM 2019, ISSN 2496-0160, MONTPELLIER, Juin 2019

## Références

- [1] E. Becquerel (29 juillet 1839)  
*Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson (May 1954, Journal of Applied Physics 25 (5): 676–677)  
*A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*
- [3] National Renewable Energy Laboratory (NREL)  
<http://www.nrel.gov/>
- [4] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu and H. Cheng (Langmuir 29, 45, 13836-13842 (2013))  
*Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing*
- [5] H. Kim and C.M. Gilmore (Journal of Applied Physics 86, 6451 (1999))  
*Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*
- [6] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoc (Applied Physics Reviews, Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005))  
*A comprehensive review of ZnO materials and devices*
- [7] G. Wisz, I. Virt, P. Sagan, P. Potera and R. Yavorskyi (Nanoscale Res Lett 12-253 (2017))  
*Structural, optical and electrical properties of Zinc oxide layers produced by pulsed laser deposition method.*
- [8] Coating Materials News (Vol 18, Issue 1 (March 2008))  
*Solar cells need coatings also.*
- [9] J. Kim, G.V. Naik, A.V. Gavrilenko, K. Dondapati, V.I. Gravrilenko, S.M. Prokes, O.J. Glembocki, V.M. Shalaev and A. Boltasseva (Phys. Rev. X 3, 041037 (December 2013))  
*Optical properties of gallium-doped zinc oxide – As low-loss plasmonic material: First-principles theory and experiment.*
- [10] K. Ramamoorthy, K. Kumar, R. Chandramohan and K. Sankaranarayanan (Materials Science and Engineering B 126, 1-15 (2006))  
*Review on material properties of IZO thin films useful as epi-n-TCOs in opto-electronic (SIS solar cells, polymeric LEDs) devices.*
- [11] Z. Zhu, C. Liu, J. Xu, Q. Jiang, H. Shi and E. Liu (Electronic Materials Letters, Vol 12, Issue 1, 54-58 (7 January 2016))  
*Improving the electrical conductivity of PEDOT:PSS films by binary secondary doping.*
- [12] J. Saghaei, A. Fallahzadeh and M.H. Yousefi (Organic Electronics 19, 70-75 (2015))  
*Improvement of electrical conductivity of PEDOT:PSS films by 2-Methylimidazole post treatment.*

- [13] N. Yuca, N. Karatepe, F. Yakuphanoglu and Y.H. Gursel (Acta Physica Polonica A 123, (2012))  
*Thermal and electrical properties of carbon nanotube based materials.*
- [14] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard and A.G. Rinzler (Science Vol 305, (27 august 2004))  
*Transparent, conductive carbon nanotube films.*
- [15] P.R. Bandaru (Journal of nanoscience and nanotechnology 7, 1-29, (2007))  
*Electrical properties and applications of carbon nanotube structures.*
- [16] J. Liu, L. Guo, X. Liu, S. Li, X. Liu, X. Shen, S. Chang, K. Cheng and Z-L Du (Applied energy materials 1, 783-789 (2018))  
*Protection-free Ag nanowires as a transparent conductive electrode for improved Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> (CIGS)-based photovoltaic performances.*
- [17] H. Zhai, Y. Li, X. Wang, R. Wang, L. Shi, R. Wang and J. Sun (Nano Research 11, 1956-1966 (2018))  
*Semi-transparent polymer solar cells with all-copper nanowire electrodes.*
- [18] Le Monde (6 octobre 2010)  
*Distingué par le comité Nobel, le graphène va révolutionner l'industrie électronique.*
- [19] H.O. Pierson  
*Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*
- [20] J. Robertson (Materials Science and Engineering R 37 129-281, 6451 (1999))  
*Diamond-like amorphous carbon*
- [21] N. Konghuthot, C. Euaruksakul, P. Photongkam and P. Wongpanya (Journal of Metals, Materials and Minerals 23 No1 ,35-40 (2013))  
*Characterization of Diamond-like Carbon (DLC) films deposited by filtered cathodic vacuum arc*
- [22] A. LiBassi, A.C. Ferrari, V. Stolojan, B.K. Tanner, J. Robertson and L.M Brown (Diamond and related materials 9, 771-776 (2000))  
*Density sp<sup>3</sup> content and internal layering of DLC films by X-ray reflectivity and electron energy loss spectroscopy*
- [23] A. Varade, K. Niranjana Reddy, D. Saseen, A. Krishna, M. Chellamalai and P.V. Shashikumar (Procedia engineering 97, 1452-1456 (2014))  
*Detailed Raman study of DLC coating on Si(100) made by RF-PECVD*
- [24] G. Reise, B. Keiper, S. Weissmantel and U. Falke (Applied surface science 127-129, 500-506, (1998))  
*Pulsed laser deposition and modification of diamond-like carbon films*
- [25] H. Ito and K. Yamamoto (Kobelco technology review 35 (2017))  
*Mechanical and tribological properties of DLC films for sliding parts*
- [26] Q. Wei, A.K. Sharma, J. Sankar and J. Narayan (Composites: Part B 30, 675-684, (1999))  
*Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition*

- [27] L. Valentini, E. Braca and J.M. Kenny (Transactions on Engineering Sciences 25 (1999))  
*Mechanical properties of diamond and DLC thin coatings*
- [28] X. Shi, D. Flynn, B.K. Tay, S. Praver, K.W. Nugent, S.R.P Silva, Y. Lifshitz and W.I. Milne (Philosophical Magazine B 76, 351-361 (1997))  
*Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high  $sp^3$  fraction deposited using a filtered cathodic arc*
- [29] M. Jelinek, T. Kocourek, J. Remsa, J. Miksovsky, J. Zemek, K. Smetana, B. Dvorankova and T. Luxbacher (Applied Physics A 101, 579-583 (2010))  
*Diamond/graphite content and biocompatibility of DLC films fabricated by PLD*
- [30] E. Salgueiredo, M. Vila, M.A. Silva, M.A. Lopes, J.D. Santos, F.M. Costa, R.F. Silva, P.S. Gomes and M.H. Fernandes (Diamond and Related Materials, 878-881 (2008))  
*Biocompatibility evaluation of DLC-coated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrates for biomedical applications*
- [31] O.D. Coskun and T. Zerrin (Diamond and Related Materials 56, 29-35 (2015))  
*Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering*
- [32] M. Ikeyama, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, Y. Hayakawa and T. Miyajima (Surface and Coatings Technology 201, 8112-8115 (2007))  
*DLC coatings on inner walls of PET bottles by a simplified PBI technique*
- [33] A. Grill (Thin Solid Films 355-356, 189-193 (1999))  
*Electrical and optical properties of diamond-like carbon*
- [34] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, H.J. Scheibe, S. Voellmar, B. Schultrich, A. Breskin, R. Chechik, E. Shefer, D. Bacon, R. Kalish and A. Hoffman (Diamond and related materials 6, 687-693 (1997))  
*Optical and photoemission studies of DLC films prepared with a systematic variation of the  $sp^3:sp^2$  composition*
- [35] H-J. Scheibe and B. Schultrich (Thin Solid Films 246, 92-102 (1994))  
*DLC films deposition by Laser-Arc and study of properties*
- [36] T. Sonoda, S. Nakao and M. Ikeyama (Vacuum 84, 666-668 (2010))  
*Deposition of Ti/C nanocomposite DLC films by magnetron DC sputtering with dual targets*
- [37] A.P. Mousinho and R.D. Mansano (Applied Surface Science 254, 189-192 (2007))  
*Influence of the plasma parameters and nitrogen addition on the electrical characteristics of DLC films deposited by inductively coupled plasma deposition*
- [38] A. Grill, B. Meyerson, K.E. Spear, and J.P. Dismukes (in New York : Wiley © (1994))  
*Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*
- [39] A.A. Voevodin and M.S. Donley (Surface & coatings technology 82, 199-213, (1996))  
*Pulsed laser deposition and modification of diamond-like carbon films*
- [40] P.T. Murray and D.T. Peeler (Applied Surface Science 69, 225-230, (1993))  
*Dynamics of graphite photoablation: kinetic energy of the precursors to diamond-like carbon*

