



**HAL**  
open science

# Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid. Application dans les domaines de l'optoélectronique et de la nanoélectronique.

Tran-Thuat Nguyen

## ► To cite this version:

Tran-Thuat Nguyen. Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid. Application dans les domaines de l'optoélectronique et de la nanoélectronique.. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT: . pastel-00004159

**HAL Id: pastel-00004159**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00004159>**

Submitted on 22 Jul 2010

**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 POLYTECHNIQUE

Thèse présentée pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique des Solides

Par

Thuat NGUYEN-TRAN

Sujet de la thèse

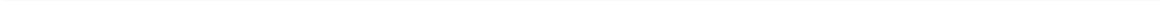
### **Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid. Application dans les domaines de l'optoélectronique et de la nanoélectronique**

Date de soutenance : 30 Mai 2008

Jury

Président	Antoine ROUSSEAU
Rapporteur	Jean Pierre BOEUF
Rapporteur	Thierry BARON
	Thierrey MELIN
	Aomar HALIMAOUI
Directeur de thèse	Pere ROCA i CABARROCAS

Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces  
UMR 7647 du CNRS, Ecole Polytechnique



---

## Remerciement

Cette thèse est la suite naturelle aux études que j'ai effectuées pendant mon stage d'option scientifique de l'X et mon stage de Master. Il est tout à fait indispensable de mettre les remerciements avant tous les chapitres de la thèse pour exprimer ma gratitude aux personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer, de travailler, de partager des problèmes difficiles et de découvrir de beaux phénomènes physiques sur le vrai terrain expérimentateur.

Je voudrais tout d'abord remercier mon cher directeur de thèse, Dr. Pere Roca i Cabarrocas, pour toutes les aides qu'il m'a données depuis le jour où il a commencé à m'encadrer ; que ce soit les discussions scientifiques, la rédaction des articles, la vision des tendances technologiques ou les motivations quotidiennes. Je ne sais pas si j'ai de la chance de travailler avec lui ou j'ai vraiment de la chance (!) mais pour moi il est le meilleur directeur de thèse. C'est à lui que je dois tous mes résultats.

En fait, c'est Bernard Drévilion, le directeur du Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, qui m'a attiré vers la science à travers le stage d'option scientifique à la fin de mes études de l'Ecole Polytechnique. Pour moi, il est le meilleur chef de laboratoire ; il a de la ténacité pour diriger le personnel, sans jamais oublier la bonne ambiance au sein du laboratoire et surtout l'avenir de chaque doctorant.

Pour mon stage de Master aux Etats-Unis, c'est au professeur John Abelson de « Univeristy of Illinois at Urbana-Champaign » à qui je dois dire merci. Il m'a inculqué la façon purement physique pour analyser les phénomènes et le « scepticisme » pour comprendre les problèmes. Je n'oublierai jamais le défi sur l'étude de l'ordre à moyenne distance dans le silicium polymorphe.

C'est le professeur Shunri Oda de « Tokyo Institute of Technology » qui m'a donné l'occasion de réaliser une collaboration de recherche sur des mesures de photoluminescence et des expériences d'injection de charges dans les nanocristaux de silicium au sein de son équipe. Cette collaboration est une obligation dans le cadre de mon financement de thèse, l'allocation de recherche Gaspard Monge. C'est également une belle occasion pour moi de découvrir le Japon, un de mes pays favoris.

Je voudrais remercier le Dr. Antoine Rousseau du Laboratoire de Physique et Technologie des Plasmas, d'avoir accepté de diriger le jury de ma thèse. C'est lui qui m'a posé la question, à mon humble avis, la plus difficile de la soutenance, sur

---

la mesure et l'analyse de l'émission optique pour caractériser la transition entre les régimes non-poudreux et poudreux du plasma.

Je voudrais exprimer ma gratitude au Dr. Jean Pierre Bœuf de l'Université Paul Sabatier à Toulouse et au Dr. Thierry Baron du Laboratoire des Technologies de la Micro-électronique à Grenoble pour leur gentillesse d'avoir lu ma thèse en tant que rapporteurs. Leurs questions et remarques étaient vraiment pertinentes et ont contribué à améliorer mon manuscrit.

Un grand merci aux autres membres du jury de thèse, le Dr. Aomar Halimaoui de la société STMicroelectronics et le Dr. Thierry Mélin, X1990, de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse. Un peu hors piste, mais je dois aussi remercier Lukasz Borowik, doctorant de Thierry Mélin, qui va utiliser mes nanocristaux pour une étude de sa thèse.

Pour les connaissances des plasmas en régime poudreux, c'est directement à l'équipe de recherche GREMI avec l'omniprésence du Dr. Laifa Boufendi qui est venu aussi pour la soutenance de ma thèse et qui m'a passionnément donné beaucoup de discussions enrichissantes sur les mesures de la tension d'auto polarisation et sur la formation de poudres dans le plasma.

Pour les images de microscope électronique en transmission sur mes nanocristaux, c'est le Dr. Gilles Patriarche du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures qui m'a beaucoup aidé. Ces images étaient essentielles pour la compréhension de la vitesse de croissance des nanocristaux dans le plasma.

Les personnes qui ont directement travaillé avec moi : Dr. Veinardi Suendo, Dr. Igrid Stenger, Dr. Céline Baron, Dr. Nihan Kosku, Dr. Alexei Abramov, c'est à vous que je dois remercier. Sans vous, je n'aurais pas obtenu autant de résultats pour finir ma thèse.

Je voudrais remercier également l'équipe du professeur S. Oda : Daihei Hippo, Cheong Hea Jeong, Atsushi Tanaka, Yoshishige Tsuchia pour leur aide, leur assistance afin d'utiliser les systèmes de photoluminescence et de KFM/AFM.

C'est l'équipe d'ingénieurs de recherche : Enric Garcia, Pavel Bulkin qui m'a assisté pour l'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique. C'est l'équipe technique : Jean-Luc, Cyril, Oliver, Dominique, Jean-Yves, Gary, Jérôme, Fred qui m'a supporté sans arrêt, à n'importe quel moment pour que je puisse me servir du réacteur plasma

---

RF afin de réaliser des expériences intéressantes. Un grand merci à tous !

Finalement, je voudrais remercier des thésards, des post-docs et des stagiaires du laboratoire : Quang, Diep, Hai, Tchang, Anh Quoc, Jérôme, Laurent, Nans, Fatiha, Erik, Makrina, Alexandre, Sami, Samir, Yassine, Bicher, Roelene, Thomas, Pierre-Jean, Oumkelthoum, Ning Ning, Mario, Mathieu, Ben, ... (une liste que je n'arriverais jamais à compléter si je restais encore au LPICM), pour toutes les discussions scientifiques, les anecdotes humoristiques, les matchs de foot, les cafés, les repas ... bref, pour la superbe ambiance de la vie quotidienne du laboratoire.



---

*A mes parents et ma sœur*



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction et Dispositif expérimental</b>	<b>27</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>29</b>
1.1	Applications de nanoparticules . . . . .	32
1.2	Nanoélectronique . . . . .	35
1.2.1	Procédés plasma et nanoélectronique . . . . .	40
1.3	Nanoparticules et plasmas froids de silane . . . . .	41
1.4	Méthodes de synthèse de nanocristaux de silicium . . . . .	45
1.4.1	Méthodes de synthèse assistée par plasma . . . . .	45
1.4.2	Les méthodes de synthèse non assistée par plasma . . . . .	49
1.5	Bilan et choix de la technique d'élaboration . . . . .	51
<b>2</b>	<b>Dispositif expérimental</b>	<b>55</b>
2.1	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma . . . . .	56
2.1.1	Le plasma, la gaine et les mesures de la tension d'auto-polarisation $V_{dc}$ de l'électrode RF . . . . .	56
2.1.2	Le réacteur PLASMAT pour la synthèse des nanocristaux in- dividuels . . . . .	59
2.1.3	Le réacteur ARCAM pour la synthèse de structures PIN . . . . .	62
2.1.4	Spectroscopie d'émission optique . . . . .	63
2.2	Spectroscopie Raman . . . . .	66
2.3	Ellipsométrie UV-visible à modulation de phase . . . . .	71
2.4	Microscopie électronique en transmission . . . . .	78
2.5	Photoluminescence et Électroluminescence . . . . .	81
2.5.1	Photoluminescence . . . . .	81
2.5.2	Électroluminescence et caractéristiques JV . . . . .	83

2.6	Microscopies à pointe . . . . .	84
2.6.1	AFM . . . . .	84
2.6.2	KFM . . . . .	86
2.6.3	EFM . . . . .	87
<b>II Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid</b>		<b>91</b>
<b>3</b>	<b>Ingénierie de nanoparticules dans le plasma</b>	<b>93</b>
3.1	Introduction . . . . .	94
3.2	Plasma $SiH_4 + He$ . . . . .	99
3.2.1	Régime stationnaire . . . . .	99
3.2.2	Régime transitoire . . . . .	112
3.3	Plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ . . . . .	120
3.3.1	Régime stationnaire . . . . .	121
3.3.2	Régime transitoire . . . . .	138
3.4	Vitesse de croissance radiale des nanoparticules . . . . .	141
3.5	Discussion : Agglomération versus Coalescence . . . . .	146
<b>III Application dans les domaines de l'optoélectronique et de la nanoélectronique</b>		<b>149</b>
<b>4</b>	<b>Propriétés optiques et optoélectroniques des nanocristaux de silicium</b>	<b>151</b>
4.1	Introduction . . . . .	152
4.1.1	Origine de la luminescence des nanocristaux de silicium . . . . .	154
4.2	Photoluminescence . . . . .	158
4.2.1	Effet de taille . . . . .	158
4.2.2	Effet de la température . . . . .	160
4.3	Diodes électroluminescentes . . . . .	167
4.3.1	Diodes basées sur les nanocristaux de silicium individuels . . . . .	168
4.3.2	Optimisation de l'électroluminescence des diodes basées sur des nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice d'a-SiC . . . . .	170

4.4	Conclusion . . . . .	175
<b>5</b>	<b>Nanoélectronique</b>	<b>177</b>
5.1	Injection et détection de charges dans les nanocristaux par microscopie à pointe . . . . .	178
5.2	KFM . . . . .	182
5.3	EFM . . . . .	196
5.4	Conclusion . . . . .	197
<b>IV</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>203</b>



# Table des figures

1.1	Un nanocristal de silicium de 2nm de diamètre contient 239 atomes. . .	30
1.2	Processus générique de fabrication de nanoparticules . . . . .	31
1.3	La chaine de valeur de la nanotechnologie . . . . .	34
1.4	Cours en 2006 de l'indice « Lux Nanotech Index <sup>TM</sup> » (LUXNI) du Cabinet de conseil Lux Research. Cet indice mesure la performance des actions dans le domaine des nanotechnologies. . . . .	35
1.5	Illustration de la loi de Moore dans l'ère classique. Pour l'ère quantique, on commence d'abord par avoir des effet quantique à basse température (4K). Au fur et à mesure la température de fonctionnement pourra être augmentée à celle ambiante. . . . .	37
1.6	Approche « Top-down » : elle se divise en deux méthodes principales basées sur (i) la lithographie et (ii) la gravure et le broage mécanique.	38
1.7	Approche « Bottom-up » avec trois branches de techniques. La synthèse chimique regroupe deux voies de technique : la chimie en phase liquide et en phase gazeuse. L'assemblage par positionnement fonde sur l'utilisation des microscopies à pointe. L'auto assemblage est la voie plus difficile à maîtriser, mais très prometteuse. . . . .	39
1.8	Schéma de la formation de poudres dans un plasma de silane. L'étape critique qui concerne le dépôt de nanocristaux se situe à la fin de la phase de nucléation et dans la phase d'agglomération. Des agglomérats de quelques nm peuvent coalescer pour former une cristallite de plus grande taille. . . . .	43
1.9	Schéma d'un système de fabrication des nanocristaux de silicium par plasma à débit de $H_2$ pulsé [58]. . . . .	46

1.10	Schéma d'un réacteur à couplage inductif pour la fabrication des nanocristaux de silicium [60]. . . . .	47
1.11	Schéma d'une microdécharge à pression atmosphérique [61]. . . . .	48
1.12	Schéma d'un système de dépôt d'agrégats par ablation laser [65]. . . . .	48
1.13	Schéma d'un système de dépôt d'agrégats de Si par pyrolyse laser $CO_2$ [66]. . . . .	50
1.14	Synthèse des couches de nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice de $SiO_2$ par l'implantation ionique de silicium suivie par un recuit à haute température [70]. . . . .	51
1.15	Schéma de la synthèse des nanocristaux de silicium par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [71] à gauche et une image de HRTEM de ces nanocristaux à droite. Dans l'image insérée, la taille du nanocristal est 7.5 nm. . . . .	52
1.16	Structure de la thèse : Sur la base de l'expertise du plasma, nous nous sommes concentrés sur l'obtention de nanoparticules cristallines et le contrôle de leur taille. A partir de la structure cristalline trois axes d'applications peuvent être abordées : les diodes électroluminescence, les transistors à un électron et l'auto organisation. . . . .	53
2.1	Schéma d'une décharge avec les densités moyennes d'ions et d'électrons ainsi que les tensions de plasma et d'auto-polarisation $V_{dc}$ [76, 81]. a) Schéma de la chambre de dépôt : la région de plasma, les gaines et ainsi que la densité ionique et celle électronique, b) la caractérisation courant-tension de plasma et l'origine de la tension d'auto-polarisation $V_{dc}$ , c) la distribution du potentiel moyen en temps. . . . .	58
2.2	Réacteur PLASMAT : à gauche une photo de la chambre de dépôt et la boîte à plasma, à droite schéma d'ensemble de la chambre de dépôt équipée des outils de diagnostique <i>in-situ</i> . . . . .	60
2.3	Une vue détaillée de la boîte à plasma du système PLASMAT. . . . .	61
2.4	Schéma du réacteur ARCAM pour la synthèse de structures PIN . . . . .	62
2.5	Schéma de l'installation de la mesure d'émission optique de la décharge de silane. L'angle entre l'axe du collimateur et la normale au porte-substrat est $70^\circ$ . . . . .	64

2.6	Intéraction entre un photon et un phonon (a) processus du premier ordre (b) deuxième ordre et (c) diffusion de Raman Stokes, anti-Stokes et diffusion Rayleigh. . . . .	67
2.7	Courbes de dispersion de phonons dans un réseau cristallin cubique diamant de silicium et la densité d'états associée [94–98]. On peut voir les courbes transverse acoustique (TA) et longitudinale acoustique (LA) (symboles cercle et triangle partant de 0 en ordonnée), transverse optique (TO) et longitudinale acoustique (LO) (symboles cercle et triangle passant $16.10^{12}$ Hz en ordonnée) des phonons dans le silicium. Les transitions au centre de la première zone de Brillouin entre les états acoustiques et les états optiques ( $\Delta\omega = 16.10^{12}$ Hz) représentent une très grande densité d'états. Cela correspond au pic cristallin de silicium à $\Delta\lambda = 520\text{cm}^{-1}$ . . . . .	68
2.8	Schéma du système expérimental de Raman confocal . . . . .	70
2.9	La lumière incidente, réfléchiée et transmise avec leurs composants du champs électrique. . . . .	72
2.10	Schéma d'un système d'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase. . . . .	73
2.11	Modèles utilisés pour l'ajustement des spectres expérimentaux . . . .	75
2.12	Partie imaginaire $\langle\epsilon_i\rangle$ et réelle $\langle\epsilon_r\rangle$ de la pseudo-fonction diélectrique d'une couche de silicium amorphe déposée à 1400 mTorr ( $200^\circ\text{C}$ ) dans un plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ (5sccm $SiH_4$ , 50sccm $H_2$ et 50sccm $Ar$ ) et une puissance RF de 10W. Les symboles sont les données expérimentales et les lignes sont le résultat du modèle optique basé sur la structure montrée dans 2.11 (b). La fonction diélectrique du matériau de la couche massive est montrée dans la figure 2.13. L'épaisseur de la couche massive est de $388 \text{ \AA}$ et celle de la couche de rugosité de $15 \text{ \AA}$ . . . . .	76
2.13	Partie imaginaire $\epsilon_i$ et réelle $\epsilon_r$ de la fonction diélectrique modélisé par la loi de dispersion de Tauc-Lorentz (c.f. formule 2.30) avec les paramètres suivants : $E_g=1.73$ eV, $\epsilon_\infty=0.74$ , $A=213.8$ , $E_0=3.69$ eV et $C=2.22$ . . . . .	76

2.14	Partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium cristallin à gros grains (cercles), silicium polycristallin à petits grains (rectangles) et du silicium amorphe (a-Si) standard (triangles). Ces trois fonctions diélectriques sont utilisées pour modéliser les couches de $\mu c$ -Si. . . . .	77
2.15	Partie imaginaire $\langle \epsilon_i \rangle$ et réelle $\langle \epsilon_r \rangle$ de la pseudo-fonction diélectrique d'une couche de $\mu c$ -Si déposée à 2000 mTorr (150°C) dans un plasma $SiH_4+H_2+Ar$ (5sccm $SiH_4$ , 50sccm $H_2$ et 50sccm $Ar$ ) et une puissance RF de 20W. Les symboles sont les données expérimentales et les lignes sont les courbes modélisées à partir du modèle optique montré dans 2.11 (c). La couche de rugosité (42 Å d'épaisseur) contient 65% de vide, et 35% de c-Si petit grain (PG). La sous-couche (218 Å) se compose de 57% PG, 24% d'a-Si et 19% de vide. La couche massive (704 Å) contient 69.2% de PG, 30.5% de c-Si gros grain et 0.3% de vide. . . . .	77
2.16	Schéma optique de la formation d'une image (a) et d'un cliché de diffraction (b) dans un MET. . . . .	79
2.17	La fonction de distribution radiale d'un échantillon de silicium amorphe calculée à partir des expériences de diffraction de rayons X [119]. . . . .	80
2.18	Schéma de l'expérience de photoluminescence. . . . .	82
2.19	Schéma de l'expérience électroluminescence. . . . .	83
2.20	Relation entre énergie d'interaction Lennard-Jones avec les modes de fonctionnement de l'AFM. Pour le potentiel Lennard-Jones, la partie de force répulsive dépend en $\frac{1}{r^{12}}$ alors que la partie de force attractive varié en $\frac{1}{r^6}$ (3 types d'interaction entre des multipoles électriques permanents et également ceux induits, interaction Van der Waals) . . . . .	85
2.21	Schéma du principe de KFM . . . . .	86
2.22	Oscillation, la modélisation et l'amplitude de vibration d'un levier d'EFM	88
3.1	Schéma de phase $\alpha$ - $\gamma'$ dans les plasmas de $SiH_4+He$ et $SiH_4+H_2+Ar$ avec l'influence de l'augmentation de la puissance RF, de la fréquence RF et de la température du gaz. La ligne continue représente la frontière entre les deux régimes $\alpha$ et $\gamma'$ . $P_c$ et $t_c$ sont les valeurs critiques de pression partielle de $SiH_4$ et du temps du plasma en-dessous desquelles le plasma n'atteint jamais le régime poudreux. . . . .	97

3.2	Spectres d'ellipsométrie pour la série en fonction de pression. Les lignes sont les données expérimentales, les symboles sont les résultats d'ajustement en utilisant le modèle BMA. . . . .	99
3.3	Vitesse dépôt des couches minces en fonction de la pression totale de gaz. . . . .	101
3.4	Image de MET et de diffraction sélectionnée d'aire (en insertion) sur les nanoparticules synthétisées à 2400 mTorr. Il faut noter que les nanoparticules sont déposées à travers une grille [83] (c.f. voir figure 2.3) sur une membrane de carbone amorphe mise dans un porte substrat refroidi à l'eau. . . . .	102
3.5	Spectres d'ellipsométrie pour la série en fonction de débit des gaz. Les symboles sont les données expérimentales, les lignes sont les résultats d'ajustement en utilisant le modèle BMA. . . . .	103
3.6	A gauche vitesse de dépôt en fonction du débit de silane, a droite le rapport entre la vitesse de dépôt et le débit de silane. . . . .	104
3.7	Images de MET des nanoparticules de silicium synthétisés dans le plasma $SiH_4 + He$ dont le débit de $SiH_4$ est 10sccm. L'image à petit coefficient d'agrandissement (a) et l'image en champ sombre associé (b). L'image à grand coefficient d'agrandissement (c) et la diffraction sélectionnée d'aire correspondante (d). . . . .	105
3.8	Images de MET sur les nanoparticules de silicium synthétisé dans plasma $SiH_4 + He$ dont le débit de $SiH_4$ est 1sccm. Les images obtenues avec différents coefficients d'agrandissement (a) (b) et (c) associées avec l'image de diffraction sélectionnée d'aire. . . . .	106
3.9	Spectre Raman confocal avec deux objectifs (10x et 100x) sur les nanoparticules synthétisées dans plasma $SiH_4 + He$ dont le débit de $SiH_4$ est de 10 sccm. . . . .	108
3.10	Spectre de Raman confocal avec deux objectifs (10x et 50x) sur les nanoparticules synthétisées dans le plasma de $SiH_4 + He$ dont le débit de $SiH_4$ est 2,5 sccm. . . . .	109
3.11	Spectre de Raman confocal avec deux objectifs (10x et 50x) sur les nanoparticules synthétisées dans plasma $SiH_4 + He$ dont le débit de $SiH_4$ est 0.3 sccm. . . . .	110

3.12	Spectre de Raman pris sur la même position pour plusieurs valeurs de l'intensité de laser incident. Un décalage net du pic TO du silicium cristallin aux alentours de $500\text{-}520\text{cm}^{-1}$ . . . . .	111
3.13	Effet de l'intensité de laser incident sur la position et FWHM du pic TO de silicium cristallin. $I_0$ correspond à l'objectif x100 dans notre système Raman. . . . .	111
3.14	Nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de $SiH_4 + He$ avec $t_{on} = 200\text{ ms}$ $t_{off} = 800\text{ ms}$ . . . . .	113
3.15	Nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de $SiH_4 + He$ avec $t_{on} = 500\text{ ms}$ $t_{off} = 500\text{ ms}$ . . . . .	114
3.16	Nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de $SiH_4 + He$ avec $t_{on} = 1000\text{ ms}$ $t_{off} = 1000\text{ ms}$ . . . . .	115
3.17	Distribution de taille des nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de $SiH_4 + He$ avec $t_{on} = 1000\text{ ms}$ $t_{off} = 1000\text{ ms}$ . . . . .	116
3.18	Vitesse de croissance radiale des nanoparticules synthétisées dans le plasma $SiH_4 + He$ . . . . .	116
3.19	Spectre de Raman sur les nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de $SiH_4 + He$ avec $t_{on} = 1000\text{ ms}$ $t_{off} = 1000\text{ ms}$ . . . . .	118
3.20	Spectre de Raman sur les nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de $SiH_4 + He$ avec $t_{on} = 500\text{ ms}$ $t_{off} = 500\text{ ms}$ . . . . .	118
3.21	Spectres d'ellipsométrie : mesures expérimentales (symboles) et résultats d'ajustement par BME (lignes) pour la série de dépôt en fonction de pression pour le plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec 2.5 sccm de $SiH_4$ . . . . .	121
3.22	Vitesse de dépôt et les fractions de vide, d'amorphe et de cristal déduites par l'ajustement de la fonction diélectrique selon les modèles de multicouche présentés dans la tablbe 3.5 des couches minces déposées par plasma de $SiH_4$ (2.5 sccm) + $H_2 + Ar$ . . . . .	124
3.23	Spectres d'ellipsométrie : mesures expérimentales (symboles) et résultats d'ajustement par BME (lignes) pour la série de dépôt en fonction de pression pour le plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec 5 sccm de $SiH_4$ . . . . .	124
3.24	Vitesse de dépôt et la composition de la couche de volume des couches minces en fonction de la pression totale pour les échantillons déposés avec 5 sccm de $SiH_4$ . . . . .	126

3.25	Effet du débit de $SiH_4$ sur la vitesse de dépôt et la structure des couches obtenues. Notons que avec 1 sccm de $SiH_4$ , il n'y a pas de dépôt. . .	127
3.26	Effet du débit de silane sur le spectre d'émission optique du plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ sous une pression totale de 2800 mTorr, $T_{rf} = T_{ps} = 150^\circ C$ et une puissance RF de 20W. . . . .	129
3.27	Evolution de l'intensité des raies $H_\alpha$ $H_2$ <i>Fulcher</i> et $SiH^*$ en fonction de la pression totale (plasma $SiH_4(1\ sccm) + H_2 + Ar$ ). . . . .	130
3.28	Evolution de l'intensité des raies $H_\alpha$ $H_2$ <i>Fulcher</i> et $SiH^*$ en fonction de la pression totale (plasma $SiH_4(3sccm) + H_2 + Ar$ ). . . . .	131
3.29	Evolution de l'intensité des raies $H_\alpha$ $H_2$ <i>Fulcher</i> et $SiH^*$ en fonction de la pression totale (plasma $SiH_4(5\ sccm) + H_2 + Ar$ ). . . . .	132
3.30	Evolution du rapport $\frac{H_\alpha}{H_2\ Fulcher}$ , en fonction de la pression totale du plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ . . . . .	133
3.31	Spectres de Raman pris avec le même temps d'acquisition sur les couches minces déposées sur les substrats chauds. . . . .	134
3.32	Images MET (et de diffraction sélectionnée d'aire en insertion) sur des nanoparticules déposées sous une pression totale de (a) 2000, (b) 2400 et (c) 2800 mTorr (plasma de $SiH_4(5\ sccm) + H_2 + Ar$ ). Le temps de dépôt pour ces échantillon est de 5 minutes. . . . .	136
3.33	Images MET sur les nanocristaux de silicium synthétisés par le plasma pulsé de $SiH_4(5\ sccm) + H_2(50\ sccm) + Ar(50\ sccm)$ dont $t_{on} = 100\ ms$ (figure a) et $t_{on} = 25\ ms$ (figure b). . . . .	139
3.34	Spectres Raman sur les nanocristaux de silicium pris avec deux intensités du laser incident. Les nanocristaux sont synthétisés dans plasma un $SiH_4(5\ sccm) + H_2 + Ar$ . . . . .	140
3.35	Taille des nanoparticules en fonction du $t_{on}$ pour deux types de plasma. Les conditions de dépôt du plasma $SiH_4(1\ sccm) + He(100\ sccm)$ : pression totale de 1200 mTorr, puissance RF de 40 W, température de $300^\circ C$ pour l'électrode et $200^\circ C$ pour le porte substrat. Les conditions de dépôt du plasma $SiH_4(5\ sccm) + H_2(50\ sccm) + Ar(50\ sccm)$ : pression totale de 2800 mTorr, puissance RF de 20 W et température de $150^\circ C$ pour l'électrode et pour le porte substrat. . . . .	142

3.36	Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma $SiH_4(1\text{ sccm}) + He$ . La puissance RF est de 40 W. . . . .	144
3.37	Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma $SiH_4(5\text{ sccm}) + He$ . La puissance RF est de 40 W. . . . .	144
3.38	Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma $SiH_4(1\text{ sccm}) + H_2 + Ar$ . La température est de $150^\circ C$ et la puissance RF est de 20 W. D'après les mesures d'OES la transition de phase $\alpha - \gamma'$ se produit vers 2000-2200 mTorr (figure 3.27). . . . .	145
3.39	Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma $SiH_4(5\text{ sccm}) + H_2 + Ar$ . La température est de $150^\circ C$ et la puissance RF est de 20 W. D'après les mesures d'OES la transition de phase $\alpha - \gamma'$ se produit vers 1400 mTorr (figure 3.29). . . . .	145
3.40	Evolution de la tension auto-polarisation de l'électrode RF sur une dizaine de ms après le déclenchement du plasma. Notons qu'à 25 ms on obtient des nanocristaux de $\sim 6\text{ nm}$ . . . . .	146
3.41	Evolution et répartition de la croissance, de l'agglomération et de la coagulation. . . . .	147
4.1	États électroniques dans les nanocristaux de silicium en fonction de la taille et la passivation à la surface [155] : les cercles sont les états de la bande de conduction, les rectangles sont ceux de la bande de valence, les croix sont les niveaux électroniques des défauts à la surface qui agissent comme des pièges à électrons, les triangles sont les pièges à trous. Les pièges à électrons sont les états p localisés autour l'atome Si de liaison $S = O$ alors que les pièges de trous se localisent autour de l'atome de silicium. . . . .	157
4.2	Effet du $t_{on}$ sur les spectres de photoluminescence de nanocristaux de silicium synthétisés par plasma pulsé de $SiH_4 + H_2 + Ar$ . On peut observer un déplacement vers le bleu de la position du pic PL lorsque le $t_{on}$ est diminué. . . . .	159
4.3	Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 100\text{ ms}$ . 161	

TABLE DES FIGURES

---

4.4	Position des pics des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 100 ms$ . . . . .	161
4.5	Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 20 ms$ .	162
4.6	Position des pics des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 20 ms$ . . . . .	162
4.7	Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 20 ms$ et ensuite recouverts par une couche de a-SiC. . . . .	164
4.8	Position du pic des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 20 ms$ et en suite recouverts par une couche de a-SiC. . . . .	164
4.9	Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 100 ms$ et en suite recouverts par une couche de a-SiC. . . . .	165
4.10	Position du pic des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$ avec le $t_{on} = 100 ms$ et en suite recouverts par une couche de a-SiC. . . . .	165
4.11	Caractéristique JV des diodes basées sur des nc-Si synthétisés par plasma pulsé de $SiH_4 + H_2 + Ar$ pendant $t_{on} = 25 ms$ . . . . .	168
4.12	Caractéristique JV des diodes basées sur des nc-Si synthétisés par plasma pulsé de $SiH_4 + H_2 + Ar$ pendant $t_{on} = 100 ms$ . . . . .	169
4.13	Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique des couches intrinsèques de pm-SiC:H synthétisées par plasma continu de $SiH_4 + CH_4 + H_2$ . Les conditions de dépôt sont fixes sauf le rapport de débits $SiH_4/CH_4$ (a) 2/100 (b) 4/100 (c) 4/75 (d) 4/50. . . . .	171
4.14	Spectres Raman des couches intrinsèques de pm-SiC:H synthétisées par plasma continu de $SiH_4 + CH_4 + H_2$ . Les conditions de dépôt sont pareilles sauf le rapport de débit $SiH_4/CH_4$ (a) 2/100 (b) 4/100 (c) 4/75 (d) 4/50. . . . .	172

4.15	Caractéristiques courant-tension à température ambiante des diodes PIN basées sur le matériau pm-SiC:H. La courbe (1) et (2) correspondent aux diodes dont la couche intrinsèque est constituée des matériaux (b) et (d). La courbe (3) correspond au matériau synthétisé avec une légère optimisation des conditions de dépôts : (i) une augmentation de pression totale à 3500 mTorr et (ii) augmentation du rapport de débit $SiH_4/CH_4$ : 2/100 pour (1), 4/50 pour (2) et 3/25 pour (3). . . . .	173
4.16	Spectres électroluminescence à la température ambiante de la diode numéro (3) sur la figure 4.15. . . . .	174
4.17	Photo d'une diode électroluminescente en fonctionnement. . . . .	175
5.1	Schéma de l'expérience d'injection et de détection de charge par microscopie à pointe dans un nanocrystal de silicium déposé sur un wafer dopé et couvert d'une couche mince de $SiO_2$ . . . . .	180
5.2	Schéma des charges induites par la présence d'un nanocrystal chargé $Q$ . $Q_1$ est la charge induite sur le substrat dopé et $Q_2$ est la charge induite sur la pointe conductrice. . . . .	181
5.3	Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthétisés avec $t_{on} = 100 ms$ (haut) et $t_{on} = 50 ms$ (bas). Les échantillons sont restés intact après le dépôt. . . . .	184
5.4	Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthétisés avec $t_{on} = 25 ms$ (haut) et $t_{on} = 20 ms$ (bas). Les échantillons sont restés intact après le dépôt. . . . .	185
5.5	Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthétisés avec $t_{on} = 100 ms$ (haut) et $t_{on} = 50 ms$ (bas). Les échantillons sont rincés dans l'éthanol ultra-son pendant 1h. . . . .	186
5.6	Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthétisés avec $t_{on} = 25 ms$ (haut) et $t_{on} = 20 ms$ (bas). Les échantillons sont rincés dans l'éthanol ultra-son pendant 1h. . . . .	187

5.7	Expérience d'injection de charge dans un nanocristal de silicium. Les nanocristaux sont faits croître pendant 100 ms et suivis d'une passivation à l'éthanol. (a) l'état initial (b) l'état du substrat après avoir l'application d'une tension de -10V pendant 30s. A gauche sont les images topographiques et à droite sont les images KFM. . . . .	190
5.8	Expérience d'injection de charge dans un nanocristaux de silicium (continuation de la figure 5.7). (a) l'état du substrat après avoir l'application d'une tension de +10V pendant 30s sur le même nanocristal (b) après avoir évolué librement pendant 20 minutes. A gauche sont les images topographiques et à droite sont les images KFM. . . . .	191
5.9	Vue 3D d'un nanocristal chargé positivement entouré par un halo des charges négatives. . . . .	192
5.10	Images KFM de l'expérience d'injection de charges dans des nanocristaux de silicium réalisée sur un système AFM de Veeco à IEMN. (a) Image de potentiel KFM après une application de +12 V (b) après une application de -12 V sur le même nanocristal (c) après une application de +12 V sur le même nanocristal (d) Images KFM comme celle de (c) mais vue sur une échelle plus grande. . . . .	194
5.11	Images KFM de l'expérience d'injection de charges dans des nanocristaux de silicium réalisée sur un système AFM de Veeco à IEMN. Image KFM sur un même endroit (a) après une application de +12 V sur la couche oxyde (b) après une application de -12 V sur la couche oxyde en même endroit par rapport à la dernière (c) après une application de +12 V sur la couche oxyde en même endroit (d) après une application de +12 V sur un nanocristal proche (e) après une application de -12 V sur le même nanocristal (f) après la dernière application de +12 V sur le même nanocristal. . . . .	195
5.12	Expérience d'injection de charge réalisée par EFM à IEMN. Les nanocristaux intrinsèques sont déposés sur une couche d'isolant $SiO_2$ . (a) Image topographique (b) image $\Delta f$ , la pointe est reliée à la masse $V_{EFM} = 0$ (c) image $\Delta f$ après une application de 7V $V_{EFM} = 0$ . . . . .	198

5.13 Expérience d'injection de charge réalisée par EFM à IEMN. Les nanocristaux dopés **p** sont déposés sur une couche d'isolant  $SiO_2$ . (a) Image topographique (b) image  $\Delta f$ ,  $V_{EFM} = 0$  (c) image  $\Delta f$  après une application de  $-5V$ ,  $V_{EFM} = 0$ . . . . . 199

5.14 Expérience d'injection de charge réalisée par EFM à IEMN. Les nanocristaux dopés **n** sont déposés sur une couche d'isolant  $SiO_2$ . (a) Image topographique (b) image  $\Delta f$ ,  $V_{EFM} = 0$  (c) image  $\Delta f$  après une application de  $4V$ ,  $V_{EFM} = 0$ . . . . . 200

# Liste des tableaux

1.1	Les principaux types de matériaux et leur marché principal associé [2]. Notons que les nanofils sont en forte expansion depuis 2006. . . . .	32
1.2	Le taux de production global de différents nanomatériaux [1] . . . . .	33
2.1	Les raies d'émission optique dans les décharge RF de $SiH_4 + He$ et $SiH_4 + H_2 + Ar$ [75, 76, 88–92]. . . . .	65
2.2	Pics de Raman sur le silicium répertoriés dans la littérature. . . . .	70
3.1	Les paramètres du modèle de Tauc-Lorentz [116] fit par la configuration de multi couche couplée avec BMA [115]. (*) Voir le tableau 3.2 . . .	100
3.2	Modèle d'ajustement de la fonction diélectrique de l'échantillon P411221. PG est l'abréviation de $\mu c$ -Si à petit grain (c.f chapitre 2, figure 2.11). . . . .	100
3.3	Les paramètres du modèle de Tauc-Lorentz pour la série de dépôts dont le débit total des gaz est diminué de 110 sccm à 3,3 sccm. . . . .	104
3.4	Les paramètres de fit gaussien en fonction du débit de silane (pour les spectres pris avec un coefficient d'agrandissement de 100x). . . . .	109
3.5	Effet de la pression totale sur la structure et la composition des couches minces de silicium déposées sur les substrats de verre corning chauffés à 150°C. GG est l'abréviation pour le silicium cristallin à gros grain ; PG celle du silicium polycristallin à petit grain ; a-Si est le silicium amorphe. Pour cette série, le débit de $SiH_4$ est de 2.5 sccm. . . . .	122

---

3.6	Effet de la pression totale sur la structure et la composition des couches minces de silicium déposées sur les substrats de verre corning chauffés à 150°C. GG est l'abréviation pour le silicium cristallin à gros grain ; PG est polycristallin à petit grain ; a-Si est le silicium amorphe. Pour cette série, le débit de $SiH_4$ est 5 sccm. (*) et (**) sont les matériaux de silicium amorphe modélisés par la formule de dispersion de Tauc-Lorentz [116] . . . . .	125
3.7	Résultats de l'ajustement du spectres de Raman réduit (c.f. chapitre 2, section 2.2) sur les couches de silicium déposées sur les substrats chauds à 150°C par plasma $SiH_4(5sccm) + H_2(50sccm) + Ar(50sccm)$ dont la puissance RF est 20W. . . . .	135
4.1	Paramètres de du modèle Tauc-Lorentz déduits par l'ajustement des spectres d'ellipsométrie des couches de pm-SiC. . . . .	172

**Première partie**

**Introduction et Dispositif  
expérimental**



# Chapitre 1

## Introduction

---

Au fil de la dernière décade, le nombre d'efforts, d'investissements privés et publics contribuant aux activités scientifiques associées aux nanoobjets, ainsi que le nombre de réalisations concernant des objets de taille nanométrique ont été en pleine croissance. Le développement du monde à l'échelle nanométrique est assuré par la croissance incroyable de découvertes, de publications scientifiques, de brevets industriels et de discussions concernant l'impact sur l'environnement. Dans ce monde particulier, tout est nommé « nano » :

- La nanoscience comporte les études des phénomènes associées aux manipulations de matériaux à l'échelle atomique, moléculaire ou encore macromoléculaire. La nanoscience consiste à déterminer les propriétés des « nanoobjets » qui sont différentes de celles des matériaux massif.
- La nanotechnologie, quand à elle, regroupe les méthodes de fabrication ainsi que les applications des structures et des composants basés sur des systèmes qui permettent de contrôler la taille des nanoobjets.

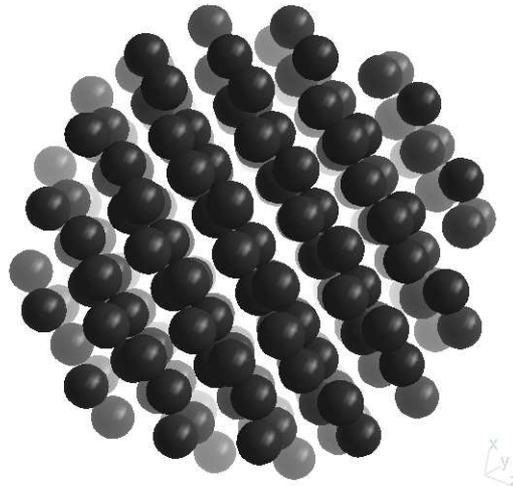


FIG. 1.1 – Un nanocristal de silicium de 2nm de diamètre contient 239 atomes.

Comme les nanotubes, les nanofils et les îlots nanométriques, les nanoparticules font partie aussi au « nanomonde ». Les types de nanoparticules sont très divers. Elles peuvent être classifiées selon :

- leur structure : amorphes ou cristallines,
- leur structure des bandes : directe (alliage III-V, II-VI) ou indirecte (IV, ou

- alliage IV-IV),
- la conductivité électrique : isolant, métal,
- la manière dont elles sont enveloppées : une coquille d'oxyde ou d'hydrogène (l'effet de passivation) ou de groupes fonctionnels (l'effet de fonctionnalisation),
- leur taille.

La dernière propriété est primordiale pour les applications à cause des effets électroniques et optiques associées aux dimensions des nanoparticules.

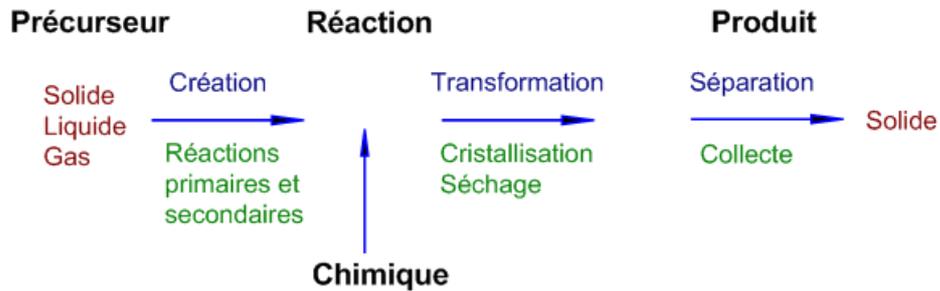


FIG. 1.2 – Processus générique de fabrication de nanoparticules

La figure 1.2 montre le processus générique de fabrication de nanoparticules. Le point de départ est le précurseur, quelle que soit sa nature : solide, gazeuse ou liquide. Pendant la phase suivante, les précurseurs condensent par des chaînes de réactions chimiques dans un milieu liquide ou gazeux qui donne lieu à la formation des nanoparticules. Avant la phase de récolte, les nanoparticules subissent une phase de transformation où elles changent leur état. Plus précisément, les nanoparticules peuvent être fabriquées par les méthodes suivantes [1] :

- la voie de chimie liquide comprenant les méthodes colloïdales ou hydrothermale, sol-gels et différentes méthodes de précipitation,
- la voie mécanique comprenant les méthodes de broyage, fraisage ou des techniques mécaniques d'alliage,
- la voie de formation « à la demande » comprenant les méthodes de lithographie couplée avec PVD ou CVD et les méthodes de revêtement par l'évaporation,
- la voie gazeuse comprenant la méthode de pyrolyse, d'ablation de laser ou les techniques de plasma à basse température.

Chaque méthode possède des avantages et des inconvénients. Par exemple, le point fort de l'ablation laser est qu'elle permet de synthétiser une grande variété de nanomatériaux grâce aux processus d'érosion et d'évaporation. Son point faible est

son modeste taux de production. Dans le cadre de ce travail, les nanocristaux de silicium ont été synthétisés par la voie plasma à basse température.

## 1.1 Applications de nanoparticules

L'histoire de l'industrie des matériaux nanostructurés date du 20<sup>ème</sup> siècle. Elle a démarré dans les années 1940 par la fabrication de carbone noir et ensuite de silice fumé. Ces deux matériaux sont actuellement en production de masse, et on peut citer Saint-Gobain parmi les fabricants principaux. Pendant les années 1960, 1970 et 1980 les fondements de la nanotechnologie ont été progressivement établis grâce aux subventions des grands groupes multinationaux et des organismes gouvernementaux. Uniquement pendant les dix dernières années, le boom de la commercialisation et de la fabrication des nanoparticules devient remarquable. L'un des acteurs principaux de ce boom est le développement extraordinaire de l'électronique et de l'optoélectronique.

Type de produit	Nombre des sociétés	Marché principal	Pourcentage
Nanoparticules	160	Médical/pharmaceutique	30%
Nanotubes	55	Chimie et matériau de pointe	29%
Matériaux nanoporeux	22	Technologie de l'information et de la communication	21%
Fullerènes	21	Energie	10%
Dots quantiques	19	Automobile	5%
Matériaux nanostructurés	16	Aéronautique	2%
Nanofibre	9	Textile	2%
Nanocapsule	8	Agriculture	1%
Nanofils	6		

TAB. 1.1 – Les principaux types de matériaux et leur marché principal associé [2]. Notons que les nanofils sont en forte expansion depuis 2006.

Le développement de la nanotechnologie se révèle également par le nombre croissant de start-ups, de spin-offs établies dans les unités de recherche publique ou fondés par les cabinets de capital risque [3]. Il est estimé que la moitié des start-ups sont accompagnées par des capitalistes. D'une part, cela est une conséquence directe de la croissance des capitaux risques et d'autre part la présence des capitalistes montre

l'attraction de la commercialisation des nanotechnologies. Actuellement, c'est aux Etats-Unis où se trouvent la plupart des capitaux risques dans le domaine de la nanotechnologie. La France montre aussi un gros effort pour pousser le développement de la nanotechnologie, illustré par les pôles de compétitivité en micro et nanoélectronique comme Minatech à Grenoble. Un autre facteur indiquant la fascination générée par la nanotechnologie est la participation des « business angels ». Selon une étude de marché récente [4], l'investissement total des business angels en 2006 est de 25.6 milliard de dollars dont 21% sur la santé, 18% sur les logiciels et 18% sur les biotechnologies (trois domaines où la nanotechnologie est un élément clé du développement).

Application	Matériau/Composant	Taux de production estimé (tonnes/an)		
		2004	2010	2011-2020
Applications structurées	Céramique, catalyse, composites, revêtement, couches minces, poudre, métaux	10	$10^3$	$10^4$ - $10^5$
Produits de soin de la peau	Oxydes de métal (oxyde de titanium, oxyde de zinc, oxyde de fer)	$10^3$	$10^3$	$10^3$ ou moins
Technologies de l'information et de la communication	Monoparois Nanotubes de carbone, composant optoélectronique, OLEDs	10	$10^2$	$10^3$ ou plus
Biotechnologie	Nanocapsule, livraison des médicament, dots quantiques, composites, biosenseur	moins de 1	1	10
Instruments, senseurs, caractérisation	MEMS, NEMS, SPM ...	10	$10^2$	$10^2$ - $10^3$
Environnement	Nanofiltres, membranes	10	$10^2$	$10^3$ - $10^4$

TAB. 1.2 – Le taux de production global de différents nanomatériaux [1]

Il est assez difficile d'avoir une statistique exacte du nombre des sociétés fabriquant des matériaux nanostructurés. Le tableau 1.1 montre une estimation de 320 sociétés qui commercialisent les nanotechnologies dont 160 fabriquent les produits concernant les nanoparticules. Le tableau 1.2 montre le taux de production estimé du marché de

la nanotechnologie selon différentes applications. On peut s'apercevoir que le marché le plus gros est celui de l'industrie pharmaceutique, suivi par le marché de la chimie, des matériaux avancés et de la technologie de l'information et de la communication. Le marché de l'énergie présente aussi une part de 10%, figurant par l'emploi des nanotechnologies dans l'énergie renouvelable comme les cellules photovoltaïques.

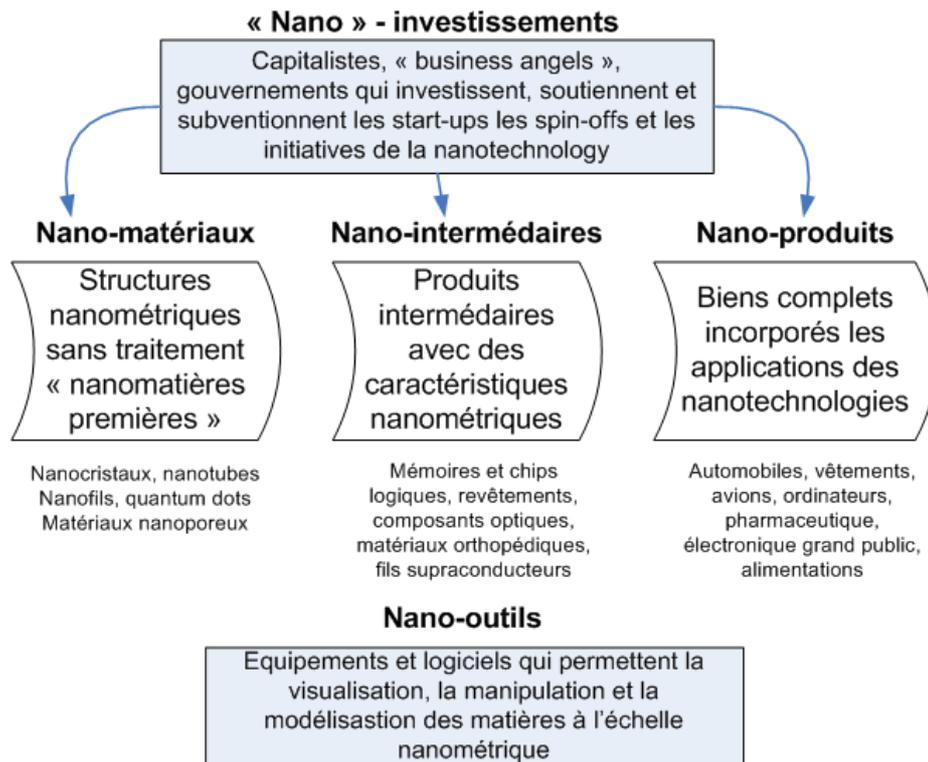


FIG. 1.3 – La chaîne de valeur de la nanotechnologie

Afin de surveiller le développement de la nanotechnologie dans son ensemble, la société de conseil stratégique et marketing en nanotechnologie, Lux Resesearch [5], a suggéré un indice composée qui regroupe les cours de plusieurs entreprises ou grands groupes internationaux cotés aux Etats Unis. Les entreprises constituant cet indice sont réparties en quatre catégories (voir la figure 1.3) :

- **Nano-outils** rallie celles qui manufacturent les instruments ou les logiciels essentiels pour la visualisation, la manipulation et la modélisation des objets à l'échelle nanométrique (par exemple : Veeco, FEI, etc.)
- **Nano-matériaux** regroupe celles qui produisent des matériaux nanostructurés comme les nanoparticules, les nanotubes ou les matériaux nanoporeux.

- **Nano-intermédiaires** est constitué des sociétés qui fabriquent les produits intermédiaires comme les mémoires, les composants optiques etc. qui sont susceptibles d'être utilisés pour la commercialisation d'autres produits.
- **Nano-produits** rassemblent les compagnies qui commercialisent les produits complets dont une partie de la valeur ajoutée est venue des savoir-faire nanotechnologiques.



FIG. 1.4 – Cours en 2006 de l'indice « Lux Nanotech Index <sup>TM</sup> » (LUXNI) du Cabinet de conseil Lux Research. Cet indice mesure la performance des actions dans le domaine des nanotechnologies.

Dans cet ensemble, les savoir-faire concernant les nanoparticules tiennent une partie modeste du marché de la nanotechnologie mais ils constituent les facteurs dominants des applications pharmaceutiques. Cependant, dans le cadre de ce travail, les nanoparticules et nanocristaux de silicium sont étudiés à cause de leurs applications potentielles qui portent sur la nanoélectronique et sur l'optoélectronique.