- [41] J-J. Gaumet, A. Wakisaka, Y. Shimizu and Y. Tamori (Journal of chemical society 89, 1667-1670 (1993))  
*Energetics for carbon clusters produced directly by laser vaporization of graphite: Dependence of laser power and wavelength*
- [42] A.A. Poretzky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison Jr and M.M. McGibbon (Applied Surface Science 96-98, 859-865, (1996))  
*Comparative diagnostics of ArF- and KrF-laser generated carbon plumes used for amorphous diamond-like carbon film deposition*
- [43] J.F. Pern, K. Touryan, Zh. Panosyan, A.A. Gippius, J.A. Kontsevov (National Renewable Energie Laboratory – conference paper (2005))  
*Diamond-like carbon coatings as encapsulants for photovoltaic solar cells*
- [44] C-R. Lin, H-M. Chang and C-K. Chang (International Journal of Photoenergy 612163 (2013))  
*Fabrication of high transparency diamond-like carbon coating on D263T glass at room temperature as an antireflection layer*
- [45] N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, A.G. Rozhin, V.N. Dikusha, M. Kittler and W. Seifert (Solar Energy Materials & Solar Cells 72, 597-603 (2002))  
*Silicon solar cells with antireflection diamond-like carbon and silicon carbide films*
- [46] S. Cho and M.S. Fuhrer (Center of nanophysics and advanced materials, University of Maryland, (2008))  
*Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point of graphene*
- [47] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Sauber, N.M.R. Peres and A.K. Geim (Science 320, 5881, 1308 (2008))  
*Fine structure constant defines visual transparency of graphene*
- [48] A. Hosseinzadeh, S. Bidmeshkipour, Y. Abdi, E. Arzi and S. Mohajerzadeh (Applied Surface Science 448, 71-77 (2018))  
*Graphene based strain sensors: A comparative study on graphene and its derivatives*
- [49] M. Anju and N.K. Renuka (Nano-Structures & Nano-Objects 17, 194-217 (2019))  
*Graphene-dye hybrid optical sensors*
- [50] E. Shi, H. Li, W. Xu, S. Wu, J. Wei, Y. Fang and A. Cao (Nano Energy 17, 216-223 (2015))  
*Improvement of graphene-Si solar cells by embroidering graphene with a nanotube spider-web*
- [51] M. F. Bhopal, D.W. Lee, S.H. Lee, A.R. Lee, H.J. Kim and S.H. Lee (Materials Letter 234, 237-240 (2019))  
*Selective nickel/silver front metallization for graphene/silicon solar cells*
- [52] M.Z. Iqbal and A.-U. Rehman (Solar Energy 169, 634-647 (2018))  
*Recent progress in graphene incorporated solar cell devices*
- [53] T. Laurila, A. Rautiainen, S. Sintonen, H. Jiang, E. Kaivosoja and J. Koskinen (Materials science and engineering C 34, 446-454 (2013))  
*Diamond-like carbon (DLC) thin film bioelectrodes : Effect of thermal post-treatments and the use of Ti adhesion layer*

- [54] R.A. Ismail, W.K. Hamoudi and K.K. Saleh (Materials science in semiconductor processing 21, 194-199 (2014))  
*Effect of rapid thermal annealing on the characteristics of amorphous carbon/n-type crystalline silicon heterojunction solar cells*
- [55] N. Boubiche, J. El-Hamouchi, J. Hulik, M. Abdesslam, C. Speisser, F. Djeflal and F. Le Normand (Diamond 91, 190-198 (2019))  
*Kinetics of graphitization of thin diamond-like carbon (DLC) films catalysed by transition metal*
- [56] D. Saint-Pierre, J. Garnier, G. Egaud, E. Baubeau and C. Mauclair (Physics Procedia 83, 1178-1183, (2016))  
*Fast uniform micro structuring of DLC surfaces using multiple ultrashort laser spots through spatial beam shapping*
- [57] V. Vinciunaite, A. Grigonis, A. Medvid and R. Zabels (Acta physica polonica A 123, (2013))  
*Changes in amorphous hydrogenated carbon films by ultraviolet and infrared laser irradiation*
- [58] K. Lee and H. Ki (Acta Material 111, 315-320 (2016))  
*Rapid fabrication of transparent conductive films with controllable sheet resistance on glass substrates by laser annealing of diamond-like carbon films*
- [59] J. Szmidt, R.B. Beck, S. Mitura and A. Sokolowska (Diamond and related Materials 3, 853-857 (1994))  
*Application of diamond-like layers as gate dielectric in metal/insulator/semiconductor transistor*
- [60] S. Takabayashi, S. Ogawa, Y. Takakuwa, H-C. Kang, R. Takahashi, H. Fukidome, M. Suemitsu, T. Suemitsu and T. Otsuji (Diamond and related Materials 22, 118-123 (2012))  
*Carbonaceous field effect transistor with graphene and diamondlike carbon*
- [61] E. Drexler (1986)  
*Engines of Creation*
- [62] Y. Cao, J. Xu, Z. Ge, Y. Zhai, W. Li, X. Jiang and K. Chen (Journal of Materials Chemistry C 46 (2015))  
*Enhanced broadband spectral response and energy conversion efficiency for hetero-junction solar cells with graded-sized Si quantum dots/SiC multilayers*
- [63] D. Das (Solid State Communications 108 No 12, 983-987 (1998))  
*Quantum confinement effects in nano-silicon thin films*
- [64] I. Fraj, L. Favre, T. David, M. Abbarchi, K. Liu, J.B. Claude, A. Ronda, M. Naffouti, F. Saidi, F. Hassen, H. Maaref, J.N. Aqua and I. Berbezier (Applied Surface Science 419, 479-483 (2017))  
*Red-luminescence band: A tool for the quality assessment of germanium and silicon nanocrystals*
- [65] T. Hawa and M.R. Zachariah (Journal of aerosol science (2005))  
*Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles*



- [66] A. Arcidiacono, N.R. Bieri, D. Poulidakos and C.P. Grigoropoulos (International journal of multiphase flow 30, 979-994 (2004))  
*On the coalescence of gold nanoparticles*
- [67] C. Schöllhorn, M. Oehme, M. Bauer and E. Kasper (Thin solid film 336, 109-111 (1998))  
*Coalescence of germanium islands on silicon*
- [68] A. Ceylan, L.T. Yildirim, S. Ozcan and S.I. Shah (Materials science in semiconductor processing 34, 8-13 (2015))  
*Rapid thermal annealing induced formation of Ge nanoparticles in ZnO thin films : A detailed SAXS study*
- [69] G. Palasantzas, T. Vystavel, S.A. Koch and J.Th.M. De Hosson (Journal of applied physics 99, 024307 (2006))  
*Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing*
- [70] L. Nikolova, R.G. Saint-Jacques, C. Dahmoune, G.G. Ross (Surface & coatings technology 203, 2501-2505 (2009))  
*Si nanoparticle formation in SiO<sub>2</sub> by Si ion implantation: Effect of energy and fluence on size distribution and on SiO<sub>2</sub> composition*
- [71] J. Martin-Sanchez, L. Marques, E.M.F. Vieira, Q.T. Doan, A. Marchand, A. El Hdiy, A.G. Rolo, S.R.C. Pinto, M.M.D. Ramos, A. Chahboun and M.J.M. Gomes (Journal of nanoparticle research 14:843 (2012))  
*Ge nanocrystals with highly uniform size distribution deposited on alumina at room temperature by pulsed laser deposition: structural, morphological, and charge trapping properties*
- [72] D. Riabinina, C. Durand, M. Chaker and F. Rosei (COLA'05 : 8<sup>th</sup> international conference on laser ablation)  
*Photoluminescent Si and Ge nanoparticles by reactive PLD*
- [73] J.R. Rani, V.P.M. Pillai, R.S. Ajimsha, M.K. Jayaraj and R.S. Jayasree (Journal of applied physics 100 (2006))  
*Effect of substrate roughness on photoluminescence spectra of silicon nanocrystals grown by off axis pulsed laser deposition*
- [74] O. Mourad (Thèse de l'université Mentouri Constantine, Faculté des sciences exactes (2009))  
*Étude du silicium poreux destine aux cellules solaires*
- [75] W. Shockley and H. Queisser (Journal of applied physics vol 32, no 3 (1961))  
*Detailed balance of efficiency limit of p-n junction solar cells*
- [76] S. Rühle (Solar energy 130, 139-147 (2016))  
*Tabulated values of the Shockley – Queisser limit for single junction solar cells*
- [77] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie (Wiley Photovoltaics (2017))  
*Solar cell efficiency tables (version 51)*

- [78] D.Y. Kim, E. Guijt, F.T. Si, R. Santbergen, J. Holovsky, O. Isabella, R.A.C.M.M. van Swaaij and M. Zenam (Solar energy materials & solar cells 141, 148-153 (2015))  
*Fabrication of double- and triple-junction solar cells with hydrogenated amorphous silicon ( $\alpha$ -SiOx:H) top cell*
- [79] Z. Deng, R.X. Wang, J.Q. Ning, C.C. Zheng, W. Bao, S.J. Xu, X.D. Zhang, S.I. Lu, J.R. Dong, B.S. Zhang and H. Yang (Solar energy materials & solar cells 111, 102-106 (2013))  
*Radiative recombination of carriers in the  $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$  double-junction tandem solar cells*
- [80] T.-H. Huang, H. Lo, C. Lo, M.-C. Wu and W.-S. Lour (Solid-state electronics 126, 109-114 (2016))  
*Photovoltaic characteristics of each subcell evaluated in situ in a triple-junction solar cell*
- [81] Fraunhofer Press release 26 (2014)  
*New world record for solar cell efficiency at 46% – French-German cooperation confirms competitive advantage of European photovoltaic industry*
- [82] S. Dutta, S. Chatterjee, K. Mallen and Y.H. Cho (Renewable energy, 1-13 (2018))  
*Control of size and distribution of silicon quantum dots in silicon dielectrics for solar cell application: A review*
- [83] L. Jia, G. Fan, W. Zi, X. Ren, X. Liu, B. Liu and S.(F.) Liu (Solar energy 144, 635-642 (2017))  
*Ge quantum dot enhanced hydrogenated amorphous silicon germanium solar cells on flexible stainless steel substrate*
- [84] Z. Purohit and B. Tripathi (Superlattices and microstructures 100, 627-640 (2016))  
*Theoretical framework for performance evaluation of silicon quantum dot solar cell under low concentration illumination*
- [85] E.M. Sanehira, A.R. Marshall, J.A. Christians, S.P. Harvey, P.N. Ciesielski, L.M. Wheeler, P. Schultz, L.Y. Lin, M.C. Beard and J.M. Luther (Science advances 3 no 10, (2017))  
*Enhanced mobility  $CsPbI_3$  quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells*
- [86] X. Pi, Q. Li, D. Li and D. Yang (Solar energy materials & solar cells 95, 2941-2945 (2011))  
*Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency*
- [87] F. Breech and L. Cross (Appl. Spectrosc. 16, 59 (1962))
- [88] Howard M. Smith and A. F. Turner (Appl. Opt. 4, 147-148 (1965))  
*Vacuum-Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*
- [89] D. Dijkamp, T. Venkatesan and al. (Appl. Phys. Lett. 51 (B), 619-1987, 24 August 1987)  
*Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high  $T_c$  bulk material*
- [90] H. Fujioka (Handbook of Crystal Growth, 365-397 (2015))  
*Chapter 8. Pulsed Laser Deposition (PLD)*
- [91] X. Tan, D. Zhang, Z. Li, GB. Liu, Lili and R. Fan (Physics letters A 370, 64-69 (2007))  
*Ionization effect to plasma expansion study during nanosecond pulsed laser deposition*