## 1.2 Nanoélectronique

Le terme « nanoélectronique » décrit une branche de l'industrie électronique qui se consacre à fabriquer les composants à l'échelle nanométrique (de 1nm à 10nm) utilisant l'électron quantiquement confiné comme l'acteur principal des principes

de fonctionnement (l'intervalle de 10nm à 100nm est associé avec le terme « deca-nanoélectronique ») . L'origine de la « nanoélectronique » s'enracine incontestablement sur le fondement de la microélectronique qui quand à elle avait débuté par l'invention de transistor [6] en 1947 (suivie par un prix de Nobel en physique en 1956). Au début des années 1960, les transistors à effet de champ basés sur la structure métal-oxide-semiconducteur (MOSFET) ont été développés au Bell Laboratory. A la fin des années 1960, les autres dérivés de la technologie métal-oxide-semiconducteur ont été étudié comme le CMOS qui utilise à la fois les composants de type  $p$  et type  $n$ . En complément, la capacité de réduction de la taille des transistors ainsi que la facilité d'intégration de plusieurs transistors sur le même wafer de silicium ont été démontrées. Cela a été illustré par la loi de M. Gordon Moore qui prédit que le nombre de transistors dans un composant double chaque 18 mois. Cette loi vertébrale de l'industrie microélectronique matérialise la relation mutuelle entre le marché et la technologie (market pulls - technologies push) : le marché attire les chercheurs les ingénieurs à développer des produits innovants et en revanche la technologie une fois bien établie élargit le marché actuel, explore le marché potentiel et stimule les autres besoins des clients.

On pourrait tracer schématiquement la frontière entre la nanoélectronique et la microélectronique par la séparation entre le monde classique et le monde quantique lors de la réduction de taille des composants. Cependant, cette transition ne se fait guère de manière abrupte au cours des années mais pas à pas. En effet, l'industrie microélectronique se développe au fur et à mesure jusqu'au jour où on apercevra la présence incontournable de la nanoélectronique. Du point de vue scientifique, le « boom » de la nanoélectronique a été déclenché par la découverte du microscope à effet tunnel (STM) en 1981 [7], suivie par un prix de Nobel en 1986. A l'origine, cet appareil permet aux scientifiques de générer des images de surface dans l'espace réel avec une résolution atomique, à travers le courant tunnel d'électrons entre la pointe conductrice du STM et la surface. Quelques années plus tard, les chercheurs ont réalisé des expériences de manipulation d'atomes individuels par l'ajustement de la tension appliquée entre la pointe du STM et la surface [8–10]. Cela a ouvert une approche bouleversante pour fabriquer des dispositifs à l'échelle nanométrique, mise en évidence par la réalisation de transistors à un électron (SET) [11] qui sont liés à un effet purement électrostatique de Coulomb ou à une effet électrostatique plus

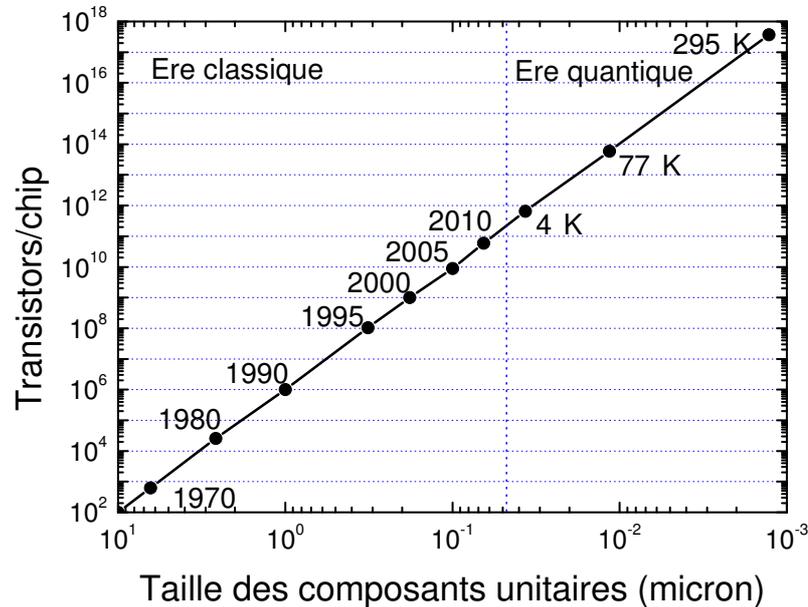


FIG. 1.5 – Illustration de la loi de Moore dans l'ère classique. Pour l'ère quantique, on commence d'abord par avoir des effet quantique à basse température (4K). Au fur et à mesure la température de fonctionnement pourra être augmentée à celle ambiante.

quantique pour les particules de petits diamètres.

Historiquement, les dispositifs basés sur des effets quantiques ont été proposés et réalisés en même temps que la découverte du STM. Les pionniers sont des lasers à base de puits, boîtes et fils quantiques [12–14]. Par la suite, des dispositifs à un électron à base de l'effet de blocage de Coulomb [15, 16] ont été démontrés, au début avec des métaux [17]. Ceci a été étendu aux semiconducteurs [18–22] et finalement aux matériaux nanostructurés tels que les nanotubes de carbone [23–26], les nanofils de silicium [27], et les nanocristaux de silicium [28–31]. Les autres dérives de transistors ont été aussi développés comme des transistors à forte mobilité (HEMT) [32]. Ces dispositifs sont fabriqués soit par l'approche dite « bottom-up » grâce à la capacité de manipulation des nano-objets, soit par l'approche « top-down » grâce à nombreux types d'appareils de lithographie déjà commercialisés. Chacune de ces deux approches a leurs propres points faibles, points forts et ses limites comme la résolution pour l'approche « top-down » et la productivité pour l'approche « bottom-up ».

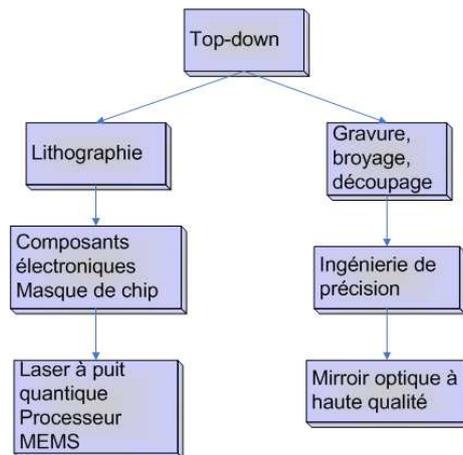


FIG. 1.6 – Approche « Top-down » : elle se divise en deux méthodes principales basées sur (i) la lithographie et (ii) la gravure et le broyage mécanique.

Dans l'approche « top-down », on fabrique des dispositifs et des structures à échelle nanométrique à partir de plus larges morceaux de matériau. Cela implique des techniques de gravure et de dépôt des matériaux selon un motif souhaité, ce qui peut être réalisé par deux techniques (i) la lithographie et (ii) l'ingénierie de précision. La lithographie a été développée pendant les 30 dernières années par l'industrie microélectronique. Grâce à la fiabilité et à la capacité de production en masse, la lithographie est largement utilisée pour la fabrication de processeurs sur un substrat de silicium. De plus en plus, la nécessité de réduire la taille des dispositifs jusqu'à une vingtaine, voire une dizaine de nm, a poussé l'utilisation de la lithographie optique vers celle de faisceaux d'électrons ou d'ions. Mais ces derniers sont limités, à cause de leur faible productivité et leur fonctionnement coûteux, pour reproduire les composants en fabrication de masse. Pour l'instant, il n'y a pas de vrai candidat à part de la lithographie par ultraviolet (voire extrême ultraviolet) et la lithographie par immersion pour contourner le problème concernant la résolution de la lithographie optique.

L'approche « bottom-up » consiste à produire des structures à partir d'un élément de base comme les atomes et les molécules pour la synthèse chimique et la manipulation basé sur STM et AFM. Ces dernières techniques que l'on appelle autrement la lithographie atomique, ne s'emploient guère que dans les laboratoires à cause de la trop faible productivité, même si on pense à l'utilisation d'une série de pointes d'AFM et STM [33,34]. Une autre technique « bottom-up » est l'épitaxie par faisceau

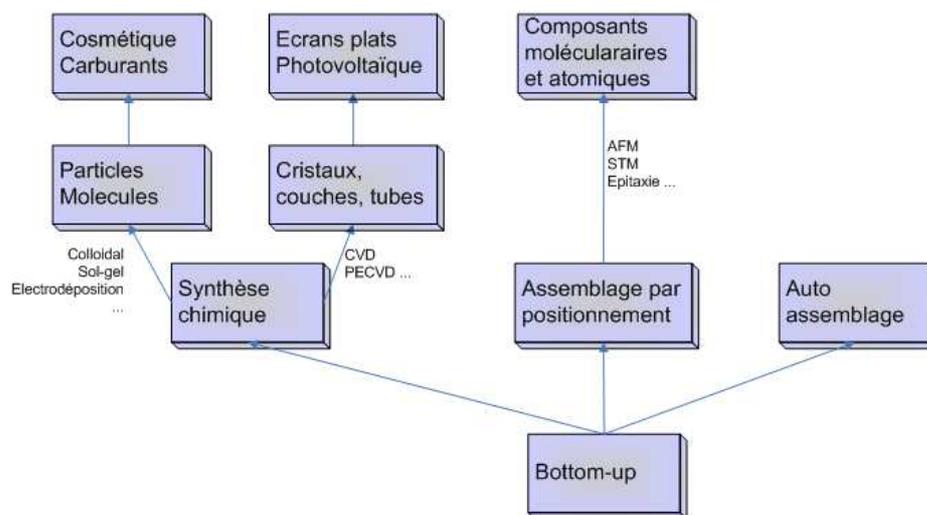


FIG. 1.7 – Approche « Bottom-up » avec trois branches de techniques. La synthèse chimique regroupe deux voies de technique : la chimie en phase liquide et en phase gazeuse. L'assemblage par positionnement fonde sur l'utilisation des microscopies à pointe. L'auto assemblage est la voie plus difficile à maîtriser, mais très prometteuse.

moléculaire (MBE). Cette technique permet parfaitement de fabriquer des composants comme les diodes électroluminescentes, les diodes laser, les guides d'onde etc mais la capacité de production reste très modeste et limite l'utilisation de la MBE pour les applications de haute performance. Il faut souligner aussi que la technique de CVD est largement utilisée, ainsi que le MOCVD pour les lasers III-V.

Une branche importante de l'approche « bottom-up » est l'auto-assemblage. Ce dernier peut être considéré comme le fruit de la convergence entre les deux approches précédentes, tout en étant exempt de leurs limites. La synthèse de matériaux assistés par plasma pourrait contribuer au développement de la nanoélectronique en couplant avec des techniques de l'auto-assemblage. En fait les procédés plasma sont bien adaptés au dépôt atome par atome de tout type de nano-objets. Mais il faudra éventuellement disposer d'un motif prédéterminé sur lequel des nanocristaux sont déposés. Une combinaison entre des dépôts sélectifs par plasma et des techniques d'auto-organisation ouvrira des perspectives pour la production de dispositifs de nanoélectronique à grande échelle.

### 1.2.1 Procédés plasma et nanoélectronique

La fabrication de nanoobjets (nanofabrication) assistée par plasma est un sujet qui devient de plus en plus important, tant au niveau de recherche fondamentale qu'au niveau des applications industrielles. Ce sujet implique des efforts interdisciplinaires, qui attirent à la fois des physiciens, des chimistes et des industriels des semiconducteurs. On peut citer un exemple récent d'un cluster de publications dédié à la recherche sur la nanofabrication grâce aux procédés de plasma [35, 36]. La richesse des plasmas réside non seulement dans les différents types de plasma mais aussi dans la diversité de « produits » synthétisés (nanoparticules, couches/multicouches nanostructurés, nanofils, nanotubes, matériaux nanoporeux, quantum dots ...) et la variété d'éléments/alliages chimiques (Si, C, Ge, SiC, GeSi, métaux nobles Cu Ag Au, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BN, Ti ...). En effet, les plasmas froids sont largement utilisés dans l'industrie des semiconducteurs à cause de (i) la basse température du substrat (ii) possibilité de production sur une grande surface et (iii) le bombardement ionique pour la création de sites de nucléation ou pour des techniques de gravure. Les procédés de nanofabrication sont venus aussi des plasmas chauds mais l'application de ces procédés est encore limitée à cause de la haute température qui pourrait détruire les structures sur lesquelles on veut construire des nano-objets.

La maîtrise des paramètres très variés du plasma permet :

- L'alignement spécifique ou la croissance selon une direction préférée des nanostructures et nanotubes de carbone,
- L'anisotropie du flux de radicaux constituant le plasma,
- La cristallisation à basse température grâce à la présence des agents de plasma (comme l'hydrogène),
- Un haut degré de dissociation des précurseurs/gaz
- La synthèse de briques élémentaires de fabrication pré-formés comme les nanocristaux de silicium pour le dépôt de silicium polymorphe,
- La passivation de la surface,
- Un fort taux de production ou de déposition,
- Une haute température (dans le cas de plasma thermiques) pour synthétiser des nanotubes et des nanocristaux des alliages dont la température de fusion est très grande comme SiC.

Dans le futur, le développement des procédés plasma sera assuré par l'auto-organisation des nanoobjets sur les surfaces exposées au plasma et/ou dans la phase gazeuse. Les techniques ci-dessus nécessiteront des savoir-faire suivants :

- contrôle des directions cristallographiques,
- nucléation catalytique à des positions prédéfinies,
- gravure selective du dépôt amorphe non-souhaité,
- contrôle du flux d'ions énergétiques afin de réduire le bombardement ionique et d'améliorer la qualité des nanostructures,
- manipulation et fonctionnalisation des nanoparticules dans la phase gazeuse et sur la surface lors du dépôt,
- dépôt des nanoparticules/nanocristaux sur des nanomotifs prédéfinis,
- équilibre des scénarios de la croissance des nanoparticules dans le plasma : nucléation homogène et nucléation induite par ions.

### 1.3 Nanoparticules et plasmas froids de silane

Après la proposition de l'existence de l'énergie du vide et de la matière noire, on estime que l'état plasma ne constitue que 4% de la matière de l'univers (selon le rapport de la NASA). L'état plasma se trouve dans l'espace comme dans le milieu interstellaire, dans l'environnement autour des comètes, dans les magnétosphères autour des planètes, dans la couche supérieure de l'atmosphère et dans les laboratoires. Pour classifier cet état constitué par des électrons des ions et des neutres, on considère la température de chaque espèce  $j$ , définie par :

$$T_j = \frac{2}{3k} \langle \epsilon_j \rangle \quad (1.1)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $\langle \epsilon_j \rangle$  est l'énergie cinétique moyenne. Selon la relation entre les températures  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_n$  on dit que le plasma est en équilibre thermique si  $T_e \approx T_i \approx T_n$ . Dans le cas contraire souvent  $T_i \approx T_n < T_e$ , le plasma n'est pas en équilibre thermique. Ce dernier type de plasma est très fréquent dans les laboratoires, alors que les plasmas à haute température se produisent souvent dans l'espace ou dans des réacteurs de fusion comme l'ITER. La masse et la taille des espèces neutres et chargées négativement/positivement peuvent varier de celles de l'atome

jusqu'à celles des grains interstellaires dépendant du plasma où elles se trouvent. En 1954, Alfvén a proposé que les planètes ont été formés par l'agglomération des grains interstellaires, eux-mêmes étant le résultat de la condensation des gaz ionisés [37]. Dans les laboratoires, les plasmas froids sont créés par le passage d'un courant soit direct (DC) soit alternatif (AC,RF) à travers un milieu de gaz à basse pression (de quelques mTorr à quelques Torr). Pour ces plasmas, la température électronique  $k_b T_e$  est de l'ordre de  $0.3 - 5 eV$ , tandis que  $k_b T_n \approx k_b T_i$  est de l'ordre de  $0.03 eV$ . Leur degré d'ionisation

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (1.2)$$

est de l'ordre  $10^{-5} - 10^{-2}$ .

Le premier rapport sur la synthèse de couches minces par plasma réactif date de 1879 et est du à Ogier qui écrit dans le Bulletin de la Société Françaises de Chimie : « *j'ai constaté, en effet, qu'un petit nombre de fortes étincelles détruisent le silane rapidement, avec précipitation de silicium amorphe* » [38]. A peine un siècle après cette découverte, à partir des années 1970, les procédés de plasma sont à la base de l'industrie de fabrication des puces, des circuits intégrés, des écrans plats et des cellules photovoltaïques. A cause de toutes ces applications, le plasma est devenu un sujet de recherche intéressant et la présence de poudres dans les plasmas a attiré l'attention de la communauté scientifique. En effet, ces poudres ont été associées à la contamination des substrats de silicium lors de la fabrication de dispositifs. Depuis, les publications sur les plasmas avec la présence de poudres (plasmas poudreux) a fortement augmenté et atteignait environ 3000 papiers pendant la dernière décade [39]. Ces publications ont couvert les études sur les plasmas poudreux [40], la dynamique des particules dans le plasma [41], les phénomènes collectifs [42], l'auto-organisation [43] et les processus chimico-physiques [44] non seulement au niveau expérimental mais aussi au niveau de la simulation théorique [45].

Les études sur la formation et le comportement des nanoparticules/microparticules dans les décharges de silane ont été menées par plusieurs équipes de recherche (groupe GREMI de l'Université d'Orléans, le groupe du Kyushu Electric College, le groupe de Technische Universiteit Eindhoven, le groupe de l'École Polytechnique fédérale de Lausanne...). Plusieurs techniques de diagnostic *in-situ* ont été employées afin d'éclaircir la compréhension sur l'évolution de la taille des particules  $d$ , la densité des particules  $n_d$  et la température électronique  $T_e$ . On peut citer les méthodes suivantes :

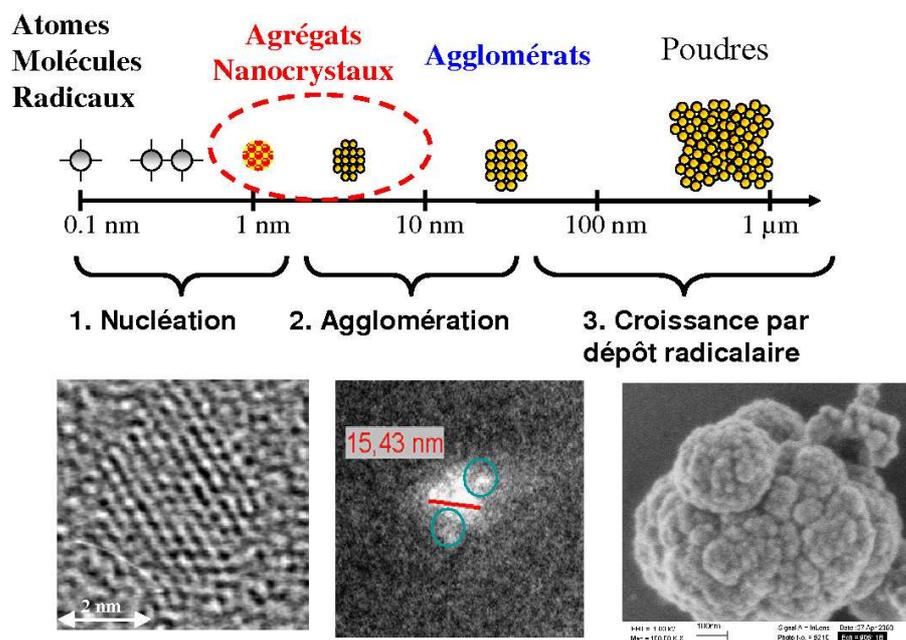


FIG. 1.8 – Schéma de la formation de poudres dans un plasma de silane. L'étape critique qui concerne le dépôt de nanocristaux se situe à la fin de la phase de nucléation et dans la phase d'agglomération. Des agglomérats de quelques nm peuvent coalescer pour former une cristallite de plus grande taille.

la diffusion de laser (LLS) [46,47] (LLS avec des mesures de deux composants [48]/trois composants [49] de polarisation, LLS avec deux longueurs d'onde [50], LLS en mode comptage des photons [41]) la spectroscopie de masse [51], l'évaporation explosive des particules par irradiation de laser (LIPEE) [52], les mesures de l'évolution de l'impédance de plasma [53]. L'interprétation des données expérimentales obtenues grâce à ces techniques était la tâche la plus difficile de la compréhension de la formation des particules dans les plasmas de silane. En effet, les résultats obtenus sont fonction de plusieurs paramètres comme la composition du gaz, sa température, le temps de résidence des gaz dans la région de décharge, le temps de croissance des particules jusqu'à la taille de  $\sim 10$  nm, la densité de particules ainsi que la densité critique, le régime de plasma stationnaire ou plasma transitoire etc. Bien que les mécanismes de formation nanoparticules sont toujours objet de discussion, les chercheurs arrivent à se mettre d'accord sur un scénario de croissance constitué par trois étapes principales.

- Phase de nucléation : formation de la première génération de nanoparticules

dont la taille peut varier entre 2 nm et 10 nm selon les conditions de plasma. Cette phase initiale est gouvernée par les mécanismes chimico-physiques du plasma [54].

- Phase d’accumulation et d’agglomération : le fait que les nanoparticules chargées négativement sont piégées dans le plasma est la caractéristique de l’accumulation. L’agglomération débute lorsque la densité des nanoparticules atteint une valeur critique de  $10^9 - 10^{11} \text{cm}^{-3}$  [45].
- Phase de croissance par dépôt radicalaire : lorsque la taille des nanoparticules est supérieure à  $\sim 50$  nm, elles sont chargées négativement et restent confinées dans le plasma. Cela favorise l’augmentation de leur taille par collision avec les radicaux  $SiH_x$  [41].

La transition entre la phase de nucléation/accumulation et celle d’agglomération a été caractérisée par plusieurs méthodes expérimentales comme la mesure de la vitesse de dépôt des couches minces [55], la mesure *in-situ* de la deuxième harmonique du courant RF [56] ou bien par la mesure de l’émission optique de la décharge lumineuse [57]. L’origine théorique de cette transition de phase peut être expliquée par la divergence du taux de réaction de formation des grandes particules (de taille 100nm) par des nanoparticules de taille 2 nm lorsque la densité des nanoparticules unitaires dépasse une valeur critique [45]. En revanche, l’observation *in-situ* de la transition entre la phase initiale de nucléation et la phase d’accumulation est assez difficile. Cela est dû au fait qu’il n’y a pas un vrai paramètre qui change radicalement d’une phase à l’autre. Il est d’autant plus difficile que l’on veut observer le changement de phase cristallographique (amorphe - cristalline) de la structure des nanoparticules. Pour l’instant, le seul moyen d’observation est l’utilisation d’images de haute résolution de la microscopie électronique à transmission (HRTEM).

## 1.4 Méthodes de synthèse de nanocristaux de silicium

### 1.4.1 Méthodes de synthèse assistée par plasma

#### Plasma à gaz pulsé

Les nanocristaux de silicium sont synthétisés dans un plasma de silane au quel on rajoute de l'hydrogène ou de l'argon de façon pulsée. La chambre de dépôt est séparée de la chambre de synthèse. Les nanocristaux formés dans la boîte à plasma sont entraînés par le flux de gaz à travers l'orifice d'extraction vers le substrat situé dans la chambre de dépôt. L'ensemble du système est en ultra vide (UHV)  $10^{-12}$  bar. Le plasma est maintenu par un générateur radio haute fréquence (VHF).

Les points forts de cette méthode sont les suivants :

- Grand taux de dissociation du  $SiH_4$ , et faible tension d'auto-polarisation ( $V_{dc}$ ) par rapport à un plasma RF.
- Capacité de contrôler la taille des nanocristaux : nucléation lors du pulse de  $H_2$  ou  $Ar$ , croissance lorsqu'il n'y a que  $SiH_4$ .
- Taille des nanocristaux monodisperse

Le point faible est la difficulté à réduire la taille des nanocristaux en dessous de 8 – 9 nm. Ceci est dû au fait que la manipulation des pulses de gaz est limitée par le temps de réponse/relaxation de la dynamique des gaz.

#### Plasma à couplage inductif

Le système montré dans la figure 1.10 se compose d'un tube de silice autour duquel se trouve une électrode RF et d'une chambre de collecte sous ultravide. Les gaz sont injectés dans le tube et ensuite pompés vers l'aval de la chambre. Le long de la direction du flux des gaz, on peut distinguer deux parties (i) l'amont entre le point d'entrée du gaz et la bobine (ii) l'aval entre la bobine et l'entrée de la chambre de collecte. La nucléation et la croissance des nanoparticules se font dans la zone amont. L'échauffement s'effectue dans l'aval de la bobine, là où les nanoparticules sont chargées négativement et restent piégées dans la décharge. Dans cette étape, les nanoparticules gagnent suffisamment d'énergie grâce à la recombinaison électron-ion pour atteindre une température supérieure à celle de fusion [59]. Cela permet aux

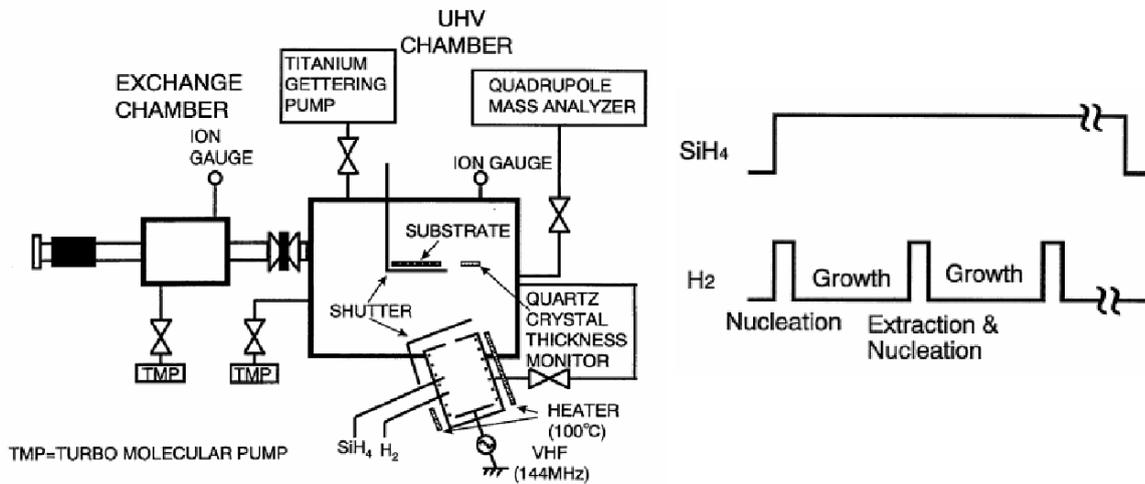


FIG. 1.9 – Schéma d'un système de fabrication des nanocristaux de silicium par plasma à débit de  $H_2$  pulsé [58].

nanoparticules de cristalliser lors du passage vers la chambre de dépôt à la sortie du tube à plasma.

Les points forts de cette technique

- Synthèse des nanocristaux de silicium petite taille et de forme purement sphérique.
- Synthèse de nanocristaux de grande taille ( $>20nm$ ) et dont la morphologie est très particulière : cubique, hexagonale.
- Haute température des nanoparticules dans la décharge.
- Flux de gaz continu.
- Grand taux de production.

### Microplasma à pression atmosphérique

Une région de décharge très petite (volume  $< 1\mu L$ ) est établie entre une cathode en forme de pointe et l'anode par un courant direct (300V – 500V de tension). Grâce au petit volume, la densité de puissance injecté est très grande ( $10KW/cm^3$ ). Cela permet de générer des électrons très énergétiques qui favorisent la décomposition rapide des précurseurs gazeux. Sous des conditions spécifiques, la nucléation et la croissance des nanoparticules se produisent dans la région de microdécharge. Une fois en dehors de la région de décharge, la croissance des nanoparticules s'arrête. Il paraît que grâce aux effets d'ionisation dans la microdécharge les nanoparticules ne s'agglomèrent pas. A la sortie de l'appareil, les nanoparticules sont soit réorientées vers

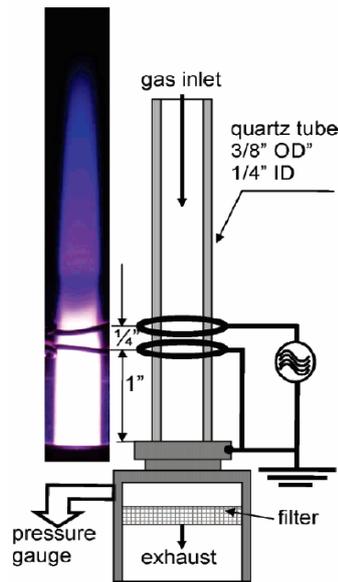


FIG. 1.10 – Schéma d'un réacteur à couplage inductif pour la fabrication des nanocristaux de silicium [60].

un analyseur à mobilité radiale différentielle (RDMA) soit collectées sur un substrat ou dans un solvant.

Les points forts de cette technique sont :

- Simplicité d'emploi.
- Flux de gaz continu à pression atmosphérique, donc pas besoin d'un système de pompage poussé.
- Capacité de production de nanoparticules de taille monodisperses.
- Capacité de contrôler la taille de nanoparticules en couplant le flux de  $SiH_4$  avec le RDMA.
- Photoluminescence des nanocristaux à température ambiante.

### Ablation de laser

Le principe de la génération d'agrégats basé sur l'ablation de matière par laser à impulsion dans un jet de gaz a été proposé en 1981 [62]. Il consiste à irradier un cible de matière souhaitée (silicium, cuivre, cobalt, argent ...) par un laser (KrF 248nm, durée d'impulsion 25ns) dont l'énergie est suffisante pour évaporer une certaine quantité de matière et créer un plasma à température élevée. Il existe cependant une méthode de synthèse d'agrégats de silicium par ablation de laser d'une cible sous un liquide de

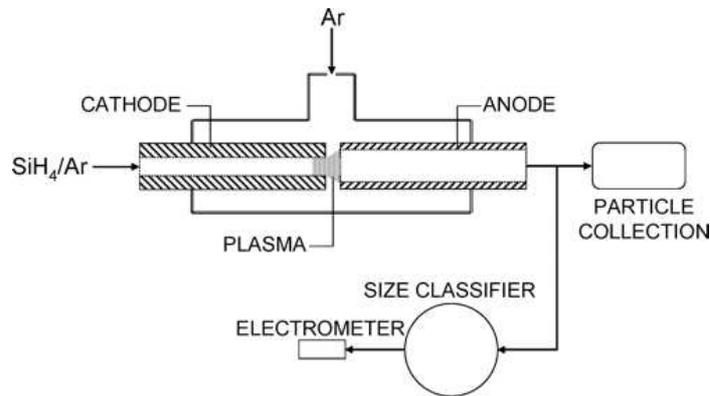


FIG. 1.11 – Schéma d'une microdécharge à pression atmosphérique [61].

couverture [63]. Dans la figure 1.12, le plasma dans la cavité de vaporisation se détend adiabatiquement dans une impulsion de hélium. Ce refroidissement brutal ( $10^8 - 10^{10} \text{ K/s}$ ) induit des phénomènes de condensation qui conduisent à la formation de nucleus et puis à la croissance d'agrégats. Cette croissance s'arrête lorsque le mélange (hélium + agrégats) passe à travers la tuyère et subit une détente supersonique qui donne un jet directif. Le gaz oxygène et une cible de silicium sont aussi utilisés afin de synthétiser les nanocristaux de silicium passivés par une couche de silice. Selon la pression d'oxygène, différentes distributions de taille peuvent être obtenues [64] ce qui ouvre la possibilité de changer la position du pic des spectres de photoluminescence.

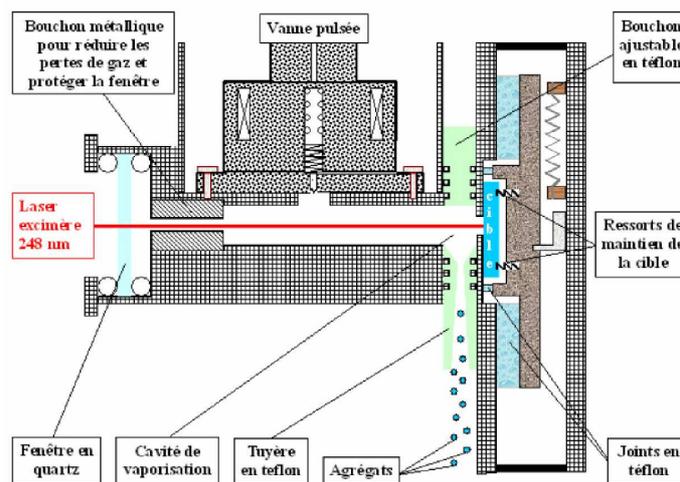


Figure 5. Schéma du générateur d'agrégats.

FIG. 1.12 – Schéma d'un système de dépôt d'agrégats par ablation laser [65].

## 1.4.2 Les méthodes de synthèse non assistée par plasma

### Pyrolyse laser

Le principe de la pyrolyse laser repose sur l'interaction en jets croisés entre le faisceau focalisé d'un laser  $CO_2$  infrarouge et un flux de précurseurs réactifs ( $SiH_4$  pour le dépôt d'agrégats de silicium,  $C_2H_2$  pour les clusters de carbone etc) soit à pression atmosphérique, soit à basse pression ( $5.10^{-3}$  mbar). Le transfert d'énergie (l'énergie des photons vers l'excitation des états vibrationnels) provoque une élévation de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés. Afin de confiner le gaz précurseur réactif, un courant d'hélium dans un tube extérieur est utilisé. La vapeur se condense et donne lieu à la nucléation homogène et ensuite à la croissance des clusters/nanoparticules. Ces derniers sont extraits perpendiculairement au faisceau laser et au flux de précurseurs. La vitesse projetée de ces nanoparticules dépend de leur masse/taille. En utilisant le faisceau laser pulsé synchronisé avec un hacheur (c.f. figure 1.13), on peut choisir une gamme de taille des nanoparticules pour le dépôt [66]. Si on enlève le substrat, les nanoparticules peuvent arriver au spectromètre de masse à temps de vol afin de mesurer leur distribution en taille.

Les points forts de cette technique sont :

- Bon contrôle de la distribution de taille grâce à l'utilisation d'un laser pulsé et d'un hacheur du faisceau.
- Variété du type d'agrégats synthétisés  $Si$ ,  $SiC$ ,  $Si/C/N$ ,  $Si/C/O$ , a-C:H,  $C$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  etc.

Le point faible de cette technique est le faible taux de production ( $100g/h$ ) pour la synthèse de nanoparticules de silicium.

### Implantation ionique

Cette technique consiste à fabriquer les nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice amorphe de silice ( $SiO_2$ ) par l'excès de silicium implanté dans une couche de  $SiO_2$  suivi par un recuit à haute température. Un schéma illustratif de ce processus est présenté dans la figure 1.14 avec une image HRTEM qui montre les nanocristaux sphériques de silicium. Une quantité de silicium en excès est implantée dans une couche  $SiO_2$  déposée ou thermique. La formation de nanocristaux de silicium se réalise lors d'un recuit à  $900^\circ C - 1250^\circ C$  qui assure aussi une excellente passivation de leur

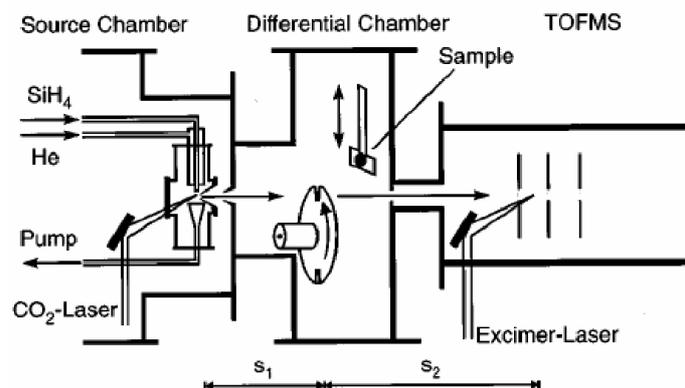


FIG. 1.13 – Schéma d'un système de dépôt d'agrégats de Si par pyrolyse laser  $CO_2$  [66].

surface. Avec cette méthode, la distribution de taille et la densité des nanocristaux dépendent de trois paramètres principaux :

- La concentration initiale d'atomes de silicium.
- La température de recuit.
- La durée du recuit.

D'après Garrido, Bonafos et leurs collaborateurs [67, 68], le diamètre moyen des nanocristaux varie entre  $1\text{ nm}$  et  $5\text{ nm}$  lors que la concentration initiale augmente de 5% à 30%. Selon Ross [69], des nanocristaux de diamètre entre 2 nm et 3.3 nm peuvent être obtenus si la concentration d'atomes de silicium implantés est entre  $4.5 \times 10^{21}$  et  $8 \times 10^{21}$ . Si la température de recuit change de  $1100^\circ\text{C}$  à  $1250^\circ\text{C}$  la taille des nanocristaux s'agrandit d'environ 50%. La durée du recuit quand à elle n'influence que faiblement la distribution de taille. Bien que l'écart type de la distribution de taille des nanocristaux obtenues par cette méthode est petite  $\sim 0.9\text{ nm}$ , les nanocristaux ne se répartissent pas de façon homogène dans toute la couche implantée mais ils sont concentrés plutôt vers la profondeur moyenne d'implantation des ions  $Si^+$ .

### Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression

Cette technique consiste à synthétiser des îlots quantiques de silicium sur une surface isolante ( $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$  ou  $SiO_xN_y$ ) maintenue à une température relativement haute ( $570^\circ\text{C}$ - $610^\circ\text{C}$ ) par la décomposition chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD). La nucléation la croissance et la coalescence des nanocristaux sont contrôlées par ajustement du temps de dépôt. Le mécanisme de croissance est décrit

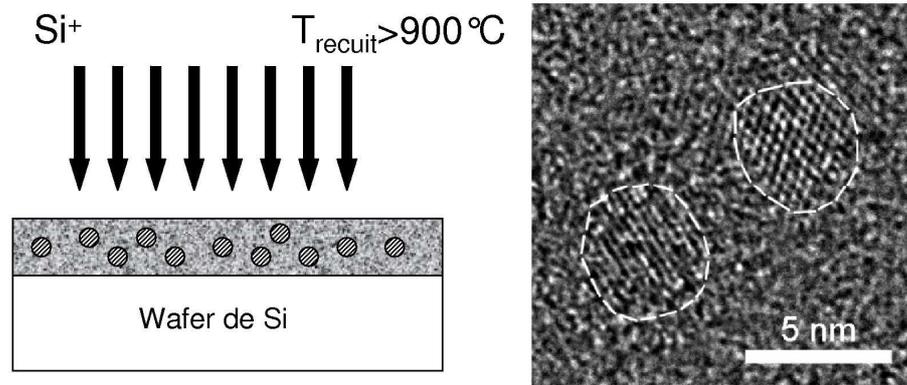
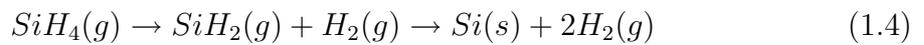
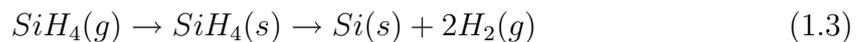


FIG. 1.14 – Synthèse des couches de nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice de  $SiO_2$  par l'implantation ionique de silicium suivie par un recuit à haute température [70].

par les réactions suivantes :



En fait à basse pression, la réaction 1.3 prend un rôle dominant par rapport à la dissociation dans la phase vapeur (équation 1.4). La densité de nanocristaux dépend à la fois de la nature de la surface, la pression de  $SiH_4$  dans la chambre et de la température [71]. Du à la croissance à partir de sites de nucléation sur la surface, les nanocristaux obtenus par cette méthode sont de forme semi-sphérique. Cependant, ce système a beaucoup étudié, notamment les propriétés de transport électronique et les phénomènes d'injection de charge [72].

## 1.5 Bilan et choix de la technique d'élaboration

Parmi les diverses techniques présentées, nous nous sommes intéressés par la technique de synthèse de nanocristaux de silicium par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Une différence par rapport à la technique que l'équipe du professeur Oda emploie (c.f. la figure 1.9) est que nous utilisons un plasma pulsé. Cela nous donne un meilleur contrôle de taille de nanocristaux. Par rapport aux autres techniques, la PECVD, étant compatible avec les procédés de la microélectronique

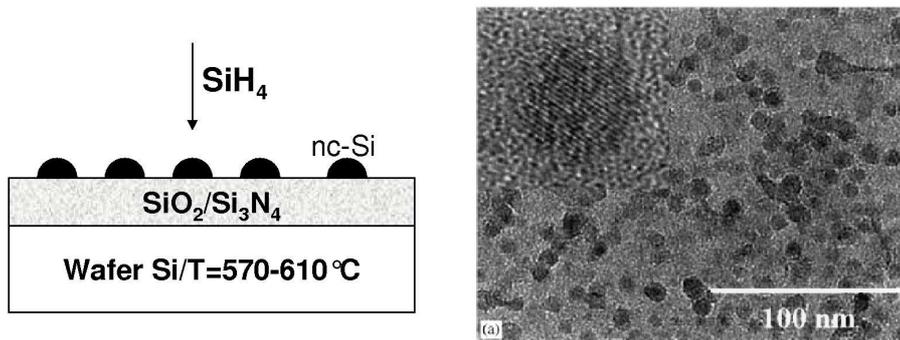


FIG. 1.15 – Schéma de la synthèse des nanocristaux de silicium par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [71] à gauche et une image de HRTEM de ces nanocristaux à droite. Dans l'image insérée, la taille du nanocristal est 7.5 nm.

actuelle, nous donne les avantages suivants : (i) la capacité de fabrication en grande quantité des nanocristaux monodisperses (ii) la capacité d'incorporer les nanocristaux entre plusieurs couches (iii) la variété de gaz précurseurs (iv) la richesse du plasma. Ces avantages nous emmènent à un très grand degré de liberté des paramètres expérimentaux. Notre but n'est pas d'explorer tous les paramètres possible, mais de nous baser sur les études réalisées précédemment (sur le silicium polymorphe [73], sur la simulation et la synthèse des agrégats de silicium [74] et sur l'alliage de carbone et silicium polymorphe [75]) pour nous focaliser sur :

1. Les procédés de plasma qui permettent à synthétiser des nanocristaux de silicium : des expertises de plasma au contrôle de taille de nanoparticules et leur cristallisation (chapitre 3)
2. La photoluminescence des nanocristaux et l'électroluminescence des diodes basées sur les nanocristaux de silicium (chapitre 4)
3. La manipulation des nanoparticules par la microscopie à pointe et injection de charges dans des nanocristaux (chapitre 5)

La figure 1.16 schématise la structure de la thèse et la démarche suivie. L'aspect d'auto organisation n'a pas été abordé dans le cadre de cette thèse mais c'est une branche qu'il faudra développer pour des applications dans le domaine photonique.

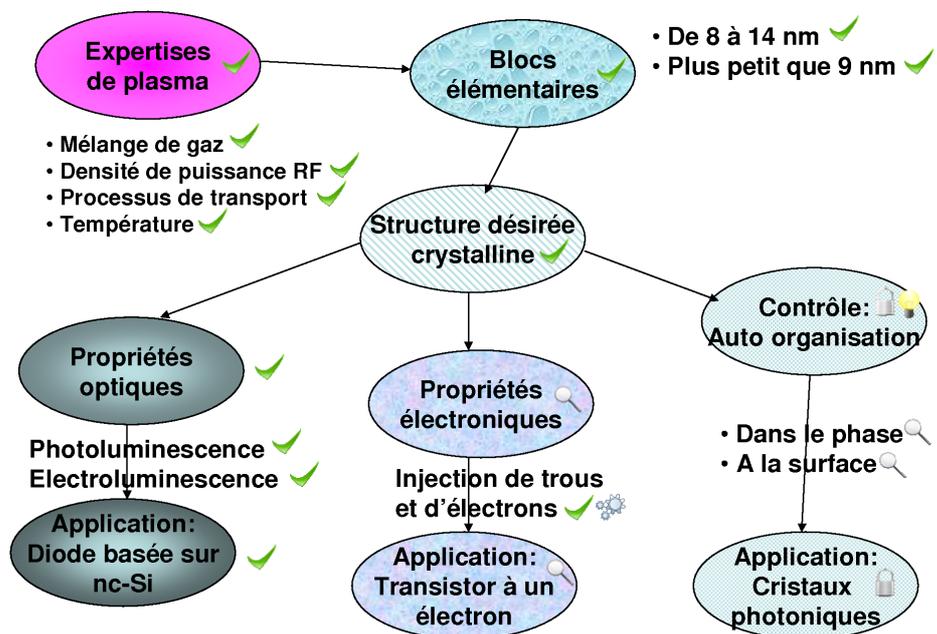


FIG. 1.16 – Structure de la thèse : Sur la base de l'expertise du plasma, nous nous sommes concentrés sur l'obtention de nanoparticules cristallines et le contrôle de leur taille. A partir de la structure cristalline trois axes d'applications peuvent être abordés : les diodes électroluminescence, les transistors à un électron et l'auto organisation.



## Chapitre 2

### Dispositif expérimental

## 2.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Les systèmes de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sont très importants pour la fabrication des couches minces et la modification des propriétés de surface dans l'industrie microélectronique. Par exemple, pour la fabrication des circuits intégrés, l'utilisation des masques et les cycles de dépôt/gravure par PECVD sont indénombrablement répétés [76]. Le dépôt de couches minces par PECVD prend aussi un rôle considérable dans l'industrie de l'électronique sur grande surface, par exemple le dépôt des couches minces de silicium amorphe pour la fabrication des cellules solaires [77, 78] et pour les écrans plats [79, 80]. Par rapport à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) conventionnelle, la PECVD offre plusieurs avantages : (i) procédé basse température ce qui permet le dépôt sur tous types de substrat (ii) grande vitesse de dépôt (iii) capacité de produire de nouveaux matériaux par des changements de paramètres de décharge. Grâce à ces avantages, la PECVD remplace au fur et à mesure la CVD, sauf pour les applications qui demandent des traitements à haute température. La PECVD est aussi largement utilisée pour la synthèse de nanoobjets dans la recherche de la nanotechnologie comme les nanotubes, nanofils et nanocristaux, l'objectif principal dans le cadre de ce travail.

Au lieu de dissocier les molécules de gaz par activation thermique comme dans la CVD, la dissociation des gaz est obtenue par impact électronique dans le cas de la PECVD. Dans la plupart des cas, les réactions entre les précurseurs neutres dans la phase gazeuse sont inévitables en PECVD, la pression de gaz étant de 0.1 à 10 Torr. Par conséquent le libre parcours moyen est assez court, de l'ordre de 0.003 à 0.3 mm. La densité électronique est de l'ordre  $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  et le degré d'ionisation est entre  $10^{-5}$  et  $10^{-2}$ .

### 2.1.1 Le plasma, la gaine et les mesures de la tension d'auto-polarisation $V_{dc}$ de l'électrode RF

Un système de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radio fréquence comporte en général trois parties : (i) un générateur RF, (ii) la boîte d'adaptation d'impédance et (iii) la chambre de dépôt. La figure 2.1 (a) montre en détail ces

trois composants. La boîte d'adaptation qui se compose d'une bobine ( $L$ ) et deux condensateurs ( $C_1$  et  $C_2$ ), sert à coupler le générateur RF avec le plasma. Le couplage se fait par l'ajustement de deux condensateurs pour que la puissance RF réfléchi soit nulle, autrement dit 100% de la puissance envoyée par le générateur RF est transmise vers la décharge. Dans la chambre de dépôt il y a deux électrodes, l'une est liée au générateur à travers la boîte d'adaptation et l'autre est connectée à la masse. La zone de décharge entre les deux électrodes est composée du plasma électriquement neutre (du point de vue macroscopique) et faiblement ionisé  $n_i = n_e$ , et des gaines de charge d'espace où  $n_i \neq n_e$ . La fréquence RF  $\omega_{rf}$  est telle que

$$\omega_{pi}^2 \ll \omega_{rf}^2 \ll \omega_{pe}^2 \left(1 + \frac{\nu_m^2}{\omega_{rf}^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

où  $\nu_m$  est la fréquence de collision électron-neutre,  $\omega_{pi}$  est la fréquence plasma des ions donnée par

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{e^2 n_o}{\epsilon_o M_i}} \quad (2.2)$$

et  $\omega_{pe}$  est la fréquence plasma des électrons :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_o}{\epsilon_o m_e}} \quad (2.3)$$

Les électrons répondent instantanément à la tension RF tandis que les ions sont quasiment immobiles. En fait, les ions répondent seulement au potentiel moyen dans la décharge (voir figure 2.1 c). Par conséquent, les électrons arrivent aux électrodes plus vite que les ions, la neutralité électrique n'est pas maintenue  $n_i > n_e$ . Cette zone de charge d'espace positive donne lieu à un champ électrique qui crée un potentiel ( $V_p$ ) entre le plasma et les électrodes. La tension de plasma par rapport à la masse est dans la plupart des cas positive. Pour l'électrode RF qui est couplé avec le générateur, donc une tension appliquée alternative  $V_{rf}$ , et la masse par les condensateurs de la boîte d'adaptation. La figure 2.1 (b) montre l'effet de la tension  $V_{rf}$ , si la tension continue sur l'électrode RF est nulle, la quantité des charges accumulées par le courant d'électrons pendant la demi-période où  $V_{rf} > 0$  est supérieure à celle des ions positifs accumulés pendant que  $V_{rf} < 0$  [81]. Comme l'électrode RF est isolée,

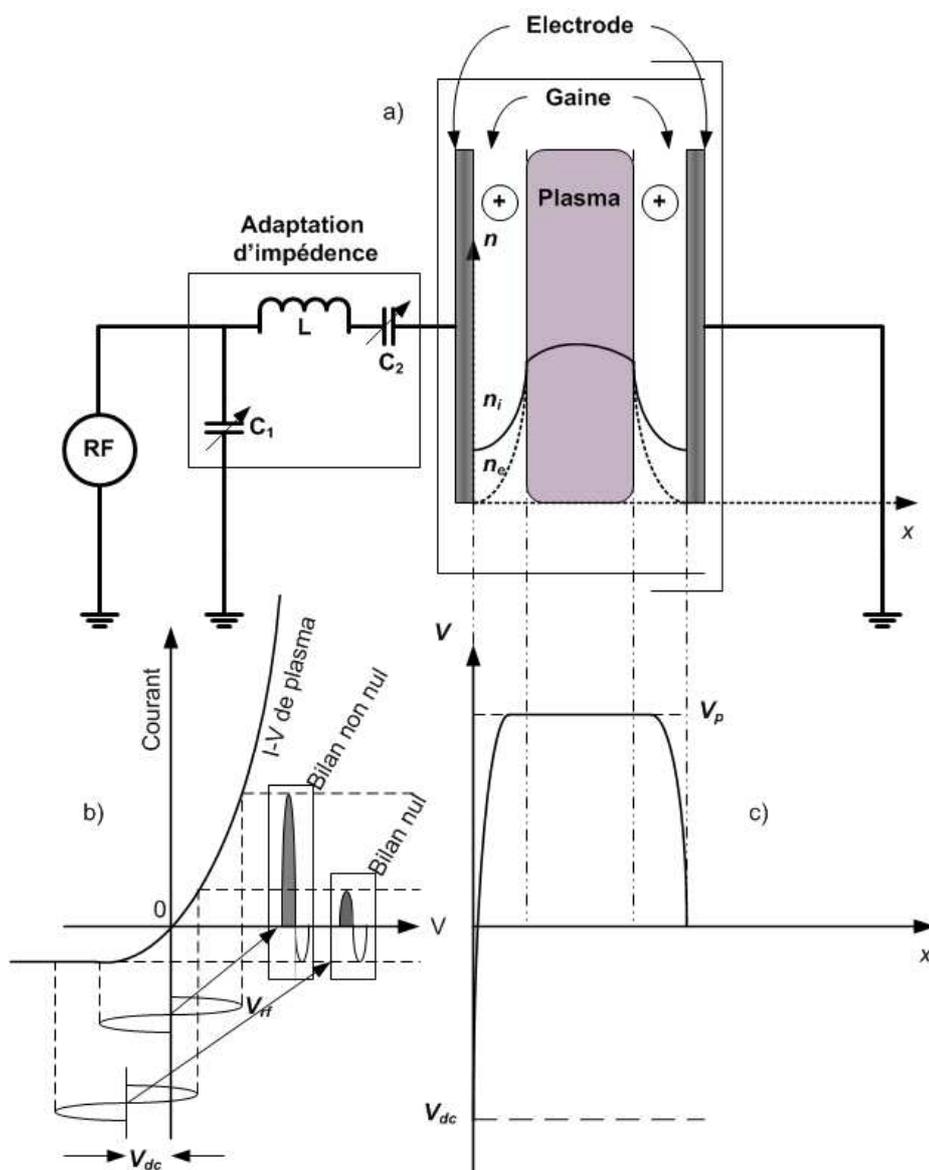


FIG. 2.1 – Schéma d'une décharge avec les densités moyennes d'ions et d'électrons ainsi que les tensions de plasma et d'auto-polarisation  $V_{dc}$  [76, 81]. a) Schéma de la chambre de dépôt : la région de plasma, les gaines et ainsi que la densité ionique et celle électronique, b) la caractérisation courant-tension de plasma et l'origine de la tension d'auto-polarisation  $V_{dc}$ , c) la distribution du potentiel moyen en temps.

cette différence de quantité de charge se traduit par une accumulation d'électrons sur l'électrode RF. A l'équilibre (le flux de charge d'électrons est égal à celui d'ions) cela donne lieu à une tension qui s'appelle tension d'auto-polarisation  $V_{dc}$  dont la valeur est généralement négative. Un profil spatial typique de tension entre deux électrodes est montré dans la figure 2.1 (c). Les ions chargés positivement au bord de la zone de plasma sont accélérés à travers les gaines et bombardent les deux électrodes. Les électrons et les ions chargés négativement sont piégés dans le plasma.