- [92] D. Basting, K. Pippert and U. Stamm (RIKEN Review No. 43 (January 2002))  
*History and future prospects of excimer laser technology*
- [93] P. Yang, Z.J. Zhang, J. Hu and C.M. Lieber (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 438 (1997))  
*Pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films: ablation dynamics and growth*
- [94] P.T. Murray and D.T. Peeler (AIP 288, 358 (1993))  
*Pulsed-laser interactions with graphite*
- [95] D.H. Lowndes, V. Merkulov, A.A. Puzosky, D.B. Geohegan, G.E. Jellison, C.M. Rouleau and T. Thundat (MRS 526 Symp Y, Advances in Laser ablation of materials, 325 (1998))  
*Amorphous Diamond Films Deposited by Pulsed-Laser Ablation: the Optimum Carbon-Ion Kinetic Energy and Effects of Laser Wavelength*
- [96] E. Cappelli, C. Scilletta, G. Mattei, V. Valentini, S. Orlando and M. Servidori (Appl Phys A 93: 751–758 (2008))  
*Critical role of laser wavelength on carbon films grown by PLD of graphite*
- [97] LAMBDA PHYSIK LASERTECHNIK® (Part No. : 262 349 (12/99))  
*User manual COMPex 100/200/300 Series*
- [98] M.B. Sarkar, J. Datta, D. Mondal and S. Mukhopadhyay (IJRET 2321-7308 (2013))  
*Synthesis and morphology of silicon nanoparticles by deposition time varying LPCVD method to demonstrate the variation of the height, density and size.*
- [99] T.V. Kononenko, V.V. Kononenko, S.M. Pimenov, E.V. Zavedeev, V.I. Konov, V. Romano and G. Dumitru (Diamond and Related Materials 14, 1368-1376 (2005))  
*Effects of pulse duration in laser processing of diamond-like carbon films*
- [100] M. De Feudis, A.P. Caricato, M. Martino, E. Alemanno, P. Ossi, G. Maruccio, A.G. Monteduro and M. Corrado (Conference: 4th Workshop-Plasmi, Sorgenti, Biofisica ed Applicazioni (2014))  
*Realization and characterization of graphitic contacts on diamond by means of laser*
- [101] D. T. Pierce and W. E. Spicer (Physical Review B, 10.1103 (04/1972))  
*Electronic structure of amorphous Si from photoemission and optical studies.*
- [102] Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter book series (volume 41A1b, 10.1007/b80447 (2002))  
*Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties, Silicon (Si), lattice parameter, thermal expansion.*
- [103] S. Reich and C. Thomsen (The royal society, 10.1098/rsta.2004.1454 (09/2004))  
*Raman spectroscopie of graphite.*
- [104] A. C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth and A.K. Geim (Physical Review Letters, 10.1103/PhysRevLett.97.178401 (12/2006))  
*The Raman Fingerprint of Graphene.*

- [105] F. Stock, F. Antoni, F. Le Normand, D. Muller, M. Abdesselam, N. Boubiche and I. Komissarov (Applied Physics A, 123-590 (2017))  
*High performance diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for conductive electrode applications.*
- [106] M. Bayle, N. Reckinger, J-R Huntzinger, A. Felten, A. Bakaraki, P. Landois, J-F Colomer, L. Henrard, A-A Zahad, J-L Sauvajol and M. Paillet(Physica Status Solidi b, 10.1002/pssb.201552204 (11/2015))  
*Dependence of the Raman spectrum characteristics on the number of layers and stacking orientation in few-layer graphene.*
- [107] S. Tinchev, E. Valcheva and E. Petrova (Applied Surface Science 280, 512-517 (2013))  
*Low temperature crystallization of diamond-like carbon films to graphene.*
- [108] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva (J. Appl. Phys. 80, (08/1996))  
*Raman spectroscopy on amorphous carbon films.*
- [109] O. Pagès, J. Souhabi, V. J. B. Torres, A. V. Postnikov and K.C. Rustagi.  
*Re-examination of SiGe Raman spectra – Linear chain approximation and ab initio calculations.*
- [110] T. S. Petrova, J. Wasyluk, K. Lyutovich, E. Kasper, M. Oehme, K. Rode and A. Waldron(Journal of applied physics 109, 0033502 (2011))  
*Composition and strain in thin  $Si_{1-x}Ge_x$  virtual substrates measured by micro-Raman spectroscopy and x-ray diffraction.*
- [111] P. Kumar (ISRN Nanotechnology, 10.5402/2011/163168, (05/2011))  
*Effect of silicon crystal size on photoluminescence appearance in porous silicon.*
- [112] S. Vadavalli and al. (Frontiers in physics, 10.3389/fphy.2014.00057 (10/2014))  
*Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone.*
- [113] Y. Duan, J. F. Kong and W. Z. Shen (Journal of Raman spectroscopy, 10.1002/jrs.3094 (09/2011))  
*Raman investigation of silicon nanocrystals quantum confinement and laser-induced thermal effects.*
- [114] R. Anthony, Y. M. Haddara, I. F. Crowe and A. P. Knights (Journal of applied physics 122, 10.1063/14998457 (2017)).  
*SiGe-on-insulator fabricated via germanium condensation following high-fluence  $Ge^+$  ion implantation.*
- [115] D. Krecar, M. Rosner, M. Draxler, P. Bauer and H. Hutter. (Applied surface science 252, 123-126, (2005))  
*Low energy RBS and SIMS analysis of the SiGe quantum well.*
- [116] M. Draxler, M. Mühlberger, F. Schäffler and P. Bauer (NiM B Beam interactions with materials and atoms, 10.1016/j.nimb.2005.04.133 (02/2005))  
*Non-destructive quantitative analysis of the Ge concentration in SiGe quantum wells by means of low energy RBS.*

- [117] A. Gurbich and S. Molodtsov (Nucl. Instr. Meth. B 226 637 (2004))  
*IBANDL*
- [118] (A.Gurbich, 2012)  
*IBANDL*
- [119] R.M. Dey, S.B. Singh, A. Biswas, R.B. Tokas, N. Chand, S. Venkateshwaran, D. Bhattacharya, N.K. Sahoo, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni and D.S. Patil (Current Applied Physics, 6-12 (2008))  
*Substrate bias effects during diamond like carbon film deposition by microwave ECR plasma CVD.*
- [120] H. Y. Dai, Y.Q. Wang, X.R. Cheng, C.Y. Zhang and N.K. Huang. (Applied surface science 258, 5462-5466 (2012))  
*Characterization and properties of amorphous carbon coatings prepared by middle frequency pulsed unbalanced magnetron sputtering at different substrate bias.*
- [121] H. Nakazawa, Y. Yamagata, M. Suemitsu and M. Mashita (Thin Solid Films, 10.1016/j.tsf.2004.03.013 (2004))  
*Thermal effects on structural properties of diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition.*
- [122] J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild and K.R. Hallam. (Diamond and Related Materials 12, 974-978 (2003))  
*XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films.*
- [123] S. Doniach and M. Sunjic (1969)  
*Many-electron singularity in x-ray photoemission and X-ray line spectra from metals.*
- [124] A. Usman, M.S. Rafique, S.F. Shaikat, K. Siraj, A. Ashfaq, S. Anjum, M. Imran and A. Sattar. (Physica B 10, 157-161 (2016))  
*Impact of Argon gas on optical and electrical properties of carbon thin films.*
- [125] A. Zkria, F. Abdel-Wahad, Y. Katamune and T. Yoshitake (Current Applied Physics 19, 143-148 (2019))  
*Optical and structural characterization of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films deposited via coaxial arc plasma.*
- [126] R.A. Synowicki, C.M. Herzinger, J.T. Hall and A. Malingowski (Applied Surface Science 421, 824-830 (2017))  
*Optical constants of electroplated gold from spectroscopic ellipsometry.*
- [127] X. Li, L. Li, Z. Ma, J. Lu, A.A. Volinsky and F. Ren (Journal of Alloys and Compounds 684, 582-586 (2016))  
*Boron doping effects on microcrystalline silicon film roughness studied by spectroscopic ellipsometry.*
- [128] N. Kumagai, S. Yamasaki and H. Okushi (Diamond & Related Materials 13, 2092-2095 (2004))  
*Optical characterization of surface roughness of diamond by spectroscopic ellipsometry.*