La valeur de  $V_{dc}$  dépend de la densité et de la température électronique du plasma. Une instabilité du plasma peut se traduire directement par une fluctuation de  $V_{dc}$ . A partir de  $V_{dc}$  et  $V_{rf}$ , on peut calculer la valeur du potentiel du plasma par rapport à la masse

$$V_p = \frac{1}{2} (V_{dc} + V_{rf}) \quad (2.4)$$

$V_p$  est directement relié à l'énergie cinétique gagné par les ions chargés positivement à travers la gaine. La mesure de  $V_{dc}$  est très efficace pour caractériser l'évolution de plasma [82]. Dans le cadre de ce travail,  $V_{dc}$  est l'outil principal de diagnostic du plasma.

### 2.1.2 Le réacteur PLASMAT pour la synthèse des nanocristaux individuels

Dans un système PECVD, plusieurs paramètres sont importants pour la caractérisation et le contrôle du procédé. Les tensions  $V_{dc}$  et  $V_{rf}$  peuvent servir comme outils de diagnostic du plasma. D'autre part les paramètres ajustables comme la pression totale, le débit des gaz, la température des électrodes, la puissance RF, la fréquence d'excitation et la géométrie de la chambre de dépôt (la distance interélectrodes, la surface des électrodes et configuration de la boîte de confinement du plasma) déterminent les différents régimes du plasma ainsi que les propriétés et la qualité (optique, structurale et électronique) des couches minces synthétisées.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé principalement le réacteur PLASMAT présenté sur la figure 2.2. Ce réacteur est équipé d'une sonde pour la mesure de l'impédance du plasma (PIM), des mesures de  $V_{dc}$  et de  $V_{rf}$ , d'un système d'acquisition de l'émission optique (OES), d'un système d'ellipsométrie spectroscopique (SE) UV-visible pour les mesures *in-situ* des propriétés optiques des couches minces.

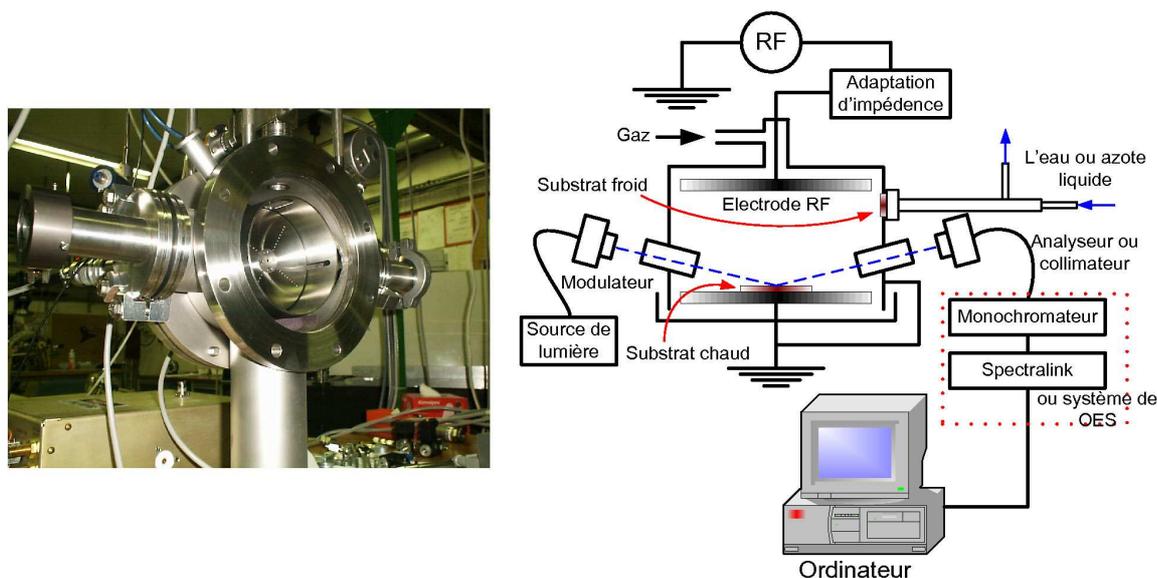


FIG. 2.2 – Réacteur PLASMAT : à gauche une photo de la chambre de dépôt et la boîte à plasma, à droite schéma d'ensemble de la chambre de dépôt équipée des outils de diagnostic *in-situ*.

Nous avons utilisé deux types de porte-substrat (chaud et froid). Sur le porte substrat chaud les couches minces sont obtenues et sur le substrat refroidi à l'eau ou laissé à la température ambiante, les nanoparticules formées dans la phase gazeuse sont collectées. Les couches minces sont assez homogènes et adaptées à la caractérisation par SE, alors que les couches minces des nanoparticules sont très rugueuses et poreuses. Ces dernières sont sujettes à des caractérisations *ex-situ* comme la photoluminescence, la spectroscopie Raman et les manipulation par microscopie à pointe. Nous utilisons une fréquence d'excitation de 13.56 MHz, et une gamme de pression totale entre quelques mTorr et 5000 mTorr. La température des électrodes peut être réglée entre l'ambiante et 300°C.

La figure 2.3 montre un schéma détaillé de la boîte de confinement du plasma. Les gaz ( $SiH_4$ ,  $He$ ,  $H_2$ ,  $Ar$ ,  $PH_3+H_2$  et  $TMB+H_2$ ) sont injectés dans la boîte à plasma à travers l'électrode RF vers le porte substrat relié à la masse. Les espèces formées dans le plasma sortent de la boîte par plusieurs voies. Une voie assez grande est l'orifice derrière lequel est monté le porte-substrat froid. Selon les conditions expérimentales, le porte-substrat froid peut être soit tout près de la zone de plasma (au niveau de la boîte de confinement), soit éloigné du plasma d'une distance de 5 cm. Grâce à cela, les nanoparticules qui sortent du plasma vont accomplir un parcours collisionnel très

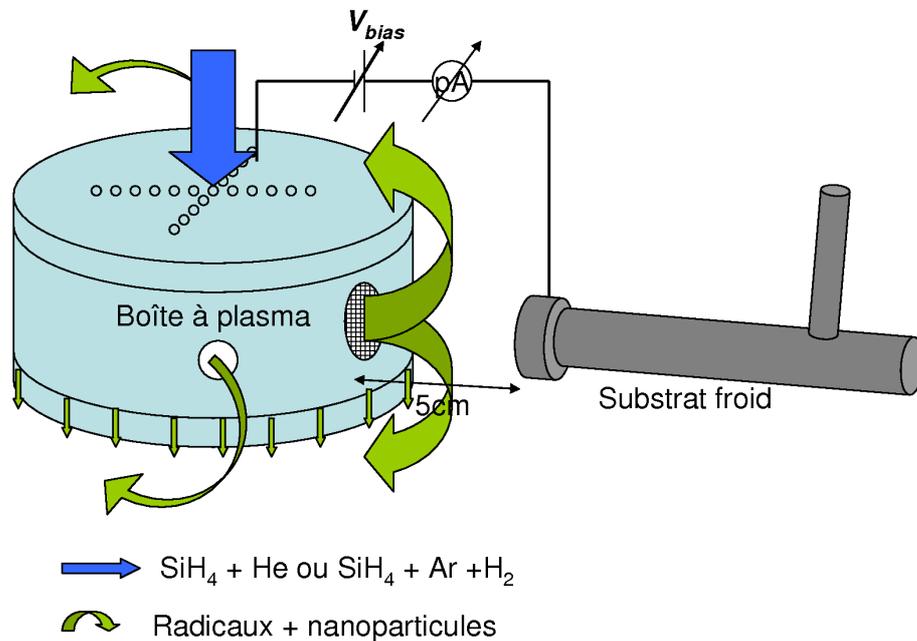


FIG. 2.3 – Une vue détaillée de la boîte à plasma du système PLASMAT.

long avant d'atteindre la surface de l'échantillon. Les collisions avec les molécules de gaz servent à refroidir les nanoparticules et également à réduire l'énergie d'impact avec la surface. Selon le but de l'étude, on peut soit mettre une grille de polarisation entre l'orifice et le porte substrat froid [83] (ce qui diminue le flux des nanoparticules à l'échantillon) afin de contrôler l'énergie d'impact par une polarisation  $V_{bias}$ , soit l'enlever pour une collecte plus efficace des nanoparticules en éloignant toute fois le porte-substrat dans le but d'éviter l'amorphisation des nanocristaux lors de l'impact [84].

La configuration de ce système permet dans un même temps de déposer deux échantillons, celui de couche mince sur le porte substrat chaud et les nanoparticules/nanocristaux sur le porte substrat froid. On peut aussi étudier les propriétés des espèces précurseurs du plasma ainsi que celle des produits finaux des réactions à la surface de ces précurseurs.

### 2.1.3 Le réacteur ARCAM pour la synthèse de structures PIN

Pour la réalisation de diodes électroluminescentes, nous avons utilisé un autre réacteur de dépôt qui permet de synthétiser les structures PIN (couche de silicium dopé *p*, couche de silicium intrinsèque *i* et couche de silicium dopé *n*). La synthèse des couches de silicium dopé nécessite l'utilisation des gaz dopants comme  $PH_3 + H_2$  et  $B(OCH_3)_3 + H_2$ . Ces gaz dopants ont un effet de contamination de la chambre de dépôt. Dans un réacteur de mono-chambre, après l'utilisation des gaz dopants, il est primordial de nettoyer la chambre avant de réaliser le dépôt des couches de silicium intrinsèque. Le réacteur ARCAM est un réacteur multi-chambre (une pour le dopage *p*, une pour le dopage *n* et une pour le dépôt des couches intrinsèques *i*). Cette configuration permet de déposer les couches *p*, *i* et *n* successivement sans les exposer à l'air (ce qui évite la formation des couches oxydes entre les couches *p* et *i* et *n*, et améliore la performances des composants).

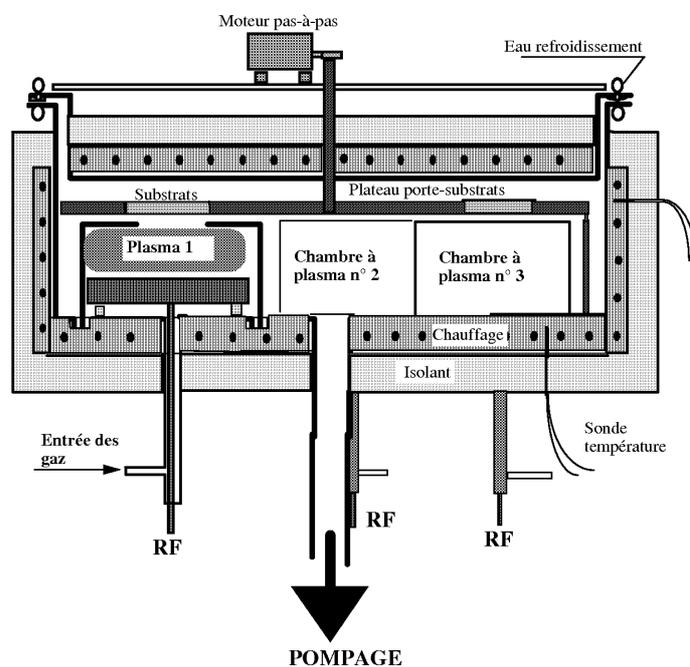


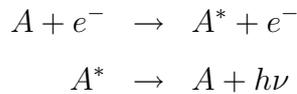
FIG. 2.4 – Schéma du réacteur ARCAM pour la synthèse de structures PIN

### 2.1.4 Spectroscopie d'émission optique

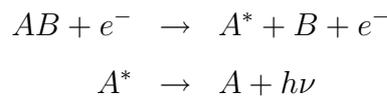
Les collisions entre les électrons rapides et les molécules peuvent produire des espèces excitées. Lors de la désexcitation, les espèces émettent la lumière. Les mesures d'émission optique (OES) consistent à prendre les spectres d'émission du plasma et à les analyser. Comme l'intensité de chaque raie d'émission dépend de la densité de l'espèce émettrice excitée et du mécanisme d'émission, il est difficile de quantifier la concentration d'une espèce. Les mesures d'OES restent dans la plupart des cas qualitatives. Cependant, en utilisant les méthodes plus élaborées comme l'actinométrie [85,86] ou la fluorescence induite par laser, on peut avoir des informations quantitatives.

Dans une décharge RF, les électrons sont très légers par rapport aux autres espèces et avec la condition 2.1 satisfaite, ils gagnent suffisamment d'énergie par le champ électrique RF appliqué. Ces électrons énergétiques sont responsable de quasiment tous les processus de dissociation et d'excitation :

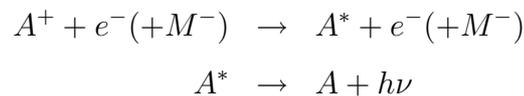
- Excitation par impact électronique :



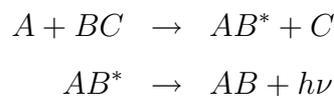
- Dissociation par impact électronique :



- Collisions ion - électron ou ion-ion :



- recombinaison luminescente entre les molécules



Le processus de désexcitation  $A^* \rightarrow A + h\nu$  dans une décharge est dû principalement à la radiation par dipôle électrique [76]. Cette radiation entre deux états ( $A^*$  excité et  $A$  fondamental) obéit à la loi de sélection. Pour un atome, cette loi s'écrit

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{mais } L = 0 \rightarrow L = 0 \text{ est interdite})$$

$$\Delta S = 0$$

Pour une molécule :

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (\text{mais } \Lambda = 0 \rightarrow \Lambda = 0 \text{ est interdite})$$

$$\Delta S = 0$$

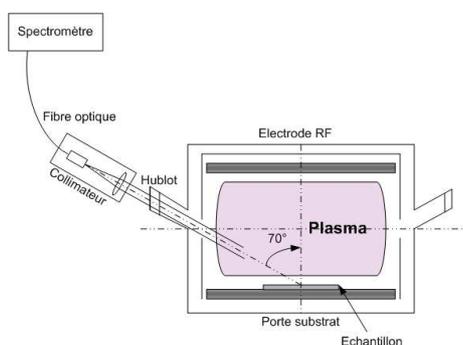


FIG. 2.5 – Schéma de l'installation de la mesure d'émission optique de la décharge de silane. L'angle entre l'axe du collimateur et la normale au porte-substrat est  $70^\circ$ .

Il y a des exceptions pour les états de  $\Sigma$  (seulement  $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$  et  $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$  sont permises) et pour les états de molécules homonucléaires (seulement  $g \rightarrow u$  et  $u \rightarrow g$  sont permises). Les états à partir desquels les transitions électronique sont interdites s'appellent les états métastables (les atomes excités sont appelés les atomes métastables). Ces derniers se désexcitent seulement par les collisions avec d'autres atomes ou molécules (dans le cas du laser He-Ne). Dans le cas du plasma  $Ar + SiH_4$ , les collisions avec des atomes métastables d'Ar peut donner lieu une réaction de dissociation du  $SiH_4$  [87]. Dans la décharge RF typique, le temps caractéristique d'une radiation par dipôle électrique ( $\tau_{rad} \approx 10^{-9}s$ ) est petit devant le temps caractéristique d'un impact électronique ( $\tau_e \approx 10^{-7}s$  pour  $T_e \approx 3eV$ ). Cela signifie que les atomes excités par une collision électronique se désexcitent avant qu'une autre collision aie lieu.

La figure 2.5 montre notre système expérimental pour les mesures d'OES. Il se compose de trois parties : (i) un collimateur servant à focaliser la lumière de la décharge vers une fibre optique (ii) la fibre optique qui guide la lumière vers l'entrée d'un spectromètre (iii) le spectromètre.

	Transition	Longueur d'onde (nm)
Balmer $H_\alpha$	$n = 3 \rightarrow n = 2$	656.2
Balmer $H_\beta$	$n = 4 \rightarrow n = 2$	486.1
Balmer $H_\gamma$	$n = 5 \rightarrow n = 2$	434
SiH*	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	414.2
$H_2$ Fulcher	$d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g$	570-640
He	$3^3D \rightarrow 2^3P^0$	588
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)5p$	430
Ar	$3s^23p^4(^3P)3d \rightarrow 3s^23p^4(^1D)4p$	430
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4p$	696
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4p$	705
Ar	$3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4p$	750
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4p$	751
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4p$	763.5
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4p$	800.6
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4p$	801.4
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4p$	810.4
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4p$	811.5
Ar	$3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4p$	840.8
Ar	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4p$	842.5

TAB. 2.1 – Les raies d'émission optique dans les décharge RF de  $SiH_4 + He$  et  $SiH_4 + H_2 + Ar$  [75, 76, 88–92].

Nous avons mesuré l'évolution relative de l'intensité de plusieurs raies afin de comprendre les transitions de phase de la décharge. Il y a deux types de plasma qui ont fait l'objet de mesures OES : les plasmas de  $SiH_4 + He$  et de  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . Les position des raies ainsi que les transitions électroniques sont regroupées sur le tableau 2.1. Comme la concentration d'Ar dans nos conditions de dépôt est assez grande, les intensités des raies d'argon dominant les autres raies. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié seulement les raies  $H_\alpha$ ,  $H_2$  Fulcher et  $SiH^*$ . Une autre raison est que l'intensité de ces raies peut être reliée à la transition de phase entre le régime sans poudres et le régime poudreux que nous allons aborder cette étude dans le chapitre

suivant.

## 2.2 Spectroscopie Raman

Dans le cadre de la théorie macroscopique de la diffusion inélastique de la lumière par les phonons, le phénomène de diffusion Raman est considéré comme la réponse du milieu infini à un champ électromagnétique extérieur. Cette réponse résulte de la susceptibilité du milieu qui dépend non seulement du champ électromagnétique extérieur mais aussi des déplacements des atomes du milieu. On peut décrire le phénomène de Raman de façon macroscopique comme suit. Une onde plane sinusoïdale électromagnétique [93]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.5)$$

est appliqué sur un milieu, une polarisation induite  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  sera créée

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.6)$$

Étant donnée la susceptibilité du milieu  $\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i)$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (2.7)$$

Si les déplacements atomiques sont quantifiés selon les états des phonons, on a

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_o) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_o t) \quad (2.8)$$

La susceptibilité sera modifiée par des déplacements atomiques  $\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q})$ . On peut développer  $\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q})$  en séries de Taylor en limitant au premier ordre

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, \mathbf{Q}) = \chi_o(\mathbf{k}_i, \omega_i) + \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_o \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \quad (2.9)$$

La polarisation du milieu sera réécrite

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \mathbf{P}_o(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) \quad (2.10)$$

où

$$\mathbf{P}_o(\mathbf{r}, t) = \chi_o(\mathbf{k}_i, \omega_i) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.11)$$

est la réponse du milieu en phase avec la radiation incidente et

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) = \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_o \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.12)$$

est la réponse du milieu induite par les phonons. En tenant compte de l'expression 2.8,  $\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$  est reformulée comme :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) &= \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_o \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_o) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_o t) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_o \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_o) \mathbf{E}_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \\ &\quad \times \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_o)t] \\ &\quad + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_o)t] \} \end{aligned} \quad (2.13)$$

$\mathbf{P}_{ind}$  a deux composants : (i) Stokes  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$  avec le nombre d'onde  $\omega_s = \omega_i - \omega_o$  et (ii) anti-Stokes  $\mathbf{k}_{as} = \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$  avec le nombre d'onde  $\omega_{as} = \omega_i + \omega_o$ . Le processus de diffusion de Stokes correspond à la création d'un phonon et l'anti-Stokes à l'annihilation d'un phonon.

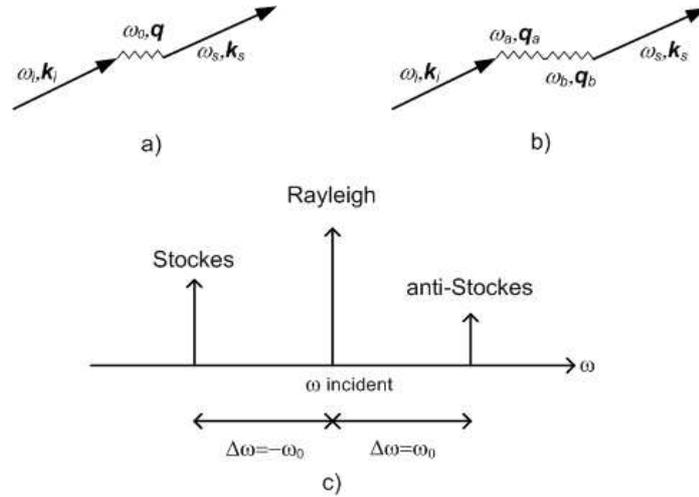


FIG. 2.6 – Intéraction entre un photon et un phonon (a) processus du premier ordre (b) deuxième ordre et (c) diffusion de Raman Stokes, anti-Stokes et diffusion Rayleigh.

Si on ne néglige pas d'autres ordres du développement Taylor, on aura d'autres

termes de création et d'annihilation multiple de phonons avec  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_a \pm \mathbf{q}_b$  et  $\omega_s = \omega_i \pm \omega_a \pm \omega_b$ . Le terme  $\mathbf{P}_o(\mathbf{r}, t)$  de l'équation 2.11 correspond au processus de diffusion Rayleigh où la fréquence et le nombre d'onde de la lumière diffusée ne change pas par rapport à la radiation incidente (c.f. la figure 2.6).

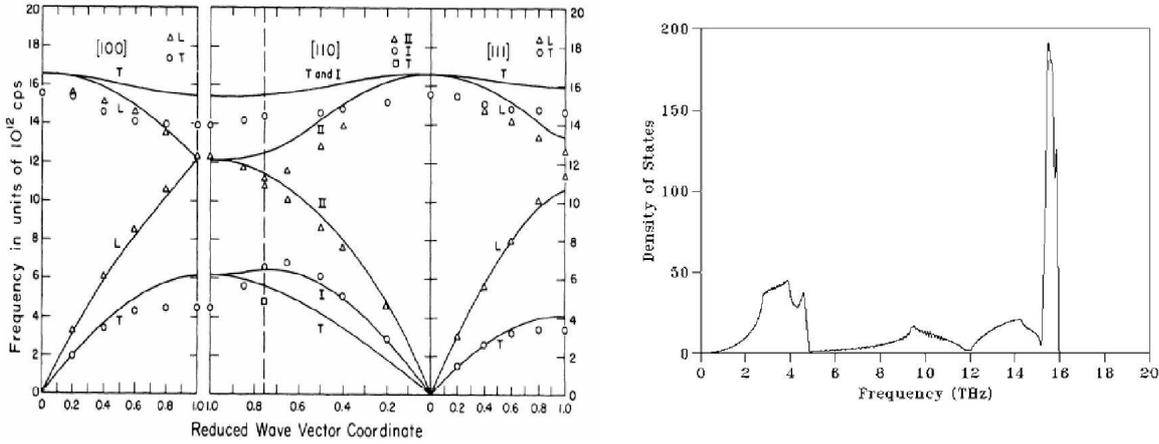


FIG. 2.7 – Courbes de dispersion de phonons dans un réseau cristallin cubique diamant de silicium et la densité d'états associée [94–98]. On peut voir les courbes transverse acoustique (TA) et longitudinale acoustique (LA) (symboles cercle et triangle partant de 0 en ordonnée), transverse optique (TO) et longitudinale acoustique (LO) (symboles cercle et triangle passant  $16 \cdot 10^{12}$  Hz en ordonnée) des phonons dans le silicium. Les transitions au centre de la première zone de Brillouin entre les états acoustiques et les états optiques ( $\Delta\omega = 16 \cdot 10^{12}$  Hz) représentent une très grande densité d'états. Cela correspond au pic cristallin de silicium à  $\Delta\lambda = 520 \text{ cm}^{-1}$ .

Du point de vue microscopique, le phénomène de diffusion Raman est décrit par des interactions en trois étapes

1. Le photon incident excite le milieu semiconducteur vers un état intermédiaire  $|a\rangle$  en créant une paire électron-trou (exciton).
2. La paire électron-trou évolue vers un état intermédiaire  $|b\rangle$  en émettant un phonon.
3. La paire électron-trou dans l'état  $|b\rangle$  se recombine en émettant un photon.

Ce processus doit satisfaire deux lois de conservation : de l'énergie et de la quantité de mouvement

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q} \quad (2.14)$$

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega_0 \quad (2.15)$$

pour les diffusions Raman du premier ordre, ou

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q}_a \pm \mathbf{q}_b \quad (2.16)$$

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega_a \pm \omega_b \quad (2.17)$$

pour celles du deuxième ordre. Dans l'expérience, on utilise souvent un laser émettant dans le visible comme source de la radiation incidente. La quantité de mouvement de la lumière  $\mathbf{k}_i$  ( $\approx \frac{1}{\lambda_{visible}}$ ) est très petite devant la quantité de mouvement du phonon ( $\approx \frac{1}{distance\ interatomique}$ ). D'après la loi de conservation de l'impulsion, cela implique le vecteur d'onde du phonon doit être très petit ( $\mathbf{q} \approx 0$ ). Les phonons assistant à la diffusion Raman se regroupent alors près du centre de la première zone de Brillouin (c.f. la figure 2.7). Pour les diffusions Raman du deuxième ordre, la loi de conservation d'impulsion oblige alors  $\mathbf{q}_a + \mathbf{q}_b \approx 0$ , ce qui implique une égalité  $\mathbf{q}_a = -\mathbf{q}_b$ . En pratique, les mesures de spectre Raman de deuxième ordre sont les mesures de la densité d'états des phonons et les positions ( $\Delta(1/\lambda) = 1/\lambda_{incident} - 1/\lambda_{diffusion}$ ) des pics de deuxième ordre aident à quantifier l'énergie d'états de phonon dans les points critiques ( $\Gamma, X, L, W$ ) [98]. D'après l'expression (2.13) l'intensité de la lumière diffusée (Raman) est proportionnelle à

$$\|\mathbf{e}_i \cdot \left( \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\omega_0) \cdot \mathbf{e}_s\|^2 = \|\mathbf{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \mathbf{e}_s\|^2 \quad (2.18)$$

(où  $\mathbf{e}_i$  et  $\mathbf{e}_s$  sont les vecteurs de polarisation de la lumière incidente et diffusée).  $\mathfrak{R}$  est appelé le tenseur de Raman, qui est d'ailleurs symétrique [93]. La symétrie de  $\mathfrak{R}$  entraîne certaines contraintes sur la géométrie de la polarisation de la lumière  $\mathbf{e}_i$  et  $\mathbf{e}_s$  et sur les états spécifiques de vibration du réseau solide. Ces contraintes sont connues par la « loi de sélection Raman ». Dans certains types de symétrie du réseau cristallin, les états vibrationnels qui ne sont pas Raman-actifs sont mesurables par l'absorption d'infrarouge (IR) [93], d'où la complémentarité entre les spectroscopies Raman et IR pour analyser tous les états de phonons du matériau.

La figure 2.8 montre un schéma du système de mesure confocal des spectres Raman. Nous utilisons le laser HeNe ou laser Ar comme source d'excitation. Un microscope optique sert à focaliser le laser sur la surface de l'échantillon et à collecter la lumière retro-diffusée. Le spectre de cette dernière est mesuré par un spectromètre

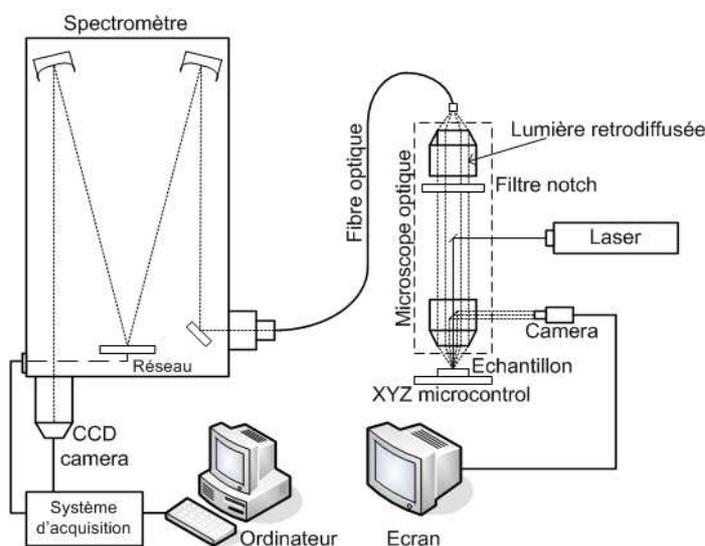


FIG. 2.8 – Schéma du système expérimental de Raman confocal

Position ( $cm^{-1}$ )	Nature	Bandes	Ajustement	Référence
170	Amorphe	comme TA	gaussienne	[99–101]
260	Cristalline	2 TA	lorentzienne	[102–105]
300	Amorphe	comme LA	gaussienne	[99–101]
310	Cristalline	2 TA (X/W)	lorentzienne	[102–105]
385	Cristalline	LO	lorentzienne	[102–105]
390	Amorphe	comme LO	gaussienne	[99–101]
420	Cristalline	2TA (W)	lorentzienne	[102–105]
480	Amorphe	comme TO	gaussienne	[99–101]
490	Cristalline	LO/TO	lorentzienne	[102–105]
500-506	Cristalline	LO - hexagonal diamond	lorentzienne	[106–110]
510-516	Cristalline	LO - hexagonal diamond	lorentzienne	[106–110]
517	Nanocristaux	LO	gaussienne	[83, 111–113]
520	Cristalline	LO	lorentzienne	[102–105]
620	Cristalline	TO+TA	lorentzienne	[102–105]
720	Cristalline	LO+LA	lorentzienne	[102–105]
780	Cristalline	LO+LA	lorentzienne	[102–105]

TAB. 2.2 – Pics de Raman sur le silicium répertoriés dans la littérature.

muni d'un CCD (charge coupled detector). Les spectres acquis sont analysés par l'ajustement avec plusieurs distributions gaussiennes ou d'un mélange des distributions gaussiennes et lorentziennes. Les positions de ces distributions dépendent en fait de la nature du matériau (cristalline ou amorphe), de la structure cristallographique du réseau cristallin, de la température de l'échantillon, du stress du réseau cristallin, du mécanisme de diffusion (premier ou deuxième ordre) et de la taille des domaines cristallins.

Pour éviter les ambiguïtés concernant les positions des pics du spectre Raman du silicium, la table 2.2 liste les pics susceptibles d'être pris en compte lors de l'analyse des spectres de Raman des matériaux basés sur le silicium.

## 2.3 Ellipsométrie UV-visible à modulation de phase

L'ellipsométrie est une technique très puissante pour étudier les propriétés optiques (fonction diélectrique et indice complexe) des couches minces. Grâce à sa nature non destructive, non perturbatrice et sans contact, l'ellipsométrie est largement utilisée dans plusieurs domaines, de l'industrie microélectronique à la biologie, non seulement pour les mesures *ex-situ* mais aussi *in-situ*. Cette technique est basée sur le principe de changement de la polarisation de la lumière après avoir été réfléchié ou transmise à travers une couche mince. Si on connaît l'état de polarisation, la longueur d'onde et l'angle d'incidence de la lumière incidente, une mesure de l'état de polarisation de la lumière réfléchié peut nous donner accès aux propriétés optiques de la couche mince.

L'état de polarisation de la lumière réfléchié peut s'écrire sous la forme [114] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2.19)$$

où  $\Psi$  et  $\Delta$  sont les angles d'ellipsométrie.  $r_s$  et  $r_p$  sont les coefficients de réflexion

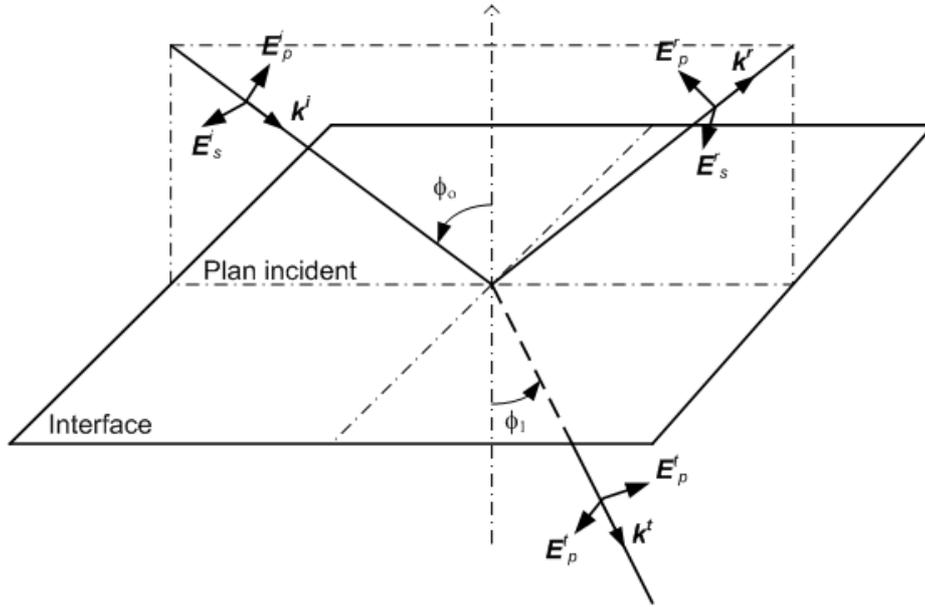


FIG. 2.9 – La lumière incidente, réfléchiée et transmise avec leurs composantes du champs électrique.

perpendiculaire et parallèle qui sont donnés par

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \left( \frac{y_0}{\cos \phi_0} - \frac{y_1}{\cos \phi_1} \right) / \left( \frac{y_0}{\cos \phi_0} + \frac{y_1}{\cos \phi_1} \right) \quad (2.20)$$

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{y_0 \cos \phi_0 - y_1 \cos \phi_1}{y_0 \cos \phi_0 + y_1 \cos \phi_1} \quad (2.21)$$

$$y_0 = n_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \quad (2.22)$$

$$y_1 = n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \quad (2.23)$$

où  $r$  signifie la partie réfléchiée,  $i$  la partie incidente,  $p$  la composante parallèle et  $s$  la composante perpendiculaire au plan d'incidence.  $n_0$  et  $n_1$  sont les indices complexes des deux milieux.  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  sont la perméabilité électrique et magnétique du vide.

La figure 2.10 montre un schéma d'un système d'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase. Une lampe arc Xenon est utilisée comme source de lumière blanche incidente. Cette lumière est modulée d'abord linéairement par un polariseur et réfléchiée sur la surface d'échantillon. Elle passe ensuite l'analyseur et entre dans un spectromètre. A la sortie du spectromètre, l'intensité de la lumière est mesurée à l'aide d'un tube photomultiplicateur. Grâce au modulateur photoélastique, il y a une

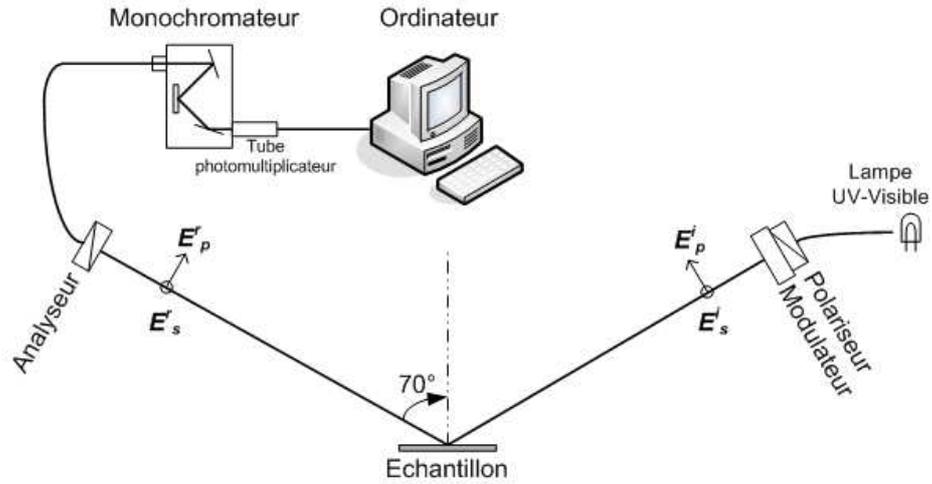


FIG. 2.10 – Schéma d'un système d'ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase.

différence de phase  $\delta(t)$  entre les composants  $E_s$  et  $E_p$

$$\delta(t) = A \sin(\omega t) \quad (2.24)$$

où  $\omega/2\pi = 50kHz$ .

L'intensité de la lumière analysée est donnée par

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin(\delta t) + I_c \cos(\delta t) \approx I_0 + 2J_1(A)I_s \sin(\omega t) + 2J_2(A)I_c \cos(2\omega t) \quad (2.25)$$

où  $J_1$  et  $J_2$  sont les fonctions de Bessel de premier et deuxième ordre.  $I_s$  et  $I_c$  sont données par

$$I_s = \sin(2\Psi) \sin \Delta = 2\Im\left(\frac{r_s r_p^*}{r_s r_s^* + r_p r_p^*}\right) \quad (2.26)$$

$$I_c = \sin(2\Psi) \cos \Delta = 2\Re\left(\frac{r_s r_p^*}{r_s r_s^* + r_p r_p^*}\right) \quad (2.27)$$

A partir de l'expression de  $r_s$  et  $r_p$  (2.21 2.22) et de la relation entre  $I_s$ ,  $I_c$  et  $r_s$ ,  $r_p$ , les valeurs expérimentales de  $I_s$  et  $I_c$  donnent accès à des informations sur les fonctions diélectriques du milieu.

Afin de tirer maximum d'informations des spectres expérimentaux d'ellipsométrie, on doit utiliser un modèle optique du milieu à étudier. Le modèle permet calculer les

valeurs  $I_s$  et  $I_c$  modélisées, et ensuite on ajuste les résultats du modèle à ceux des mesures en basant sur un critère d'erreur donné par

$$\chi^2(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \left( \frac{\|I_s^{sim}(\theta, \lambda_k) - I_s^{mes}(\lambda_k)\|^2}{\delta_k^2} + \frac{\|I_c^{sim}(\theta, \lambda_k) - I_c^{mes}(\lambda_k)\|^2}{\delta_k^2} \right) \quad (2.28)$$

où  $\delta_k$  est une erreur statistique.

Dans la pratique, les mesures d'ellipsométrie spectroscopique contiennent les informations sur (i) les paramètres expérimentaux comme l'angle d'incidence, la nature du substrat et la fonction diélectrique du milieu ambiant (ii) la structure de l'échantillon (nombre de couches et épaisseur de chacune) (iii) la structure de chaque couche (les composants, homogène, hétérogène etc) et (iv) la fonction diélectrique du matériau de chaque composant des couches. Dans le cas où il y a plusieurs matériaux constituant une couche, la fonction diélectrique de l'ensemble de la couche peut être donnée par la théorie des milieux effectifs [115]

$$\epsilon = \frac{\epsilon_a \epsilon_b + k \epsilon_h (f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b)}{k \epsilon_h + (f_a \epsilon_b) + f_b \epsilon_a}, \quad k = \frac{1}{q} - 1, \quad 0 \leq q \leq 1 \quad (2.29)$$

où  $q$  est un coefficient d'écrantage;  $\epsilon$ ,  $\epsilon_a$  et  $\epsilon_b$  sont la fonction diélectrique du matériau composite, du matériau composant  $a$  et  $b$ ;  $f_a$  et  $f_b$  sont la fraction volumique du composant  $a$  et  $b$ . Si  $q = 0$  il n'y a pas d'effet d'écrantage qui mène à une relation  $\epsilon = f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b$ ; si  $q = 1$  l'effet d'écrantage est maximum qui conduit à  $\epsilon^{-1} = f_a \epsilon_a^{-1} + f_b \epsilon_b^{-1}$ . Dans le cadre de l'approximation de Bruggeman,  $q = 1/3$  correspondant au cas d'inclusions sphériques et la fonction diélectrique est isotropique [115].

Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé deux modèles de matériau de silicium pour l'ajustement des spectres d'ellipsométrie des couches minces de silicium. La figure 2.11 (a) montre la structure du matériau composite à modéliser : une couche massive et une couche de rugosité. Dans le cas d'une couche amorphe, la figure 2.11 (b) montre la conception de la structure : (i) la couche massive contient le matériau amorphe dont la fonction diélectrique est modélisée par la loi de dispersion de Tauc-Lorentz [116] et (ii) une rugosité de surface (50% de vide et 50% du matériau de massif). La partie imaginaire de la fonction diélectrique des matériaux modélisés par

le modèle de Tauc-Lorentz est donnée par :

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \left[ \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2 + C^2E^2) \cdot \frac{1}{E}} \right], \quad E > E_g \\ &= 0, \quad E \leq E_g \end{aligned} \quad (2.30)$$

où  $A$  est un coefficient multiplicateur qui représente la densité du matériau ;  $E_0$  est le pic d'énergie de la transition ;  $C$  est le coefficient de désordre et  $E_g$  est le gap optique (où le gap de Tauc-Lorentz). La partie réelle de la fonction diélectrique est calculée par l'intégrale de Kramers-Kronig :

$$\epsilon_r = \epsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (2.31)$$

$$(2.32)$$

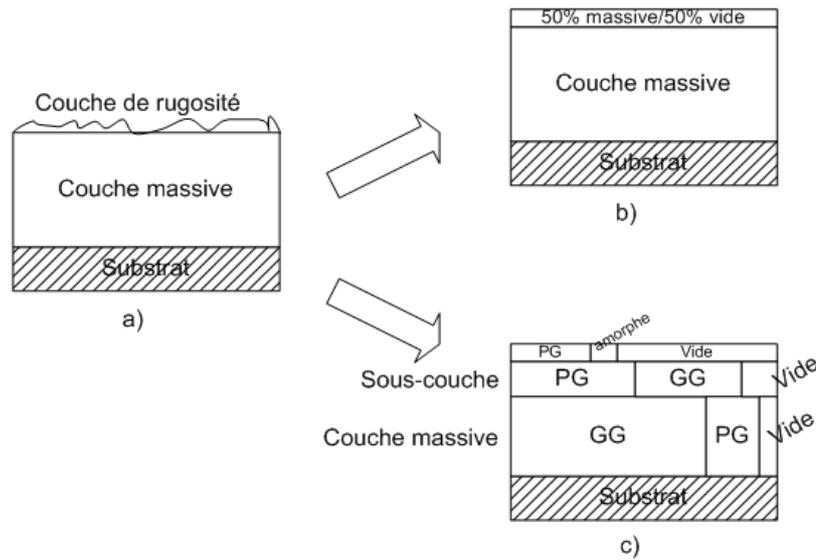


FIG. 2.11 – Modèles utilisés pour l'ajustement des spectres expérimentaux

La figure 2.11 (c) montre la structure multi-composant utilisé pour l'ajustement des couches de silicium microcristallin ( $\mu c$ -Si). Cette structure contient une couche de rugosité (constituée de vide, de silicium micro-cristallin et de silicium amorphe), une sous-couche (micro-cristallin petit grain, micro-cristallin gros grain ou silicium amorphe et de vide) et une couche massive ( $\mu c$ -Si gros grain,  $\mu c$ -Si petit grain et très peu de vide). En utilisant l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman,

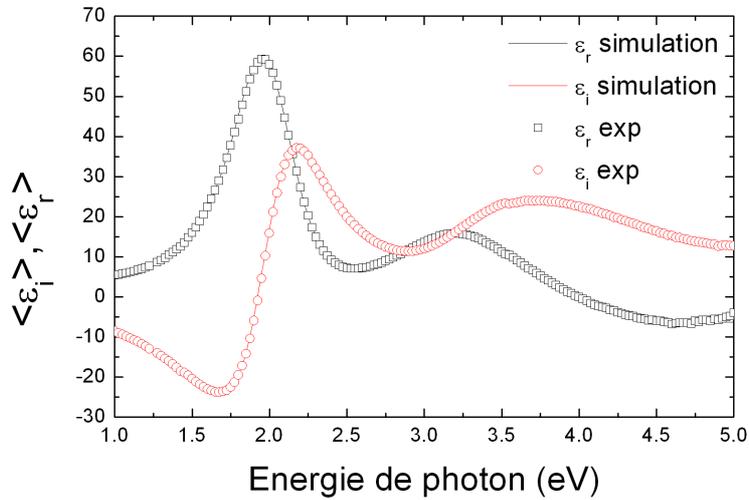


FIG. 2.12 – Partie imaginaire  $\langle \epsilon_i \rangle$  et réelle  $\langle \epsilon_r \rangle$  de la pseudo-fonction diélectrique d’une couche de silicium amorphe déposée à 1400 mTorr (200°C) dans un plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  (5sccm  $SiH_4$ , 50sccm  $H_2$  et 50sccm  $Ar$ ) et une puissance RF de 10W. Les symboles sont les données expérimentales et les lignes sont le résultat du modèle optique basé sur la structure montrée dans 2.11 (b). La fonction diélectrique du matériau de la couche massive est montrée dans la figure 2.13. L’épaisseur de la couche massive est de 388 Å et celle de la couche de rugosité de 15 Å.

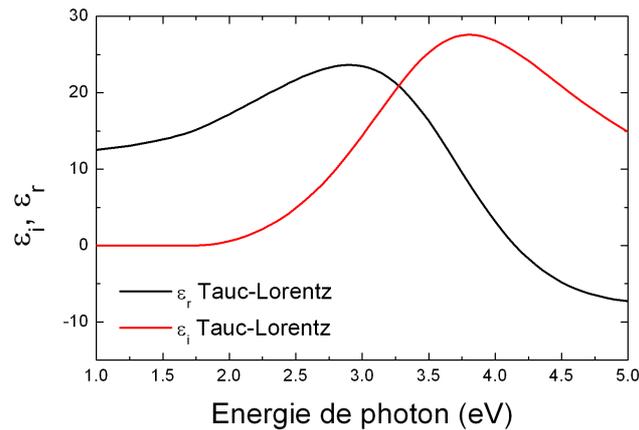


FIG. 2.13 – Partie imaginaire  $\epsilon_i$  et réelle  $\epsilon_r$  de la fonction diélectrique modélisé par la loi de dispersion de Tauc-Lorentz (c.f. formule 2.30) avec les paramètres suivants :  $E_g=1.73$  eV,  $\epsilon_\infty=0.74$ ,  $A=213.8$ ,  $E_0=3.69$  eV et  $C=2.22$ .

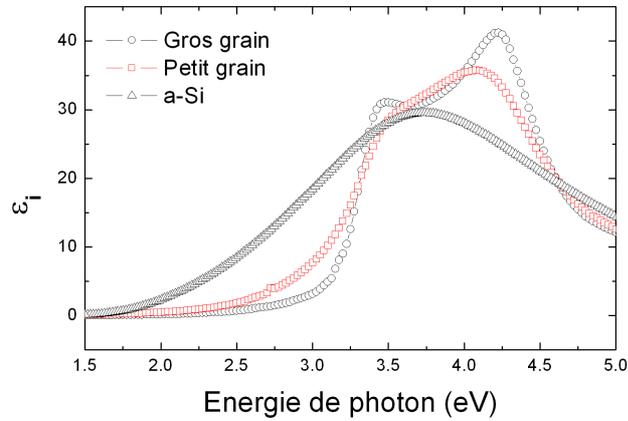


FIG. 2.14 – Partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium cristallin à gros grains (cercles), silicium polycristallin à petits grains (rectangles) et du silicium amorphe (a-Si) standard (triangles). Ces trois fonctions diélectriques sont utilisées pour modéliser les couches de  $\mu c$ -Si.

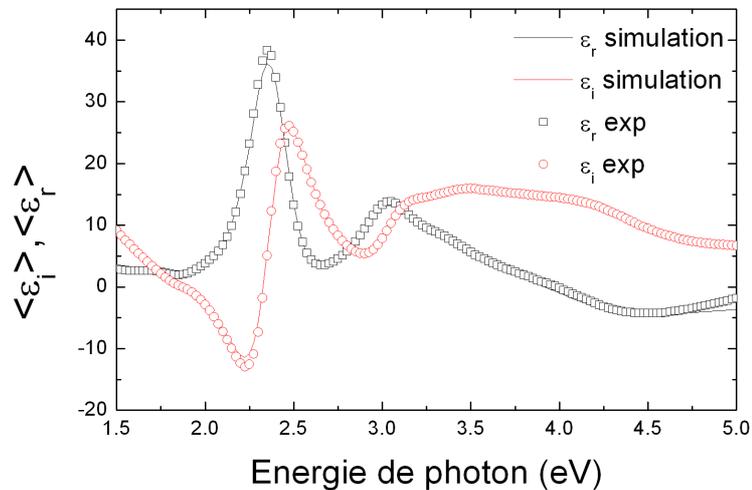


FIG. 2.15 – Partie imaginaire  $\langle \epsilon_i \rangle$  et réelle  $\langle \epsilon_r \rangle$  de la pseudo-fonction diélectrique d'une couche de  $\mu c$ -Si déposée à 2000 mTorr (150°C) dans un plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  (5sccm  $SiH_4$ , 50sccm  $H_2$  et 50sccm  $Ar$ ) et une puissance RF de 20W. Les symboles sont les données expérimentales et les lignes sont les courbes modélisées à partir du modèle optique montré dans 2.11 (c). La couche de rugosité (42 Å d'épaisseur) contient 65% de vide, et 35% de c-Si petit grain (PG). La sous-couche (218 Å) se compose de 57% PG, 24% d'a-Si et 19% de vide. La couche massive (704 Å) contient 69.2% de PG, 30.5% de c-Si gros grain et 0.3% de vide.

on arrive à modéliser une couche complète de  $\mu\text{-Si}$ .