- [129] M.F. Saenger, J. Sun, M. Schädel, J. Hilfiker, M. Schubert and J.A. Woollam (Thin Solid Films 518, 1830-1834 (2010))  
*Spectroscopic ellipsometry characterization of SiN<sub>x</sub> antireflection films on textured multicrystalline and monocrystalline silicon solar cells.*
- [130] S. Richter, K. Kaufmann, V. Naumann, M. Werner, A. Graff, S. Großer, M. Moldovan, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Bagdahn and C. Hagendorf (Solar Energy Material & Solar Cells 142, 128-133 (2015))  
*High-resolution structural investigation of passivated interfaces of silicon solar cells.*
- [131] Z. Toth, I. Hanyecz, A. Gardian, J. Budai, J. Csontos, Z. Papa and M. Füle (Thin Solid Films 571, 631-636 (2014))  
*Ellipsometric analysis of silicon surfaces textured by ns and sub-ps KrF laser pulses.*
- [132] T. Mori, N. Fujii, Y-M Xiong and T. Saitoh (Thin Solid Films 270, 215-219 (1995))  
*Optical study of ion-deposited diamond-like carbon films using spectroscopic ellipsometry.*
- [133] G.E. Jellison Jr. (Thin Solid Films 234, 416-422 (1993))  
*Data analysis for spectroscopic ellipsometry.*
- [134] A.R. Forouhi and I. Bloomer (Physical Review B 34-10 (1986))  
*Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics.*
- [135] HORIBA TECHNICAL NOTE TN11 (Spectroscopic ellipsometry)  
*Tauc-Lorentz dispersion formula.*
- [136] G.E. Jellison and F.A. Modine (Applied Physics Letters 69, 371 (1996))  
*Erratum : "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region".*
- [137] M. Ouyang and H. Hiraoka (Materials Science and Engineering B 39, 228-231 (1996))  
*Deposition of diamond-like carbon films via excimer laser ablation of polybutadiene.*
- [138] Z. Gao, V. Carabelli, E. Carbone, E. Colombo, F. Demaria, M. Dipalo, S. Gosso, Ch. Manfredotti, A. Pasquarelli, S. Rossi, Y. Xu, E. Vittone and E. Kohn (Diamond and related Materials 19, 1021-1026 (2010))  
*Transparent diamond microelectrodes for biochemical application.*
- [139] P. Safaie, A. Eshaghi, S.R. Bakhshi (Journal of Alloys and Compounds 672, 426-432 (2016))  
*Optical properties of oxygen doped diamond-like carbon thin films*
- [140] J. Tauc (Mat. Res. Bull. 3, 37-46 (1967))  
*Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.*
- [141] W. Ding, Y. Nakano, R. Yamamoto, K. Sakai, H. Nakazawa, A. Fukuyama and T. Ikari (Energy Procedia 10, 66-70 (2011))  
*Temperature dependence of the optical gap of diamond-like carbon films investigated by a piezoelectric photothermal spectroscopy.*
- [142] L. Changshi and L. Feng (Optics Communications 285, 2868-2873 (2012))  
*Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra.*

- [143] W. Kong, Y. Wang, L. Wang, Y. Li, Y. Li and W. Xu (Inorganic Chemistry communications 99, 199-205 (2019))  
*Investigation of photoluminescence behaviour of reduced graphene quantum dots.*
- [144] P. Wang, M. Zhu, Y. Cai, M. Fang, M. Kong, W. Xu, M. Liu and X. Wang (Journal of Alloys and Compounds 784, 354-361 (2019))  
*Au@SiO<sub>2</sub> hybridized Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O:Tb<sup>3+</sup>nano belts: An insight on the enhanced photoluminescence by Au nanoparticles.*
- [145] B. Belache, Y. Khelifaoui, M. Bououdina, T. Souier and W. Cai (Journal of Luminescence 207, 258-265 (2019))  
*Photoluminescence of ZnS: Cu quantum dots embedded in silica thin films.*
- [146] W-J. Zhou, Y-X. Cheng, C. Zhang, X-F. Ma, D-H. Li, L. Ma, F. Hu, S-D. Yang, L. Yang, M-Y. Gao, M. Lu, R-J. Zhang, S-Y. Wang and L-Y. Chen (Optical Materials 84, 874-878 (2018))  
*Optical properties of high photoluminescence silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrices obtained by annealing hydrogen silsesquioxane.*
- [147] A. Momeni, M. Pourgolestani, M. Taheri and N. Mansour (Applied Surface Science 434, 674-680 (2018))  
*Enhanced red photoluminescence of quartz by silicon nanocrystals thin film deposition.*
- [148] C. Genrong, M. Fei, F. Fuxing and X. Kewei (Rare Metal Materials and Engineering 44 (2015))  
*Correlations of photoluminescence and size evolution of Si quantum dots in amorphous silicon carbide.*
- [149] K.W. Sun, S.H. Sue and C.W. Liu (Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures 28, 525-530 (2005))  
*Visible photoluminescence from Ge quantum dots.*
- [150] L.J. Van der Pauw (Philips Research Reports 13, 1-9 (1958))  
*A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape.*
- [151] M.B. Heaney (Electrical measurement, signal processing, and displays (2003))  
*Electrical conductivity and resistivity.*
- [152] F.Stock, F.Antoni, L. Diebold, C. Chowde Gowda, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, N. Boubiche, F. Le Normand and D. Muller (Applied Surface Science 464, 562-566 (2019))  
*UV laser annealing of Diamond-Like Carbon layers obtained by Pulsed Laser Deposition for optical and photovoltaic applications*
- [153] T. Liu, X. Zhang, J. Zhang, W. Wang, L. Feng, L. Wu, W. Li, G. Zeng and B. Li (International Journal of Photoenergy (2013))  
*Interface study of ITO/ZnO and ITO/SnO<sub>2</sub> complex transparent conductive layers and their effect on CdTe solar cells*
- [154] V.K. Jain and A.P. Kulshreshtha (Solar Energy Materials 4, 151-158 (1981))  
*Indium-Tin-Oxide transparent conducting coatings on silicon solar cells and their "figure of merit"*