## 2.4 Microscopie électronique en transmission

Le principe de la microscopie électronique en transmission (MET) est basé sur l'imagerie d'un faisceau d'électrons diffusés qui passe à travers l'échantillon. Les électrons utilisés sont émis soit par effet thermoélectrique à la pointe d'un filament de tungstène ou d'un cristal LaB6, soit sous l'effet d'un champ électrique sur une pointe métallique (canon d'émission). Le faisceau d'électrons passe ensuite à travers des lentilles condensatrices qui permettent de contrôler l'angle d'aperture d'illumination et la surface exposée de l'échantillon. La distribution en intensité du faisceau d'électron (ou la fonction d'onde des électrons) derrière l'échantillon est visualisée par un système de trois ou quatre lentilles sur un écran fluorescent (c.f. la figure 2.16). L'image de l'échantillon est enregistré soit par l'utilisation d'un film argentique ou soit numériquement par l'utilisation d'un écran fluorescent couplé avec un caméra CCD.

L'intérêt de la MET est l'utilisation des électrons pour sonder les milieux à étudier. A partir de la dualité corps-onde d'une particule, un faisceaux d'électrons est considéré comme une onde dont la longueur d'onde est donnée par

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (2.33)$$

où  $h$  est la constante de Plack,  $p$  est la quantité de mouvement,  $m_e$  est la masse de l'électron et  $v$  sa vitesse. Cette onde d'électrons utilisé dans MET est analogue à la lumière dans un microscope optique. On sait que le pouvoir de résolution d'un microscope constitué d'une seule lentille avec un angle d'ouverture  $\alpha$  est donnée par

$$R = \frac{0.61\lambda}{\sin \alpha} \quad (2.34)$$

Si les électrons sont accélérés sous une tension de 400kV (donc l'énergie cinétique est 400keV), la longueur d'onde associée est de l'ordre 0.016 Å qui correspond à une résolution d'un angström, la distance caractéristique de la séparation entre deux atomes adjoints.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon peut être décrit soit par

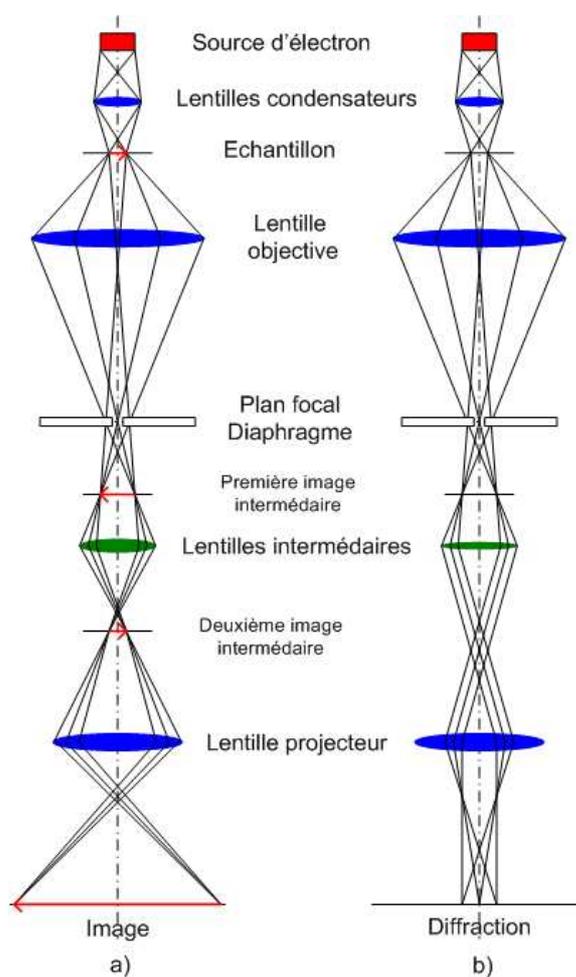


FIG. 2.16 – Schéma optique de la formation d'une image (a) et d'un cliché de diffraction (b) dans un MET.

la théorie cinétique soit par la théorie dynamique de la diffraction. En général, les images obtenues par MET donnent des informations sur la structure de l'échantillon : amorphe ou cristalline et si le réseau atomique est cristallin, sur la structure cristallographique associée. La MET a plusieurs modes de fonctionnement, la figure 2.16 montre le schéma optique de deux modes (a) d'image et (b) de diffraction. Pour le mode d'image, il y a aussi plusieurs techniques de prendre des photos de MET

- En champ clair : le diaphragme bloque les électrons diffusés.
- En champ sombre : le diaphragme bloque les électrons transmis.
- En champ sombre avec inclinaison tournant du faisceau d'électrons (DFHC) [117].
- En champ clair avec faible intensité.

Le MET est aussi utilisé pour visualiser les plans du réseau cristallin par l'interférence entre le faisceau d'électrons transmis et celui diffusé (mode de contraste ou haute résolution [118]).

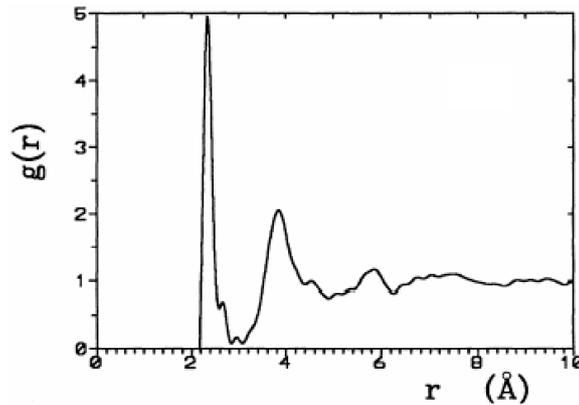


FIG. 2.17 – La fonction de distribution radiale d'un échantillon de silicium amorphe calculée à partir des expériences de diffraction de rayons X [119].

La figure 2.17 montre la fonction de distribution radiale, qui elle représente la probabilité d'avoir un atome de silicium séparé d'un autre d'une distance  $r$  [117], d'un réseau de silicium amorphe [119]. Cette fonction peut être décomposée en une fonction de  $r$  multipliée par une fonction d'enveloppe. La nature amorphe du réseau atomique, ou autrement l'ordre à courte distance, est caractérisée par (i) la décroissance exponentielle de la fonction d'enveloppe et (ii) il existe une limite de  $g(r)$ , elle tend vers 1 lors que  $r$  tend vers infini. Lors qu'il n'existe pas de limite de  $g(r)$  à l'infini et que  $g(r)$  a une périodicité, le réseau atomique a une nature cristalline, ou l'ordre à longue distance. Cet ordre est invariant par un certain nombre de transformations (translation, rotation, translation rotatoire et réflexion) formant un groupe algèbre [117]. Entre l'ordre à courte distance et l'ordre à longue distance, il y a le quasi ordre à longue distance (caractérisé par la décroissance polynomiale de la fonction d'enveloppe de  $g(r)$ ) et particulièrement l'ordre à moyenne distance. L'ordre à moyenne distance d'un réseau solide désordonné porte sur la distance entre  $\sim 5$  Å et  $< 300$  Å, qui est très sensible aux fonctions de corrélation atomique de l'ordre plus grand que 2 (l'ordre de 2 est la fonction de distribution radiale) [120]. L'ordre à moyenne distance peut être caractérisé par une technique de calcul du deuxième moment d'une image numérique prise en mode DFHC de MET; cette technique s'appelle la microscopie

électronique en fluctuation (FEM) [121]. L'ordre à moyen distance d'un réseau atomique de silicium amorphe étudié par FEM est en fait un sujet de recherche très actif. Il a été montré que les différents réseaux de silicium amorphe, polymorphe ou nano-structuré synthétisés avec différentes techniques possèdent différents degrés de l'ordre à moyenne distance [122–125].

Dans le cadre de cette étude, les images de MET ont pour but d'étudier la structure des nanocristaux de silicium et également leur morphologie. Les échantillons de MET sont préparés de façon simple : les nanoparticules/nanocristaux sont déposés sur une grille de MET recouverte par une membrane de carbone amorphe. Les images de MET ont été prises au Laboratoire de Photonique et de Nanostructure grâce à la collaboration avec Dr. Gilles Patriarche dans une MET Philips CM20-ST fonctionnant à 200kV équipé d'un camera CCD Megaview d'OSIS.

## 2.5 Photoluminescence et Électroluminescence

### 2.5.1 Photoluminescence

La photoluminescence est une des méthodes (électroluminescence, cathodoluminescence et thermoluminescence) pour caractériser la capacité d'émission de lumière des matériaux sous excitation d'une source de lumière. Cette méthode consiste à créer des paires électron-trou dans un matériau grâce à une radiation externe comme un laser. Dans le cas des recombinaisons radiatives, les paires électron-trou (ou les excitons) se recombinent en donnant lieu à l'émission de lumière. Dans le cas contraire, les recombinaisons électron-trou créent des émissions de phonons qui font augmenter la température du matériau. L'efficacité de la recombinaison radiative dépend de la structure de bandes (directe ou indirecte) ainsi que de la densité de défauts au milieu du gap du semiconducteur. Par exemple si le matériau est à gap indirect, la recombinaison radiative doit se faire par deux processus (i) émission d'un phonon et (ii) émission d'un photon. L'efficacité de la recombinaison radiative est donc assez faible. Par conséquent, l'intensité de la source d'excitation doit être assez intense afin d'avoir suffisamment de la lumière émise et donc un signal détectable.

La figure 2.18 montre le schéma de l'expérience de photoluminescence. Nous avons utilisé comme source d'excitation monochromatique un laser hélium cadmium avec

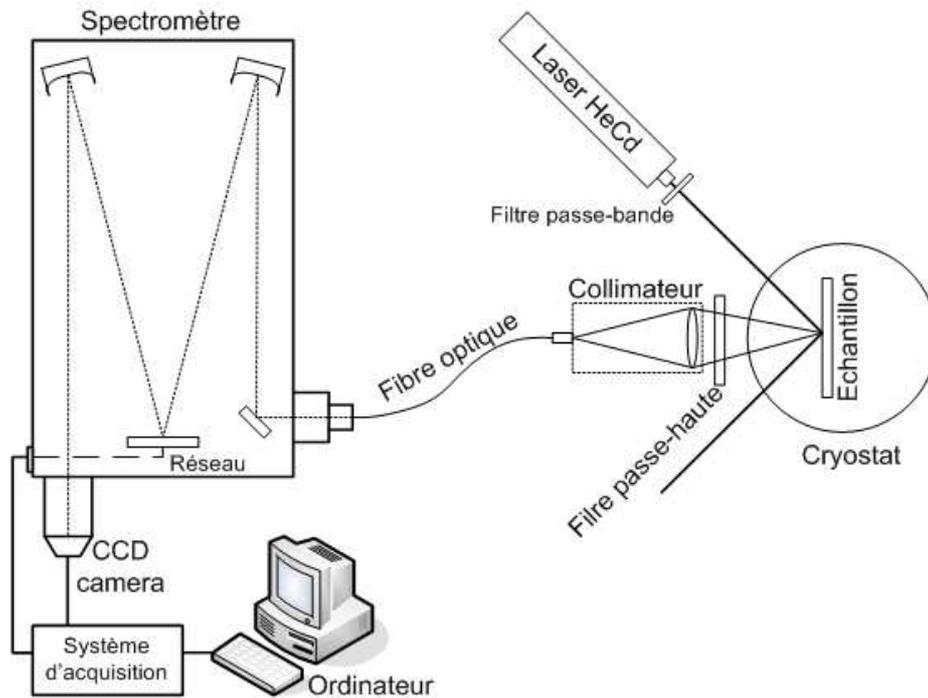


FIG. 2.18 – Schéma de l'expérience de photoluminescence.

deux longueurs d'onde 325 nm et 441 nm. L'énergie de ces deux longueurs d'onde est plus grande que le gap des matériaux à étudier, ce qui assure la création des paires électron-trou. L'échantillon est soumis à la radiation du laser avec un angle d'environ  $45^\circ$  pour éviter l'arrivée du faisceau laser réfléchi au collimateur qui est sur l'axe normal de l'échantillon. La lumière de photoluminescence, avant d'être collecté par le collimateur, passe à travers un filtre passe-haut qui coupe essentiellement la radiation diffuse du laser. L'échantillon peut être mis dans un cryostat qui sert à prendre des spectres de photoluminescence depuis température ambiante jusqu'à 4.2K. Une fibre optique guide la lumière émise par l'échantillon vers le spectromètre. Les spectres de photoluminescence sont enregistrés par un détecteur CCD silicium refroidi à l'azote liquide.

Dans certains cas où l'intensité de la photoluminescence est trop faible, nous avons utilisé un système micro Raman (c.f. figure 2.8) en enlevant le filtre notch pour mieux collecter la lumière. Le laser d'excitation dans ce cas est un laser Ar avec une raie très intense à 513 nm. Cela ressemble à un système micro photoluminescence.

## 2.5.2 Électroluminescence et caractéristiques JV

L'électroluminescence est une méthode qui caractérise la capacité d'émission de la lumière d'un matériau dont la source d'excitation est un courant externe. Le principe de l'expérience d'électroluminescence est similaire à celui de la photoluminescence (c.f figure 2.19 (a)) sauf la partie excitatrice. La source de lumière est remplacée par une alimentation contrôlable de courant et de tension. Cette différence de mécanisme d'excitation entraîne une différence dans la préparation des échantillons. Pour la photoluminescence, on peut utiliser directement un échantillon juste après le dépôt, mais l'électroluminescence demande une élaboration beaucoup plus sophistiquée. La figure 2.19 (b) montre une structure diode p-i-n de l'échantillon de l'électroluminescence : sur le verre couvert par une couche d'oxide transparent conducteur (*ITO*,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ) on dépose une couche dopée *n*. Sur la couche *n*, une couche intrinsèque *i* et une couche *p* sont ensuite déposées. Finalement les contacts (en aluminium, en argent ou en or) sont réalisés par évaporation. Les paires électron-trou sont créés dans la couche intrinsèque par l'injection des porteurs majoritaires des couches dopées (trous de la couche *p* et électrons de la couche *n*). La lumière émise suite à la recombinaison électron-trou passe à travers la couche transparente d'oxide et est collectée ensuite par un collimateur, guidée par une fibre optique jusqu'au spectromètre.

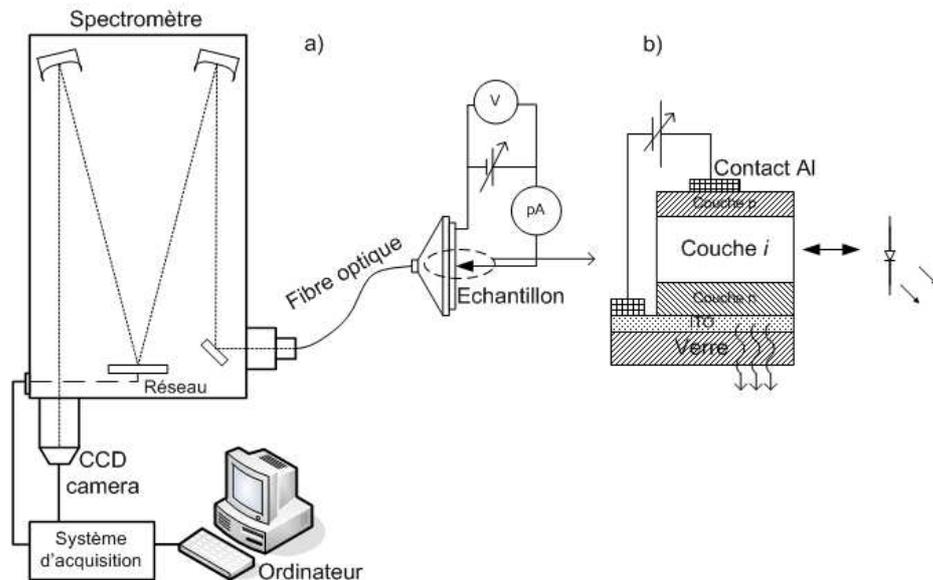


FIG. 2.19 – Schéma de l'expérience électroluminescence.

Pour chaque échantillon, la courbe caractéristique J-V est mesurée afin d'avoir

le courant et la tension de seuil lors de l'injection des porteurs majorités et ainsi le courant de fuite lors de l'injection des porteurs minoritaires (polarisation directe). Ces mesures sont réalisées grâce à un générateur multifonction contrôlable.

## 2.6 Microscopies à pointe

### 2.6.1 AFM

La technique AFM (Atomic Force Microscopy) fait partie des microscopies qui utilisent une sonde pointue pour caractériser la morphologie, la charge de surface et également les états électroniques locaux. L'AFM se base sur l'interaction (soit répulsive soit attractive) entre les atomes. La figure 2.20 montre la modélisation Lennard-Jones de cette interaction. Si les atomes sont éloignés, c'est la force attractive entre les multipôles (dipôles ou quadripôles) permanents et induits qui domine. S'ils sont trop près, la force répulsive qui pousse les atomes vers la position d'équilibre est dominante. Pour mesurer cette force, on utilise un levier (environ 100  $\mu\text{m}$  de longueur, 10  $\mu\text{m}$  de largeur et 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Sur un bout du levier on met une pointe en forme de pyramide dont le rayon de courbure de la pointe est environ 20-40 nm. Le levier est monté sur une plateforme qui peut être mobilisé sur trois axes (X, Y et Z) par effet piézoélectrique. La pointe du levier s'approche ou s'éloigne de la surface de l'échantillon selon l'axe Z. Un faisceau laser est envoyé sur le levier, le faisceau réfléchi est détecté par une diode quatre quadrants. L'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface se traduit par des courbures du levier, donc un déplacement de la tache du laser sur la diode quatre quadrants. On peut mesurer le déplacement de la tache du laser ce qui permet de quantifier la force d'interaction entre la pointe et la surface. Pour enregistrer la topographie d'une surface, il suffit de balayer les axes X et Y en gardant les données du mouvement de l'axe Z.

Selon la nature de l'interaction, il y a des modes de fonctionnement différents. Si la force est répulsive, la pointe est en contact directe avec la surface ; il s'agit du mode contact. Si la force est attractive, la pointe est assez loin de la surface ; il s'agit du mode non-contact. Dans ce cas, un bimorphe est utilisé pour vibrer mécaniquement le levier. Ce dernier a sa propre fréquence de résonance intrinsèque. Mais une fois soumis à l'interaction avec la surface, cette fréquence de résonance est modifié et

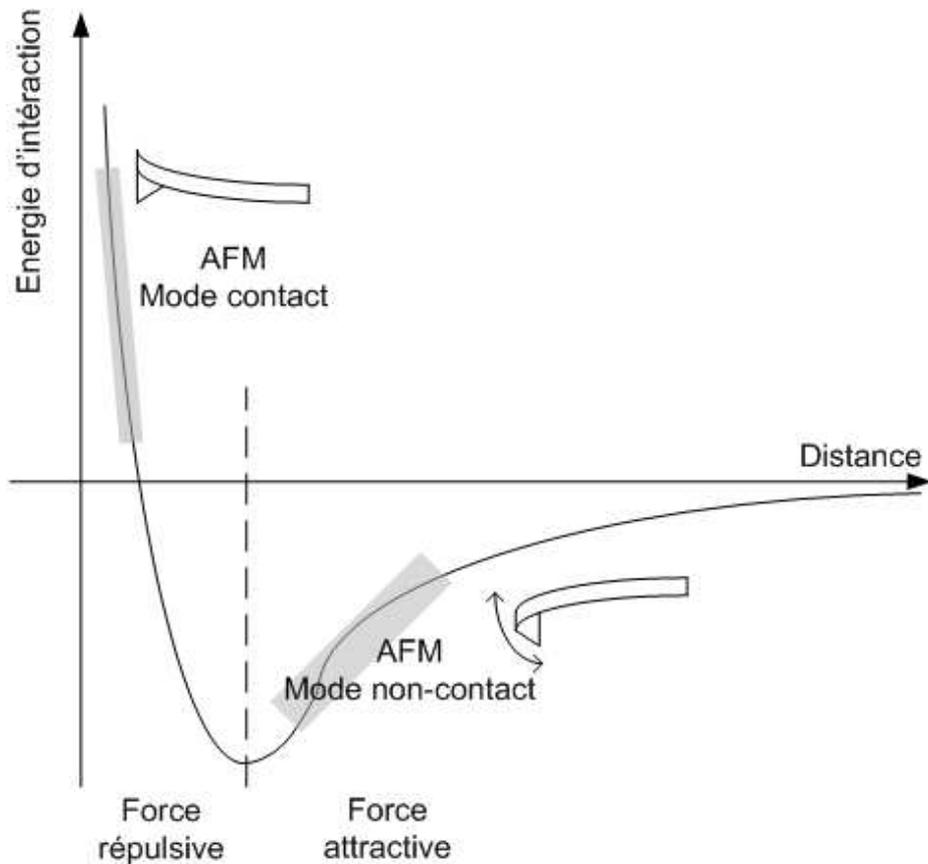


FIG. 2.20 – Relation entre énergie d'interaction Lennard-Jones avec les modes de fonctionnement de l'AFM. Pour le potentiel Lennard-Jones, la partie de force répulsive dépend en  $\frac{1}{r^{12}}$  alors que la partie de force attractive varié en  $\frac{1}{r^6}$  (3 types d'interaction entre des multipôles électriques permanents et également ceux induits, interaction Van der Waals)

devient plus petite que la valeur intrinsèque. La fréquence d'excitation du bimorphe est intentionnellement choisie égale à la fréquence de résonance du levier, l'amplitude de vibration du levier est mesurée par la diode quatre quadrants. Lors du balayage, si la pointe approche latéralement une bosse, l'interaction étant plus forte va baisser l'amplitude de vibration du levier. Ce dernier est monté en axe Z afin de garder la même amplitude. Les déplacements enregistrés en fonction de X et de Y forment une image topographique.

### 2.6.2 KFM

La technique KFM (Kelvin Force Microscopy) résulte d'un couplage entre la sonde Kelvin et l'AFM. Comme la sonde de Kelvin, la KFM sert à tracer une cartographie de la charge à la surface d'un échantillon. Le principe de fonctionnement de KFM est similaire à celui de l'AFM sans contact. Mais il y a deux différences majeures : i) la pointe et le levier de KFM sont conducteurs (ce qui n'est pas obligatoire pour AFM), ii) une tension alternative  $V_{ac}$  est appliquée sur la pointe, superposée à une tension continue  $V_{dc}$  ajustable (c.f voir la figure 2.21). L'expression de la tension de la pointe  $V_{pointe}$  est donc :

$$\begin{aligned} V_{pointe} &= V_{dc} + V_{ac} \\ V_{pointe} &= V_{dc} + V_0 \sin(\omega t) \end{aligned} \quad (2.35)$$

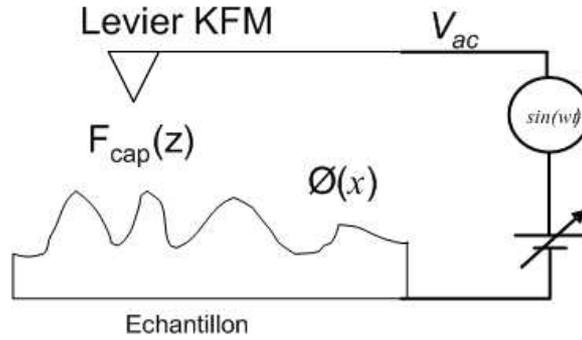


FIG. 2.21 – Schéma du principe de KFM

La force entre la pointe et la surface dans ce cas est de nature électrostatique. Cette force capacitive est exprimée sous la forme :

$$F_{cap} = \frac{\partial U}{\partial z} \quad (2.36)$$

$$F_{cap} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \{ C [V_{pointe} - \Phi(x, y)]^2 \} \quad (2.37)$$

$$F_{cap} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \{ C [V_{dc} + V_0 \sin(\omega t) - \Phi(x, y)]^2 \} \quad (2.38)$$

$$F_{cap} = F_0 + F_\omega + F_{2\omega} \quad (2.39)$$

où  $U$  est l'énergie électrostatique,  $C$  est la capacitance entre la pointe et la surface,

$\Phi(x, y)$  est le potentiel à la surface et :

$$F_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[ (\Phi(x, y) - V_{dc})^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right] \quad (2.40)$$

$$F_\omega = \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac} \sin(\omega t) (V_{dc} - \Phi(x, y)) \quad (2.41)$$

$$F_{2\omega} = -\frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac}^2 \cos(2\omega t) \quad (2.42)$$

Lors du balayage du levier, la tension continue  $V_{dc}$  est ajusté de telle sorte que le terme du premier ordre en  $\sin(\omega t)$  de la force capacitive soit nul. Les données de  $V_{dc}$  en fonction de X et de Y forment une image de potentiel à la surface. Afin de ne pas avoir des influences dues au changement de distance entre la pointe et la surface, avant chaque acquisition de potentiel, le profil topographique est d'abord enregistré en mode AFM sans contact. Le balayage en mode KFM répète le profil de la surface en ajustant l'axe Z du tube piézoélectrique afin de maintenir l'équidistance entre la surface et la pointe.

### 2.6.3 EFM

La technique EFM (Electric Force Microscopy) consiste à mesurer le potentiel à la surface. Elle est similaire à celle de KFM mais l'acquisition se fait de manière différente. Le principe de EFM est de mesurer la différence de la fréquence de résonance, prenant en compte l'interaction entre la pointe et la surface, par rapport à celle intrinsèque. On peut modéliser l'oscillation d'un levier EFM par un oscillateur amorti soumis à une force externe (c.f. voir la figure 2.22). L'équation de mouvement de cet oscillateur s'écrit :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_0 \cos(\omega_d t) + F_{p-s}(z_0 + z) \quad (2.43)$$

où  $m$  est la masse d'oscillateur,  $k$  est le coefficient de raideur,  $Q$  est le facteur de qualité,  $\omega_0$  est la fréquence résonante intrinsèque,  $\omega_d$  est la fréquence de la force externe et  $F_{p-s}(z_0 + z)$  est la force entre la pointe et la surface.

La solution de l'équation 2.43 en négligeant le terme de la force entre la pointe et

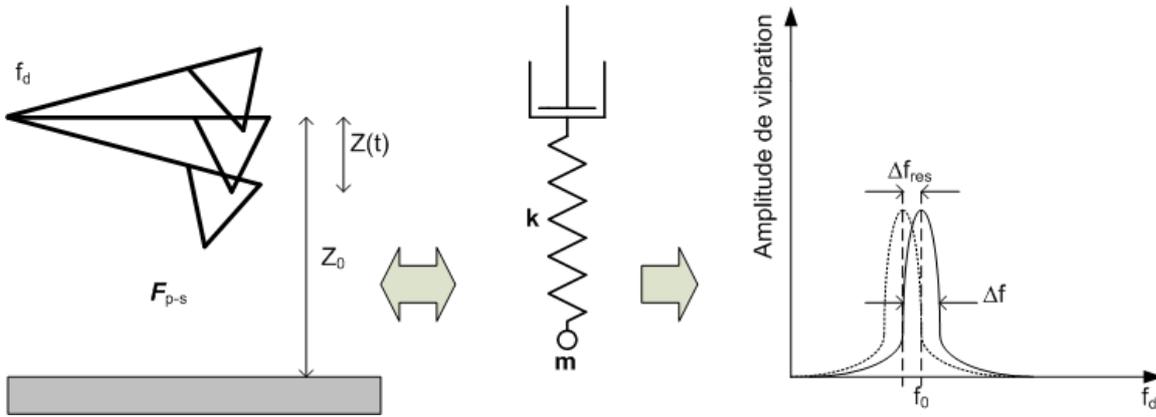


FIG. 2.22 – Oscillation, la modélisation et l’amplitude de vibration d’un levier d’EFM

la surface  $F_{p-s}$  est

$$z(t) = A(f_d) \cos(\omega_d t + \Phi) \quad (2.44)$$

$$A(f_d) = A_0 \left[ (f_d^2 - f_0^2)^2 + \left( \frac{f_d f_0}{Q} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.45)$$

où  $Q = \frac{f_0}{\Delta f}$  (c.f. voir figure 2.22).

Dans le cadre d’une approximation perturbatrice de la force pointe-surface, en tenant compte du terme  $F_{p-s}$  jusqu’au premier ordre du développement en série de Taylor, on obtient

$$F_{p-s}(z_0 + z) = F_{p-s}(z_0) + \left. \frac{\partial F_{p-s}}{\partial z} \right|_{z_0} (z) + \dots \quad (2.46)$$

l’équation 2.43 se réécrit sous la forme

$$\frac{d^2 z'}{dt^2} + \frac{m \omega_0'}{Q} \frac{dz'}{dt} + (\omega_0')^2 z' = \frac{F_0}{m} \cos(\omega_d t) \quad (2.47)$$

La fréquence de résonance est diminuée :

$$\begin{aligned}\Delta f_{res} &= f_0 - f'_0 \\ &= f_0 - \sqrt{f_0^2 - \frac{1}{m} \left. \frac{\partial F_{p-s}}{\partial z} \right|_{z_0}}\end{aligned}\quad (2.48)$$

$$\approx \frac{f_0}{2k} \left. \frac{\partial F_{p-s}}{\partial z} \right|_{z_0} \quad (2.49)$$

Si on modélise la force  $F_{p-s}$  par la force électrostatique capacitive, on obtient

$$F_{p-s} = F_{cap} = \frac{1}{2} (V_{pointe} - V_{surface})^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.50)$$

$$\Rightarrow \Delta f_{res} = f_0 - f'_0 \propto (V_{pointe} - V_{surface})^2 \quad (2.51)$$

En mesurant la différence de la fréquence de résonance (entre avec et sans l'interaction pointe-surface), on peut tracer un profil du potentiel de surface. Cette mesure demande une précision assez élevée du pic de résonance, et donc un facteur de qualité  $Q$  assez élevé. Cela nécessite un environnement de travail sous ultra vide au lieu de l'air comme AFM ou KFM.



## Deuxième partie

# Synthèse et contrôle de la taille de nanocristaux de silicium par plasma froid



## Chapitre 3

# Ingénierie de nanoparticules dans le plasma

### 3.1 Introduction

On considère un plasma réactif constitué d'électrons dont la densité est  $N_e$ , la température est  $T_e$ , d'ions chargés positivement  $N_i$ , d'ions chargés négativement  $N_n$ , de nanoparticules neutres  $N$  et les gaz  $N_o$ . Pour simplifier la complexité du système, on restreint les interactions entre les espèces du plasma aux processus suivants : ionisation dont le taux est  $K_i(T_e)$ , diffusion d'électrons  $\frac{N_e D_a}{d^2}$  et d'ions chargés positivement  $\frac{N_i D_a}{d^2}$  vers les gaines, attachement électronique  $K_a(r)$  et recombinaison ion-ion  $K_r$  (où  $d$  est la distance interélectrode et  $r$  est le rayon des particules). L'évolution du plasma s'écrit sous la forme des équations de bilan suivantes [45] :

$$\frac{dN_e}{dt} = K_i(T_e)N_e N_o - \frac{N_e D_a}{d^2} - K_a(r)N_e N \quad (3.1)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = K_i(T_e)N_e N_o - \frac{N_i D_a}{d^2} - K_r N_e N_i \quad (3.2)$$

$$\frac{dN_n}{dt} = K_a(r)N_e N - K_r N_i N_n \quad (3.3)$$

ici, le coefficient  $K_a(r)$  s'écrit comme [45]

$$K_a(r) = \pi r^2 \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m}} \exp\left(\frac{-e^2}{h\nu r}\right) \quad (3.4)$$

où  $h\nu$  est l'énergie caractéristique de la vibration moléculaire de la particule créée par attachement électronique. On voit que  $K_a(r)$  croît exponentiellement en fonction de la taille des particules.

Les deux derniers termes de l'équation 3.1 représentent la perte d'électrons aux parois et l'attachement non-dissociatif électronique dû à la présence de particules dans le plasma. A l'équilibre, le terme de création d'électrons par ionisation est compensé par les deux termes de perte. La prépondérance d'un terme de perte par rapport aux autres caractérise le régime du plasma. Par exemple, si le terme de pertes par diffusion est très grand devant celui de pertes par attachement non-dissociatif électronique aux particules, le plasma est dans le régime non-poudreux. Dans l'autre cas, le plasma est dans le régime poudreux. La transition entre ces deux régimes, non-poudreux vers poudreux, s'appelle la transition de phase  $\alpha - \gamma'$  [46, 126]. Cette transition peut être décrite par un phénomène critique, qui a lieu lorsque la densité des particules

devient plus grande qu'une valeur critique  $N_{cr}$ . Cette valeur critique est donnée par l'expression suivante, en tenant compte la formation des grandes particules par des petites particules élémentaires de densité  $N$  de rayon  $R$  :

$$K_c = \sum \sigma v (\sigma R N)^k k! = \sigma v \left[ 1 + \frac{1}{\ln\left(\frac{N_{cr}}{N}\right)} \right] \quad (3.5)$$

où  $K_c$  est le taux total du processus d'agglomération,  $\sigma$  est la section efficace de collision de deux particules élémentaires et  $v$  leur vitesse thermique.  $K_c$  diverge lorsque  $N$  tend vers la valeur critique  $N_{cr} \propto \frac{1}{\sigma R}$  [45]. La valeur numérique est entre  $10^{10}$  et  $10^{11} cm^{-3}$ .

Dans un plasma de silane, la croissance des particules est décrite en général par un processus en trois phases :

1. Phase de nucléation (le nombre d'atomes de Si dans les particules est entre un et une quelques centaines) : cette phase est déclenchée par la dissociation des molécules de  $SiH_4$  par impact électronique, suivie d'une chaîne de réactions secondaires [54]. Le temps caractéristique de croissance des nanoparticules dans cette phase est très court de l'ordre de quelques  $\mu s$  à ms.
2. Phase d'accumulation et d'agglomération : pendant cette étape, si le temps d'attachement d'un électron sur une particule est plus court que le temps de diffusion aux parois due à l'entraînement par les gaz, les particules se chargent négativement. Cela se traduit par le fait que les particules seront piégées dans le plasma. Par conséquent, la densité de particules augmente. Cette augmentation marque le début de la phase d'accumulation. Ensuite, la densité des particules dépasse une valeur critique, le plasma bascule vers la phase d'agglomération.
3. Phase de croissance par dépôt radicalaire : pendant cette phase, les particules chargées négativement restent toujours dans le plasma. Elles peuvent atteindre des tailles macroscopiques de quelques  $\mu m$ . La croissance se fait par des collisions entre les particules et les radicaux.

L'observation de la phase de nucléation/d'accumulation et d'agglomération, donc la transition  $\alpha - \gamma'$ , peut se faire par des mesures indirectes telles que :

1. L'augmentation de la  $T_e$  de 2eV vers 7-8 eV et la diminution d'environ dix fois de la  $N_e$  [44].

2. Le changement dans la distribution spatiale de l'émission optique de  $SiH^*$  [126].
3. La mesure du déphasage entre le courant et la tension de RF appliqués entre deux électrodes en fonction du temps [91].
4. La mesure de  $V_{dc}$  et de la deuxième harmonique du courant RF en fonction du temps [53, 127].
5. Des mesures de diffusion de Mie en fonction de la pression totale [46] et du temps d'allumage de plasma [47].
6. La mesure de la vitesse de dépôt des couches minces en fonction de la pression totale de gaz [46].
7. La mesure du rapport d'intensité de  $H^*$  (H alpha) et  $H_2^*$  (H Fulcher) en fonction de la pression totale de gaz [75].

De façon générale, ces observations se font soit sur des plasmas transitoires (méthodes 1-4) où les paramètres du plasma évoluent en fonction du temps, soit sur des plasmas stationnaires (méthodes 5-7) où les paramètres du plasma ne changent guère en fonction du temps mais en fonction des conditions du plasma. Sur la base de ces observations, un diagramme de phase est proposé sur la figure 3.1 où l'axe des abscisses est le temps d'allumage du plasma et l'axe des ordonnées est la pression partielle de silane. La ligne continue représente la position où se passe la transition  $\alpha - \gamma'$ . Le long de l'axe du temps, le régime plasma transitoire se trouve vers la gauche et le régime de plasma stable (continu) vers la droite.  $t_c$  est la valeur critique du temps en dessous duquel la transition  $\alpha - \gamma'$  ne peut pas se produire.  $P_c$  est la pression critique en dessous de laquelle le plasma n'atteint jamais la phase d'agglomération. Si la pression partielle de silane dépasse  $P_c$ , en augmentant le temps d'allumage du plasma, on peut observer la transition  $\alpha - \gamma'$ . Pour un temps d'allumage suffisamment grand ( $t \rightarrow \infty$ ) pour que le plasma soit stationnaire, en augmentant la pression, le plasma passe aussi du régime  $\alpha$  vers celui  $\gamma'$ .

Les flèches représentent le déplacement de la frontière régime  $\alpha$ /régime  $\gamma'$  lors de la variation de la puissance RF, de la fréquence RF et de la température. Si la puissance ou la fréquence RF deviennent plus grandes, le processus de dissociation devient plus efficace. Par conséquent, le régime de poudres peut être obtenu plus rapidement et à plus basse pression. En revanche, une augmentation de la température se traduit par un allongement de  $t_c$  et une hausse de la pression  $P_c$ . En outre, les changements

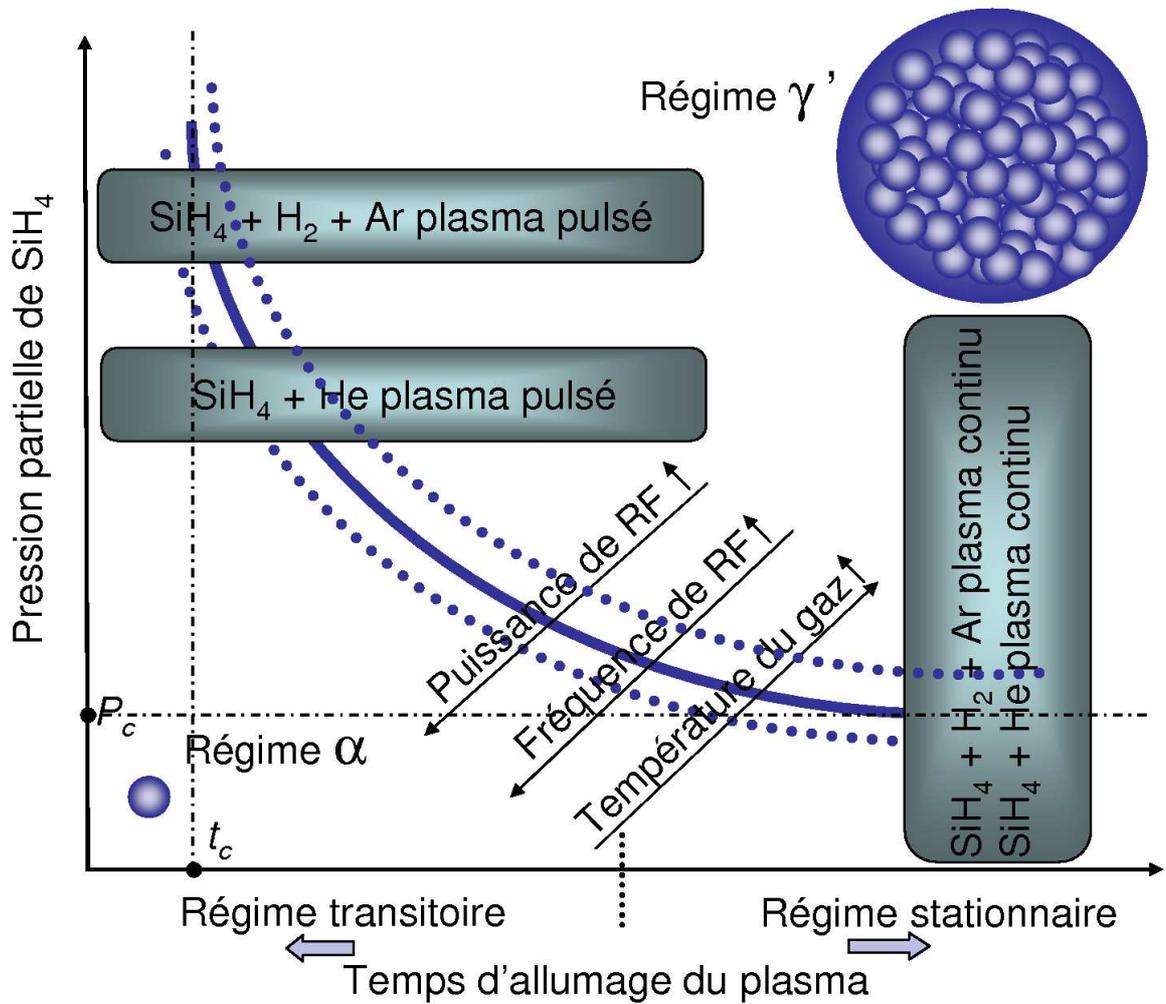


FIG. 3.1 – Schéma de phase  $\alpha$ - $\gamma'$  dans les plasmas de  $SiH_4 + He$  et  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec l'influence de l'augmentation de la puissance RF, de la fréquence RF et de la température du gaz. La ligne continue représente la frontière entre les deux régimes  $\alpha$  et  $\gamma'$ .  $P_c$  et  $t_c$  sont les valeurs critiques de pression partielle de  $SiH_4$  et du temps du plasma en-dessous desquelles le plasma n'atteint jamais le régime poudreux.

de la distance interélectrode, du volume de la boîte à plasma et du débit total de gaz ont aussi un impact sur la frontière de la transition  $\alpha - \gamma'$ , en particulier parce qu'ils déterminent le temps de résidence du gaz dans la chambre de plasma.

Pour des conditions de plasma spécifiques (la pression totale, le mélange de gaz, la puissance RF, la température du gaz, la géométrie de la boîte à plasma, la configuration d'injection de gaz dans la chambre etc), il est primordial de connaître les coordonnées de la transition  $\alpha - \gamma'$ . En changeant un paramètre, le plasma peut être ajusté afin de produire des particules avec la taille ou la structure souhaité. D'après l'étude [83], une pression totale de 700 mTorr avec 10 sccm de  $SiH_4$  et 90 sccm d'hydrogène est suffisante pour que des nanoparticules puissent se produire mais pas en trop grande densité pour que le plasma atteigne la phase d'agglomération. En plus, sous l'effet de la force de thermophorèse qui favorise la collecte des nanoparticules et d'une polarisation externe (c.f [83]) des couches avec 100% de nanocristaux peuvent être synthétisées.

Dans cette étude, deux mélanges de gaz ont été utilisés :  $SiH_4 + He$  et  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . Deux régimes du plasma sont étudiés : transitoire (correspondant au plasma pulsé) et stationnaire (correspondant au plasma continu). Les positions de ces deux régimes dans le digramme de phase  $\alpha - \gamma'$  sont indiquées dans la figure 3.1. Les blocs représentant la présence des plasmas sont délibérément tracés de façon à recouvrir la ligne continue de la transition  $\alpha - \gamma'$  selon l'axe du temps (pour le plasma transitoire) et l'axe de pression (pour le plasma stationnaire). L'étude a débuté par l'investigation du plasma continu. Ensuite, le plasma pulsé est pris en considération afin de contrôler la taille des nanoparticules. En passant au plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$ , la présence d'hydrogène atomique s'est avérée cruciale pour cristalliser les nanoparticules. Cela est en accord avec les études de dynamique moléculaire qui montrent l'importance de l'hydrogène sur la cristallisation des nanoparticules dans le plasma [128].

## 3.2 Plasma $SiH_4 + He$

### 3.2.1 Régime stationnaire

#### Effet de la pression totale de gaz

Afin d'étudier l'effet de pression totale sur les propriétés optiques des couches minces de silicium et sur la structure des nanoparticules nous avons réalisé une série de dépôts dont les conditions sont : la pression totale est variée de 800 mTorr à 2400 mTorr ; la température est maintenue à 300°C, la puissance RF à 40W et la distance interélectrode à 2cm. Pour chaque condition de dépôt nous avons analysé les échantillons déposés sur le porte substrat chaud (verre corning) et les nanoparticules collectées sur les substrats refroidis à l'eau. Nous avons fixé les débits de  $SiH_4$  de He à 1 et 10 sccm respectivement.

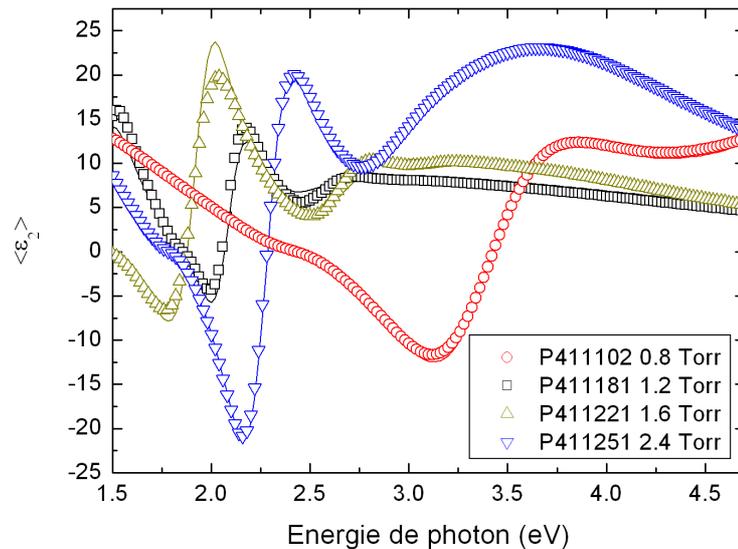


FIG. 3.2 – Spectres d'ellipsométrie pour la série en fonction de pression. Les lignes sont les données expérimentales, les symboles sont les résultats d'ajustement en utilisant le modèle BMA.

Le tableau 3.1 présente les paramètres du modèle Tauc-Lorentz utilisé dans l'ajustement de la fonction diélectrique d'une multi-couche par rapport aux mesures d'ellipsométrie spectroscopique montrées dans la figure 3.2. Sauf l'échantillon déposé à 1600 mTorr qui montre un comportement du  $\mu c$ -Si:H (tableau 3.2), les autres ont des

Échantillon	Pression (mTorr)	$E_g$	$\epsilon_\infty$	A	$E_0$	C	Vitesse de dépôt	Épaisseur (Å)
P411102	800	1.76	1.14	178	3.66	2.53	1.46	875
P411181	1200	1.64	2.57	123	3.93	2.64	1.6	1916
P411221	1600	Modèle de $\mu c$ -Si (*)					1.51	1311
P411251	2400	1.72	1.36	196	3.66	2.23	1	900

TAB. 3.1 – Les paramètres du modèle de Tauc-Lorentz [116] fit par la configuration de multi couche couplée avec BMA [115]. (\*) Voir le tableau 3.2

	Pression (mTorr)	Composition	Épaisseur (Å)	PG (%)	a-Si (%)	Vide (%)
P411221	1600	Couche 1	134.7		50	50
		Couche 2	439.8	11.7	67.0	21.3
		Couche 3	872.9	78.0		22.0

TAB. 3.2 – Modèle d'ajustement de la fonction diélectrique de l'échantillon P411221. PG est l'abréviation de  $\mu c$ -Si à petit grain (c.f chapitre 2, figure 2.11).

paramètres typiques d'une couche de silicium amorphe. Des cellules photovoltaïques basées sur les couches minces de silicium déposées dans les conditions similaires de plasma  $SiH_4 + He$  ont des courants de court-circuit ( $J_{sc}$ ) améliorés par rapport aux celles basés sur plasma  $SiH_4 + H_2$  [129].

La dépendance entre la vitesse de dépôt ( $r_d$ ) et la pression totale est montré sur la figure 3.3. On constate une légère augmentation de la vitesse de dépôt de 1.46 Å/s à 1.6 Å/s lors que la pression passe de 800mTorr à 1200 mTorr. De 1200 mTorr à 2400 mTorr, la vitesse de dépôt diminue graduellement jusqu'à la valeur de 1 Å/s. En comparant la courbe présentée sur la figure 3.3 avec celles dans la littérature [46], on peut déduire que la transition  $\alpha - \gamma'$  se passe en dessous de 800 mTorr. Lorsque la pression totale dépasse 1200 mTorr, le plasma entre dans le régime de formation de poudres. Cela se traduit par une diminution de la vitesse de dépôt à cause de l'effet de piégeage dans le plasma qui empêche les poudres chargées négativement de contribuer au dépôt.

Dans [130], les effets de la présence des nanoparticules sur l'évolution du signal de diffusion laser (LLS), de la tension auto-polarisation  $V_{dc}$  sur électrode RF et du déphasage courant-tension dans un plasma  $SiH_4 + He$  ont été présentés. La valeur de  $V_{dc}$  dans [130] est diminué de -160V vers environ -25V au bout de 4s, mais dans notre cas, une telle diminution n'a été pas observée. La différence est que le volume

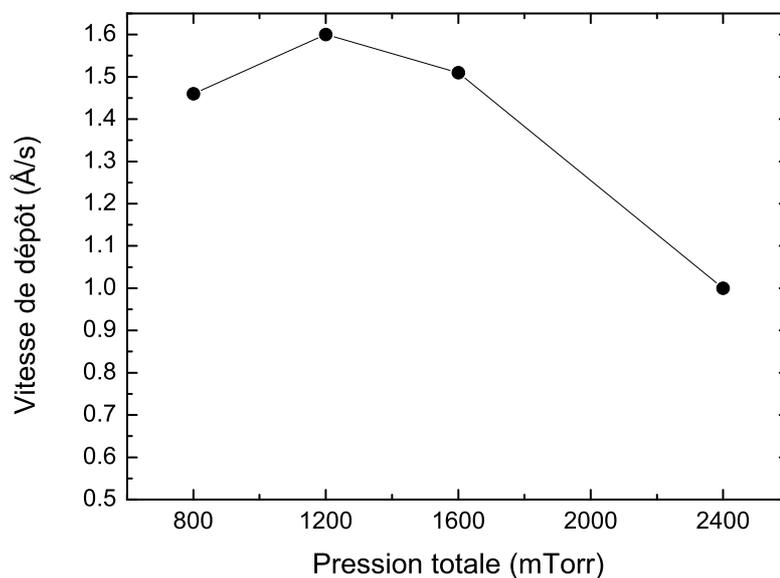


FIG. 3.3 – Vitesse dépôt des couches minces en fonction de la pression totale de gaz.

de la boîte de plasma est 2 fois plus petit, ce qui abaisse le temps de résidence de gaz dans plasma. Ce fait peut avoir une influence sur la présence de poudres dans le plasma, d'où la différence de l'évolution de  $V_{dc}$ .

La figure 3.4 montre une image des nanoparticules synthétisées dans le plasma sous une pression totale de 2400mTorr. On peut voir des nanoparticules de taille de 10-20nm ainsi que des agglomérats de taille plus grande. Sur la figure, on peut voir que les nanoparticules ne sont pas déposées simplement sur la membrane de carbone amorphe mais qu'elles sont incorporées dans une couche mince. Ceci est dû au fait que les espèces dans les plasma comme les nanoparticules et les radicaux de silane arrivent à la fois sur la surface d'échantillon. Les radicaux forment la couche mince, alors que les nanoparticules gardent leur morphologie et s'enterrent dans la couche. Les structures annulaires de l'image de diffraction sélectionnée d'aire montrent la nature amorphe du dépôt [117].