- [155] D.S. Ghosh, T.L. Chen and V. Pruneri (Applied Physics Letters 96, 041109 (2010))  
*High figure-of-merit ultrathin metal transparent electrodes incorporating a conductive grid*
- [156] N. Hu, H. Cai, X. Dai, G. Chen, Y. Wang and D. Zhang (Solar Energy Materials & Solar Cells 161, 382-387 (2017))  
*Figure of merit for front electrodes of solar cells*
- [157] S.S. Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. Bohsale and K.Y. Rajpure (Solid State Sciences 10, 1209-1214 (2008))  
*Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films*
- [158] F. Stock, L. Diebold, F. Antoni, C. Chowde Gowda, D. Muller, T. Haffner, P. Pfeiffer, S. Roques and D. Mathiot (Applied Surface Sciences 466, 375-380 (2019))  
*Silicon and silicon-germanium nanoparticles obtained by Pulsed Laser Deposition.*





## Table des figures

Figure I.1: Performances des cellules solaires de laboratoire jusqu'en 2019 [3].	17
Figure I.2: Deux exemples typiques d'utilisation de l'ITO.	18
Figure I.3: Vue de l'esprit d'une cellule solaire combinant DLC et nanocristaux SiGe.	22
Figure I.4: Concepts de composants électroniques transparents basés sur le carbone.	23
Figure I.5: Les différentes hybridations de l'atome de carbone [20].	24
Figure I.6: Diagramme de phase ternaire du carbone et de l'hydrogène [20].	25
Figure I.7: Corrélation entre le pourcentage de liaisons sp <sup>3</sup> et la dureté du DLC [28].	28
Figure I.8 : Transparence du DLC en fonction de la pression résiduelle d'argon lors de son élaboration par pulvérisation par magnétron à courant continu [31].	29
Figure I.9: Influence de l'énergie cinétique des ions carbone lors de la croissance des couches de DLC sur les indices optiques n et k [34].	30
Figure I.10: Gamme d'énergie de formation du DLC pour différentes techniques de dépôt [39].	31
Figure I.11: Structure du graphène.	34
Figure I.12: Principe de réalisation d'électrodes en DLC.	35
Figure I.13: Principe de l'intégration du DLC dans un transistor MOS [59].	37
Figure I.14: Effet de confinement quantique sur les structures d'un semiconducteur.	39
Figure I.15: Photoluminescence en fonction de la nature du gap d'un semiconducteur.	40
Figure I.16 : Dynamique de coalescence entre deux nanoparticules	42
Figure I.17: Principe de fonctionnement et schéma équivalent d'une cellule solaire mono-jonction au silicium.	45
Figure I.18: Absorption d'une cellule silicium, spectre solaire et principales pertes [74].	48
Figure I.19: Principe de collection des photons solaires dans différentes cellules.	49
Figure I.20: Principe d'une cellule solaire tandem à base de nanocristaux pour la conversion optique des photons incidents.	51
Figure I.21: Procédé utilisé pour la réalisation d'électrodes transparentes.	53
Figure II.1: Schéma de principe du procédé d'ablation laser.	66
Figure II.2 : Mécanisme d'interaction laser matière lors de l'ablation laser.	69
Figure II.3: Schéma de principe du fonctionnement d'un laser excimère.	70
Figure II.4: Spectroscopie de masse des clusters de carbone présents dans le plasma. (à gauche en fonction de la longueur d'onde [94] et à droite en fonction de l'énergie laser[41]).	71

Figure II.5: Vitesse et énergie cinétique des clusters carbone $C_3^+$ à 248 nm (à gauche) [40] et comparaison entre l'irradiation à 193 nm (ArF) et à 248 nm (KrF) [95] (à droite). .....	72
Figure II.6 : Banc optique permettant la focalisation du faisceau laser sur la cible. ....	74
Figure II.7: Géométrie de la chambre d'ablation laser utilisée dans cette étude. ....	75
Figure II.8: Schéma du dispositif complet de PLD du laboratoire ICube.....	77
Figure II.9 : Vitesse de dépôt du carbone en fonction de la longueur d'onde du laser et de la fluence exprimée en $nm \cdot min^{-1}$ pour une fréquence de tir de 10 Hz (multiple).....	81
Figure II.10: Vitesse de dépôt du Si et du Ge en $\text{Å} \cdot tir^{-1}$ pour une longueur d'onde de 248 nm. ....	83
Figure II.11: Position des cibles lors de la croissance d'un alliage $Si_\gamma Ge_{1-\gamma}$ avec $\gamma = 0.5$ .....	84
Figure II.12: Effet d'un traitement laser (539 nm – 220 ps) sur une couche de DLC en fonction de l'énergie du faisceau [99]. ....	87
Figure II.13: Électrodes transparentes réalisées par traitement laser infrarouge d'une couche de 510 nm de DLC (à gauche avant traitement, à droite après traitement) [58]. ....	88
Figure II.14: Schéma de principe de l'installation de traitement laser. ....	89
Figure II.15: Schéma détaillé de l'homogénéiseur de faisceau.....	90
Figure II.16: Enceinte de traitement laser placée sur la table XYZ. ....	91
Figure II.17: Exemple de traitement d'une zone de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ sur un échantillon de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ par masquage des zones non traitées.....	92
Figure II.18: Exemple de balayage unidirectionnel avec masquage de la zone non traitée (à gauche) et positions de chaque tir pour un recouvrement de 90 % (à droite). ....	94
Figure II.19: Exemple de balayage bidirectionnel avec un recouvrement de 90 % pour les deux directions de travail.....	95
Figure II.20: Contraintes imposées par la chambre de traitement sous ambiance gazeuse... ..	96
Figure II.21: Phénomènes de diffusion visible en spectroscopie Raman.....	98
Figure II.22: Dispositif optique intérieur du spectroscope Raman. ....	100
Figure II.23: Comparaison entre des spectres Raman d'un graphite et d'un graphène [104] (à gauche) et différents spectres Raman pour plusieurs couches graphéniques [105] (à droite). ....	102
Figure II.24: Evolution et signification des bandes D et G d'un spectre Raman de DLC [20].	103
Figure II.25: Evolution d'un spectre de DLC en fonction des paramètres de traitement [107]. ....	103
Figure II.26: Spectres Raman pour différentes concentrations dans l'alliage SiGe et évolution des positions des pics en fonction de la concentration en Ge dans le système [109]. ....	105

Figure II.27: Position du pic Si-Si pour différentes tailles de nanocristaux obtenues par deux études différentes. (à gauche : P. Kumar [111] et à droite : Y. Duan and al. [113]).....	106
Figure II.28: Principe de la rétrodiffusion de Rutherford comme technique d'analyse de couches minces. ....	107
Figure II.29: Exemple d'évolution d'un spectre RBS en fonction de la concentration en Ge dans des puits quantiques obtenus par MBE [116].....	109
Figure II.30: Principe de la technique de mesure par réaction nucléaire. ....	111
Figure II.31: Principe de la spectroscopie à rayon X. ....	114
Figure II.32: Dispositif expérimental pour l'analyse XPS.....	115
Figure II.33: Spectre XPS complet d'un DLC obtenu par PE-CVD[119]. ....	116
Figure II.34: Déconvolution d'un pic C1s de DLC obtenu par pulvérisation [120]. ....	117
Figure II.35: Principe de fonctionnement d'un profilomètre.....	118
Figure II.36: Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.....	120
Figure II.37: Principe de l'ellipsometrie et définition des angles caractéristiques.....	121
Figure II.38: Cas d'un matériau massif excité par un rayon incident.....	122
Figure II.39: Schéma simplifié de l'ellipsomètre utilisé.....	124
Figure II.40: Comportement de la lumière dans le cas d'une analyse ellipsométrique sur une couche de surface déposée sur un matériau massif.....	126
Figure II.41: Comportement de la lumière dans le cas d'une analyse ellipsométriques sur une structure à trois couches.....	127
Figure II.42: Dispositif expérimental du spectromètre Lambda 19 de PERKIN-ELMER®.....	132
Figure II.43: Méthodes mathématiques de détermination du gap optique d'un film mince de DLC [140,142]. ....	135
Figure II.44: Principe de la mesure de photoluminescence. ....	136
Figure II.45: Dispositif permettant les mesures de photoluminescence. ....	137
Figure II.46: Exemple de mesure de photoluminescence de nanocristaux de germanium en fonction de la température de mesure [149]. ....	138
Figure II.47: Géométrie d'une couche conductrice et détermination de la résistance équivalente associée à la couche.....	139
Figure II.48: Mesure des résistances dans la configuration de Van der Pauw. ....	141
Figure II.49: Mesure de résistivité par la technique des quatre pointes en ligne. ....	142
Figure II.50: Schéma équivalent simplifiée de la mesure de résistance équivalente.....	144
Figure II.51: Schéma du dispositif de mesure de la résistance équivalente. ....	145

Figure III.1: Spectres XPS des pics C1s obtenus pour les DLC déposés à 193 nm (ArF) et à 248 nm (KrF) pour différentes fluences. ....	157
Figure III.2: Contributions atomiques $sp^2$ et $sp^3$ dans le DLC en fonction de la longueur d'onde et de la fluence utilisée lors du dépôt. ....	158
Figure III.3: Comparaison d'un spectre NRA de DLC et d'un spectre NRA du substrat de référence. ....	160
Figure III.4: Densité volumique du DLC en fonction de la longueur d'onde du dépôt et de la fluence utilisée. ....	160
Figure III.5: Spectres Raman normalisés des DLC non traités déposés sur $SiO_2$ . ....	163
Figure III.6: Spectres Raman normalisés de trois épaisseurs de DLC ( $KrF - 5 J/cm^2$ ) déposés sur substrats de verre. ....	164
Figure III.7: Spectres de transmittance (à gauche) de 20 nm de DLC déposé à $5 J/cm^2$ en ArF et KrF, et coefficient d'absorption du DLC (à droite). ....	165
Figure III.8: Spectres de transmittance de DLC ( $KrF - 5 J/cm^2$ ) pour des épaisseurs de 5, 10 et 20 nm déposés sur verre. ....	166
Figure III.9: Indices de réfraction $n$ des DLC obtenus par ellipsométrie spectroscopique. ...	167
Figure III.10: Coefficients d'extinction $k$ des DLC obtenus par ellipsométrie spectroscopique. ....	168
Figure IV.1: Imagerie par microscopie optique des couches de DLC traitées sur air. ....	176
Figure IV.2: Spectroscopie Raman des DLC traités sous air. ....	177
Figure IV.3: Spectroscopie Raman des DLC-ArF (sur $SiO_2$ ) traités sous Argon. ....	179
Figure IV.4: Pourcentages des liaisons atomiques $sp^2$ et $sp^3$ (XPS) des DLC-ArF traités sous Argon (à gauche pour 1000 tirs, à droite pour 10000 tirs). ....	180
Figure IV.5: Domaine d'application des traitements lasers sur les films de DLC-KrF. ....	182
Figure IV.6: Spectroscopie Raman de DLC-KrF ( $5 J/cm^2, 20 nm$ sur verre) traités pour 1000 tirs à différentes fluences. ....	183
Figure IV.7: Pourcentages des liaisons atomiques (XPS) des DLC-KrF traités sous Argon (à gauche pour 1000 tirs, à droite pour 10000 tirs). ....	185
Figure IV.8: Principe de l'analyse XPS angulaire et la profondeur analysée. ....	187
Figure IV.9: Modélisation du DLC et distribution des liaisons interatomiques avant et après un traitement laser. ....	188
Figure IV.10: Conductivité des échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés sur $SiO_2$ en fonction des paramètres de traitement appliqués. ....	190