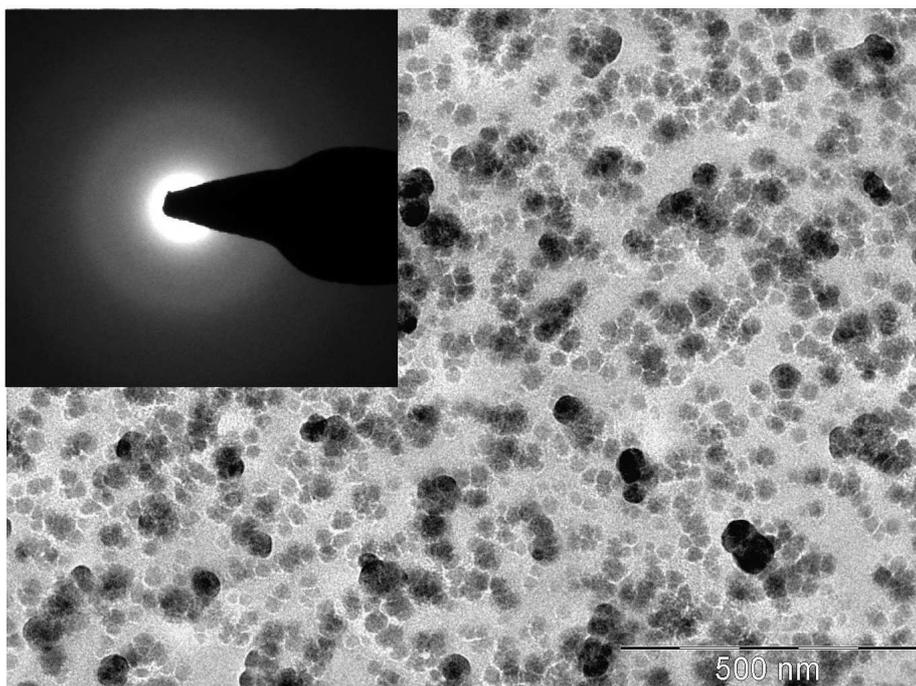


FIG. 3.4 – Image de MET et de diffraction sélectionnée d’aire (en insertion) sur les nanoparticules synthétisées à 2400 mTorr. Il faut noter que les nanoparticules sont déposées à travers une grille [83] (c.f. voir figure 2.3) sur une membrane de carbone amorphe mise dans un porte substrat refroidi à l’eau.

### Effet du débit des gaz

Nous avons réalisé une série de dépôts afin d’étudier l’effet de débit de gaz (temps de résidence) sur la formation de particules et sur la croissance des couches minces. Le rapport de débit entre le  $SiH_4$  et He est maintenu constant, mais le débit total est diminué. Comme l’étude sur l’effet de la pression dans la subsection précédente a montré que la position de la transition  $\alpha - \gamma'$  se passe avant 800 mTorr, la pression 800 mTorr est donc choisie. La puissance est de 22W afin de rester en dessous de la transition  $\alpha - \gamma'$  (figure 3.3) (sauf pour l’échantillon avec le débit 0.3 sccm de  $SiH_4$  38W). L’effet principal de la diminution du débit sur la dynamique de formation de particules est que : (i) le temps de résidence des gaz est augmenté (éventuellement la même tendance pour le temps de résidence des nanoparticules dans le plasma) et (ii) la force d’entraînement par des gaz est affaiblie. On va envisager d’abord les effets sur les couches minces et ensuite la formation et la morphologie des nanoparticules synthétisées dans la phase gazeuse.

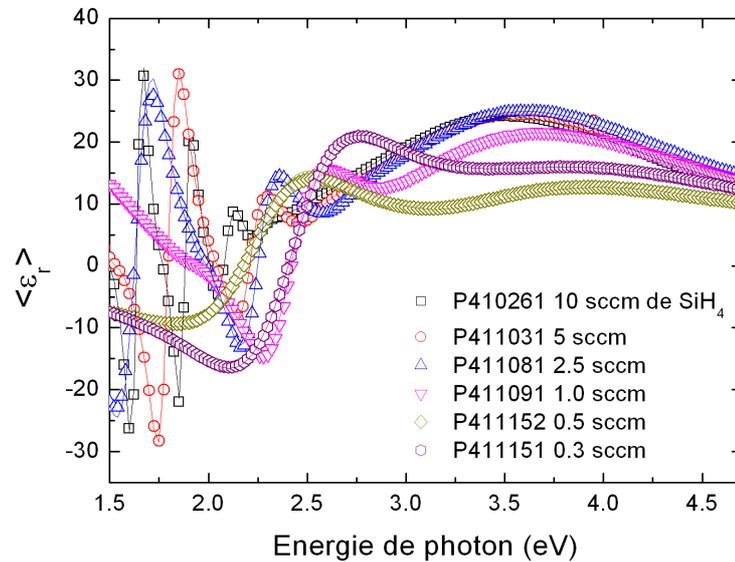


FIG. 3.5 – Spectres d'ellipsométrie pour la série en fonction de débit des gaz. Les symboles sont les données expérimentales, les lignes sont les résultats d'ajustement en utilisant le modèle BMA.

Le tableau 3.3 montre les paramètres du modèle de Tauc-Lorentz déduit par l'ajustement des spectres d'ellipsométrie spectroscopique sur les couches minces déposées sur les substrats chauds montrés dans la figure 3.5. Lorsque le débit total est diminué de 110 sccm à 3.3 sccm, le gap optique de Tauc augmente légèrement de 1.67 à 1.86 eV combiné avec une décroissance du paramètre  $A$  relié à la densité des couches. Le paramètre  $E_o$  et le paramètre de désordre  $C$  ne varient pas beaucoup.

La vitesse de dépôt ( $r_d$ ) en fonction du débit de silane est présenté sur la figure 3.6. On voit que  $r_d$  augmente fortement lors que le débit de silane change de 0.3 sccm à 2.5 sccm. De 2.5 sccm à 10 sccm de silane,  $r_d$  augmente linéairement. En première estimation, lorsque le taux d'injection de silane dans la chambre est plus grand, même si le taux de dissociation de silane par électron reste constant, il y a plus de molécules de silane dissociées par une unité de temps. Le flux de radicaux sur la surface de substrat chaud est plus grand. Par conséquent, la vitesse de dépôt devient plus importante. Si on considère l'évolution du rapport entre  $r_d$  et le débit de silane, ce rapport diminue graduellement lors qu'on augmente le débit de silane. Cela montre que l'utilisation du silane est plus importante à faible débit de gaz.

Echantillon	Débit de gaz (sccm) ( $SiH_4/He$ )	$E_g$	$\epsilon_\infty$	A	$E_0$	C	Vitesse de dépôt	Epaisseur (Å)
P410261	10/100	1.67	0.7	241	3.61	2.36	4.7	4177
P411031	5.0/50	1.73	0.68	247	3.62	2.38	3.3	2069
P411081	2.5/25	1.7	0.36	219	3.63	2.28	2.5	1497
P411091	1.0/10	1.73	0.81	194	3.65	2.38	1.46	845
P411152	0.5/5.0	1.86	1.7	134	3.72	2.63	0.72	434
P411151	0.3/3.0	1.86	1.54	164	3.69	2.65	0.55	329

TAB. 3.3 – Les paramètres du modèle de Tauc-Lorentz pour la série de dépôts dont le débit total des gaz est diminué de 110 sccm à 3,3 sccm.

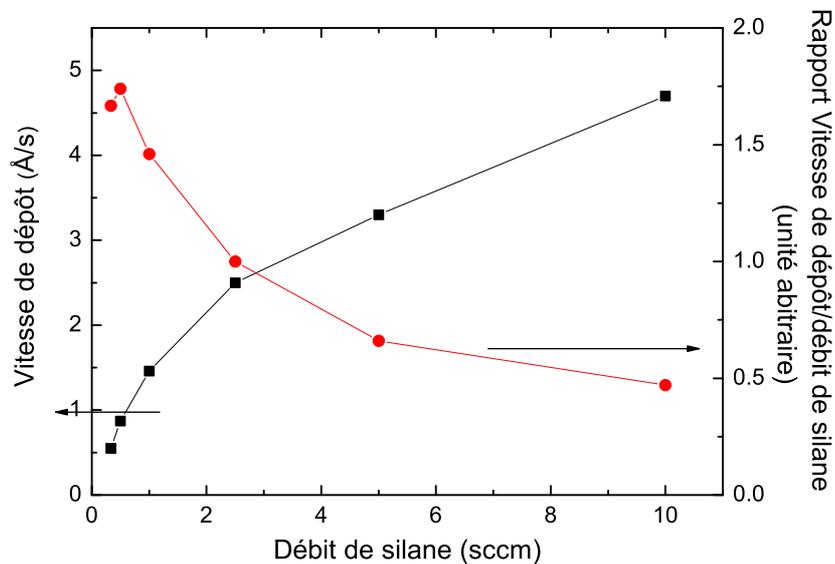


FIG. 3.6 – A gauche vitesse de dépôt en fonction du débit de silane, a droite le rapport entre la vitesse de dépôt et le débit de silane.

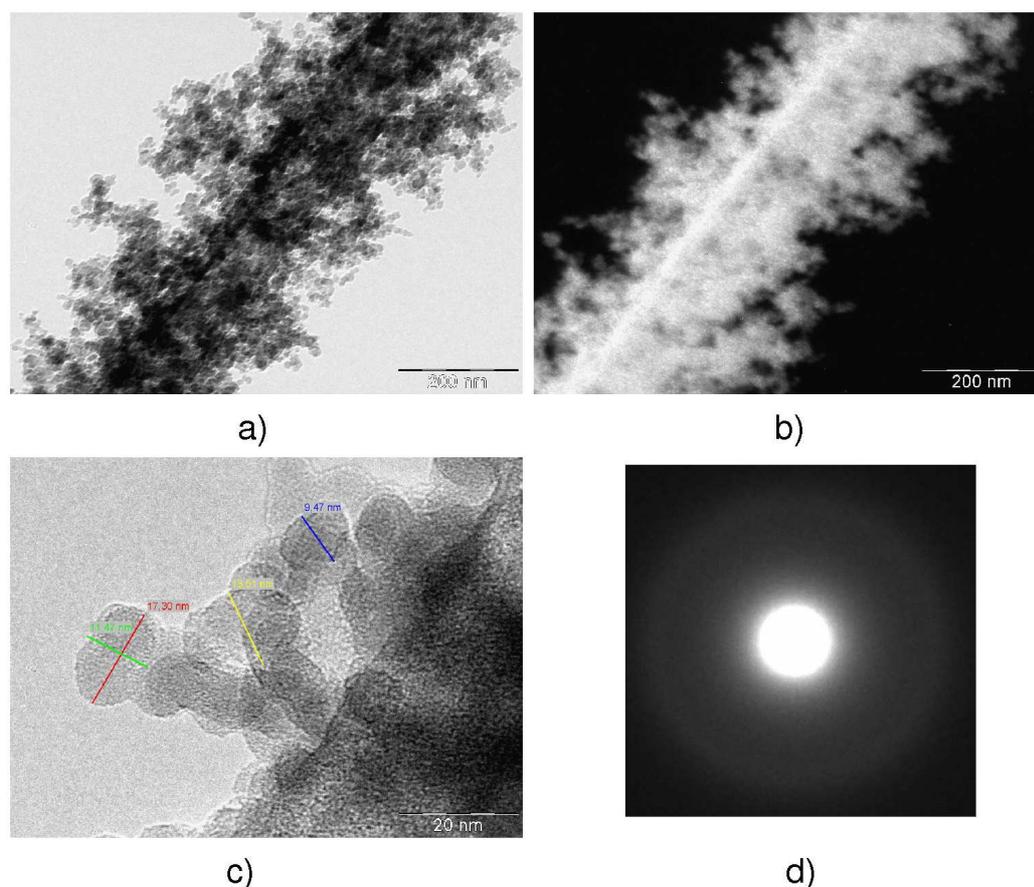


FIG. 3.7 – Images de MET des nanoparticules de silicium synthétisés dans le plasma  $SiH_4 + He$  dont le débit de  $SiH_4$  est 10sccm. L'image à petit coefficient d'agrandissement (a) et l'image en champ sombre associé (b). L'image à grand coefficient d'agrandissement (c) et la diffraction sélectionnée d'aire correspondante (d).

La figure 3.7 montre les images MET des nanoparticules synthétisées dans le plasma  $SiH_4 + He$  dont le débit de  $SiH_4$  est de 10 sccm. On peut voir les nanoparticules de taille entre 10 nm et 20 nm (image (c)) qui s'agglomèrent dans le plasma pour former des agglomérats avec une morphologie arbitraire (image (a)). Bien que l'image en champ sombre (b) montre des petits points blancs qui pourraient être dus à la diffusion d'électrons par des nanocristallites de silicium [131], l'image de diffraction sélectionnée d'aire (d) montre la nature amorphe de ces nanoparticules. Notons la durée de dépôt pour cet échantillon était de 5 secondes.

La figure 3.8 montre les images MET prises sur les nanoparticules synthétisées dans plasma  $SiH_4 + He$  dont le débit de  $SiH_4$  est 1 sccm. Sur l'image (a) on peut

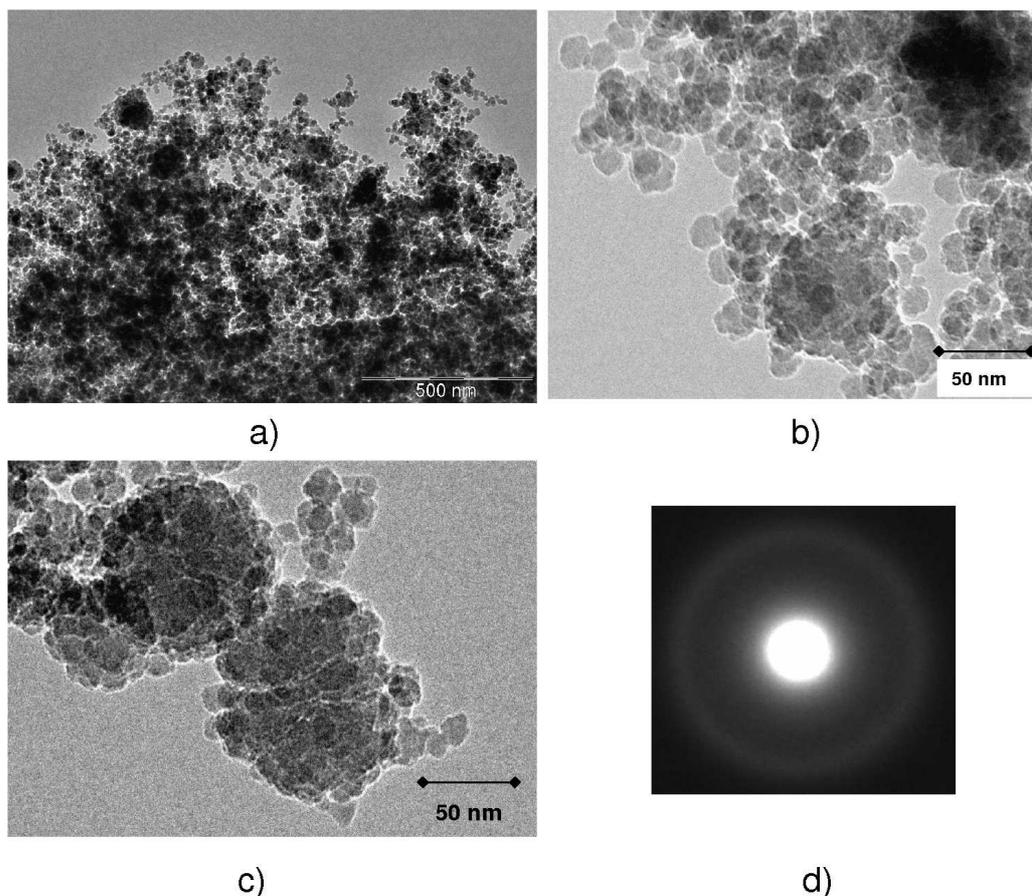


FIG. 3.8 – Images de MET sur les nanoparticules de silicium synthétisé dans plasma  $SiH_4 + He$  dont le débit de  $SiH_4$  est 1sccm. Les images obtenues avec différents coefficients d'agrandissement (a) (b) et (c) associées avec l'image de diffraction sélectionnée d'aire.

observer différents types d'agglomérats : ceux de taille de 20 nm jusqu'à 100 nm. Ces agglomérats sont constitués par des nanoparticules de taille plus petite, environ 10 nm. La morphologie des agglomérats est sphérique, mais des chaînes de nanoparticules sont aussi observées. L'image de diffraction sélectionnée d'aire montre bien une structure des cercles de diffusion larges, illustrant la nature amorphe des nanoparticules/agglomérats. Une légère différence dans la figure 3.8 par rapport à la figure 3.7 est la présence d'agglomérats de taille très grande, voire 100 nm. Cela peut être expliqué par le fait que le débit total dans cette condition de dépôt est 11 sccm. Ce dernier entraîne une augmentation du temps de résidence de gaz dans la chambre de dépôt d'un facteur 10, ainsi que la diminution de la vitesse d'écoulement des molécules de gaz. Par conséquent, la possibilité pour que les nanoparticules chargées

négativement restent dans le plasma est plus grande. Le résultat est qu'elles s'agglomèrent plus facilement comme montré dans la figure 3.8.

La diminution de débit des gaz se traduit par l'augmentation du temps de résidence des nanoparticules dans le plasma. Les résultats de MET montrent que les nanoparticules sont amorphes quelque soit le débit des gaz. Sur les substrats chauds, les couches de silicium amorphe ont été également obtenues. La diminution du débit de gaz favorise l'utilisation de  $SiH_4$  et facilite l'agglomération des nanoparticules comme celles-ci restent plus long temps dans le plasma.

### Étude par spectroscopie Raman. Cristallisation induite par laser

Afin d'étudier les propriétés structurales des nanoparticules synthétisées dans les plasmas de  $SiH_4 + He$ , nous avons fait des mesures de spectroscopie Raman sur les échantillons déposés sur le substrat froid (verre corning). A l'aide du système Raman confocal (c.f. chapitre 2, section 2.2) plusieurs objectifs sont employées pour focaliser le faisceau laser sur la surface des échantillons. Le diamètre de la tache du laser dépend du coefficient d'agrandissement de l'objectif. Comme l'intensité de laser est constante, plus le diamètre est petit, plus la densité d'énergie est grande.

La figure 3.9 montre deux spectres Raman pris avec deux objectifs dont les coefficients d'agrandissement sont 10x (courbe rouge) et 100x (courbe noire). En faisant l'ajustement des spectres mesurés avec 3 distributions gaussiennes (c.f. chapitre 2, tableau 2.2), trois positions ( $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $390\text{-}410\text{ cm}^{-1}$  et  $480\text{ cm}^{-1}$ ) ont été trouvées. Ces valeurs correspondent aux bandes : transverse acoustique (TA), longitudinale optique (LO) et transverse optique (TO) de silicium amorphe. Cette analyse est en bon accord avec les images de diffraction sélectionnées d'aire dans la figure 3.7. Par contre, en utilisant l'objectif avec le coefficient d'agrandissement de 100, le spectre Raman change radicalement. L'ajustement avec 5 distributions gaussiennes donne les positions suivantes :  $416\text{ cm}^{-1}$ ,  $481.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $280.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $496.6\text{ cm}^{-1}$  et  $607\text{ cm}^{-1}$  (les courbes vertes) (c.f. table 3.4). Les deux premières sont les pics de LO et TO du silicium amorphe ; les deux suivantes sont caractéristiques du silicium nanocristallin ; la dernière correspond à la fréquence de liaison entre les atomes de hydrogène et de silicium. En fait, sous l'objectif de 100x, la densité d'énergie du laser est suffisamment grande pour cristalliser les nanoparticules amorphes de silicium.

La figure 3.10 montre deux spectres Raman, pris sous l'objectif de 10x (courbe

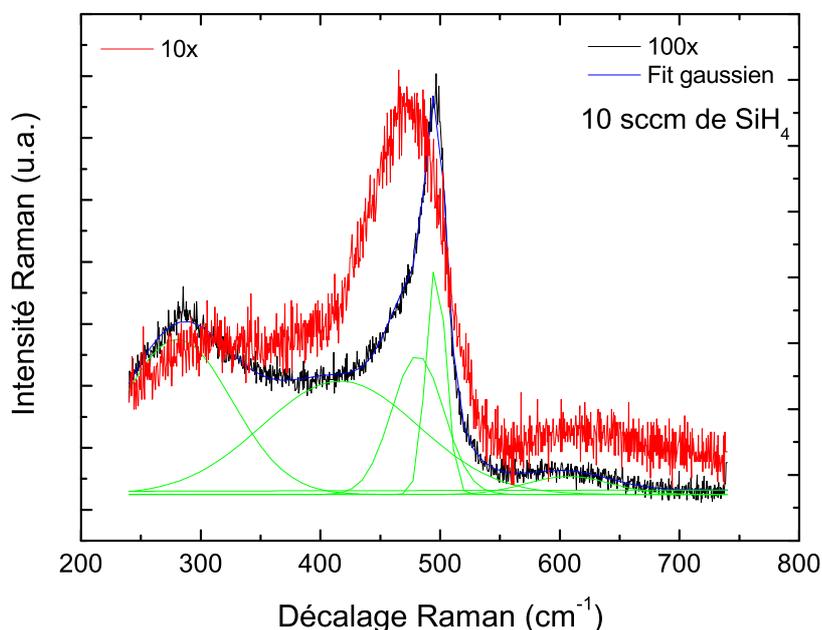


FIG. 3.9 – Spectre Raman confocal avec deux objectifs (10x et 100x) sur les nanoparticules synthétisées dans plasma  $SiH_4 + He$  dont le débit de  $SiH_4$  est de 10 sccm.

rouge) et 50x (courbe noire). Sur cette figure le changement radical des spectres est aussi observé. Cela correspond au phénomène de cristallisation induite par le laser comme sur les nanoparticules synthétisées avec le débit de 10 sccm de silane. On peut noter ici que comme sur la figure 3.9 le pic de deuxième ordre (c.f. chapitre 2, section 2.2) du silicium cristallin (à  $280\text{ cm}^{-1}$ ) chevauche totalement le pic TA de silicium amorphe (à  $300\text{ cm}^{-1}$ ). Par conséquent, la contribution du dernier n'est pas obtenue sur l'ajustement du spectre. La position du pic TO dans cet échantillon est à  $498.2\text{ cm}^{-1}$  légèrement décalée par rapport à  $496.6\text{ cm}^{-1}$  déduit par l'ajustement de spectre sur la figure 3.9. On expliquera ce phénomène après avoir analysé le spectre Raman de l'échantillon synthétisé avec le plus faible débit de silane.

Sur la figure 3.11, le même phénomène de cristallisation est observé : l'apparition du pic TO de silicium cristallin lorsque l'objectif du microscope est changé. La position du pic TO se décale fortement, jusqu'à  $512\text{ cm}^{-1}$  (c.f. table 3.4). Cette valeur est encore inférieure à celle du silicium cristallin massif ( $520\text{ cm}^{-1}$ ). Les images de MET ont montré que les nanoparticules sont de taille très diverse et toujours plus grande

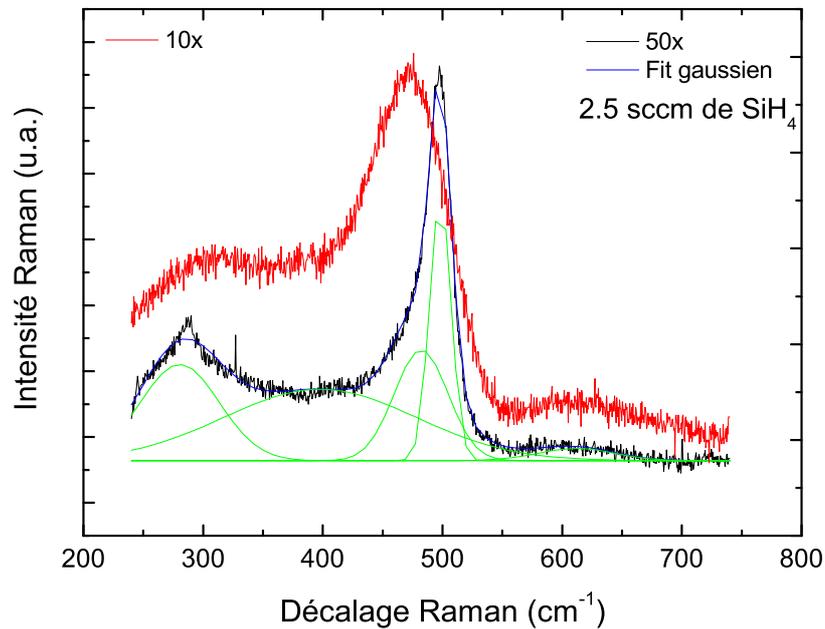


FIG. 3.10 – Spectre de Raman confocal avec deux objectifs (10x et 50x) sur les nanoparticules synthétisées dans le plasma de  $SiH_4 + He$  dont le débit de  $SiH_4$  est 2,5 sccm.

que 10 nm. Cela exclut le fait que le décalage de la position du pic TO est du à la réduction de la taille parce qu'une dimension de 10 nm peut être considérée comme du cristallin massif. En plus, on observe une autre différence de la largeur à demi-hauteur de cet échantillon. Elle est deux fois plus petite que celles de deux échantillons précédents.

Débit $SiH_4$ (sccm)	Pic n°1		Pic n°2		Pic n°3		Pic n°4		Pic n°5	
	Position ( $cm^{-1}$ )	FWHM ( $cm^{-1}$ )								
10	280.5	108.3	416.4	153.6	481.2	51.2	496.6	19.1	607.4	82.5
2.5	280.5	77.7	397.4	188.4	482.2	53.0	498.2	21.0	621.3	112.7
0.3	281.9	100.1	393	138.6	484.7	78.3	512.6	10.0	625.3	96.9

TAB. 3.4 – Les paramètres de fit gaussien en fonction du débit de silane (pour les spectres pris avec un coefficient d'agrandissement de 100x).

Afin de mieux comprendre les résultats de spectroscopie Raman sur le décalage

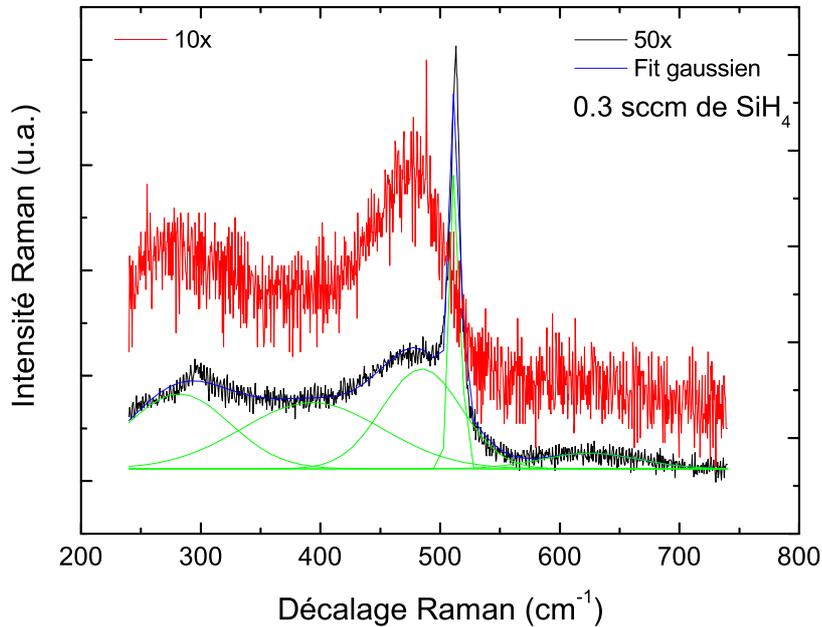


FIG. 3.11 – Spectre de Raman confocal avec deux objectifs (10x et 50x) sur les nanoparticules synthétisées dans plasma  $SiH_4 + He$  dont le débit de  $SiH_4$  est 0.3 sccm.

du pic TO, une autre expérience a été réalisée. Le coefficient de l'objectif du microscope de Raman est choisi à 100x pour assurer la cristallisation induite par laser. La tache du laser sur l'échantillon est fixée sur une position. En mettant plusieurs filtres d'atténuation entre le laser et l'échantillon, l'intensité du faisceau laser est varié graduellement d'une valeur de  $I_0$  à 0.7, 0.35, 0.25 et  $0.1I_0$ . Pour chaque valeur de l'intensité du laser, un spectre de Raman a été mesuré (c.f. figure 3.12).

Comme attendu, l'intensité Raman augmente avec l'intensité d'excitation, mais on note aussi un fort décalage du pic TO. La figure 3.13 montre la position du pic TO des nanoparticules recristallisées et la largeur à demi-hauteur en fonction de l'intensité relative du laser. Lorsque l'intensité du laser augmente d'un facteur 10, la position du pic TO des nanoparticules de silicium se décale de  $518 \text{ cm}^{-1}$  à  $501 \text{ cm}^{-1}$ . Le décalage est très marqué entre 0.4 et 1 (la valeur du  $\frac{I}{I_0}$ ). Cette dépendance explique la variation de la position du pic TO observée sur les échantillons de nanoparticules déposés avec différents débits de silane. Le phénomène de décalage de la position du pic TO en fonction de l'intensité a été également présenté dans [110, 112]. Les

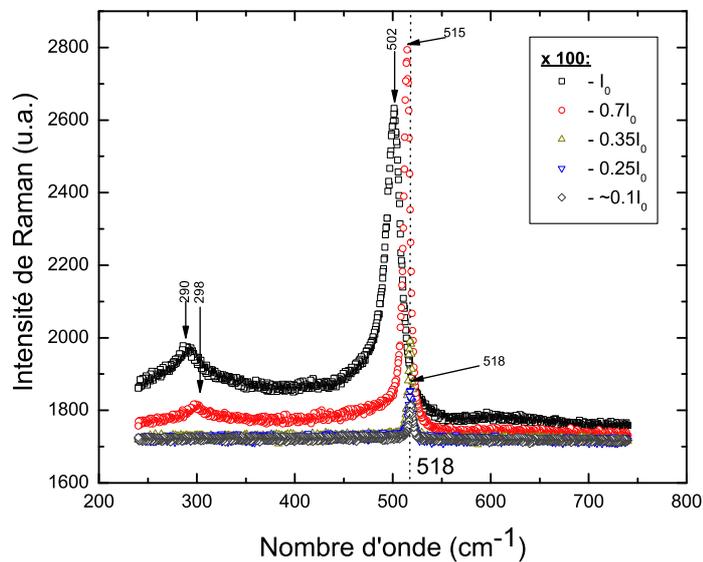


FIG. 3.12 – Spectre de Raman pris sur la même position pour plusieurs valeurs de l'intensité de laser incident. Un décalage net du pic TO du silicium cristallin aux alentours de  $500\text{-}520\text{cm}^{-1}$ .

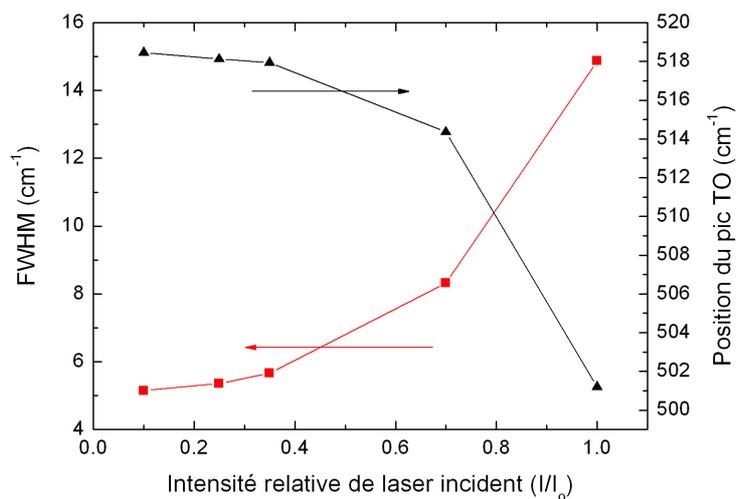


FIG. 3.13 – Effet de l'intensité de laser incident sur la position et FWHM du pic TO de silicium cristallin.  $I_0$  correspond à l'objectif x100 dans notre système Raman.

auteurs dans [110] ont expliqué que si la structure cristallographique du silicium est wurzite, le pic TO est dégénéré en deux et cela dépend de la polarisation du laser. Dans notre étude le faisceau laser incident et la lumière retro-diffusée ne sont pas polarisés, la dégénérescence du pic TO n'est pas observée mais un décalage similaire est présent. Du à l'intensité très grande du faisceau laser, les nanoparticules sont chauffées. La haute température des nanoparticules peut avoir des influences fortes sur les fréquences des modes de vibration des atomes de silicium, donc sur la position du pic TO.

Les nanoparticules obtenues dans le plasma de  $SiH_4 + He$  avec les débits des gaz variés sont amorphes, mais elles sont très faciles à cristalliser. Un laser excitatrice d'un système Raman confocal fonctionnant avec un objectif de 50x suffit pour les cristalliser. Cette cristallisation induite est observée par des spectres Raman mesurés avant et après la transition de phase amorphe-cristalline des nanoparticules. Dans ces échantillons, le pic attribué à celui TO du silicium cristallin décale fortement en fonction de l'intensité du laser. Dans certain cas (c.f. figure 3.11 et tableau 3.4) la largeur à demi-hauteur est de  $10\text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une bonne qualité du réseau cristalline.

### 3.2.2 Régime transitoire

Les études sur le régime transitoire du plasma sont réalisées en modulant la puissance RF sans varier les autres paramètres de dépôt lors de l'expérience. Le plasma est déclenché pendant une période de temps  $t_{on}$  et s'éteint pendant une période de temps  $t_{off}$ . Afin de retarder la phase d'agglomération, le débit de silane est diminué à 1 sccm et le débit de He est fixé à 100 sccm. La pression totale est de 1400 mTorr, la puissance RF est maintenue à 40W, la température de l'électrode RF est de  $250^\circ\text{C}$  et celle du porte substrat est de  $150^\circ\text{C}$ . Le gradient de température favorise la collecte des nanoparticules formées pendant la période  $t_{on}$  sur le substrat froid relié à la masse. La surface du substrat froid est au même niveau que la boîte de plasma (c.f. chapitre 2, figure 2.3).

En fait, le terme « transitoire » employé ici indique que pendant la période d'allumage, le plasma est en cours d'évolution. Par exemple la concentration de nanoparticules ainsi que leur taille n'est pas constante. Dans cette expérience, le temps  $t_{on}$  est varié entre 200 ms et 1 s et le temps  $t_{off}$  entre 500 ms et 1 s. Les effets du  $t_{on}$

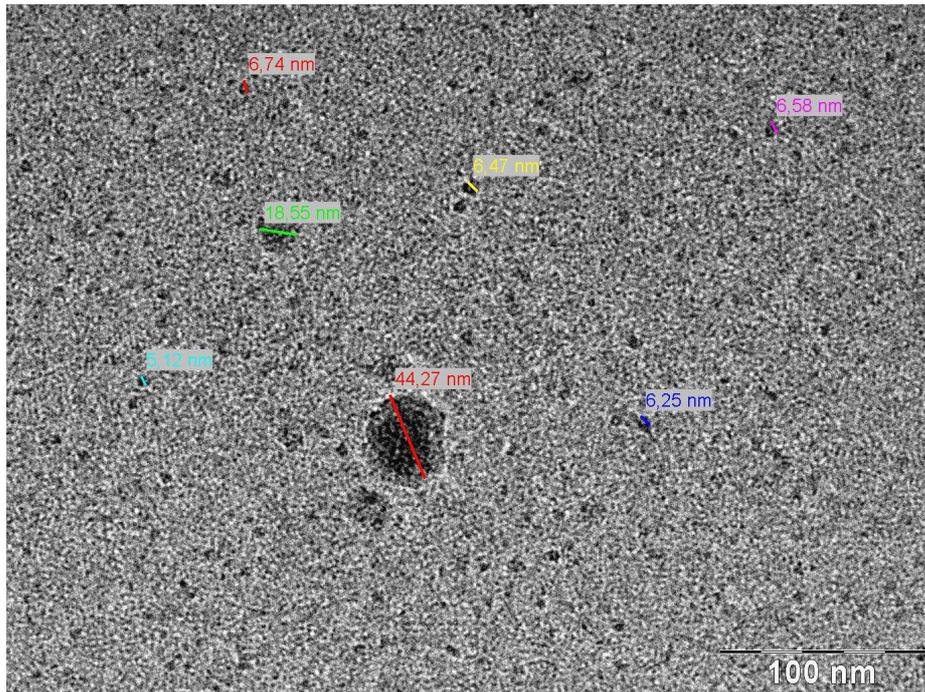


FIG. 3.14 – Nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 200\ ms$   $t_{off} = 800\ ms$ .

et du  $t_{off}$  sur la morphologie et la croissance des nanoparticules sont discutés grâce aux images MET. La structure de nanoparticules est caractérisée par les analyses des spectres Raman en complément des images MET.

La figure 3.14 montre une image MET typique des nanoparticules synthétisées pendant une période  $t_{on} = 200\ ms$  de plasma  $SiH_4 + He$ , avec  $t_{off} = 800\ ms$ . On peut voir au milieu une particule très grande  $\sim 44\ nm$ , autour de laquelle se trouvent des nanoparticules beaucoup plus petites, de taille environ  $6.5\ nm$ . Sur d'autres images, l'occurrence des particules de  $40\ nm$  est très faible, environ une particule par image. En revanche, les nanoparticules de taille  $6.5\ nm$  sont omniprésentes.

La figure 3.15 montre des images de TEM prises sur les nanoparticules synthétisées par le plasma pulsé  $t_{on} = 500\ ms$ ,  $t_{off} = 500\ ms$ . On peut voir sur cette figure deux populations de nanoparticules : une famille de particules de grande taille ( $\sim 40\ nm$ ) et une autre famille de particules de petite taille ( $\sim 8\ nm$ ). Les grandes nanoparticules se trouvent soit dans des agglomérats, soit individuellement (c.f figure 3.15 (a)) alors que les petites sont toujours individuelles.

Sur la figure 3.16 nous présentons les images TEM des nanoparticules synthétisées

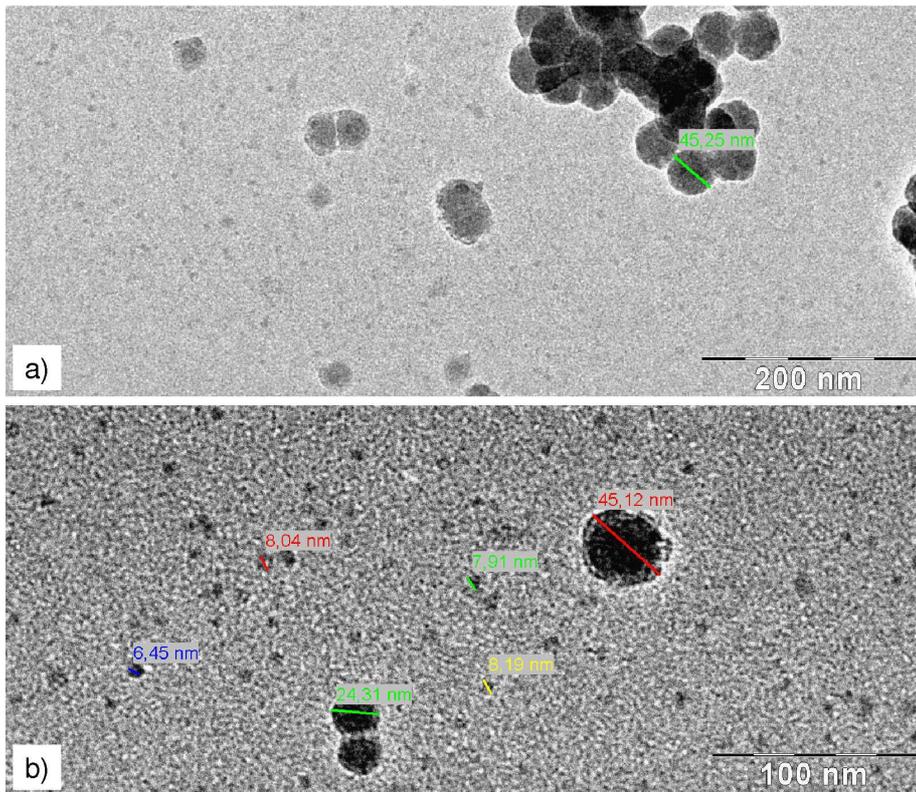


FIG. 3.15 – Nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 500\ ms$   $t_{off} = 500\ ms$ .

dans plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 1000\ ms$  et  $t_{off} = 1000\ ms$ . Dans ce cas les nanoparticules sont mono-dispersées et on n'observe pas de grandes nanoparticules. Les petites nanoparticules, toujours omniprésentes (c.f. figure 3.16 (a)), sont de taille environ 12nm. Les images (b) et (c) sont les images en champ clair de sur-focalisation et sous-focalisation. Le contraste opposé entre l'image (b) et (c) est dû au déphasage de phase entre la fonction d'onde du faisceau d'électrons transmis et celui diffus. Ce contraste est obtenu seulement si les nanoparticules sont déposées sur la surface de la membrane de carbone amorphe, sans être incorporées dans une couche mince. Grâce au contraste très net, une statistique de taille est obtenue en mesurant la taille de chaque nanoparticule individuelle en grand nombre. Un fit gaussien sur la distribution de taille présentée sur la figure 3.17 indique que la valeur moyenne de la taille des nanoparticules formées dans le plasma pulsé avec  $t_{on} = 1000\ ms$  est de  $11.5\ nm \pm 1\ nm$ .

La dépendance de la taille des nanoparticules en fonction du temps d'allumage du

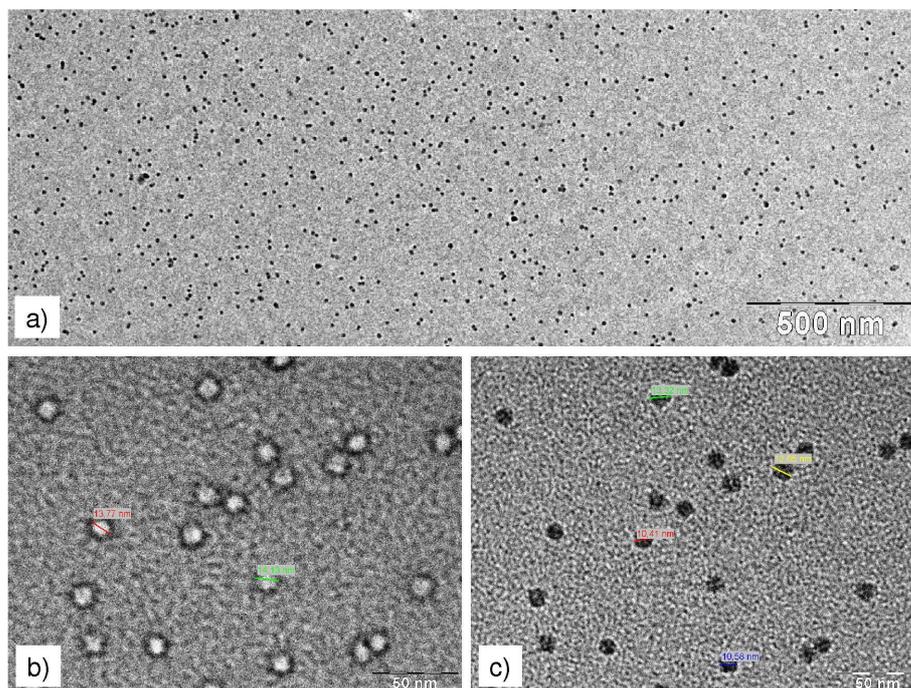


FIG. 3.16 – Nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 1000\ ms$   $t_{off} = 1000\ ms$ .

plasma est présenté sur la figure 3.18. En supposant que la taille des nanoparticules croît linéairement avec le temps d’allumage de plasma (on reviendra à la discussion de cette hypothèse à la fin de ce chapitre) on peut calculer leur vitesse de croissance radiale. Elle vaut  $7.5\ nm/s$  dans cette condition de plasma.

Cependant, une autre remarque sur les grandes nanoparticules de taille environ  $40\ nm$  peut être révélée à partir de ces images MET :

1. si  $t_{on} = 200\ ms$  et  $t_{off} = 800\ ms$  on obtient une nanoparticule individuelle de taille  $40\ nm$  par image MET sur un surface de  $500\ nm \times 500\ nm$ .
2. si  $t_{on} = 500\ ms$  et  $t_{off} = 500\ ms$  il y a des nanoparticules de taille  $40\ nm$  s’assemblant par grappe.
3. si  $t_{on} = 1000\ ms$  et  $t_{off} = 1000\ ms$  nous n’observerons aucune nanoparticule de taille  $40\ nm$ .

Avec le débit de gaz total et le volume de la boîte de plasma, on peut calculer que le

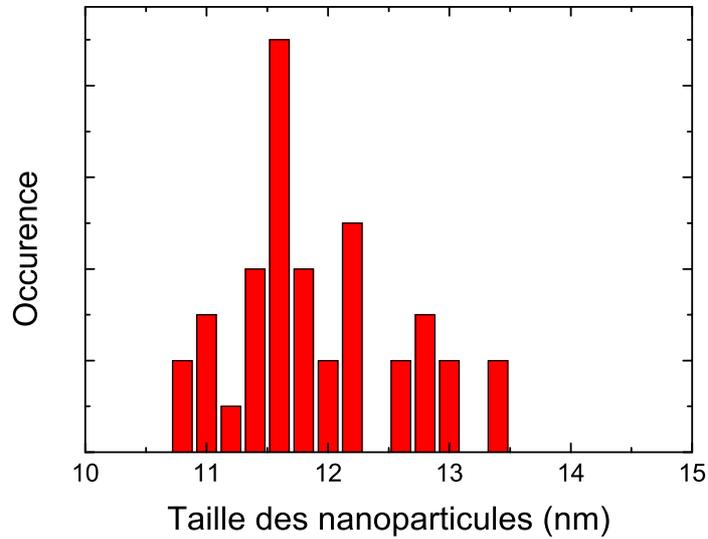


FIG. 3.17 – Distribution de taille des nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 1000\ ms$   $t_{off} = 1000\ ms$

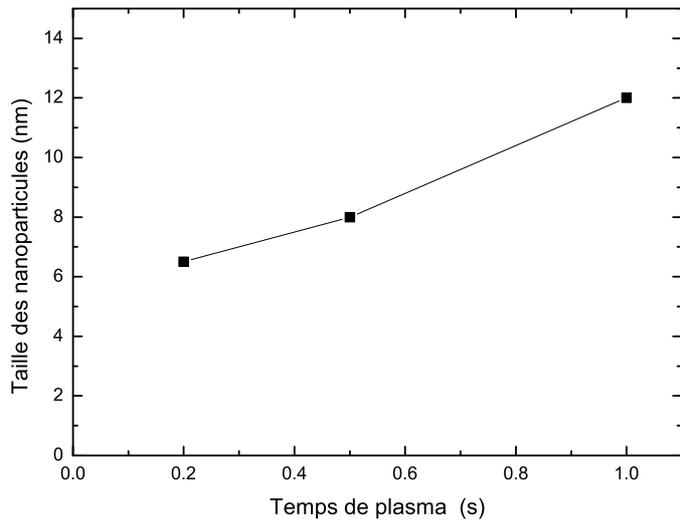


FIG. 3.18 – Vitesse de croissance radiale des nanoparticules synthétisées dans le plasma  $SiH_4 + He$

temps de résidence des gaz dans ces conditions de dépôt :

$$t_{res} = \frac{\text{Volume du plasma}}{\text{Débit total de gaz}} \sim 1s \quad (3.6)$$

Si le temps  $t_{off}$  est plus petit que le temps de résidence du gaz ( $t_{res}$ ), il est très probable qu'une partie des nanoparticules formées pendant la période  $t_{on}$  reste dans la boîte à plasma d'un cycle à l'autre. Par conséquent, ce type de nanoparticules peut continuer à croître à chaque cycle d'allumage de plasma, comme la nanoparticule dans la figure 3.14. Lors que le temps  $t_{off}$  est de 500 ms, deux fois plus petit que le temps de résidence du gaz, le nombre de nanoparticules qui restent dans la boîte de plasma d'un cycle à l'autre est grand. Par conséquent, elles peuvent s'agglomérer comme montrées sur la figure 3.15 (a). Finalement, dans le cas où  $t_{off}$  est comparable à  $t_{res}$ , toutes les nanoparticules sont évacuées de la boîte à plasma par la force d'entraînement des gaz et on obtient une distribution monodisperse de nanoparticules.

### Étude par spectroscopie Raman

La figure 3.19 présente les spectres Raman pris avec différents objectifs du microscope optique du dispositif Raman sur les nanoparticules synthétisées par plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 1000\ ms$  et  $t_{off} = 1000\ ms$ . A faible agrandissement (10x, courbe noire), on observe un spectre typique du silicium amorphe (e.x. un pic à  $480\ cm^{-1}$ ). A plus grand coefficient d'agrandissement (50x courbe rouge, 100x courbe bleue), comme le diamètre de la tache de laser devient plus petit tout en gardant la même l'intensité de laser, la densité d'énergie est suffisamment grande pour cristalliser les nanoparticules amorphes. La position du pic TO des nanoparticules cristallisées est à  $513\ cm^{-1}$ , ce qui représente un décalage de  $\Delta\omega = 7\ cm^{-1}$  par rapport au pic de silicium cristallin massif. Ce phénomène est similaire à celui discuté dans la section précédente sur les nanoparticules formées dans plasma continu de  $SiH_4 + He$ . En comparant la hauteur du pic TO des nanoparticules amorphes entre le spectre rouge (50x) et le spectre bleu (100x), on peut voir que la contribution de ce pic TO de nature amorphe est moins importante dans le spectre bleu (100x). Cela est en bon accord avec le fait que plus la la densité de l'énergie est grande plus la cristallisation est efficace.

En revanche, la figure 3.20 montre les spectres Raman pris avec différents objectifs

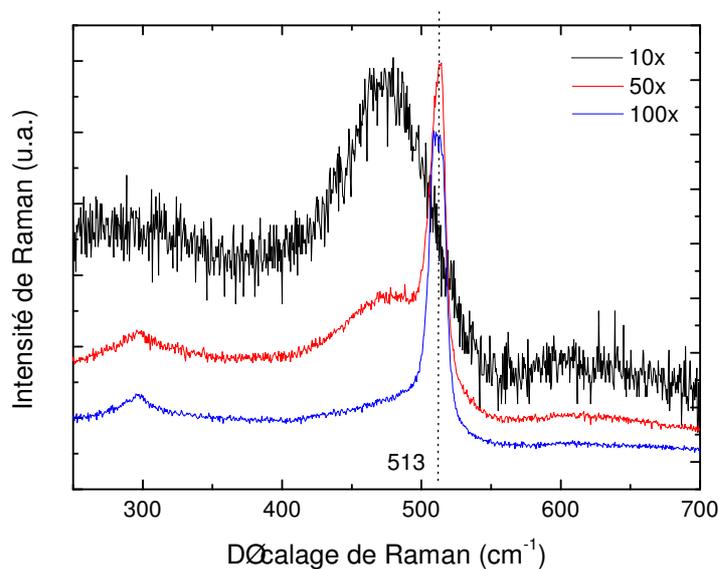


FIG. 3.19 – Spectre de Raman sur les nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 1000\ ms$   $t_{off} = 1000\ ms$ .

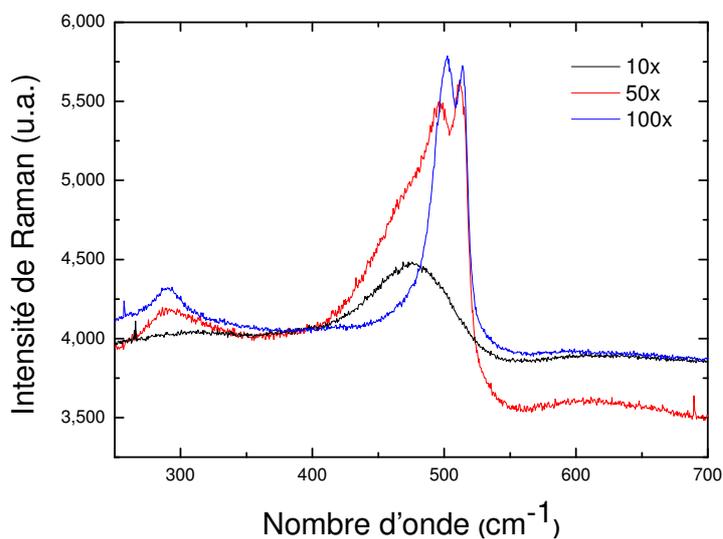


FIG. 3.20 – Spectre de Raman sur les nanoparticules synthétisées dans plasma pulsé de  $SiH_4 + He$  avec  $t_{on} = 500\ ms$   $t_{off} = 500\ ms$ .

sur les nanoparticules synthétisées par plasma pulsé de  $SiH_4 + He$ ,  $t_{on} = 500 \text{ ms}$  et  $t_{off} = 500 \text{ ms}$ . A faible densité d'énergie des photons incidents, la structure des nanoparticules reste amorphe. La nature amorphe est montrée par la position du pic TO à  $480 \text{ cm}^{-1}$ . A plus grande densité d'énergie, les nanoparticules sont cristallisées donnant lieu à l'apparition de deux pics TO à  $503.1 \text{ cm}^{-1}$  (dont la FWHM =  $23.9 \text{ cm}^{-1}$ ) et à  $514.8 \text{ cm}^{-1}$  (dont la FWHM =  $6.2 \text{ cm}^{-1}$ ) (ces valeurs sont obtenues par l'ajustement de 6 distributions gaussiennes sur le spectre 100x). Bien que la position du pic TO des nanoparticules cristallisées dépende fortement de l'intensité du laser incident donc de la température des nanoparticules (c.f. section 3.2) une dégénérescence nette de ce pic TO n'a été observée que pour ce dépôt. Deux hypothèses sont susceptibles d'être prises en considération pour expliquer ce résultat :

1. *Structure Wurzite* : grâce à l'effet de chauffage induit par la radiation du laser, couplée avec les contraintes à la surface des nanoparticules, ces dernières sont cristallisées. La structure cristallographique n'est pas cubique diamant (superposition de deux réseaux cubiques faces centrées décalé 1/4 selon la direction [111]) mais hexagonal diamant (superposition de deux réseaux hexagonal compact). C'est la structure hexagonal diamant qui est responsable de la dégénérescence du pic TO obtenu par les transitions d'états de phonon dans le centre de la première zone de Brillouin [107]. La structure hexagonal diamant a été observée sur les nanocristallites de silicium incorporées dans une matrice amorphe [125] ou bien sur les nanofils de silicium de 90nm de diamètre [132]
2. *Distribution de taille* : On peut aussi analyser les spectres de la figure 3.15 en considérant qu'ils sont dus à deux populations de nanoparticules : les petites de taille 8 nm et les grandes de taille 40 nm. Le poids de ces deux populations est comparable. L'énergie des photons absorbés par les nanoparticules est proportionnelle à leur taille (donc le rayon  $r_p$ ). L'énergie dissipée est proportionnelle à la différence de température avec l'environnement multiplié avec la surface (donc le rayon au carré  $r_p^2$ ). Le bilan de l'énergie absorbée et dissipée donne une dépendance en  $\frac{1}{r_p}$ . Plus la nanoparticule est grande, moins l'est sa température. Comme il y a deux populations de nanoparticules, il y a donc deux pics TO différents. Cet argument est renforcé par le fait que le phénomène de dégénérescence n'est obtenu que sur l'échantillon qui présente deux populations de nanoparticules.

Afin d'expliciter quel est l'argument le plus pertinent décrivant ce phénomène, une observation *in-situ* de la cristallisation induite par laser dans un MET paraît indispensable. Cela demande des arrangements assez sophistiqués qui dépassent le cadre de cette étude. Mais une brève remarque peut être retirée : la taille des nanocristaux de silicium a une forte influence sur la position et le nombre de pics (représentant les transitions de phonon entre la branche TO et le centre de la première zone de Brillouin) sur les spectres de Raman. Le mécanisme de décalage du pic TO peut être différent, soit sous forme de contraintes [102] et de température [112] à cause de la radiation de laser, soit sous forme de confinement quantique [133]. Lors de l'observation d'un décalage de la position du pic de Raman, une grande attention sur la condition expérimentale d'acquisition des spectres Raman est primordiale.

### 3.3 Plasma $SiH_4 + H_2 + Ar$

L'étude précédente de Raman et des images TEM des nanoparticules de silicium synthétisées par plasma  $SiH_4 + He$  a montré que les nanoparticules sont amorphes quelque soient les conditions de dépôt examinées. Plusieurs raisonnements peuvent être pris en compte pour la non-cristallisation des nanoparticules :

- le plasma  $SiH_4 + He$  ne fournit pas suffisamment d'énergie pour la cristallisation,
- les nanoparticules chargées positivement sont amorphisées lors de leur dépôt à cause de la grande énergie d'impact gagnée à travers la gaine de plasma.

En fait les simulations de dynamique moléculaire qui décrivent la collision entre les nanocristaux de silicium sur un substrat de silicium indiquent que l'énergie d'impact maximum pour ne pas les amorphiser doit être inférieur à 0.5 eV/atome de silicium [134]. Afin d'éviter ces deux inconvénients, le plasma de  $SiH_4 + H_2 + Ar$  a été utilisé. La configuration de la chambre de dépôt est décrite dans le chapitre 2 (figure 2.3).

Comme dans l'étude de la dilution He, deux types d'échantillons sont obtenus (i) les couches minces sur le porte substrat chaud et (ii) les nanoparticules sur le porte substrat froid (doigt froid) qui est éloigné de la région du plasma d'une distance de 5 cm. Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique sont effectués sur les couches minces tandis que les nanoparticules sont caractérisées par spectroscopie Raman et MET. Afin de comprendre la dynamique du plasma en régime stationnaire, les spectres d'émission optique du plasma sont étudiés. Pour comprendre l'évolution du plasma

en régime transitoire nous nous sommes basés sur les mesures de la tension d'auto-polarisation sur l'électrode RF.

### 3.3.1 Régime stationnaire

#### Étude par ellipsométrie spectroscopique

Dans cette étude nous avons utilisé deux valeurs du débit de  $SiH_4$  (2.5 sccm et 5 sccm) ; les autres conditions de plasma sont inchangées : 50 sccm d'hydrogène, 50 sccm d'argon, l'électrode RF et le porte substrat sont maintenus à  $150^\circ C$ . Le paramètre variable est la pression, que nous avons variée dans la gamme de 500 mTorr à 3600 mTorr. La structure des couches minces de silicium est basé sur l'ajustement des spectres d'ellipsométrie en utilisant un modèle BEMA de multi-couche (c.f. figure 2.11, chapitre 2).

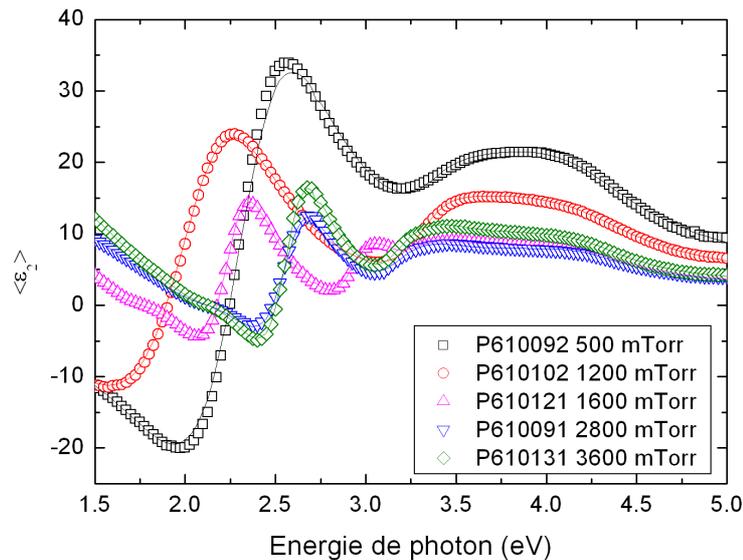


FIG. 3.21 – Spectres d'ellipsométrie : mesures expérimentales (symboles) et résultats d'ajustement par BME (lignes) pour la série de dépôt en fonction de pression pour le plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec 2.5 sccm de  $SiH_4$ .

Le tableau 3.5 montre la composition du modèle de multi-couche utilisé pour ajuster les spectres mesurés, montrés sur la figure 3.21, sur les couches minces obtenues en variant la pression totale de gaz avec le débit de  $SiH_4$  de 2.5 sccm. On peut remarquer

	Pression (mTorr)	Composition	Épaisseur (Å)	GG (%)	PG (%)	a-Si (%)	Vide (%)
P610092	500	Couche 1	20.2			60.4	39.6
		Couche 2	251.6		47.6	37.6	14.8
		Couche 3	61.1		97.9		2.1
P610101	800	Couche 1	36.6			55.3	44.7
		Couche 2	235.8		53.1	33.1	13.8
		Couche 3	158.8		100		
P610102	1200	Couche 1	29.9			34	66
		Couche 2	299.7		43.4	31.7	24.9
		Couche 3	120.3		97		3
P610121	1600	Couche 1	87.5		41.6		58.4
		Couche 2	148	12	49.5		38.4
		Couche 3	1060.8	19.3	56.7		24
P610122	2000	Couche 1	159		40.5		59.5
		Couche 2	191.9	12.6	45		42.4
		Couche 3	898	0.2	65.8		34
P610123	2400	Couche 1	186.1		36.6		63.4
		Couche 2	237.7	18.8	36.5		44.7
		Couche 3	728.4		66.9		33.1
P610091	2800	Couche 1	98.7		41.8		58.2
		Couche 2	147.5	19.7	41		39.3
		Couche 3	818.8	6.56	66.9		26.6
P610124	3200	Couche 1	128		41.8		58.2
		Couche 2	141.8	2.1	54.5		43.4
		Couche 3	743.2	0.1	66.5		33.4
P610131	3600	Couche 1	60.1		32.6		67.4
		Couche 2	169.5	17.6	48.2		34.3
		Couche 3	743.1	15.8	66.9		17.3

TAB. 3.5 – Effet de la pression totale sur la structure et la composition des couches minces de silicium déposées sur les substrats de verre corning chauffés à 150°C. GG est l'abréviation pour le silicium cristallin à gros grain ; PG celle du silicium polycristallin à petit grain ; a-Si est le silicium amorphe. Pour cette série, le débit de  $SiH_4$  est de 2.5 sccm.

que tous les échantillons sont cristallisés et décrits par un modèle à trois couches : (i) la couche de rugosité (ii) la sous-couche et (iii) la couche de volume. Le pourcentage du vide est assez élevé même pour les échantillons déposés à haute pression. La présence de silicium cristallin à gros grain est observée lorsque la pression dépasse 1600 mTorr. Cette présence est accompagnée par la disparition de la composante de silicium amorphe.

Si on considère seulement les échantillons déposés à 500, 800 et 1200 mTorr (tableau 3.5) on s'aperçoit que la couche de rugosité (couche n°1) est composée de silicium amorphe et de vide. La couche n°2 est composée de silicium amorphe, silicium polycristallin à petit grain et de vide. La couche n°3 est complètement cristallisée, modélisée par du silicium polycristallin à petit grain. Au contraire, les échantillons déposés sous une pression totale supérieure à 1600 mTorr présentent une composition différente : forte rugosité (100 Å), couche n°2 (150-300 Å) avec silicium polycristallin GG et PG, couche n°3 de GG et PG. On remarque que la fraction de vide reste toujours très grande (17%-30%) aussi bien dans la sous-couche que dans le volume. Cette porosité peut être à l'origine de la basse température (150°C) des gaz et de l'effet de gravure.

La figure 3.22 montre l'évolution de la fraction cristalline (losange vert,  $F_c$ ), la fraction d'amorphe (carré noir,  $F_a$ ), fraction de vide (triangle rouge,  $F_v$ ) ainsi que la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale. On peut voir qu'à partir de 1600 mTorr, la fraction amorphe  $F_a$  devient zéro. La fraction cristalline  $F_c$  présente des fluctuations, mais en moyenne augmente de 0.45 à 0.77 lors que la pression totale passe de 500 mTorr à 3600 mTorr. Cela montre que les couches de  $\mu\text{c-Si:H}$  sont obtenues quelle que soit la pression totale. La fraction de vide  $F_v$  est remarquablement grande ( $> 0.1$ ) pour toutes les couches :  $F_v$  croît de 0.15 à 0.4 lorsque la pression augmente de 500 mTorr à 1600 mTorr. Cette grande valeur montre que les couches microcristallines obtenues à faible débit de  $\text{SiH}_4$  ne sont pas de bonne qualité. La vitesse de dépôt  $v_d$  augmente abruptement de 0.4 Å/s à 1.1 Å/s lorsque la pression passe de 1200 mTorr à 1600 mTorr, ce qui peut être attribué à la transition  $\alpha - \gamma'$  du régime de plasma [46]. Une fois le plasma stationnaire se trouve dans le régime d'agglomération de poudres,  $v_d$  diminue graduellement.

La figure 3.23 montre les spectres d'ellipsométrie mesurés sur les échantillons obtenus avec 5 sccm de  $\text{SiH}_4$  en fonction de la pression totale et également l'ajustement en utilisant le modèle BMA. Le tableau 3.6 montre la composition du modèle

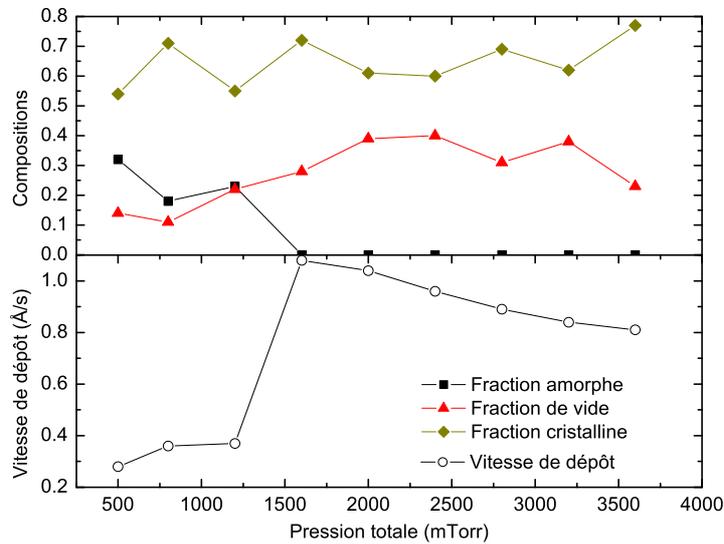


FIG. 3.22 – Vitesse de dépôt et les fractions de vide, d’amorphe et de cristal déduites par l’ajustement de la fonction diélectrique selon les modèles de multicouche présentés dans la table 3.5 des couches minces déposées par plasma de  $SiH_4$  ( $2.5\text{ sccm}$ ) +  $H_2$  +  $Ar$ .

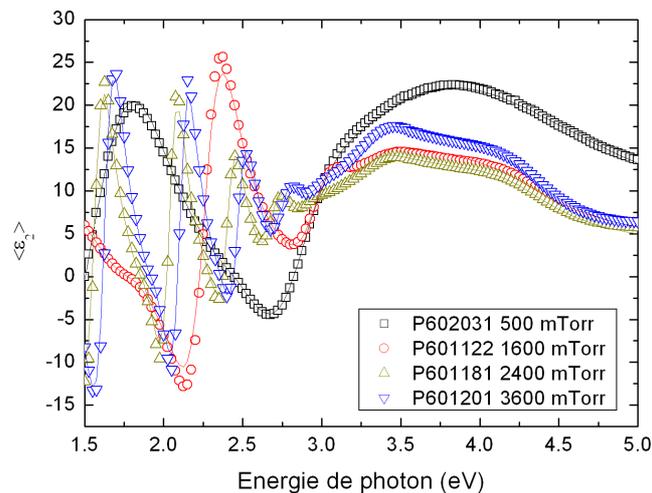


FIG. 3.23 – Spectres d’ellipsométrie : mesures expérimentales (symboles) et résultats d’ajustement par BME (lignes) pour la série de dépôt en fonction de pression pour le plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec  $5\text{ sccm}$  de  $SiH_4$ .

	Pression (mTorr)	Composition	Épaisseur (Å)	GG (%)	PG (%)	a-Si (%)	Vide (%)
P602031	500	Couche 1	1.7			25.52**	74.48
		Couche 2	612.5			100**	
P601301	800	Couche 1	34.1			62.13*	37.87
		Couche 2	600.6			100*	
P601302	1200	Couche 1	48.7		40.52	0	59.48
		Couche 2	212.7		68.11	13.84	18.05
		Couche 3	1246.3	34.64	63.94		1.42
P601121	1400	Couche 1	42.9		36.77	0.03	63.2
		Couche 2	226.5		53.74	26.38	19.88
		Couche 3	845.7	32.54	67.46		
P601122	1600	Couche 1	44.4		0.26	38.34	61.4
		Couche 2	245.4		45.16	32.43	22.41
		Couche 3	757.8	40.26	58.14		1.6
P601131	1800	Couche 1	43.5		36.84		63.16
		Couche 2	206		56.3	16.92	17.78
		Couche 3	766.9	28.27	71.73		0
P601132	2000	Couche 1	42.3		35.36		64.64
		Couche 2	218.4		57.5	23.65	18.85
		Couche 3	704.3	30.5	69.2		0.3
P601181	2400	Couche 1	91		42.99	7.57	49.44
		Couche 2	267.2		63.59	19.53	16.88
		Couche 3	2435.2	47.17	52.83		0
P601191	2800	Couche 1	80.2		50.67	0	49.33
		Couche 2	234.6		80.79	5.73	13.48
		Couche 3	2392.3	38.43	61.57		
P601192	3200	Couche 1	97.3		45.9	5.89	48.21
		Couche 2	227.2		77.32	9.58	13.1
		Couche 3	1947.2	34.28	65.72		0
P601201	3600	Couche 1	51.9		41.96		51.9
		Couche 2	168.8		85.4		17.6
		Couche 3	2405.2	33.63	66.37		0

TAB. 3.6 – Effet de la pression totale sur la structure et la composition des couches minces de silicium déposées sur les substrats de verre corning chauffés à 150°C. GG est l'abréviation pour le silicium cristallin à gros grain ; PG est polycristallin à petit grain ; a-Si est le silicium amorphe. Pour cette série, le débit de  $SiH_4$  est 5 sccm. (\*) et (\*\*\*) sont les matériaux de silicium amorphe modélisés par la formule de dispersion de Tauc-Lorentz [116]

multi-couche pour ajuster les mesures expérimentales. On s'aperçoit que les couches synthétisées sous pression inférieure à 1200 mTorr sont amorphes et modélisées par un modèle à deux couches : celle de rugosité et celle de volume. Lorsque la pression est supérieure à 1200 mTorr, des couches microcristallines sont obtenues. Ces dernières peuvent être décrites par un modèle à trois couches : la rugosité, la sous-couche et le volume. En particulier, la couche de volume est complètement cristallisée avec une fraction du silicium polycristallin à gros grain entre 30% et 40%. La sous-couche ayant une épaisseur en moyenne de 200 Å contient toujours une partie de silicium amorphe entre 9% et 30% et le pourcentage de vide entre 13% et 20%. Le résultat marquant est la plus faible fraction de vide dans le volume et la présence de GG.

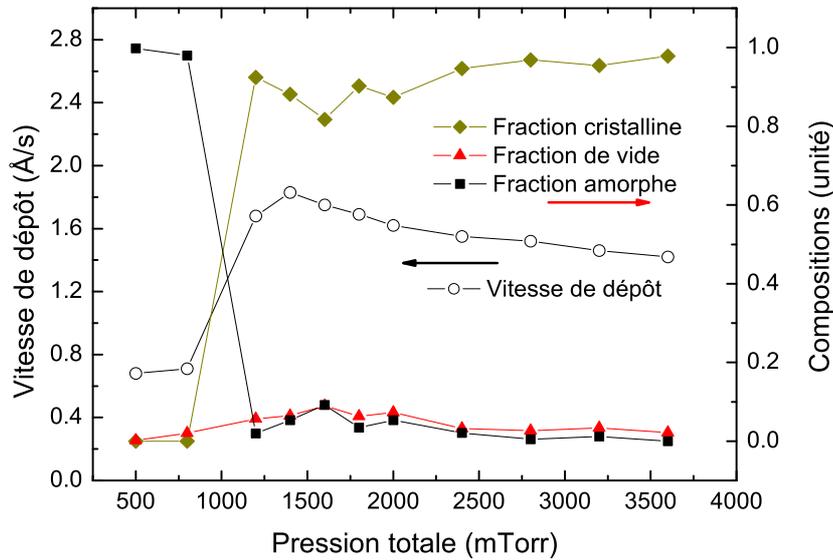


FIG. 3.24 – Vitesse de dépôt et la composition de la couche de volume des couches minces en fonction de la pression totale pour les échantillons déposés avec 5 sccm de  $SiH_4$ .

La figure 3.24 montre l'évolution de la vitesse de dépôt ( $v_d$  en fonction de la pression totale. On peut apercevoir la transition  $\alpha - \gamma'$  correspondant à une augmentation abrupte qui se produit vers 1000 mTorr. La courbe en vert représente la fraction cristalline  $f_c$  de la couche obtenue. En couplant les courbes de  $f_c$  et  $v_d$  on voit que : (i) au-dessous de 1000 mTorr, la vitesse de dépôt  $v_d$  est de  $0.7 \text{\AA}/s$  et le matériau obtenu est du silicium amorphe ; (ii) au-dessus de 1000 mTorr, la  $v_d$  dépasse  $1.4 \text{\AA}/s$  ;

les couches déposées sont cristallisées. Dans ces conditions de plasma, l'évolution de la structure des couches en fonction de la pression totale est différente des couches déposées sous les conditions de plasma pour le silicium polymorphe (e.g. à faible vitesse de dépôt et faible pression on obtient des couches microcristallines, à grande vitesse et à haute pression on dépose des couches polymorphes constituées d'une matrice de silicium amorphe légèrement ordonné à moyenne distance [124] et les nanocristallites incorporées). La courbe de la fraction amorphe  $f_a$  suit une évolution inverse par rapport à celle de  $f_c$ ;  $f_a$  diminue abruptement vers 1200 mTorr de 100% à 2%. Il faut noter qu'aux alentours de 1400 mTorr (là où la  $v_d$  est maximum) il y a une fluctuation de  $f_c$  et  $f_a$  en fonction de la pression totale. La fraction de vide est beaucoup plus faible que dans la série précédente.

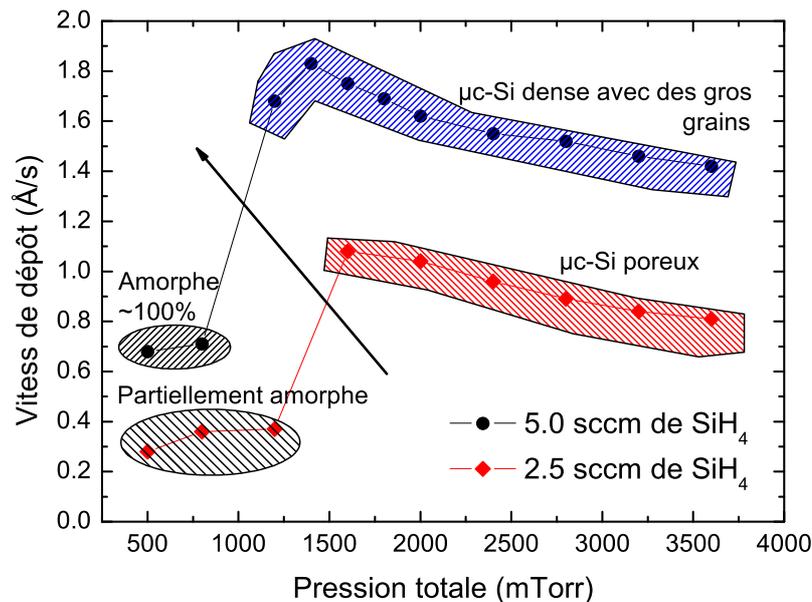


FIG. 3.25 – Effet du débit de  $SiH_4$  sur la vitesse de dépôt et la structure des couches obtenues. Notons que avec 1 sccm de  $SiH_4$ , il n'y a pas de dépôt.

La figure 3.25 montre l'évolution de la vitesse de dépôt pour les deux débits de  $SiH_4$  (2.5 sccm et 5 sccm). On peut constater plusieurs effets :

- A une pression donnée, l'augmentation du débit de  $SiH_4$  entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt. La raison est que par unité de temps il y a plus

de molécules  $SiH_4$  qui sont dissociées, donc plus de précurseurs contribuant au dépôt.

- La transition  $\alpha - \gamma'$  est déplacée vers les basses pressions lorsqu'on augmente le débit de  $SiH_4$  de 2.5 sccm à 5 sccm (c.f. voir figure 3.1 pour avoir une tendance générale).
- Avec 2.5 sccm de  $SiH_4$  les couches sont toujours cristallisées, quelle que soit la pression. Avec 5 sccm, les couches microcristallines sont obtenues seulement au-dessus de 1000 mTorr, et leur qualité est très bonne (e.g.  $f_a$  et  $f_v$  restent très petites).
- Une meilleure qualité de la couche microcristalline correspond à une plus grande vitesse de dépôt.

Nous avons effectué également une série de dépôts avec un débit de 1 sccm de  $SiH_4$ , mais sur le substrat chaud il n'y a pas de dépôt. En fait, le mélange de gaz  $H_2 + Ar$  a un effet de gravure. Avec 1 sccm de  $SiH_4$  la gravure domine sur le dépôt. Avec 2.5 sccm de  $SiH_4$  la quantité de silicium déposée est plus grande que celle gravée, mais la gravure donne une fraction de vide assez élevée. Avec 5 sccm de  $SiH_4$  le dépôt domine ; l'effet de gravure devient négligeable ; les couches sur les substrats chauds sont plus denses et de meilleure qualité. Par la suite, afin de mieux comprendre le comportement du plasma, en particulier avec 1 sccm de  $SiH_4$ , des mesures d'émission optique ont été effectuées.

### Étude d'émission optique

La figure 3.26 montre des spectres d'émission optique des plasmas  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec différents débits de  $SiH_4$  0, 1 et 5 sccm. On peut voir que pour le plasma  $H_2 + Ar$  (0 sccm de  $SiH_4$ , spectre noir), le pic d'émission de  $SiH^*$  (vers 412nm) est assez prononcé. En fait, le plasma  $H_2 + Ar$  a un effet de gravure ; les couches de silicium sur les parois de la boîte à plasma sont gravées, donnant lieu à la présence de  $SiH_4$ , d'où la présence des raies  $SiH^*$  dans le spectre d'émission optique. Lors qu'on ajoute 1 sccm ou 5 sccm de silane dans la chambre de dépôt, l'intensité de spectres d'émission optique devient plus importante. L'intensité du pic  $SiH^*$  dans le plasma avec 1 sccm de  $SiH_4$  reste légèrement moins forte que pour le plasma avec 5 sccm de  $SiH_4$ . A part de la raie d'émission de  $SiH^*$ , les pics d'émission de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  *Fulcher* ( $\sim 600nm$ ) et celui de hydrogène atomique  $H_\alpha$  (656.2nm)

sont également importants. La présence d'Ar est remarquée par les raies à 617 , 675 et 687 nm (relativement intense), 696 et 706 nm (très intense) (c.f. voir le tableau 2.1, chapitre 2).

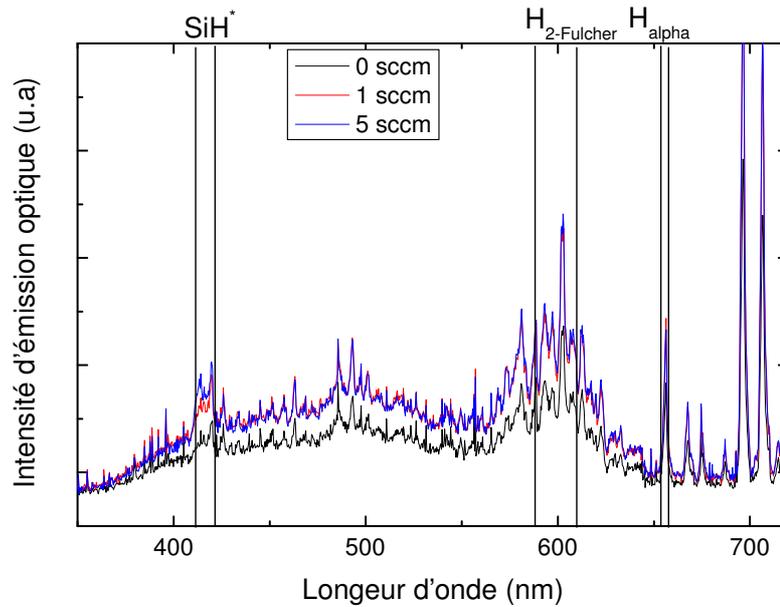


FIG. 3.26 – Effet du débit de silane sur le spectre d'émission optique du plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  sous une pression totale de 2800 mTorr,  $T_{rf} = T_{ps} = 150^\circ C$  et une puissance RF de 20W.

La figure 3.27 montre l'évolution de l'intensité de la raie  $SiH^*(A^2\delta \rightarrow X^2\Pi)$  414.2nm,  $H_\alpha$ ,  $H_2 Fulcher$  ( $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g$ ) du plasma  $SiH_4(1sccm) + H_2 + Ar$  en fonction de la pression totale. Le comportement de l'intensité de  $SiH^*$  et de  $H_2 Fulcher$  sont similaires avec une augmentation abrupte de l'intensité entre 2000 et 2200 mTorr. Le comportement de  $H_\alpha$  est différent. De 700 à 2000 mTorr, l'intensité de la raie  $H_\alpha$  diminue progressivement. De 2000 à 2200 mTorr, elle augmente brusquement ; et de 2200 à 3600 mTorr cette intensité diminue peu à peu. On peut remarquer que le saut de ces trois courbes s'effectue à la même pression qui correspond à la transition  $\alpha - \gamma'$  du plasma. Bien qu'avec 1 sccm de  $SiH_4$  il n'y a pas de dépôt, à cause de la gravure trop importante, des nanoparticules sont formées dans le plasma. En fait, ces nanoparticules peuvent être collectées sur le substrat froid situé en dehors de la boîte

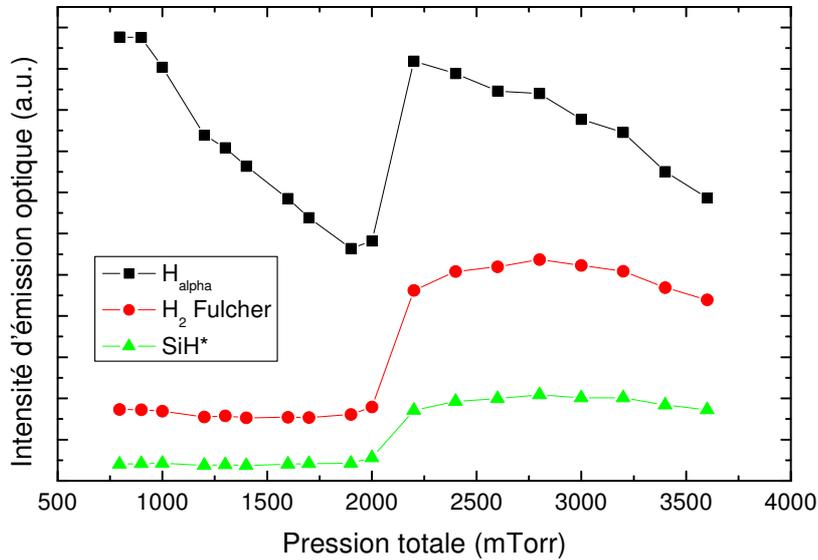


FIG. 3.27 – Evolution de l'intensité des raies  $H_{\alpha}$ ,  $H_2$  Fulcher et  $SiH^*$  en fonction de la pression totale (plasma  $SiH_4(1\text{ sccm}) + H_2 + Ar$ ).

à plasma. Lorsque la densité de nanoparticules atteint la valeur critique, elles s'agglomèrent et donnent naissance à des particules macroscopiques. Le saut de l'intensité de  $SiH^*$  et de  $H_2$  Fulcher peut être expliqué par l'augmentation de la température électronique due à la perte des électrons par processus d'attachement aux particules. L'abaissement de l'intensité de la raie  $H_{\alpha}$  dans chaque régime de plasma ( $\alpha$  ou  $\gamma'$ ) peut être expliqué par deux raisons : (i) l'hydrogène atomique se recombine à la surface des nanoparticules, l'augmentation de la pression favorise l'accumulation de nanoparticules dans le plasma donc une diminution de densité et ainsi l'intensité d'émission optique d'hydrogène atomique (ii) l'augmentation de pression totale réduit le libre parcours moyen de l'hydrogène atomique, par conséquent l'intensité d'émission diminue. En fait, le premier argument a été confirmé par l'observation du rapport de l'intensité de la raie  $H_{\alpha}$  par rapport à celle de  $H_2$  Fulcher [75].

La figure 3.28 montre l'évolution de l'intensité des raies  $SiH^*$ ,  $H_2$  Fulcher et  $H_{\alpha}$  en fonction de la pression totale du plasma  $SiH_4(3\text{ sccm}) + H_2 + Ar$ . Le comportement des raies  $SiH^*$  et  $H_2$  Fulcher sont similaires par rapport au cas de 1 sccm de  $SiH_4$  (une forme de marche d'escalier due à l'augmentation de la température électronique)

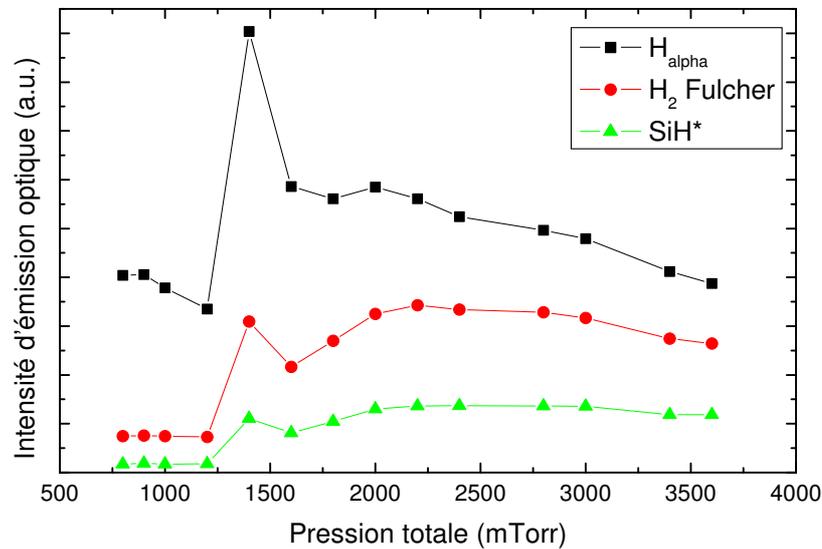


FIG. 3.28 – Evolution de l'intensité des raies  $H_{\alpha}$ ,  $H_2$  Fulcher et  $SiH^*$  en fonction de la pression totale (plasma  $SiH_4$ (3sccm) +  $H_2$  + Ar).

mais la transition se fait à plus basse pression totale ( $\sim 1400$  mTorr. Sur l'évolution de  $H_{\alpha}$ , on peut observer un pic à 1400 mTorr suivi d'une forte décroissance entre 1400 et 1600 mTorr); au-dessus de 1600 mTorr la décroissance est moins prononcée. L'abaissement brutal de la raie  $H_{\alpha}$  entre 1400 et 1600 mTorr ne peut être expliquée que par le processus favorable de recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface des nanoparticules lorsque ces dernières s'agglomèrent. En comparaison avec le cas où le débit de  $SiH_4$  est de 1 sccm, le changement de l'intensité de  $H_{\alpha}$  dans ce cas est plus marqué. Cela peut être expliqué par le fait que le débit de  $SiH_4$  favorise l'accumulation et donc l'agglomération des nanoparticules.

La figure 3.29 montre l'évolution de l'intensité des raies  $SiH^*$ ,  $H_2$  Fulcher et  $H_{\alpha}$  en fonction de la pression totale du plasma  $SiH_4$ (5sccm) +  $H_2$  + Ar. Les comportements de ces trois intensités sont presque pareils à ceux du cas de 3 sccm de  $SiH_4$ . La transition  $\alpha - \gamma'$  s'effectue sur la même gamme de pression et l'intensité d'émission de  $H_{\alpha}$  diminue fortement juste après la transition et puis décroît plus doucement. Afin de distinguer plus clairement l'effet du débit de  $SiH_4$ , le rapport entre l'intensité de  $H_{\alpha}$  et  $H_2$  Fulcher pour les 3 débits de  $SiH_4$  (1, 3 et 5 sccm) sont tracées sur la figure

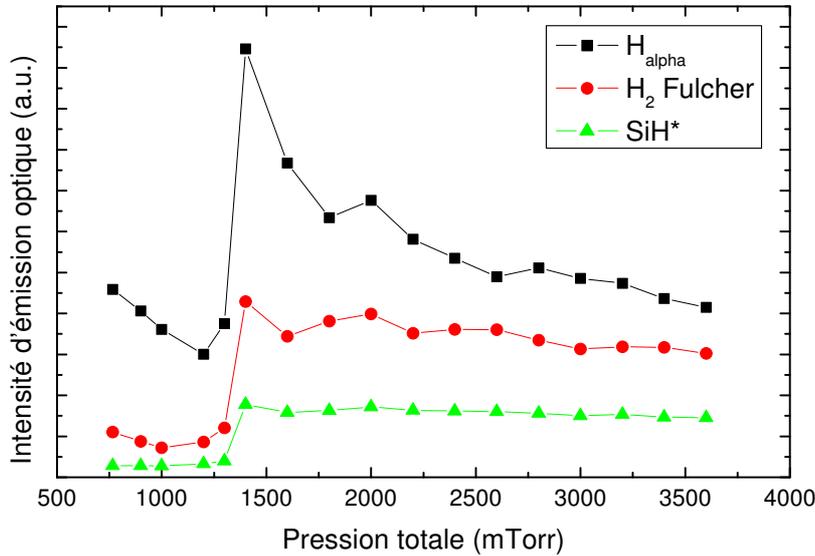


FIG. 3.29 – Evolution de l'intensité des raies  $H_{\alpha}$ ,  $H_2$  Fulcher et  $SiH^*$  en fonction de la pression totale (plasma  $SiH_4(5 \text{ sccm}) + H_2 + Ar$ ).

3.30. On peut voir la tendance d'abaissement de ce rapport lors de l'augmentation de la pression totale et également du débit de  $SiH_4$ . Pour les deux valeurs de 3 et 5 sccm de  $SiH_4$  on peut observer un pic indiquant la transition  $\alpha - \gamma'$  à 1400 mTorr. Alors qu'avec le débit de 1 sccm de  $SiH_4$ , la transition  $\alpha - \gamma'$  n'est pas marquée par un pic entre 1800 et 2000 mTorr. Sur la figure 3.25 on peut voir que la transition  $\alpha - \gamma'$  entre 2.5 et 5 sccm de  $SiH_4$  est plus nette. Cela signifie que la mesure de la  $v_d$  est plus sensible à la transition  $\alpha - \gamma'$  car cette mesure s'effectue par des expériences de plasma stationnaire durant au moins 10 minutes, contrairement aux les mesures d'émission optique qui se font sur une durée de plasma stationnaire beaucoup plus courte (1 minute). On peut remarquer également que le comportement du rapport  $\frac{H_{\alpha}}{H_2 \text{ Fulcher}}$  du plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  est étonnement différent de celui des plasmas  $CH_4 + SiH_4 + H_2$  [75]. C'est-à-dire ce rapport est toujours plus grand que l'unité pour les plasmas de  $SiH_4 + H_2 + Ar$  mais il plus petit que l'unité dans le régime  $\gamma'$  pour les plasmas  $CH_4 + SiH_4 + H_2$ . Nous pensons que cette différence réside dans la chimie très différente de ces deux plasmas. Cependant, pour les deux plasmas, la transition  $\alpha - \gamma'$  est corrélée avec une forte augmentation de la vitesse de dépôt sur

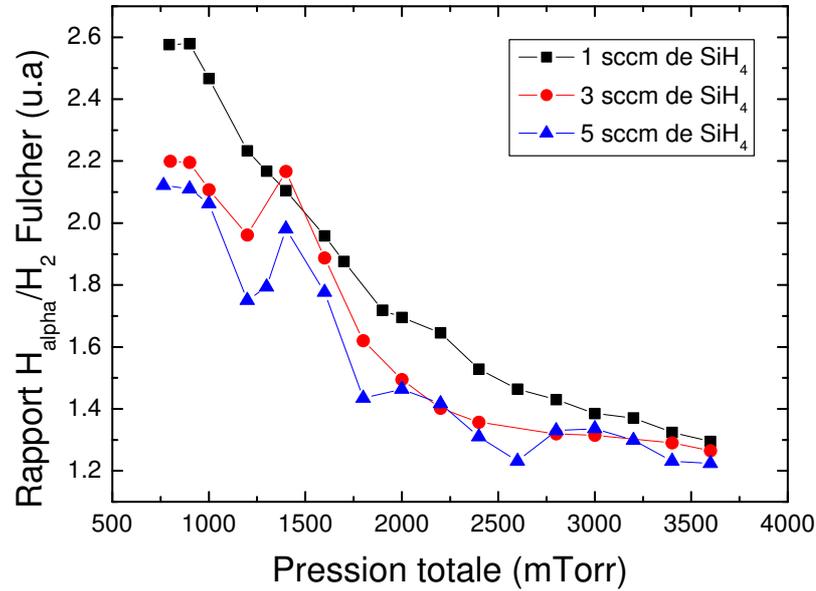


FIG. 3.30 – Evolution du rapport  $\frac{H_{\alpha}}{H_2 \text{ Fulcher}}$ , en fonction de la pression totale du plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$

les substrats chauds, sauf dans le cas où la gravure domine (1 sccm de  $SiH_4$ ). Dans le cas la transition peut être détectée aux mesures d'émission optique.

### Étude structurale par spectroscopie Raman et MET

La figure 3.31 montre les spectres Raman mesurés sur les couches minces de silicium déposées sur les substrats à  $150^{\circ}C$  par plasma  $SiH_4(5 \text{ sccm}) + H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  dont la puissance RF est 20W. Il faut noter que le temps d'acquisition de ces spectres est identique (30 secondes) et que l'objectif est de 10x pour ne pas avoir des effets de cristallisation induite par laser de Raman. Le tableau 3.7 montre les résultats d'ajustement de ces spectres déduits après avoir éliminé la contribution des pics du silicium amorphe à 310 et  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  et du silicium cristallin à  $280 \text{ cm}^{-1}$  (deuxième ordre). On peut remarquer la présence du pic du silicium cristallin à  $505\text{-}510 \text{ cm}^{-1}$  en parallèle avec celui à  $518 \text{ cm}^{-1}$ . L'apparition du pic cristallin à  $505\text{-}510 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à (i) les joints de grains cristallins (ii) en regardant l'ajustement de la pseudo fonction diélectrique (voir table 3.6) on peut voir la

décomposition en silicium microcristallin en petit grain et gros grain ; sous l'effet de l'échauffement du laser les petits grains (PG) et gros grains (GG) donnent des pics différentes ( $505-510\text{ cm}^{-1}$  correspond au PG et  $518\text{ cm}^{-1}$  au GG).

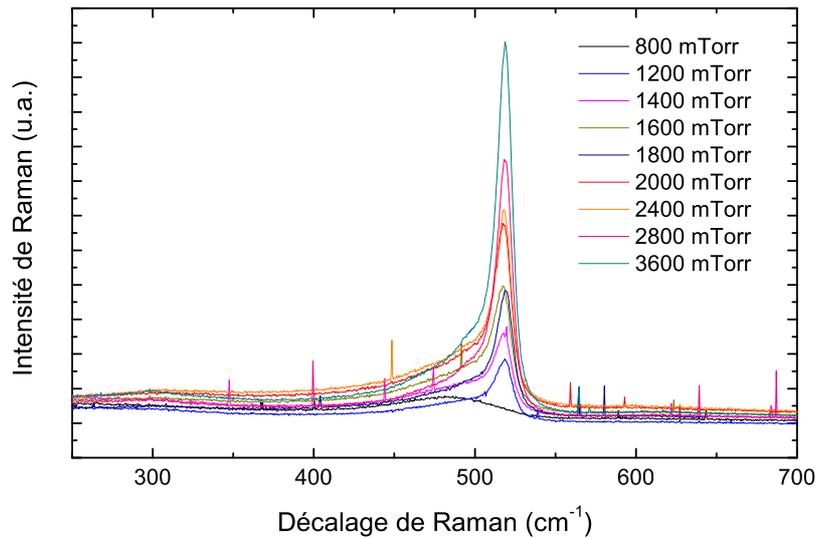


FIG. 3.31 – Spectres de Raman pris avec le même temps d'acquisition sur les couches minces déposées sur les substrats chauds.

Afin d'étudier la structure des nanoparticules, celles-ci sont collectées sur des grilles de TEM. Ces dernières sont placées sur le porte substrats à température ambiante. La distance entre le porte substrat et le plasma est d'environ 5 cm (voir le chapitre 2, figure 2.3). Cette distance, volontairement très grande, assure que les nanoparticules subissent des collisions avec les molécules du gaz pour pouvoir réduire leur énergie d'impact avec la surface. Si l'énergie d'impact est trop grande, les nanoparticules sont déformées ou amorphisées lors du dépôt ; la structure n'est donc pas conservée. A cet effet, trois types d'échantillons sont préparés : les nanoparticules synthétisées sous 2000, 2400 et 2800 mTorr de pression totale.

La figure 3.32 montre les images MET ainsi que les images de diffraction sélectionnée d'aire prises sur les nanoparticules formées par plasma  $SiH_4(5\text{ sccm}) + H_2 + Ar$ . Sur l'image (a), à 2000 mTorr, on peut voir les nanoparticules/agrégats amorphes confirmés par l'image de diffraction insérée. Sur les nanoparticules déposées à 2400

Pression (mTorr)		Position (cm-1)	FWHM (cm-1)	Intensité (a.u.)
1200	Pic n°1	480.8	57.822	177.96
	Pic n°2	507.71	26.479	212.32
	Pic n°3	518.31	9.5801	619.87
1400	Pic n°1	478.93	57.7	301.89
	Pic n°2	507.51	26.623	305.58
	Pic n°3	517.91	9.3085	804.81
1600	Pic n°1	477.69	58.13	343.47
	Pic n°2	505.98	28.267	491.71
	Pic n°3	517.34	9.7172	1245.2
1800	Pic n°1	481.98	60.527	274.07
	Pic n°2	509.16	25.318	421.22
	Pic n°3	519.07	9.0554	1320.3
2000	Pic n°1	480.58	58.78	446.57
	Pic n°2	508.4	25.117	655.49
	Pic n°3	517.85	9.1136	1865
2400	Pic n°1	479.33	59.891	471.33
	Pic n°2	508.19	25.761	706.57
	Pic n°3	517.98	8.9593	1988.9
2800	Pic n°1	483.64	61.361	415.94
	Pic n°2	510.42	23.614	809.14
	Pic n°3	518.71	8.5353	2788.8
3600	Pic n°1	483.27	60.442	586.76
	Pic n°2	510.18	23.54	1146.4
	Pic n°3	518.8	8.4586	4020.6

TAB. 3.7 – Résultats de l’ajustement du spectres de Raman réduit (c.f. chapitre 2, section 2.2) sur les couches de silicium déposées sur les substrats chauds à 150°C par plasma  $SiH_4(5sccm) + H_2(50sccm) + Ar(50sccm)$  dont la puissance RF est 20W.

mTorr (b), une zone nanocristalline de taille  $\sim 4$  nm se trouve au centre d’une nanoparticule. Les anneaux diffus sur l’image de diffraction insérée indiquent que les zones nanocristallites sont très peu nombreuses. Par contre, sur les nanoparticules déposées à 2800 mTorr (c), on peut voir clairement les nanocristallites de tailles comprises entre 4 et 8 nm. Il faut remarquer également que les orientations des nanocristallites sont différentes. Les anneaux diffus avec des points brillants se trouvant autour des anneaux diffus montrent que les zones nanocristallines sont assez abondantes. En effectuant la transformation de Fourier de la nanocristallite de 7.29 nm sur l’image (c), on retrouve que les plans visualisés sont de la famille (111) du silicium cristallin.