Figure IV.11: Interaction laser – DLC – substrat en fonction des propriétés optiques du substrat.....	194
Figure IV.12: Conductivité des échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés sur différents substrats.....	194
Figure IV.13: Évolution de la transmittance d'un échantillon de DLC-KrF (20 nm – 5 J/cm <sup>2</sup> ) déposé sur quartz avant et après traitement laser à 0,2 J/cm <sup>2</sup> pour 1000 tirs. ....	196
Figure IV.14: Transmittance des couches de DLC-KrF (5 J/cm <sup>2</sup> ) de différentes épaisseurs traitées à 0,2 J/cm <sup>2</sup> pour 1000 tirs. ....	197
Figure IV.15: Transmittance des couches de 20 nm de DLC-KrF (5 J/cm <sup>2</sup> ) sur verre traitées à 1000 tirs pour différentes fluences. ....	198
Figure IV.16: Domaine d'application du procédé de traitement laser sur les couches de DLC. ....	202
Figure V.1: Imagerie de surface des couches de Si déposée (2,5 J/cm <sup>2</sup> ) s à température ambiante sur SiO <sub>2</sub> à 1 et 10 Hz. ....	209
Figure V.2: Imagerie de surface des couches de Si et Ge déposées à température ambiante sur SiO <sub>2</sub> /Si à 10 Hz pour différentes fluences. ....	210
Figure V.3: Spectres RBS des dépôts de Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> (50 nm) réalisés température ambiante (à gauche sur Si, à droite sur SiO <sub>2</sub> /Si). ....	211
Figure V.4: Spectre RBS de croissance de nanoparticules Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> (425 °C). ....	212
Figure V.5: Spectroscopie Raman des dépôts Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> (30 nm) pour différentes températures. ....	214
Figure V.6: Spectroscopie Raman des dépôts Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> réalisés à 625 °C pour différentes quantités équivalentes de matière déposée. ....	215
Figure V.7: Images AFM (1 x 1 μm <sup>2</sup> ) des dépôts de SiGe pour différentes températures de croissance. ....	216
Figure V.8: Évolution des tailles (à gauche) et des densités (à droite) des nanoparticules SiGe en fonction de la température pour des dépôts de 30 nm de matière équivalente. ....	217
Figure V.9: Images AFM (1 x 1 μm <sup>2</sup> ) des dépôts de SiGe à 625 °C pour différentes quantités de matière équivalente lors de la croissance. ....	218
Figure V.10: Évolution des tailles (à gauche) et des densités (à droite) des nanoparticules SiGe en fonction de l'équivalent de matière déposée à 625 °C. ....	218
Figure V.11: Spectres Raman des nanocristaux de Si déposés à 525 et 625 °C pour une quantité de matière équivalente déposée de 5 nm. ....	220

Figure V.12: Spectres Raman des nanocristaux de Si déposés à 625 °C pour une quantité de matière équivalente déposée de 0,5, 1, 5 et 10 nm. .... 221

Figure V.13: Imagerie AFM 3D des dépôts de 1 nm de Si pour différentes températures de croissance. .... 222

Figure V.14: Évolution des tailles des nanoparticules Si en fonction de l'équivalent de matière déposée à 625 °C. .... 223

Figure VI.1: Schéma électrique du dispositif expérimental validant l'utilisation du DLC traité comme couche résistive transparente. .... 231

Figure VI.2: Vue de l'esprit du procédé d'élaboration d'une capacité en technologie DLC. . 234

Figure VI.3: Procédé permettant l'intégration de nanoparticules semi-conductrices dans une électrode de DLC pour des applications photovoltaïques. .... 237

## Table des tableaux

Tableau I-1: Composition des DLC en fonction des procédés d'élaboration [20].	26
Tableau II-1: Principaux mélanges gazeux et longueurs d'onde associées [92].	70
Tableau II-2 : Paramètres du faisceau laser pour les deux mélanges gazeux utilisés.	74
Tableau II-3: Paramètres propres à la PLD utilisés pour cette étude.	78
Tableau II-4: Paramètres du dispositif de traitement laser pour la position Z choisie.	92
Tableau II-5: Différents pics Raman présents dans les matériaux carbonés.	104
Tableau III-1: Résumé des paramètres du DLC non traité déposé à 5 J/cm <sup>2</sup> .	170
Tableau IV-1: Estimation approximative des épaisseurs graphitiques et du nombre de couches atomiques équivalente de DLC-KrF (20 nm – 5 J/cm <sup>2</sup> ) traité.	189
Tableau IV-2: Résumé des conductivités obtenues sur les échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés sur SiO <sub>2</sub> .	191
Tableau IV-3: Résumé des conductivités obtenues sur les échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés différents substrats.	192
Tableau IV-4: Résumé des conductivités obtenues sur les échantillons de DLC-KrF (20 nm) déposés différents substrats.	193
Tableau IV-5: Paramètres optoélectroniques et figure de mérite associée.	200
Tableau IV-6: Conditions générales de mise en œuvre des traitements laser du DLC.	202
Tableau V-1: Résumé des stœchiométries des couches de SiGe déposées par PLD.	213
Tableau V-2: Estimation des concentrations en Ge pour les différentes croissances de nanoparticules SiGe.	215
Tableau VI-1: Résumé des mesures électriques sur l'échantillon de DLC.	233







# Traitements lasers UV de couches de carbone amorphe adamantin (DLC) obtenues par ablation laser pulsée (PLD) :

## Application à la synthèse d'électrodes transparentes

### Résumé

L'un des grands défis que les technologies d'affichage (LCD, OLeds...), dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques devront affronter dans le futur est de trouver une alternative à l'utilisation d'oxydes conducteurs transparents tel l'oxyde d'indium-étain (ITO). Le graphène, un matériau 2D conducteur et transparent à base de carbone apparaît comme une alternative attractive à l'ITO. Cependant, son transfert sur grandes surfaces est complexe et délicat à mettre en œuvre. Dans cette étude, une fine couche mince de carbone adamantin (DLC : Diamond-Like Carbon) est déposée par ablation laser pulsée (PLD) sur des substrats transparents et isolants (quartz, verre...). Le DLC présente une bonne transmission dans le domaine visible et constitue un parfait isolant électrique. Il présente cependant un caractère partiellement opaque dans le domaine UV. De ce fait, un traitement laser UV permet une modification des liaisons atomiques des premières couches de sa surface et ainsi la synthèse de « graphène / graphite » sur quelques couches atomiques. Ce procédé novateur et original est basé uniquement sur des technologies lasers et offre l'avantage d'une compatibilité importante avec les procédés de la microélectronique classique.

**Mots clés :** Ablation laser pulsée, Carbone, Traitements lasers, Electrodes transparentes.

### Résumé en anglais

One of the biggest challenge that optoelectronic and photovoltaic devices will have to face is the necessity to provide a reliable alternative to transparent conducting oxide (TCO) and especially to Indium Thin Oxide (ITO) widely used in display technologies. This thesis presents an alternative solution based on laser processes and carbon materials only. In a first step, Diamond-Like Carbon (DLC) is grown with a pulsed laser deposition (PLD) process. DLC is an amorphous form of carbon sharing many properties with diamond like very high transparency in the visible range and being a perfect electrical insulator. Therefore, in a second step, DLC thin films are annealed with UV laser. These surface treatments lead to the modification of the first DLC atomic layers. With this step, dominating diamond bindings ( $sp^3$ ) responsible of insulating properties of DLC are broken and atoms will be reorganized in graphitic bindings ( $sp^2$ ) leading to surface conductivity appearance. Within only surface modifications (over a few atomic layers), the interesting property of transparency is conserved with an additional attractive surface conductivity. Obtained performances clearly approach and reach ITO values. This only laser-based process offers very interesting perspectives with keeping an important compatibility with standard microelectronics technical steps.

**Keywords :** Pulsed Laser Deposition, Carbon, Laser annealing, Transparent conductive electrodes.