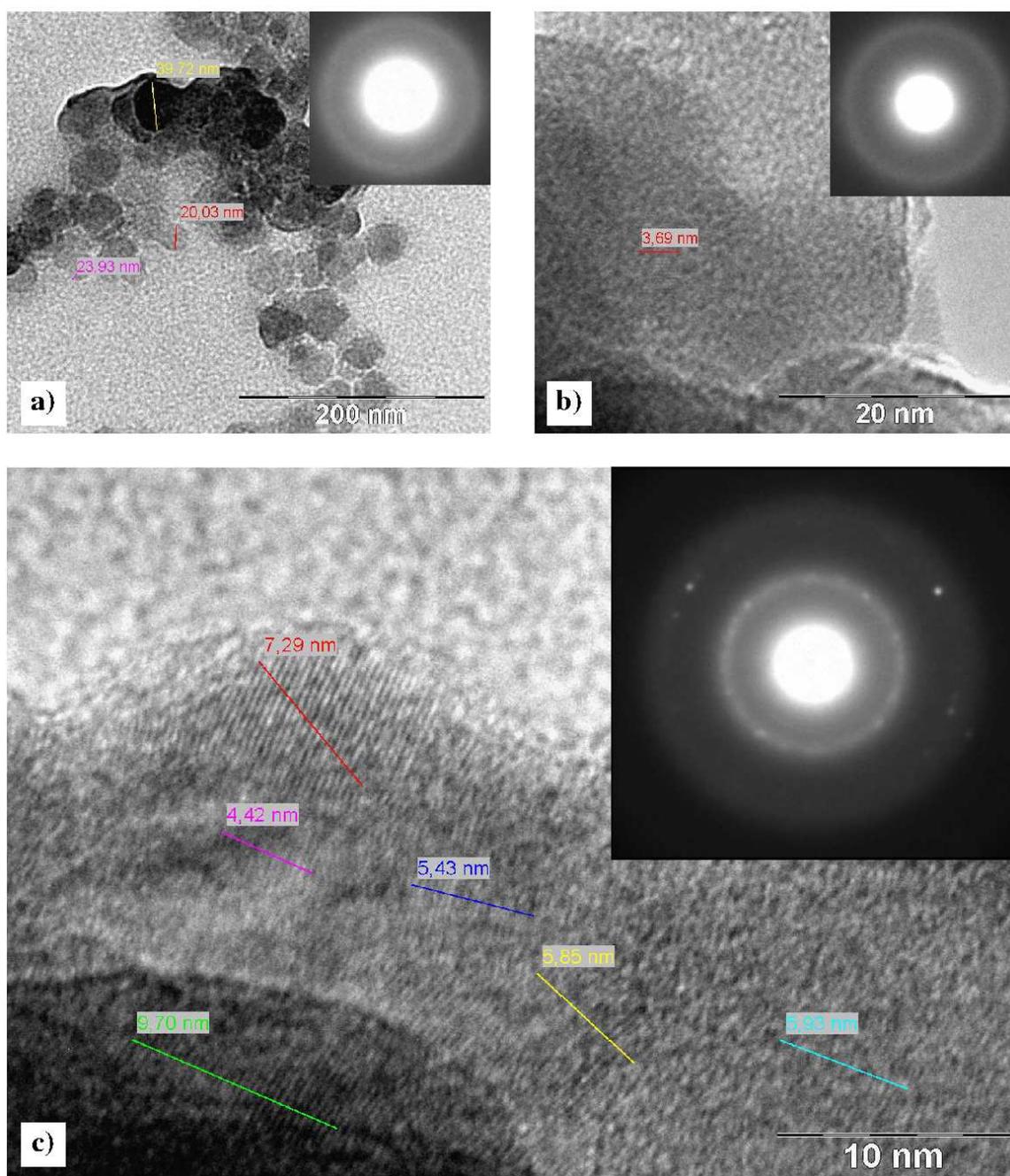


FIG. 3.32 – Images MET (et de diffraction sélectionnée d'aire en insertion) sur des nanoparticules déposées sous une pression totale de (a) 2000, (b) 2400 et (c) 2800 mTorr (plasma de  $SiH_4(5\text{ sccm}) + H_2 + Ar$ ). Le temps de dépôt pour ces échantillon est de 5 minutes.

En bref, les nanoparticules synthétisées sous 2000 mTorr sont amorphes, celles sous 2400 mTorr sont rarement cristallisées est celles sous 2800 mTorr sont fréquemment cristallisées. Que signifie cette observation de cristallisation dans le plasma en fonction de la pression totale bien que les couches minces déposées dans les mêmes conditions soient totalement cristallisées ? On peut esquisser deux scénarios :

1. *Amorphisation des cristaux déposés à basse pression* : les nanoparticules sont cristallisées dans le plasma, la plupart des nanoparticules qui sortent du plasma sont chargées positivement et gagnent une certaine énergie cinétique à travers la gaine de plasma, la structure cristalline formée dans le plasma peut être détruite par la collision avec le substrat. Étant donné que la distance entre les substrats froids est suffisamment grande (5 cm) par rapport au libre parcours moyen des molécules de gaz [76] et la taille des nanoparticules ( $\sim 10$  nm) et que le système est dans le régime collisionnel, l'énergie cinétique des nanocristaux est dissipée par collision avec les molécules de gaz. Plus la pression totale est grande, plus l'énergie dissipée est grande. Une augmentation de la pression totale de 2000 mTorr à 2800 mTorr est nécessaire pour réduire l'énergie d'impact par atome de silicium des nanocristaux au-dessous une valeur critique (0.5 eV par atome) [134]. Ceci peut expliquer l'amélioration de la cristallinité avec la pression. Il faut également indiquer qu'en dehors du plasma, les collisions avec les molécules de gaz inerte ont des effets de refroidissement tandis que les collisions avec les molécules/atomes réactifs dans le plasma ont l'effet d'échauffement. Par rapport au cas du plasma  $SiH_4 + He$  où les nanoparticules sont complètement amorphes, dans ce cas les nanoparticules sont cristallisés dans la phase gazeuse du plasma. Cela peut être dû à la présence abondante d'hydrogène atomique. Et c'est grâce à la réaction avec les atomes d'hydrogène que les nanoparticules gagnent suffisamment d'énergie pour pouvoir cristalliser [128].
2. *Cristallisation des nanoparticules dans le plasma grâce à l'hydrogène atomique* : Il n'y a pas de l'effet d'amorphisation à cause de l'impact avec la surface. Les images MET montrent la structure des nanoparticules qui est intact. En augmentant la pression totale, il y a plus d'hydrogène atomique dans le plasma. A 2000, le flux d'hydrogène atomique ne suffit pas pour cristalliser les nanoparticules. Mais à 2800 mTorr, ce flux est suffisamment grand pour que la cristallisation des nanoparticules se produise.

Dans toutes les cas, le rôle de l'hydrogène atomique est cruciale pour avoir des nanocristaux dans un plasma de  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . Nous suggérons que le deuxième scénario est plus probable d'avoir lieu car l'énergie d'impact entre les nanoparticules de taille de dizaine nanomètres avec la surface d'échantillon peut être plus faible que le seuil d'environ 0.5 eV par atome.

### 3.3.2 Régime transitoire

Comme dans le cas du plasma  $SiH_4 + He$ , le régime transitoire du plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  est étudié en utilisant des décharges pulsées. Grâce à l'étude sur le plasma  $SiH_4 + He$ , le temps  $t_{off}$  est maintenu supérieur à 1.5 second afin d'assurer l'évacuation totale des espèces formées pendant le temps  $t_{on}$ . Les conditions de plasma pour cette étude sont celles qui donnent des nanocristaux. Ce sont les conditions du plasma de  $SiH_4(5\text{ sccm}) + H_2(50\text{ sccm}) + Ar(50\text{ sccm})$  sous une pression totale de 2800 mTorr ; température de 150°C pour l'électrode RF et pour le porte-substrat ; la puissance RF 20 W et la distance interélectrode de 2 cm. D'après les analyses des spectres d'émission optique et de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale dans la section précédente, le plasma stationnaire correspondant à ces conditions est dans le régime  $\gamma'$ .

La figure 3.33 montre les images MET sur les nanocristaux de silicium synthétisés par plasma pulsé dont le  $t_{on} = 100\text{ ms}$  (figure a) et  $t_{on} = 25\text{ ms}$  (figure b). On peut voir que la taille des nanocristaux sur la figure (a) est  $\sim 11\text{ nm}$  alors que sur la figure (b) la taille est  $6 - 7\text{ nm}$ . Ainsi, avec seulement 75 ms d'allumage de plasma, les nanocristaux doublent leur taille. Une hypothèse sur la croissance des nanocristaux sera présentée dans la section suivante mais on peut remarquer que les nanocristaux s'attachent entre eux, ce qui n'est pas le cas pour le plasma de  $SiH_4 + He$ . Sur les images MET avec un petit coefficient d'agrandissement la forme de ces agglomérats est assez arbitraire ni sphérique ni rectangulaire mais préféablement sous la forme des grappes. Ces structures sont constituées de nanocristaux dont la taille est  $\sim 11\text{ nm}$  pour  $t_{on} = 100\text{ ms}$  et  $6 - 7\text{ nm}$  pour  $t_{on} = 25\text{ ms}$ . Cette observation signifie que l'agglomération des nanocristaux se produit à la surface de l'échantillon. C'est-à-dire les nanocristaux s'agglomèrent après que le plasma éteint. Si les nanoparticules s'attachaient lorsque le plasma est allumé, les agglomérats formés avec un plasma  $t_{on} = 100\text{ ms}$  devraient être constitués des nanoparticules de même taille que ceux

formés avec un plasma  $t_{on} = 25 \text{ ms}$ , ce qui n'est pas le cas.

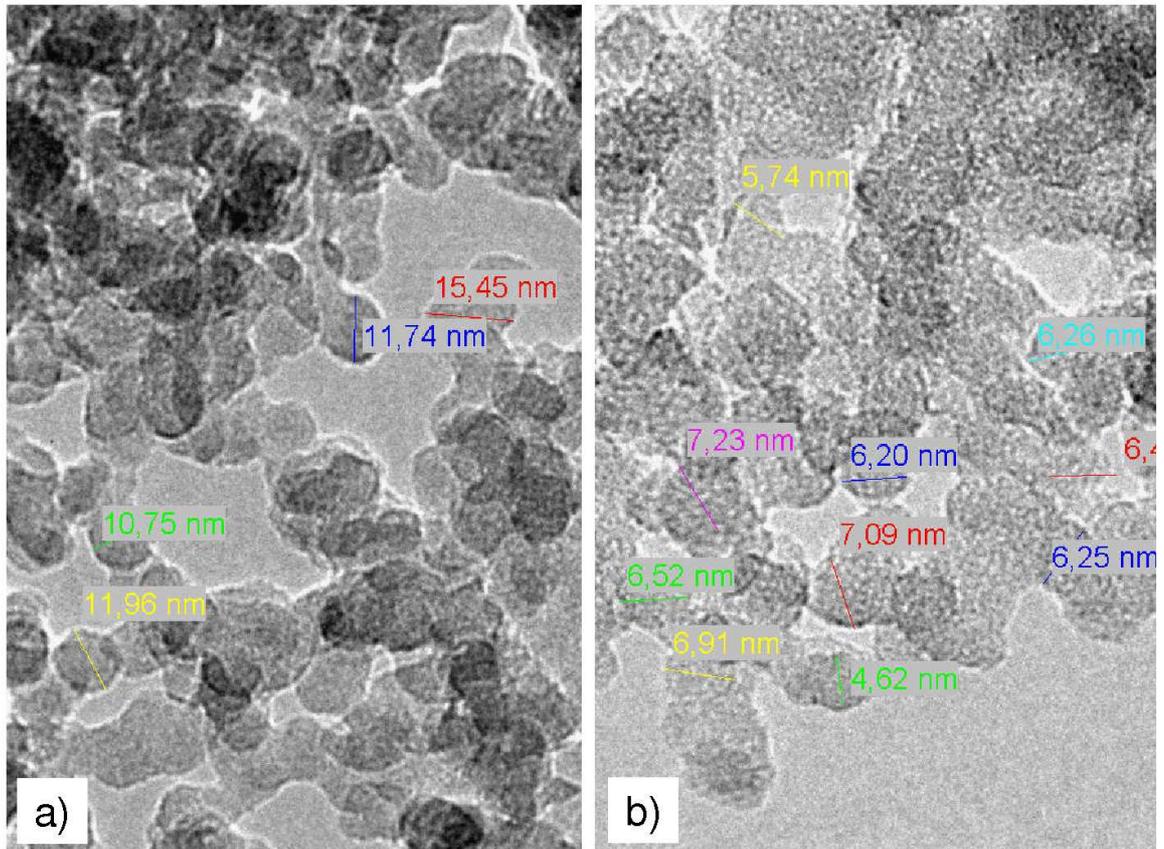


FIG. 3.33 – Images MET sur les nanocristaux de silicium synthétisés par le plasma pulsé de  $SiH_4(5 \text{ sccm}) + H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  dont  $t_{on} = 100 \text{ ms}$  (figure a) et  $t_{on} = 25 \text{ ms}$  (figure b).

Dans la littérature [41,45], on a parlé du processus d'agglomération des nanoparticules de taille de  $\sim 2 \text{ nm}$  qui donne lieu à des changements caractéristiques du plasma. Si on suppose que les nanocristaux de  $6 \text{ nm}$  sont formés par l'agglomération de nanocristaux de  $2 \text{ nm}$ , il y a seulement 9 nanocristaux de taille  $2 \text{ nm}$ . Dans ce cas, une question se pose : la forme du nanocristal de  $6 \text{ nm}$  est-elle sphérique (comme suggéré sur la figure 3.33) ? Cette question nous conduit à réfléchir sur deux processus qui peuvent être distingués : (i) l'agglomération où les nanoparticules s'attachent pour former les agglomérats préférentiellement sous la forme des grappe et (ii) la coalescence où les nanoparticules se déforment peut donner lieu à des nanoparticules plus grandes préférentiellement sphériques. On en discutera en détail à la fin de ce chapitre.

La figure 3.34 montre deux spectres Raman sur les échantillons des nanocristaux

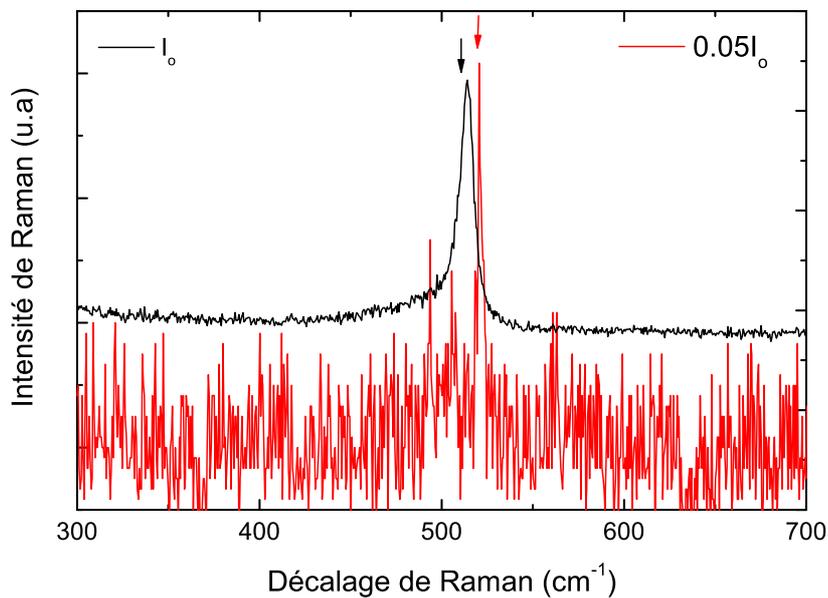
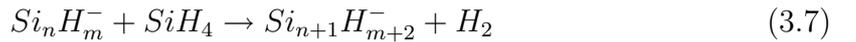


FIG. 3.34 – Spectres Raman sur les nanocristaux de silicium pris avec deux intensités du laser incident. Les nanocristaux sont synthétisés dans plasma un  $SiH_4(5\text{ sccm}) + H_2 + Ar$

synthétisés par plasma pulsé avec  $t_{on} = 100\text{ ms}$ . Afin d'éviter le processus de cristallisation induite par laser, un filtre d'atténuation a été utilisé pour diminuer l'intensité du laser incident d'un facteur 20 (spectre rouge) par rapport au spectre sans filtre (spectre noir). Il est remarquable de voir qu'à faible intensité nous obtenons un spectre très fin correspondant à celui du silicium cristallin ( $520\text{ cm}^{-1}$ ). La largeur à demi-hauteur de cet échantillon ne reflète pas la vraie valeur car sous une faible intensité de laser excitatrice, le signal de Raman est faible. Le rapport signal/brut de Raman est donc très faible, ce qui entraîne le niveau de bruit peut dépasser la demi-hauteur du signal Raman. La position de ce pics (à  $520\text{ cm}^{-1}$ ) est la seule information que l'on peut retenir. Alors que sous une radiation de forte intensité, le pic se déplace vers  $514\text{ cm}^{-1}$ . On a expliqué lors de l'étude de Raman sur les nanoparticules synthétisées par plasma  $SiH_4 + He$  que ce déplacement était du à l'échauffement combiné avec la petite taille des nanoparticules.

### 3.4 Vitesse de croissance radiale des nanoparticules

La figure 3.35 présente l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du temps d'allumage pour deux types de plasma :  $SiH_4 + H_2 + Ar$  et  $SiH_4 + He$ . On observe que la taille des nanoparticules est proportionnelle à la durée du plasma (on va justifier cette linéarité après), on peut alors déduire la vitesse de croissance radiale de ces nanoparticules :  $750\text{\AA}/s$  pour le plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  et  $75\text{\AA}/s$  pour celui de  $SiH_4 + He$ . On a expliqué auparavant que l'agglomération des nanoparticules pour former des agrégats est un processus de post-plasma. Ce processus d'agglomération ne donne pas un mécanisme susceptible de décrire la croissance des nanoparticules lorsque le plasma est maintenu. Comment peut-on répondre à la question : pourquoi la vitesse de croissance radiale est-elle 10 fois plus grande pour le plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  par rapport au plasma  $SiH_4 + He$  ? Cette différence peut être expliquée par le fait que le niveau d'énergie d'excitation des atomes d'argon est plus petit que celui de l'hélium et les réactions entre les atomes excités d'argon et les molécules de  $SiH_4$  améliorent la production de radicaux  $SiH_x (x < 4)$ . Mais la croissance de ces nanoparticules peut être également expliqué par le mécanisme suivant [41] :



il faut noter que cette équation n'a pas de corrélation avec les paramètres du plasma mais elle est basée sur la présence d'ions négatifs.

Pour réduire la complexité du problème on néglige la présence d'atomes d'hydrogène. Supposons que  $N$  est le nombre d'atomes de silicium dans une nanoparticule de rayon  $r$  ;  $V_o$  et  $N_o$  le volume et le nombre d'atomes de silicium dans une maille élémentaire. On a alors :

$$N = \frac{4}{3}\pi \frac{N_o}{V_o} r^3 \quad (3.8)$$

Dans l'intervalle de  $t$  à  $t + \Delta t$ , le rayon de la nanoparticule change de  $r$  à  $r + \Delta r$

$$\Delta N = N(t + \Delta t) - N(t) = \frac{4}{3}\pi \frac{N_o}{V_o} ((r + \Delta r)^3 - r^3) \cong 4\pi \frac{N_o}{V_o} r^2 \Delta r \quad (3.9)$$

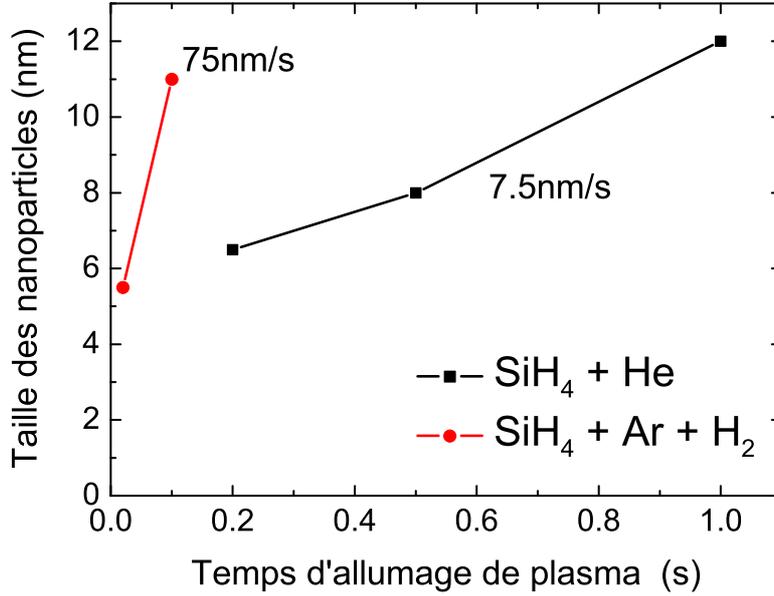


FIG. 3.35 – Taille des nanoparticules en fonction du  $t_{on}$  pour deux types de plasma. Les conditions de dépôt du plasma  $SiH_4(1\text{ sccm}) + He(100\text{ sccm})$  : pression totale de 1200 mTorr, puissance RF de 40 W, température de 300°C pour l'électrode et 200°C pour le porte substrat. Les conditions de dépôt du plasma  $SiH_4(5\text{ sccm}) + H_2(50\text{ sccm}) + Ar(50\text{ sccm})$  : pression totale de 2800 mTorr, puissance RF de 20 W et température de 150°C pour l'électrode et pour le porte substrat.

D'après le mécanisme 3.7 on a :

$$\Delta N = S c n_{SiH_4} \nu_{th} \Delta t = 4\pi r^2 c n_{SiH_4} \nu_{th} \Delta t \quad (3.10)$$

où  $S$  est la surface de la nanoparticule,  $n_{SiH_4}$  est la concentration des molécules de silane,  $\nu_{th}$  est la vitesse thermique des molécules de silane et  $c$  est une constante dépendant des conditions comme la puissance RF, la température de gaz (ou en bref la probabilité qu'une collision entre la molécule de silane et la nanoparticule soit adhésive).

Des équations 3.9 et 3.10 on déduit :

$$4\pi \frac{N_o}{V_o} r^2 \Delta r = 4\pi r^2 c n_{SiH_4} \nu_{th} \Delta t \Rightarrow \nu_g = \frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{V_o}{N_o} c n_{SiH_4} \nu_{th} \quad (3.11)$$

où  $\nu_g$  est la vitesse de croissance radiale que l'on peut calculer à partir de la figure 3.35.

Si la croissance des nanoparticules se base sur le mécanisme 3.7, on obtient finalement que la vitesse de croissance radiale  $\nu_g = \frac{\Delta r}{\Delta t}$  est indépendante à la fois du temps d'allumage du plasma et du rayon de la nanoparticule. Par contre elle est proportionnelle à la concentration de molécules de silane  $n_{SiH_4}$  et à leur vitesse thermique. A posteriori nous avons réalisé que l'augmentation de la vitesse de dépôt dans le cas de l'argon s'explique par l'augmentation de la pression partielle de  $SiH_4$ . Cela est en bon accord avec la mesure de la pression partielle de silane de  $\sim 5$  mTorr (pour  $\nu_g = 75 \text{ \AA}/s$ ) et  $\sim 50$  mTorr (pour  $\nu_g = 750 \text{ \AA}/s$ ).

En extrapolant la ligne droite qui décrit la taille des nanoparticules en fonction du temps d'allumage du plasma, on obtient alors que pour  $t = 0$  s cette taille est de  $\sim 5$  nm, ce qui paraît déraisonnable. Car en  $t = 0$  elle doit être nulle. Afin d'expliquer cela, les mesures de la tension d'auto-polarisation  $V_{dc}$  sur l'électrode RF ont été effectuées. Nous nous sommes basés sur la mesure de la  $V_{dc}$  grâce à sa simplicité. En observant l'évolution de la  $V_{dc}$  pendant environ 1 s, en fonction de la pression totale de gaz, dans les mélanges suivants : plasma  $SiH_4(1 \text{ sccm}) + He(100 \text{ sccm})$  (figure 3.36), plasma de  $SiH_4(5 \text{ sccm}) + He(100 \text{ sccm})$  (figure 3.37), plasma de  $SiH_4(1 \text{ sccm}) + H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  (figure 3.38) et plasma de  $SiH_4(5 \text{ sccm}) + H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  (figure 3.39), on constate que :

- $V_{dc}$  diminue lorsque la pression totale augmente.
- Pour chaque valeur de pression totale,  $V_{dc}$  reste stable.
- Pour le mélange de gaz  $SiH_4(1 \text{ sccm}) + H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  le comportement temporel de  $V_{dc}$  pour le plasma dans le régime  $\alpha$  (pression totale inférieure à 2000 mTorr) et dans le régime  $\gamma'$  est similaire (sauf la valeur absolue de  $V_{dc}$ ).
- Il est assez difficile de distinguer les trois phases (nucléation, agglomération et dépôt radicalaire) d'évolution temporelle de plasma basée sur le signal de  $V_{dc}$ .

Comme la croissance des nanocristaux dans le plasma  $SiH_4(5 \text{ sccm}) + H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  est extrêmement rapide et afin de comprendre ce qui se passe aux alentours de  $t = 0$ , il faut regarder en fait juste quelques ms au début du plasma. La figure 3.40 montre l'évolution de  $V_{dc}$  en fonction du temps dans le cas du plasma  $SiH_4(5 \text{ sccm}) + H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  et celui de  $H_2(50 \text{ sccm}) + Ar(50 \text{ sccm})$  comme référence. Dans le cas du plasma sans silane,  $V_{dc}$  diminue lentement de -40V

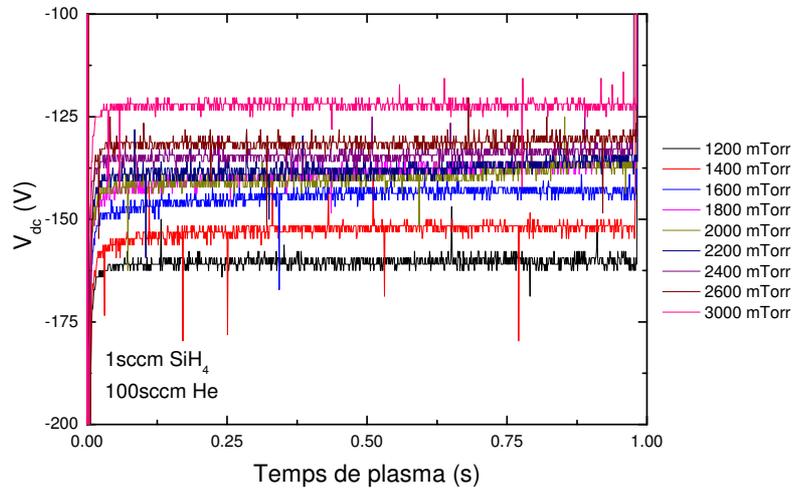


FIG. 3.36 – Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma  $SiH_4(1\text{ sccm}) + He$ . La puissance RF est de 40 W.

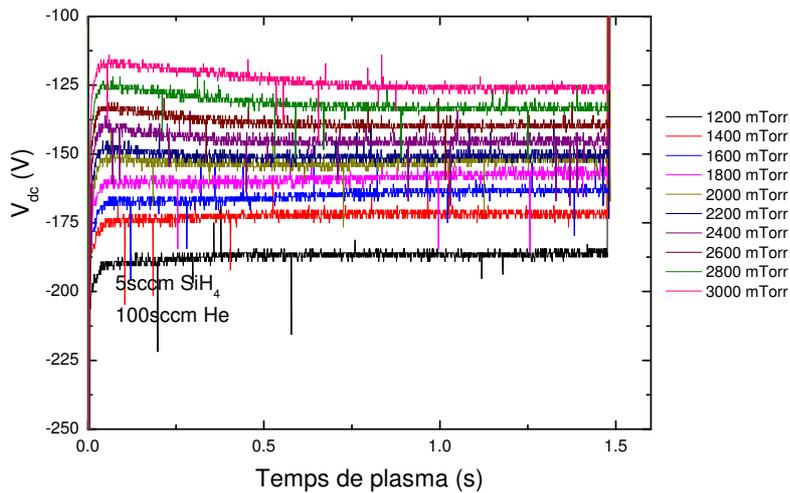


FIG. 3.37 – Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma  $SiH_4(5\text{ sccm}) + He$ . La puissance RF est de 40 W.

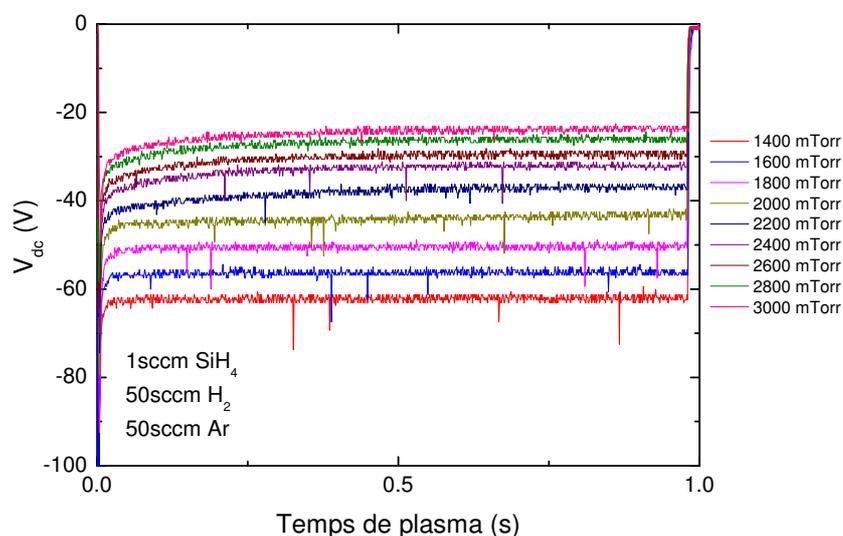


FIG. 3.38 – Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma  $\text{SiH}_4(1 \text{ sccm}) + \text{H}_2 + \text{Ar}$ . La température est de  $150^\circ\text{C}$  et la puissance RF est de 20 W. D'après les mesures d'OES la transition de phase  $\alpha - \gamma'$  se produit vers 2000-2200 mTorr (figure 3.27).

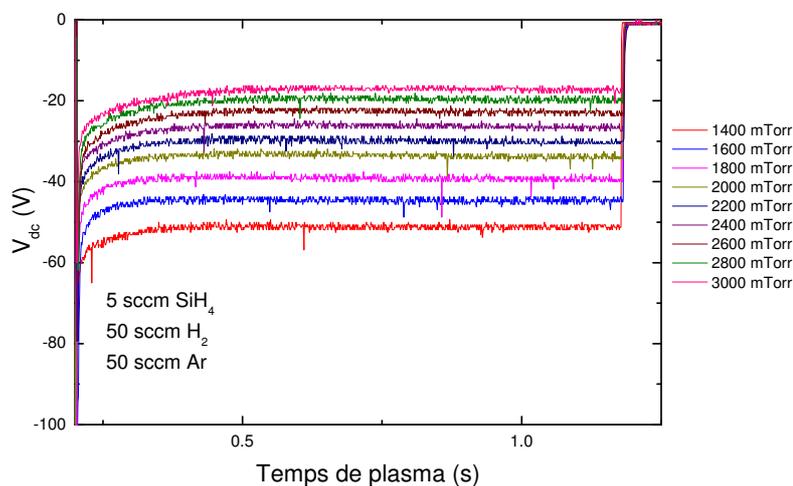


FIG. 3.39 – Evolution de la tension auto-polarisation sur l'électrode RF du plasma  $\text{SiH}_4(5 \text{ sccm}) + \text{H}_2 + \text{Ar}$ . La température est de  $150^\circ\text{C}$  et la puissance RF est de 20 W. D'après les mesures d'OES la transition de phase  $\alpha - \gamma'$  se produit vers 1400 mTorr (figure 3.29).

vers  $-30V$  (soit  $\Delta V_{dc} = 10 V$ ). Alors que dans le cas du plasma avec silane,  $V_{dc}$  réalise un saut de  $\Delta V_{dc} = 35V$  (de  $-55 V$  à  $-20 V$ ) avec une forte décroissance pendant les premiers 4 ms (de  $-55V$  à  $-30V$ ). ceci traduit un fort changement de la densité électronique du plasma. Nous suggérons que cette transition correspond à une croissance très forte de la densité de nanoparticules.

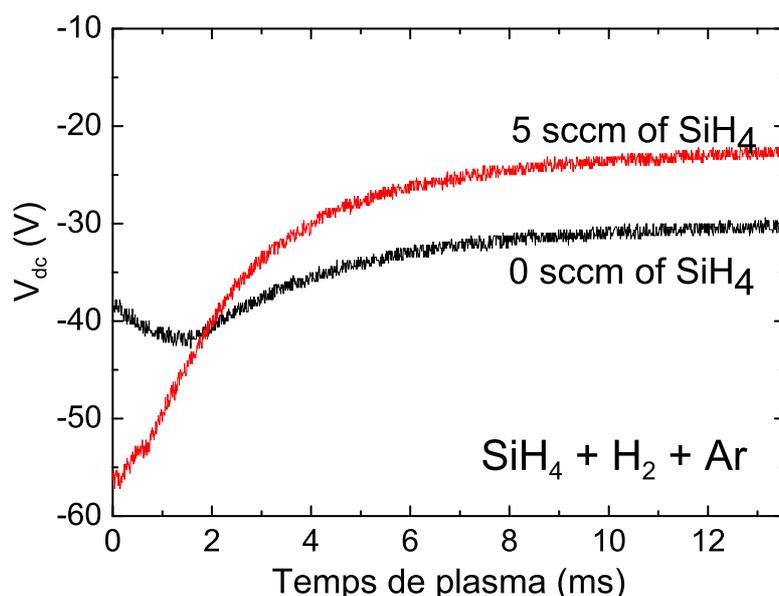


FIG. 3.40 – Evolution de la tension auto-polarisation de l'électrode RF sur une dizaine de ms après le déclenchement du plasma. Notons qu'à 25 ms on obtient des nanocristaux de  $\sim 6$  nm

### 3.5 Discussion : Agglomération versus Coalescence

Pour former une particule d'une certaine taille il y a deux parcours possibles : (i) soit par dépôt radicalaire (ii) soit par attachement des nanoparticules de petite taille suivi de leur coalescence. Ces deux types de parcours sont présentés sur la figure 3.41 : le parcours de l'état (1) à l'état (3) directement par une flèche rouge (processus de croissance) ou le parcours via l'état (2) impliquant un processus d'agglomération (flèche verte) et coalescence (flèche bleue). Ces mécanismes donnent lieu à la définition de deux processus différents : (i) agglomération : l'attachement physique

sans déformation des nanoparticules ; la forme des agrégats finaux sont de préférence sous la forme des grappes (ii) coalescence : collision forte avec déformation des nanoparticules ; les atomes initialement appartenant à l'une particules pénètrent dans l'autre ; la morphologie des nanoparticules finales sont de préférence sphériques (sous la forme d'une balle de golf ou d'un chou-fleur).

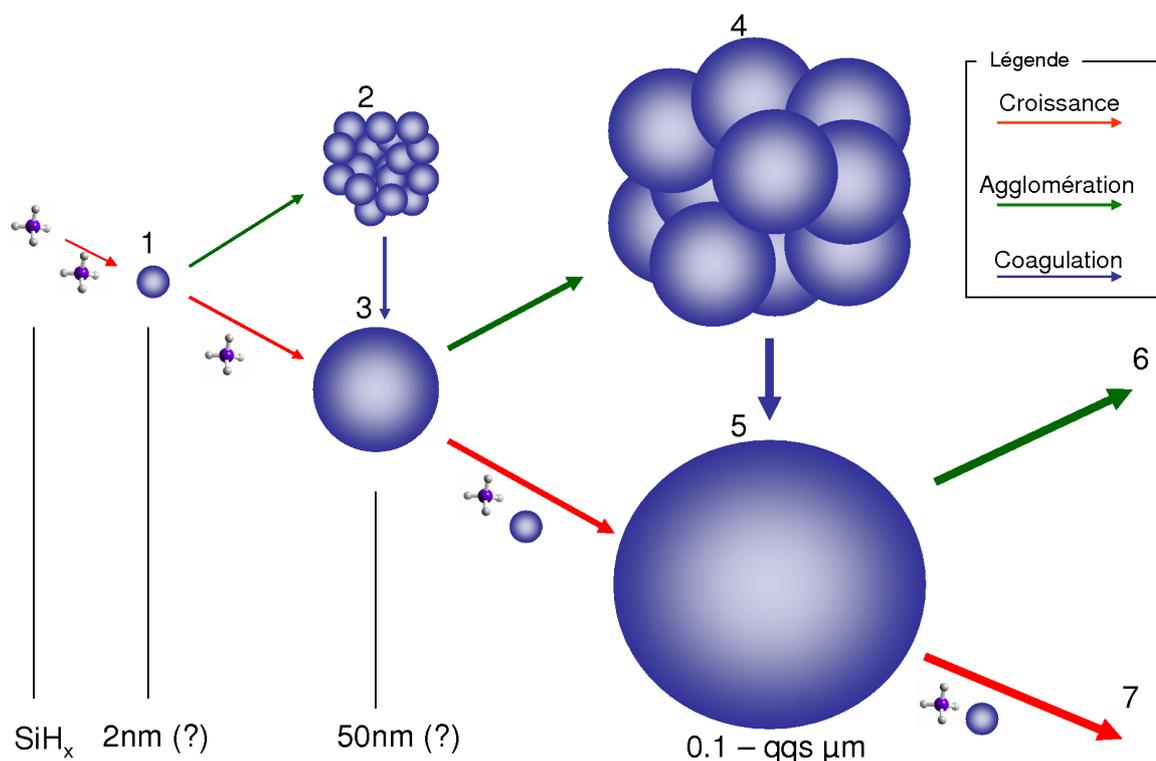


FIG. 3.41 – Evolution et répartition de la croissance, de l'agglomération et de la coagulation.

La compréhension de la formation des nanoparticules dans un plasma poudreux sera vraiment intéressante si on arrive à trouver quelles sont les conditions pour que le processus de dépôt radicalaire ou le processus d'agglomération ou le processus de coalescence domine. Il est autant plus beau que la modélisation de la formation des nanoparticules prennent en compte cette différence entre l'agglomération et la coalescence couplant avec la degré de complexité du plasma et de la chimie du plasma.



## Troisième partie

# Application dans les domaines de l'optoélectronique et de la nanoélectronique



## Chapitre 4

# Propriétés optiques et optoélectroniques des nanocristaux de silicium

## 4.1 Introduction

L'utilisation des fibres optiques date dès années 80 et le début des années 90. Elle répond à la demande d'augmentation du débit de transmission de l'information dans le réseau à des grandes distances. A la fin des années 90, les fibres optiques ont été employées pour transmettre les données dans un réseau local, c'est-à-dire entre les ordinateurs ; la distance est alors entre 10 et 2000 m. La maîtrise de l'intégration des fibres optiques sur les cartes en utilisant les composants électro-optiques et opto-électroniques pour des transferts de données électrique-optique a permis de résoudre les problèmes d'embouteillage de connexion et d'améliorer le produit entre le débit et la longueur du canal de communication. D'ici à 2010, les efforts seront mis sur la réalisation de circuits intégrés où les fibres optiques sont incorporées dans des cartes couches de nanocristaux de silicium d'un seul ordinateur/serveur pour assurer les communications entre elles ; la longueur des fibres optiques sera diminuée à environ 1m. Selon les prévisions d'IBM [135], de 2010 à 2015, la recherche devrait résoudre les demandes d'interconnexion au niveau d'une carte ; c'est-à-dire connecter les composants électroniques de la carte par des canaux optiques au lieu de ceux en cuivre actuellement. Après 2015, l'optique prendra le rôle principal pour les interconnexions dans des modules multi-puce (Multi Chip Module) ; la longueur des canaux sera de 5 à 100 mm avec une d'intégration d'environ 10.000 lignes de communication. Le développement abordera ensuite les interconnexions dans la même puce ; la longueur du canal de communication diminuera à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  et un niveau très haut d'intégration de 100.000 lignes de conduction de données.

Pour arriver à ce niveau technologique, une opto-électronique basée sur le silicium présente plusieurs avantages :

- La plupart de microprocesseurs et mémoires sont faits à partir de silicium et donc l'utilisation de composants opto-électroniques en Si serait la voie la plus efficace économiquement et technologiquement.
- La technologie silicium est la plus mature parmi celles de semiconducteurs à ce jour. Elle permet de réduire la dimension des dispositifs jusqu'à l'échelle nanométrique sous une large gamme de géométries.

Des résultats encourageants au niveau de la recherche ont montré que l'on est capable de réaliser des composants indispensables tels que les guides d'ondes [136], des détecteurs [137], des sources de lumière (des diodes électroluminescentes [138], des

lasers [139, 140]), des modulateurs [141] et des commutateurs [142] à base de silicium. Des efforts devront être poursuivis surtout dans la recherche fondamentale comme les propriétés optiques et luminescentes du silicium/silicium nanostructuré/nanocristaux de silicium et dans la recherche d'applications comme la réalisation et optimisations de diodes électroluminescentes pour appliquer des compétences scientifiques à la fabrication industrielle des circuits opto-électroniques basés sur le silicium.

Nous avons identifié dans le chapitre 3 les conditions du plasma qui permettent la synthèse des nanocristaux de silicium : un mélange de gaz de 5 sccm de  $SiH_4$ , 50 sccm de  $H_2$  et 50 sccm d'Ar ; une pression totale de 2800 mTorr ; un plasma pulsé avec un temps  $t_{on} = 100 \text{ ms}$  et un  $t_{off} = 2 \text{ s}$  ; une puissance RF de 20 W ; la température de deux électrode est de  $150^\circ\text{C}$  et le substrat sur lequel se déposent les nanocristaux est éloigné de 5 cm de la zone plasma. Pour bien protéger les nanocristaux dans une matrice, nous avons déposé une couche de a-SiC:H par un plasma dont les conditions sont (5 sccm de  $SiH_4$  30 sccm de  $CH_4$  80 sccm de  $H_2$  ; la pression totale est 1600 mTorr ; la température de l'électrode  $150^\circ\text{C}$  et celle du porte-substrat  $93^\circ\text{C}$  ; la puissance RF est de 20 W). Afin d'incorporer les nanocristaux dans une matrice a-SiC:H, nous avons également utilisé des conditions à partir des études de V. Suendo [75] pour synthétiser des couches pm-SiC:H. Au total, nous avons étudié trois séries d'échantillons : des couches de nanocristaux de silicium, des couches de nanocristaux silicium recouvertes par une couche a-SiC:H et des couches de nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice de a-SiC:H.

Dans un premier temps, nous présentons un rappel sur l'origine de la photoluminescence du silicium dans le visible et sur l'importance de la réduction de taille sur la photoluminescence du silicium. Ensuite nous allons présenter les résultats de photoluminescence sur les couches de nanocristaux de silicium et celles recouvertes par une couche mince de a-SiC:H. Les propriétés optoélectroniques sont étudiées par les caractéristiques des diodes PIN ou NIP dont la couche intrinsèque contient (i) des nanocristaux de silicium synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  (ii) des nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice de a-SiC:H synthétisés par plasma  $SiH_4 + CH_4 + H_2$ . L'optimisation de l'électroluminescence des diodes basées sur ce dernier matériau est présentée à la fin de ce chapitre.

### 4.1.1 Origine de la luminescence des nanocristaux de silicium

Dans un semiconducteur massif de type gap indirect comme le silicium, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne se trouvent pas sur la même position dans l'espace de quantité de mouvement  $\mathbf{k}$ . Une transition électronique entre les deux bandes doit se faire toujours avec la participation de transitions de phonons afin d'assurer la loi de conservation de la quantité de mouvement. Selon la position dans l'espace  $\mathbf{k}$  du minimum de la bande de conduction (X) et maximum de la bande de valence ( $\Gamma$ ), les phonons en X peuvent participer aux transitions électroniques (le phonon transversal optique TO  $E_{TO}(X) = 56 \text{ meV}$ , le phonon transversal acoustique TA  $E_{TA}(X) = 18.7 \text{ meV}$ , le phonon longitudinal optique et acoustique se dégènèrent  $E_{LO} = E_{LA} = 53.5 \text{ meV}$ ). L'implication des phonons dans la recombinaison radiative fait que la probabilité de ce processus soit très faible et que le temps de vie des excitons soit très grand (de l'ordre de la  $ms$ ). Ce temps de vie est très long par rapport aux processus de recombinaison non-radiative comme ceux d'émission Auger. Par conséquent, le silicium massif n'a pas été longuement considéré comme un bon émetteur de lumière pour des applications optoélectroniques.

Ceci change avec la découverte de Canham [143] d'une photoluminescence intense dans la gamme visible qui se produit après avoir attaqué chimiquement un substrat de silicium (silicium poreux). Il a été montré également que la position énergétique du pic de photoluminescence peut être déplacée par des modifications des conditions expérimentales. Au début, les analyses ont montré que la luminescence provenait de la couche formée par attaque chimique. A l'échelle nanométrique, le silicium poreux est constitué de petites cristallites de silicium de forme très variée. Celles-ci peuvent être considérées comme des nanocristaux de silicium. L'origine physique de la photoluminescence du silicium poreux est donc très proche de celle des nanocristaux de silicium.

La luminescence observée dans la plupart de nanocristaux de silicium se caractérise par [144] :

- Un spectre d'émission à température ambiante très large ( $\sim 300 \text{ meV}$ ).
- Des temps de déclin de la luminescence très longs ( $\sim \mu s$  à température ambiante et  $\sim ms$  à très basse température) avec un caractère multi-exponentiel.
- Un comportement anormal de la photoluminescence en fonction de la température, avec un maximum d'intensité qui ne correspond pas à la température minimum

de l'expérience.

- L'existence de signatures de phonons TO et TA dans le spectre de photoluminescence résonante.
- Un décalage de Stokes entre l'absorption et l'émission très grand ( $\sim 1\text{eV}$ ).
- La position en énergie du pic du spectre de photoluminescence augmente en réduisant la taille des nc-Si. Mais s'il y a une couche oxyde autour des nc-Si la position devient quasiment indépendante de la taille lorsque celle-ci est plus petite que 3nm.

Il y a plusieurs modèles à ce jour qui expliquent partiellement ces caractéristiques. Ces modèles peuvent être classés dans 6 groupes principaux : (i) confinement quantique [143] (ii) silicium amorphe hydrogéné [145] (iii) des hydrures à la surface [146] (iv) des défauts dans le  $\text{SiO}_2$  [147] (v) des siloxanes [148] (vi) des états d'interface [149]. Chaque modèle a des points forts et des points faibles pour expliquer les caractéristiques de la photoluminescence de nc-Si, nous n'allons pas décrire ici tous ces modèles en détail mais seulement celui de confinement quantique et celui de couplage entre le confinement quantique et les états de la surface.

### Confinement quantique

Dans la mécanique quantique, le confinement quantique est modélisé de manière simple par le problème d'un électron se situant dans un puits de potentiel. Si le niveau énergétique de parois du puits est infini et  $L$  est la largeur du puits, on peut résoudre ce problème analytiquement ce qui donne la formule de l'énergie des états électroniques :

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_e L^2} \quad (4.1)$$

où  $n$  est le nombre quantique,  $\hbar$  est la constante de Planck et  $m_e$  est la masse d'électron. Les effets de confinement quantique sont ceux qui apparaissent lors d'une réduction de la taille du puits. Dans ce cas, l'écart énergétique entre deux niveaux électroniques devient plus important lorsque la taille  $L$  diminue.

Pour les électrons de Bloch dans un nanocristal semiconducteur, les effets de confinement quantique (augmentation du gap optique et une délocalisation dans l'espace  $\mathbf{k}$  des électrons et des trous qui entraîne une amélioration de la probabilité des recombinaisons radiatives quasidirectes) apparaissent lorsque la taille du nanocristal devient

comparable au rayon de Bohr de l'exciton ( $a_b = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m^* e^2}$  où  $m^*$  est la masse effective de l'exciton). Dans le cas du silicium, les calculs théoriques donnent la valeur du rayon de Bohr de l'exciton  $a_b = 5.3 \text{ nm}$ . De manière pratique, la taille critique du nanocristal en-dessous de laquelle les effets de confinement quantique commencent à avoir une influence sur les propriétés électroniques et optiques peut être donnée par une estimation qualitative : la fluctuation thermique à température ambiante est comparable à l'énergie d'interaction coulombienne entre deux électrons dans un nanocristal de taille  $R$ .

$$\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 R_c} \approx k_B T \quad (4.2)$$

Le modèle de confinement quantique a été proposé la première fois par L.T. Canham en 1990 [143] pour expliquer la photoluminescence dans la gamme visible du silicium poreux. La réduction de taille du réseau cristallin du silicium entraîne un confinement quantique des porteurs. Ce confinement augmente le gap optique de silicium poreux et donne lieu à des recombinaisons radiatives sans intervention des phonons [150], ce qui n'est pas le cas dans un cristal massif où les états électroniques sont les états de Bloch. D'après ce modèle, la position énergétique du pic du spectre de photoluminescence des nc-Si a plusieurs contributions : (i) l'énergie d'ionisation d'un exciton (dans le cas du silicium massif cette énergie est égale au gap  $E_{gap}$ ) (ii) l'énergie de confinement quantique  $\Delta E_C = \frac{C}{D^\alpha}$  et (iii) l'énergie de liaison d'un exciton  $E_b = -3.572 \frac{e^2}{\epsilon_0 D}$  ( $D$  est la taille de nanocristal,  $\alpha$  est une constante). D'après les calculs théoriques, la valeur de  $\alpha$  est environ 1.3 [151] mais d'après les expérience elle vaut 0.8 à 300K et 0.6 à 4.5K [152].

Pour expliquer qualitativement le comportement de la photoluminescence des nc-Si en fonction de la température, on tient compte de l'interaction d'échange spin-spin entre l'électron et le trou. L'état excité de l'exciton se divise en 2 états : singlet et triplet en négligeant l'interaction spin-orbite [153], dans le cas contraire : 1 état singlet et 3 états triplets [154]. Le temps de relaxation dans l'état singlet est de l'ordre de la  $\mu\text{s}$  alors que dans l'état triplet il est de l'ordre de la ms. L'absorption d'un phonon se réalise de façon préférentielle à des états singulets. A haute température ( $k_B T \gg \Delta E_{\text{échange}}$ ), les excitons dans l'état singlet se relaxent facilement vers l'état fondamental. A basse température ( $k_B T \ll \Delta E_{\text{échange}}$ ), les porteurs photogénérés se relaxent principalement dans l'état triplet (le plus bas état triplet si l'on considère l'interaction spin-orbit). Dans cet état, le temps de vie est long implique une perte

d'intensité de photoluminescence. Il est montré que l'énergie d'échange  $\Delta E_{\text{échange}}$  augmente lorsque la taille des nanocristaux diminue [150].

### Confinement quantique couplé avec des états d'interface

Le modèle de confinement quantique a expliqué avec succès la photoluminescence dans la gamme visible et le déplacement vers le bleu de la position énergétique du pic du spectre de photoluminescence lors d'une réduction de la taille des nanocristaux de silicium. Mais ce modèle ne peut pas expliquer ni les déplacements vers le rouge de la position de pic PL lorsque les nc-Si sont exposé à l'air ce qui forme une coquille de  $SiO_2$  autour un coeur de silicium cristallin, ni le fait que la position du pic de PL ne dépend plus de la taille des nanocristaux une fois celle-ci est plus petite qu'une valeur définie [155].

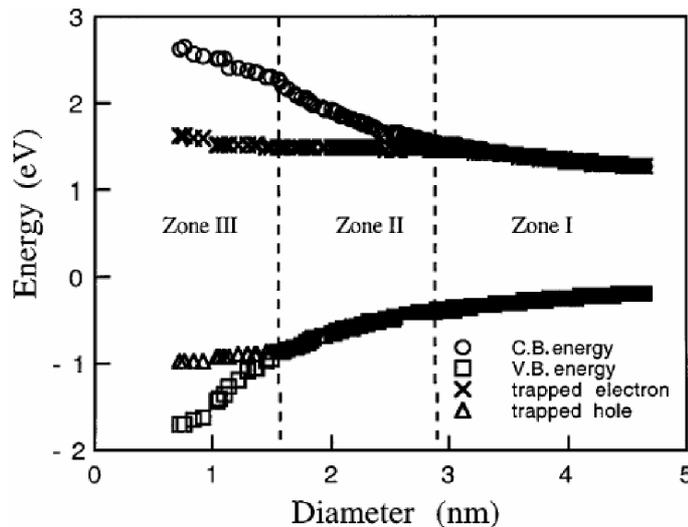


FIG. 4.1 – États électroniques dans les nanocristaux de silicium en fonction de la taille et la passivation à la surface [155] : les cercles sont les états de la bande de conduction, les rectangles sont ceux de la bande de valence, les croix sont les niveaux électroniques des défauts à la surface qui agissent comme des pièges à électrons, les triangles sont les pièges à trous. Les pièges à électrons sont les états p localisés autour l'atome Si de liaison  $S = O$  alors que les pièges de trous se localisent autour de l'atome de silicium.

La figure 4.1 montre les états électroniques des nc-Si en fonction de leur taille d'après les calculs théoriques en utilisant les modèles de liaisons fortes pour les nc-Si passivés par l'hydrogène et l'oxygène. On considère trois zones selon la taille des nc-Si. Lorsque la taille est plus grande que 3nm, les recombinaisons radiatives se

font entre les états électroniques de la bande de conduction et ceux de la bande de valence. Le gap optique augmente lorsque la taille des nc-Si diminue selon l'effet de confinement quantique. Entre 3 nm et 1.5 nm, le niveau énergétique des pièges d'électrons deviennent plus petit que celui des états électroniques de la bande de conduction. Les recombinaisons dans ce cas se font entre les électrons piégés et les trous dans la bande de valence. Si la taille des nc-Si est plus petite que 1.5nm, le niveau énergétique des pièges de trous est plus grand que celui des états de trous dans la bande de valence. Les recombinaisons se font entre les électrons et les trous piégés (les excitons sont donc piégés). La conséquence dans ce cas est que la position du pic de photoluminescence est indépendante de la taille des nc-Si. Le mécanisme de recombinaison radiative sans intervention des phonons est également détaillé dans [151]. En fait, d'après le principe d'Heisenberg, c'est la localisation des excitons piégés dans l'espace réel qui fait délocaliser leur quantité de mouvement dans l'espace k. Cette délocalisation aide à briser les lois de conservation de la quantité de mouvement auxquelles les processus de recombinaison radiative dans le silicium massif doivent obéir.

A ce jour, ce modèle est le plus complet pour expliquer les caractéristiques de la photoluminescence des nanocristaux de silicium car il hérite tous les points forts et il parvient à contourner les points faibles du modèle de confinement quantique.

## 4.2 Photoluminescence

### 4.2.1 Effet de taille

Dans le chapitre 3, figure 3.35 nous avons montré l'évolution de la taille des nc-Si synthétisés dans le plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . Ici nous avons reproduit une série d'échantillon de nc-Si avec les mêmes conditions de dépôt : un mélange de 5 sccm de  $SiH_4$ , 50 sccm de  $H_2$  et 50 sccm de  $Ar$  ; la pression totale est 2800 mTorr ; le plasma est pulsé avec le temps  $t_{on} = 25\text{ ms} - 100\text{ ms}$  et  $t_{off} = 2s - t_{on}$  ; la puissance RF est de 20 W ; la température de deux électrode est  $150^\circ\text{C}$  et le substrat sur lequel déposent les nanocristaux est éloigné d'une distance de 5 cm de la zone plasma. D'après les caractéristiques de taille des nc-Si de la figure 3.35, elle devrait varier entre 4nm (pour 25ms) et 8nm (pour 50ms).

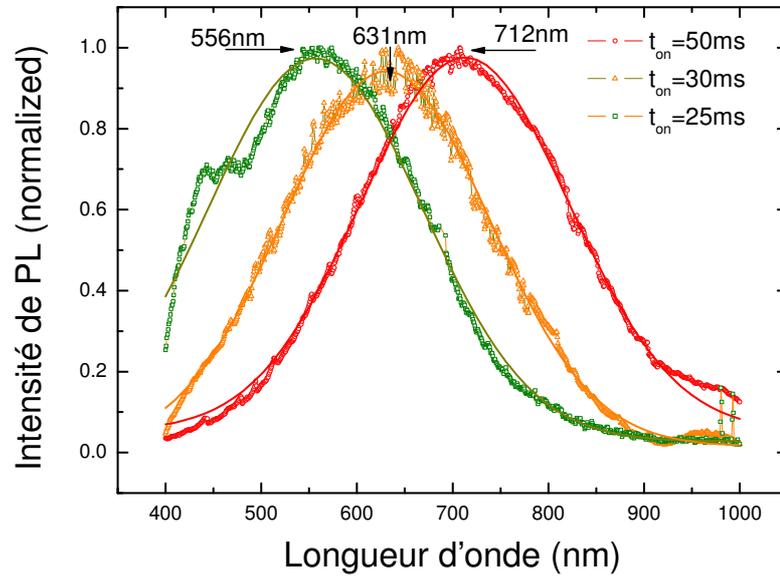


FIG. 4.2 – Effet du  $t_{on}$  sur les spectres de photoluminescence de nanocristaux de silicium synthétisés par plasma pulsé de  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . On peut observer un déplacement vers le bleu de la position du pic PL lorsque le  $t_{on}$  est diminué.

La figure 4.2 montre les spectres de photoluminescence normalisés des nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 25 \text{ ms}$  (courbe verte),  $t_{on} = 30 \text{ ms}$  (courbe orange) et  $t_{on} = 50 \text{ ms}$  (courbe rouge). Les positions des pics de PL déduits par l'ajustement d'une distribution gaussienne sont : 712 nm (1.74 eV) pour les nc-Si synthétisés pendant 50 ms, 631 nm (1.97 eV) pour les nc-Si synthétisés pendant 30 ms et 556 nm (2.23 eV) pour les nc-Si synthétisés pendant 25 ms. On aperçoit clairement un effet de déplacement du pic PL lorsque la taille des nc-Si diminue (qui correspond à une diminution du temps de plasma  $t_{on}$ ). Mais d'après les calculs théoriques du gap optique des nc-Si avec des liaisons entre silicium et oxygène, ces pics de PL correspondent à des nc-Si de taille environ 4 nm (pour 1.74 eV), 3 nm pour (1.97 eV) et 2 nm (pour 2.23 eV). Or, ces tailles sont bien plus faibles que celles mesurées par MET (figure 3.35). Nous suggérons qu'à cause de l'oxydation des nc-Si, une coquille de  $SiO_2$  se forme entourant un coeur cristallin, qui crée des états de piégeage de la surface. C'est le coeur cristallin qui donne des forts confinements quantiques, et ce sont les défauts à la surface qui limitent le déplacement du pic de PL à 2.23 eV. Il faut noter également

que la photoluminescence de ces échantillons est observable à l'oeil nu.

### 4.2.2 Effet de la température

Dans cette étude, nous avons déposé deux séries d'échantillons de nc-Si : (i) des nanocristaux de silicium individuels et (ii) des nanocristaux recouverts par une couche de a-SiC:H. La couche des nc-Si de ces deux séries est déposé en même temps par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . La seule différence de condition de synthèse est que les échantillons de la dernière série sont en suite exposé à un plasma de  $SiH_4 + CH_4 + H_2$  (5 sccm de  $SiH_4$  30 sccm de  $CH_4$  80 sccm de  $H_2$  ; la pression totale est 1600 mTorr ; la température de l'électrode  $150^\circ C$  et celle du porte-substrat  $93^\circ C$  ; la puissance RF et 20 W) afin de les recouvrir avec une couche de a-SiC:H. Le recouvrement a pour but d'empêcher leur oxydation à l'air, le coeur cristallin des nc-Si dans ces échantillons devrait être plus grand que celui dans des nc-Si individuels sans couche de protection.

#### Nanocristaux de silicium

La figure 4.3 montre les spectres de photoluminescence en fonction de la température (de 4.2K à la température ambiante) des nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 100 ms$  dans un plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . On peut voir que l'intensité de PL augmente lorsque la température diminue et atteint son maximum à 7K. Cette valeur est plus petite que celle dans la littérature (vers 80-100 K). La figure 4.4 montre les positions des pics de photoluminescence déduits par des ajustements avec une ou deux distributions gaussiennes des spectres photoluminescence. Il y a deux familles de pics : celle à 700 - 740 nm et (celle à 600 nm. La dernière famille a une grande influence sur les spectres de PL à partir d'environ 70K.

Pour la bande à 600 nm, il n'y a quasiment pas de déplacement de la position de pic en fonction de la température. Nous l'attribuons soit à des artéfacts d'expérience, soit à des recombinaisons radiatives par des excitons localisé dans les défauts. Pour la famille à 700-740 nm, on peut voir un déplacement vers le rouge lorsque la température diminue. Ce comportement est inhabituel comparé à des résultats dans la littérature [152].

La figure 4.5 montre des spectres photoluminescence en fonction de la température

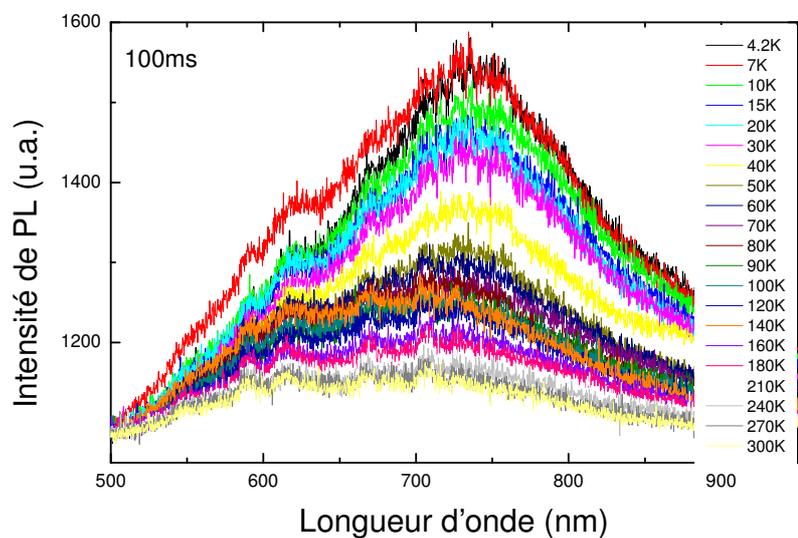


FIG. 4.3 – Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 100$  ms.

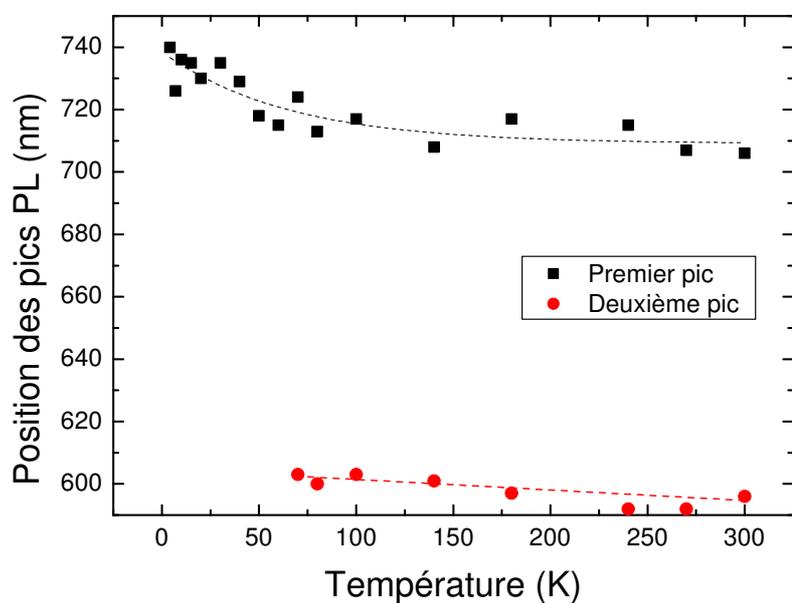


FIG. 4.4 – Position des pics des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 100$  ms.

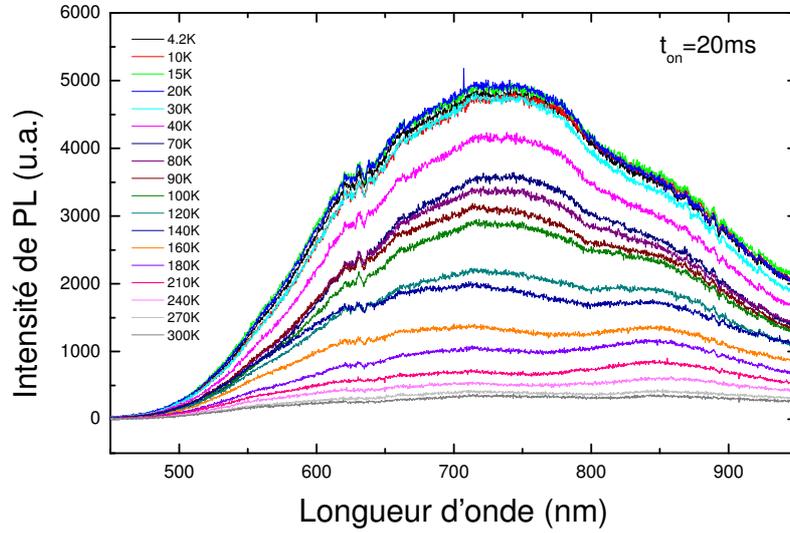


FIG. 4.5 – Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 20 ms$ .

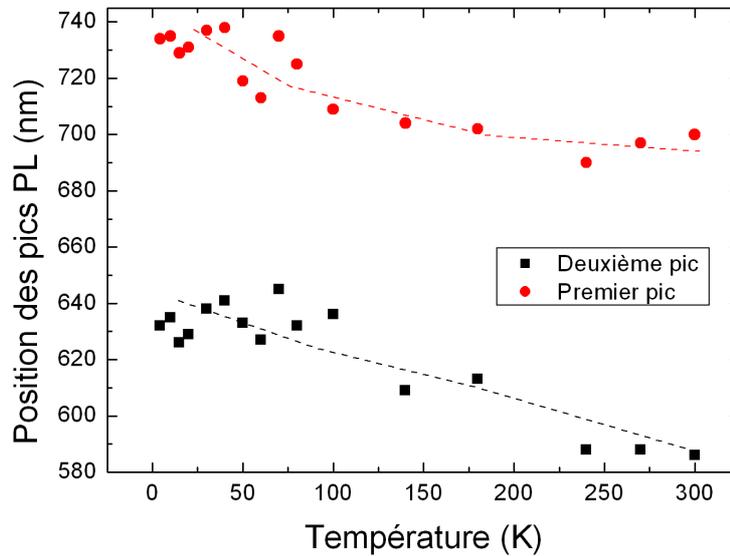


FIG. 4.6 – Position des pics des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 20 ms$ .

des nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 20 \text{ ms}$ . L'intensité de photoluminescence augmente lorsque la température diminue. Le maximum de l'intensité se retrouve autour de 20K, ce qui est légèrement plus grand que la température de maximum de l'intensité PL des nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 100 \text{ ms}$ . La figure 4.6 montre l'évolution des positions des pics déduits par l'ajustement avec deux gaussiennes en fonction de température. Comme pour la série précédente, on retrouve deux familles à 700 - 740 nm et 600 - 630 nm. La famille à 600 - 630 est attribuée à des défauts ou les artéfacts de l'expérience comme auparavant. La famille à 700 - 740 nm représente un déplacement vers le rouge (de 700 nm à 740 nm) lorsque la température diminue. Ce comportement est similaire à des nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 100 \text{ ms}$ .

Normalement, lorsque le temps  $t_{on}$  diminue, la taille des nanocristaux diminue aussi. Cette diminution entraîne des effets de confinement quantique comme le déplacement vers le bleu du pic de photoluminescence. Dans cette expérience, nous n'observons qu'un déplacement léger vers le bleu du pic de PL des nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 20 \text{ ms}$  par rapport à ceux synthétisés pendant  $t_{on} = 100 \text{ ms}$ . Nous suggérons que cela est dû à la couche oxyde des nanocristaux à cause d'un temps assez long d'exposition à l'air. Alors que les nc-Si qui présentent un fort déplacement dans le bleu comme montré sur la figure 4.2 sont des nc-Si dont on a mesuré la PL juste après le dépôt. Une couche oxyde  $SiO_x$  trop épaisse peut bien atténuer la lumière de laser d'excimer (325 nm) lorsque celle-ci pénètre dans les nc-Si. C'est éventuellement la raison pour laquelle qu'il faut protéger les nanocristaux de silicium par une couche de protection mince de a-SiC:H.

### Nanocristaux de silicium recouverts par une couche de a-SiC

La figure 4.7 montre les spectres de photoluminescence en fonction de la température d'une couche de nc-Si synthétisé par plasma pulsé de  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec  $t_{on} = 20 \text{ ms}$ , recouvert par une couche mince de a-SiC:H. Lorsque la température diminue, l'intensité de photoluminescence augmente. Le maximum est atteint aux alentours de 20K. De 20K à 4.2K, l'intensité de photoluminescence diminue légèrement. La figure 4.8 montre l'évolution des positions des pics de PL obtenue par l'ajustement des distributions gaussiennes. Les cinq points rouges (qui représentent les pics de PL à 120 K, 140 K, 180 K, 210 K et 240 K) ont des valeurs bien supérieures que les autres (810 - 825 nm par rapport à <800 nm). En fait, ces spectres ont une autre distribution gaussienne

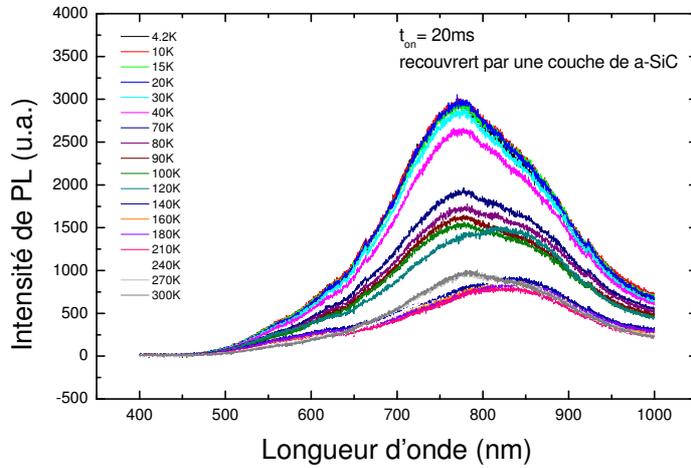


FIG. 4.7 – Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 20\text{ ms}$  et ensuite recouverts par une couche de a-SiC.

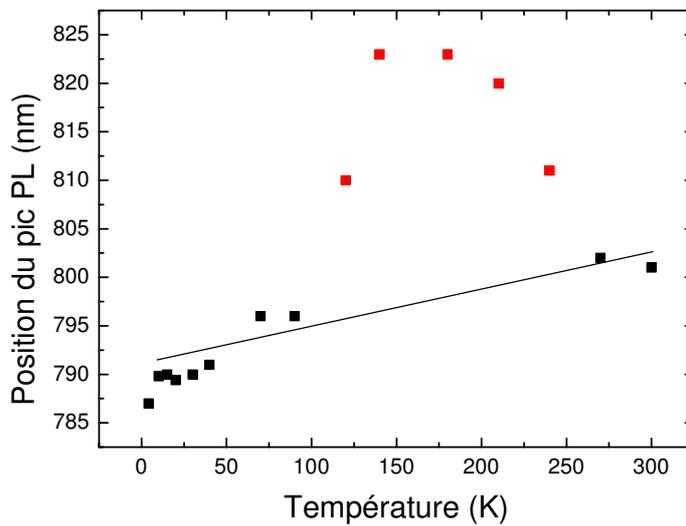


FIG. 4.8 – Position du pic des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 20\text{ ms}$  et en suite recouverts par une couche de a-SiC.

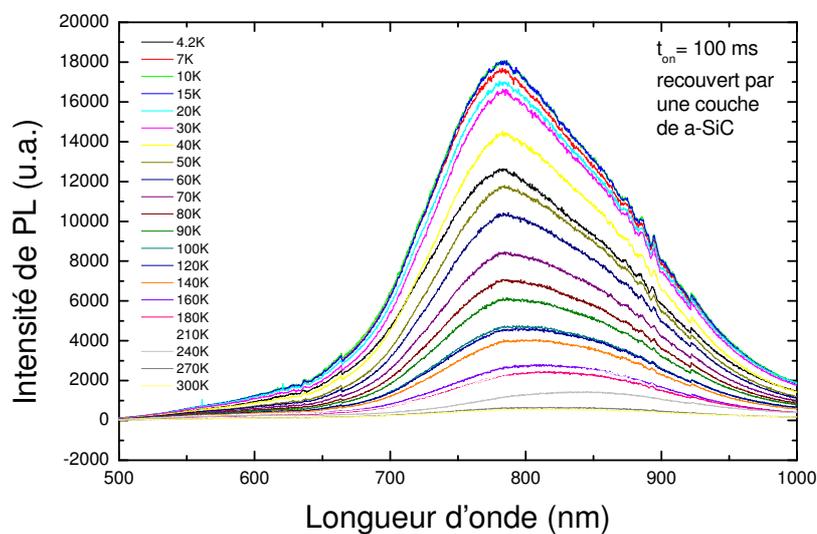


FIG. 4.9 – Photoluminescence en fonction de la température. Les nanocristaux de silicium sont synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 100\text{ ms}$  et en suite recouverts par une couche de a-SiC.

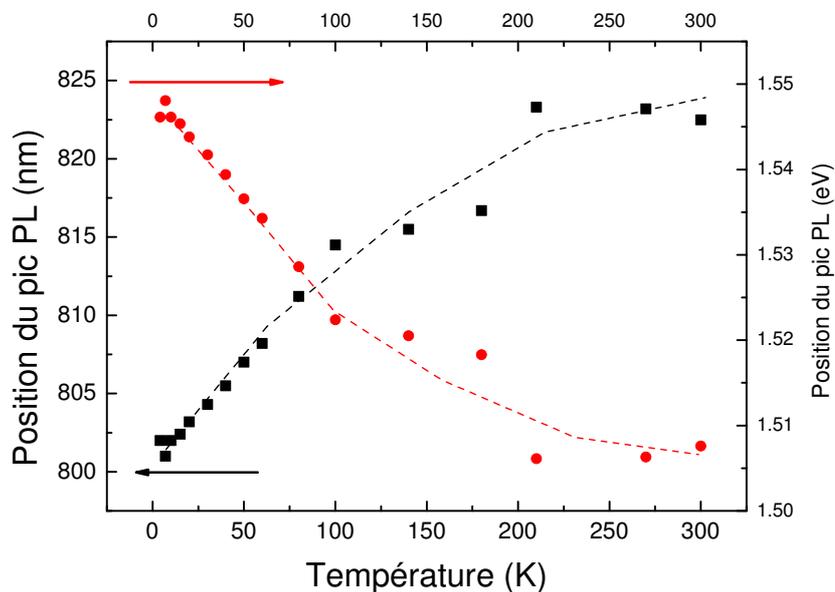


FIG. 4.10 – Position du pic des spectres photoluminescence en fonction de la température pour les nc-Si synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le  $t_{on} = 100\text{ ms}$  et en suite recouverts par une couche de a-SiC.

très large vers 870 nm que nous avons attribué à l'artéfact de l'expérience. En dehors de ces cinq points anormaux, la tendance principale de la position du pic de PL est un déplacement vers le bleu, de 800 nm (1.55 eV) à 300 K à 787 nm (1.58 eV) à 4.2 K, lorsque la température diminue. Cela a un grand accord avec la théorie [152].

La figure 4.9, montre les spectres de PL en fonction de la température d'une couche de nc-Si avec  $t_{on} = 100$  ms recouverte par une couche mince de a-SiC:H. L'intensité de PL augmente lorsque la température diminue et le maximum est aux alentours de 15 K, ce qui est similaire avec le cas des nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 20$  ms. De 15K à 4.2K, l'intensité de PL diminue assez rapidement. La figure 4.10 montre l'évolution de position du pic de PL en fonction de la température. On peut voir un déplacement vers le bleu, de 825 nm (1.51 eV) à 300K à 800 nm (1.55 eV) à 4.2K, de la position du pic PL. Les lignes pointillées sont pour but de présenter la tendance d'évolution principale.

Si on compare la position énergétique des pics de PL de deux types de nc-Si, ceux avec  $t_{on} = 20$  ms et ceux avec  $t_{on} = 100$  ms, on peut voir l'effet de confinement quantique : déplacement vers le bleu lorsque la taille des nc-Si diminue. Dans ce cas, à 300 K, les nc-Si synthétisé pendant  $t_{on} = 20$  ms luminescent à 1.55 eV alors que ceux synthétisés pendant  $t_{on} = 100$  ms à 1.51 eV. Pour ces échantillons, les nc-Si sont protégés par une couche a-SiC:H (grâce à cette protection, la coquille d'oxyde autour du coeur cristallin ne se forme pas. La taille des nanocristaux est compatible avec la taille mesurée par MET (c.f. voir la figure 3.35 du chapitre 3). En plus, lorsque les nc-Si sont passivés par une matrice amorphe (comme a-Si, a-SiC ou SiO<sub>x</sub>) les positions du pic de PL sont généralement dans la zone rouge-infrarouge. Au contraire, les nanocristaux individuels peuvent luminescer dans la gamme de la lumière bleue ou verte. L'effet de confinement quantique reste encore à 4.2K, représenté par un décalage du pic de PL de 1.55 eV (avec les nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 100$  ms) à 1.58 eV (avec les nc-Si synthétisés pendant  $t_{on} = 100$  ms).

Les nc-Si dans cette étude présentent toujours la photoluminescence forte à température ambiante. La position du pic de PL des nc-Si individuels est dans la gamme visible (600 - 700 nm) alors que les nc-Si couverts par une couche de a-SiC:H luminescent dans la gamme entre 750 et 800 nm. Dans l'étude précédente [75], Suendo a montré les propriétés de photoluminescence des couche de nc-Si incorporés dans une matrice a-SiC:H. En fondant sur ces deux études de propriétés optiques de silicium, nous

avons abordé la partie optoélectronique de silicium. Dans la section suivante, les propriétés optoélectroniques des diodes électroluminescentes dont la couche intrinsèque est basée sur (i) les nanocristaux individuels et (ii) ceux incorporé dans une matrice de a-SiC:H seront présentées.

### 4.3 Diodes électroluminescentes

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés électroluminescentes des diodes basées sur les nc-Si. Les diodes PIN sont élaborées de la manière suivante : sur un substrat de verre corning recouvert par une couche d'oxyde transparente conducteur une couche dopée  $n$  est déposée. Sur la couche  $n$ , on dépose une couche intrinsèque. Sur la dernière, on dépose une couche  $p$ . Finalement, les contacts sont déposés par évaporation. Pour optimiser les propriétés optoélectroniques des diodes, tous les paramètres seront mis en jeu :

- Couche d'oxyde transparent conducteur : ITO, ZnO, SnO<sub>2</sub>.
- Couche de silicium dopée  $n$  : a-Si:H ou a-SiC:H .
- Couche dopée  $p$  : a-Si:H, a-SiC:H ou  $\mu c$ -Si .
- Couche intrinsèque : des nanocristaux individuels de silicium, des nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice a-SiC (ce matériau est baptisé pm-SiC). Les nc-Si individuels sont synthétisés par plasma pulsé de  $SiH_4 + H_2 + Ar$  avec le temps d'allumage varié de 25 ms à 100 ms (chapitre 3). Alors que les couches de nc-Si incorporés dans une matrice de a-SiC sont élaborées par plasma continu de  $SiH_4 + CH_4 + H_2$ . Les études préliminaires sur ce matériau ainsi que les conditions de dépôt ont fait l'objet de la thèse de Dr. V. Suendo [75]. Il faut noter également que les diodes basés sur les nc-Si sont élaborées dans deux réacteurs de dépôt (couch  $p$  et  $n$  dans ARCAM Fig. 2.4 et couche intrinsèque dans PLASMAT Fig. 2.2). Au contraire, celles basés sur les nc-Si incorporés dans une matrice a-SiC sont faites dans un seul réacteur ARCAM.
- Contacts : Aluminium, argent ou or.

L'optimisation de l'électroluminescence commence d'abord par des nc-Si individuels et en suite par de nc-Si incorporés dans une matrice (pm-SiC:H). Sur ces dernières, les conditions de dépôt de la couche active ont été le principal sujet d'optimisation. Nous avons trouvé que le rapport entre le débit de gaz  $SiH_4$  par rapport au

débit de  $CH_4$  est le paramètre le plus important pour obtenir une combinaison PIN (couche ITO/couche  $n$ /couche  $i$ /couche  $p$ /contact) qui donne les meilleures diodes électroluminescentes.

#### 4.3.1 Diodes basées sur les nanocristaux de silicium individuels

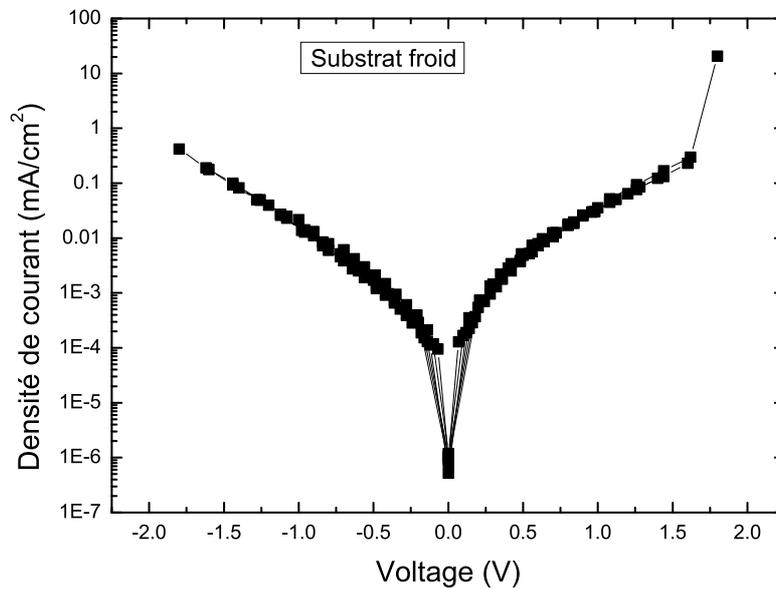


FIG. 4.11 – Caractéristique JV des diodes basées sur des nc-Si synthétisés par plasma pulsé de  $SiH_4 + H_2 + Ar$  pendant  $t_{on} = 25 ms$ .

Les diodes basées sur les nc-Si individuels présentées dans cette étude ont une structure ITO/a-Si :H dopé  $n$ /nc-Si/a-Si :H dopé  $p$ /contact Al. Les caractéristiques J-V de ces diodes dont la couche intrinsèque constituée par des nc-Si synthétisés avec un  $t_{on} = 25 ms$  se trouvent sur la figure 4.11 et sur la figure 4.12 (pour celles avec un  $t_{on} = 100 ms$ ). On peut voir sur les deux figures qu'avec une tension d'injection de 1.5 V, la densité de courant est de l'ordre de  $0.1 mA/cm^2$  et que les deux parties de la courbe (tension d'injection dans le sens de transport des porteurs majoritaires ou inverse) sont symétriques. Ces deux diodes ne représentent pas d'électroluminescence lorsque la tension d'injection augmente. Nous expliquons comme suivant : la couche

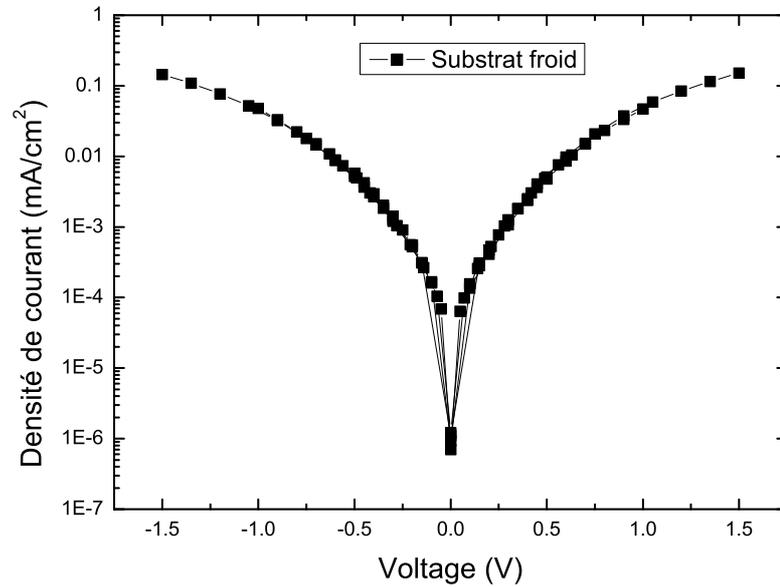


FIG. 4.12 – Caractéristique JV des diodes basées sur des nc-Si synthétisés par plasma pulsé de  $SiH_4 + H_2 + Ar$  pendant  $t_{on} = 100 ms$ .

intrinsèque est constituée par des nc-Si individuels déposés les uns au-dessus des autres. Ces nanocristaux dans aucun cas peuvent remplir tous les espaces entre eux. Par conséquent, la couche intrinsèque devient très poreuse et fragile mécaniquement. Cela provoque une mauvaise interface entre la couche intrinsèque et la couche a-Si:H dopée  $p$  au-dessus, et également celle entre la couche dopée  $p$  et les contacts en aluminium. Si les interfaces ne sont pas de bien définies, le transport de porteurs à travers ces interfaces ne sont plus efficaces. La probabilité d'injection de trous et d'électrons dans un même nanocristal est très petite, ce qui empêche l'électroluminescence. La fragilité de la couche intrinsèque vis-à-vis des chocs mécaniques créés lors de l'expérience de mesure des caractéristiques J-V représente aussi un point à améliorer pour pouvoir obtenir des diodes électroluminescentes.

### 4.3.2 Optimisation de l'électroluminescence des diodes basées sur des nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice d'a-SiC

Nous présentons ici l'étude de l'optimisation de l'électroluminescence des diodes basées sur des nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice de silicium carbone amorphe (que nous appelons le silicium carbone polymorphe hydrogéné : pm-SiC:H). Parmi les divers paramètres qui sont mis en jeu, nous avons fixé les suivants : (i) la couche d'oxyde transparent conducteur est ITO (ii) la couche dopée  $n$  : a-Si (iii) la couche dopée  $p$  : un gradient de dopage, non-dopé vers l'interface de la couche intrinsèque et dopé vers l'interface avec les contacts (iv) les contacts sont en or. Les couches intrinsèques de pm-SiC:H sont synthétisées par plasma  $SiH_4 + CH_4 + H_2$ , le rapport entre le débit de  $SiH_4$  et  $CH_4$  est le facteur majeur d'ajustement expérimental pour obtenir des diodes électroluminescentes.

#### Caractérisations préliminaires des couches intrinsèques

La figure 4.13 présente la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction électrique des couches intrinsèque pm-SiC:H synthétisées par plasma  $SiH_4 + CH_4 + H_2$  dont les conditions de dépôt sont : 200 sccm de  $H_2$ , 20 W de puissance RF, la température de l'électrode RF et du porte-substrat est de 200°C, la pression totale est 2500 mTorr, le rapport de débit  $SiH_4/CH_4$  est varié 2/100 (a), 4/100 (b), 4/75 (c) et 4/50 (d). Le tableau 4.1 montre les paramètres de Tauc-Lorentz correspondent aux fonctions électriques présentées sur la figure 4.13. Parmi ces quatre échantillons, celui qui correspond au rapport  $SiH_4/CH_4=2/100$  se distingue clairement des autres : le gap optique est beaucoup plus grand (2.66 eV par rapport à 2.18 - 2.28 eV) alors que le paramètre de désordre C est petit (4.45 par rapport à 7.38) et le paramètre de densité A est plus petit (44 eV par rapport à 98 - 128 eV). Les trois autres (b)-(d) ont des tendances assez nettes lorsque le rapport de débit  $SiH_4/CH_4$  augmente : (i) le gap optique diminue (ii) le paramètre de densité A augmente et particulièrement l'échantillon (d) représente un meilleur paramètre de désordre 4.35.

Les paramètres du modèle Tauc-Lorentz jouent un rôle essentiel sur l'optimisation des diodes. En particulier on note que : (i) la diminution du gap optique facilitera l'injection des porteurs majoritaires et (ii) l'augmentation de la densité améliorera

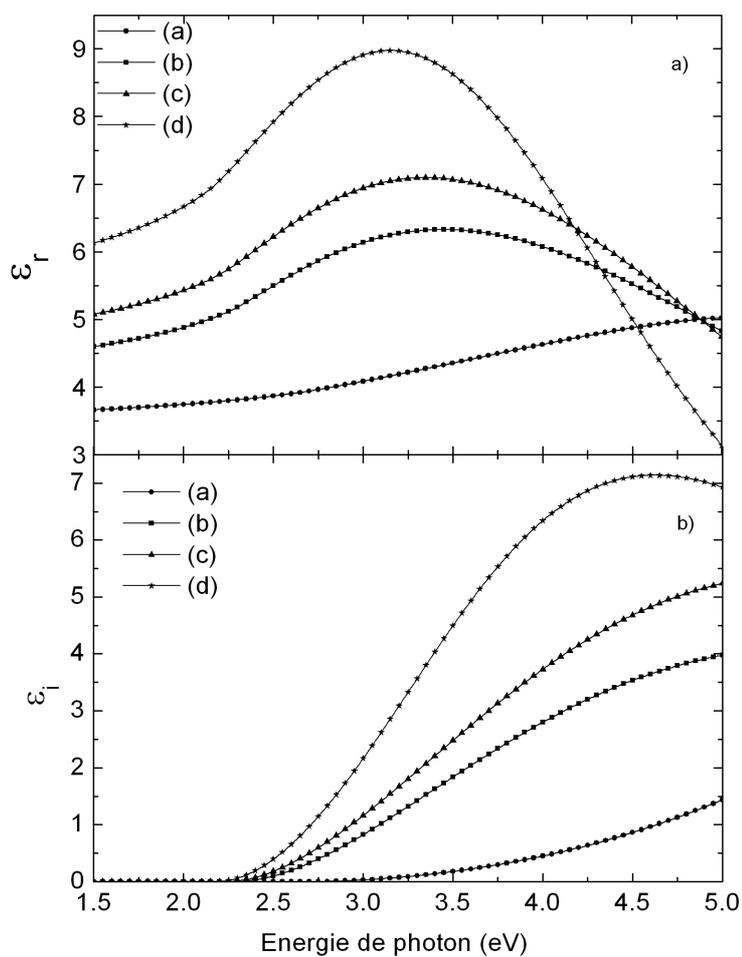


FIG. 4.13 – Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique des couches intrinsèques de pm-SiC:H synthétisées par plasma continu de  $SiH_4 + CH_4 + H_2$ . Les conditions de dépôt sont fixes sauf le rapport de débits  $SiH_4/CH_4$  (a) 2/100 (b) 4/100 (c) 4/75 (d) 4/50.

Échantillon	Rapport $SiH_4/CH_4$	$E_g$ (eV)	$\epsilon_\infty$	A (eV)	$E_0$	C
A701205	2/100	2.66	1.88	44.12	6.96	4.45
A701202	4/100	2.28	2.43	98.82	5.00	7.37
A702262	4/75	2.23	1.41	121.70	5.14	7.38
A702263	4/50	2.18	1.55	128.10	4.18	4.35

TAB. 4.1 – Paramètres de du modèle Tauc-Lorentz déduits par l’ajustement des spectres d’ellipsométrie des couches de pm-SiC.

l’interface entre la couche intrinsèque et les couches dopées, donc un mieux transport des porteurs.

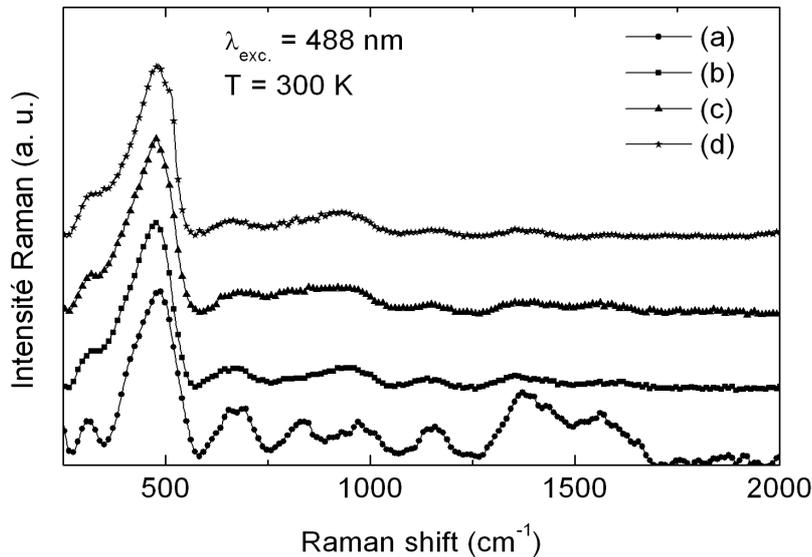


FIG. 4.14 – Spectres Raman des couches intrinsèques de pm-SiC:H synthétisées par plasma continu de  $SiH_4 + CH_4 + H_2$ . Les conditions de dépôt sont pareilles sauf le rapport de débit  $SiH_4/CH_4$  (a) 2/100 (b) 4/100 (c) 4/75 (d) 4/50.

La figure 4.14 montre des spectres Raman de ces quatre échantillons. En général, ces quatre couches ont une signature de silicium amorphe avec un pic assez large  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ . Sur la couche (a) on peut voir des pics des liaisons C-C au alentours de  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Nous suggérons que ces liaisons C-C proviennent des grains de carbone. Ce sont ces grains qui sont les responsables du grand gap obtenu avec l’ajustement du modèle Tauc-Lorentz sur le spectre d’ellipsométrie. Sur l’échantillon (d), il y a un léger épaulement à  $510\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la présence des nanocristaux de silicium. Cela

est à corréler avec la diminution du paramètre de désordre  $C$  vers une valeur de 4.35. Ce sont ces nanocristallites qui jouent le rôle des centres de recombinaisons radiatives pour les diodes basées sur ce matériau.

### Optimisation de l'électroluminescence

Les matériaux caractérisés dans la section précédente sont utilisés dans la couche intrinsèque de la structure PIN des diodes électroluminescentes dans cette partie. La figure 4.15 présente les caractéristiques courant-tension des diodes basées sur les couches pm-SiC:H. La diode numéro 1 a la couche  $i$  correspondant au matériau (b) dans la table 4.1, la diode numéro 2 correspond au matériau (d). On peut voir que pour la couche numéro 1 est presque symétrique mais avec un courant beaucoup plus faible. On retrouve ici un cas similaire comme les diodes basées sur les nc-Si individuels. Cela est dû principalement à la faible densité du matériau et au grand gap optique.

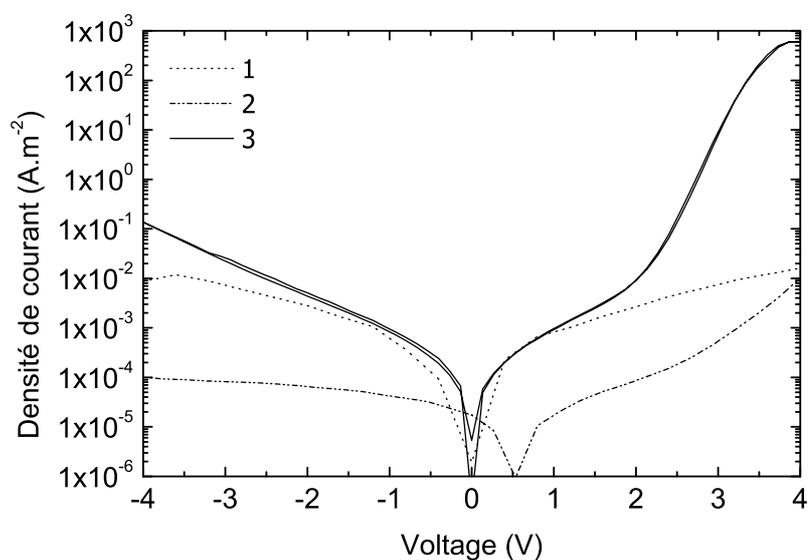


FIG. 4.15 – Caractéristiques courant-tension à température ambiante des diodes PIN basées sur le matériau pm-SiC:H. La courbe (1) et (2) correspondent aux diodes dont la couche intrinsèque est constituée des matériaux (b) et (d). La courbe (3) correspond au matériau synthétisé avec une légère optimisation des conditions de dépôts : (i) une augmentation de pression totale à 3500 mTorr et (ii) augmentation du rapport de débit  $SiH_4/CH_4$  : 2/100 pour (1), 4/50 pour (2) et 3/25 pour (3).

En augmentant le rapport de débit  $SiH_4/CH_4$ , la courbe numéro 2 présente une meilleure caractéristique courant-tension : un décalage de 2 ordres de grandeur entre le maximum de courant direct et inverse. Ces deux diodes ont un seuil de tension d'environ 4 V, au-dessus de laquelle elles sont endommagées. La courbe numéro 3 correspond à la diode dont la couche intrinsèque est synthétisée avec une autre optimisation des conditions de dépôt : (i) une augmentation de pression totale à 3500 mTorr et (ii) augmentation du rapport de débit  $SiH_4/CH_4$  : 2/100 pour (1), 4/50 pour (2) et 3/25 pour (3). Le couplage de ces deux effets est l'augmentation de la pression partielle  $SiH_4$  dans le mélange gazeux ce qui favorise la croissance et la formation des nanocristaux de silicium dans le plasma. La conséquence est que l'on peut incorporer plus de nanocristaux de silicium dans la matrice de amorphe de silicium carbone, et on a donc des couches de meilleure qualité d'électroluminescence comme avait montré dans [156]. Cette diode présente une très bonne caractéristique courant-tension avec le rapport de rectification de 6 ordres de grandeur. La tension de seuil pour l'électroluminescence est d'environ 4 V.

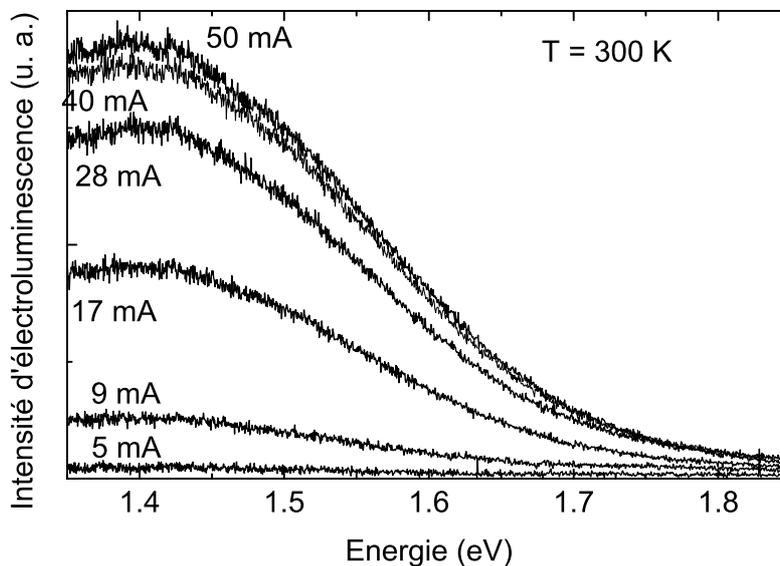


FIG. 4.16 – Spectres électroluminescence à la température ambiante de la diode numéro (3) sur la figure 4.15.

La figure 4.16 présente les spectres électroluminescence à température ambiante

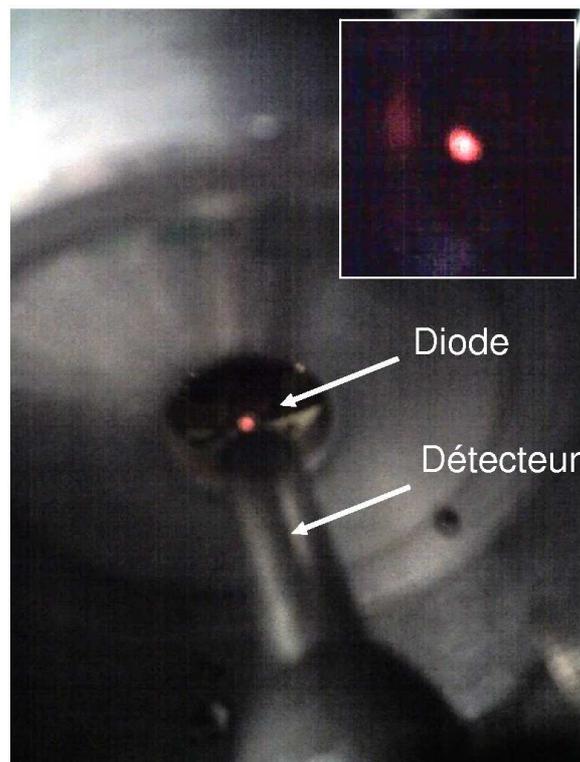


FIG. 4.17 – Photo d’une diode électroluminescente en fonctionnement.

de la diode numéro (3) (c.f. voir la figure 4.15) en fonction de courant d’injection des porteurs majoritaires (de 5 à 50 mA). L’électroluminescence est observable à l’oeil nu comme montre sur la figure 4.17. En augmentant le courant d’injection, l’intensité d’électroluminescence augmente et atteint le régime de saturation vers 50 mA. La tension d’injection correspondant est entre 3 et 4 V. L’ajustement avec une distribution gaussienne donne la position du pic électroluminescence à 1.4 eV.

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé l’étude des propriétés optiques des couches des nanocristaux individuels et ceux qui sont incorporés dans une matrice de a-SiC:H et également les propriétés optoélectroniques des diodes basées sur ces deux matériaux. Sur les couches de nc-Si individuels, un effet de confinement quantique illustrés par un déplacement vers le bleu très fort du pic de PL de 1.74 eV à 2.23 eV lorsque la taille des nc-Si est diminuée par le biais d’une diminution du temps de synthèse de

$t_{on} = 50 \text{ ms}$  à  $25 \text{ ms}$ . Les nc-Si sont oxydés assez rapidement sous exposition à l'air. La couche d'oxyde qui entoure les nanocristaux joue le rôle de couche de passivation et permet aux nc-Si de luminescer fort dans la gamme visible. La passivation avec une couche de a-SiC:H montre les effets de confinement quantique moins importants, mais toujours présentes.

L'étude de la photoluminescence en fonction de la température montre une signature du comportement inhabituel de l'intensité de PL. Elle atteint son maximum aux alentours de 20K, ce qui est différent à la valeur dans la littérature. Cet effet est expliqué par la séparation de l'état excité de l'exciton : les états triplet et singlet. Le temps de déclin dans ces deux états est différent, ce qui est à l'origine de la diminution de l'intensité de photoluminescence à basse température. Les nanocristaux de silicium passivés par une couche a-SiC présentent un léger décalage vers le bleu du pic de PL (de 1.51 eV vers 1.55 eV) lorsque la température diminue de 300K à 4.2K. Cela est en bon accord avec les études théoriques [152].

A cause de la porosité et de la fragilité des couches constituées seulement par des nanocristaux de silicium, les diodes basées sur ces derniers ne présentent pas de bonnes caractéristiques courant-tension ni d'électroluminescence. Une étape d'optimisation des propriétés optoélectroniques consiste à incorporer ces nc-Si dans une matrice de silicium carbone amorphe. Fondé sur l'étude précédente de dépôt des couches pm-SiC :H [75], une combinaison de la structure PIN a été trouvée pour avoir l'électroluminescence à température ambiante : (i) couche transparente conductrice est ITO (ii) couche dopée  $n$  est a-Si :H (iii) couche intrinsèque  $i$  est pm-SiC:H dont les conditions dépôt correspondent à 3500 mTorr de pression totale, 20 W de puissance, 200°C de température, 200 sccm de  $H_2$ , 3 sccm de  $SiH_4$ , 25 sccm de  $CH_4$  (iv) la couche dopée  $p$  est a-SiC avec un dopage graduel de non dopé à l'interface avec la couche  $i$  et dopé à l'interface des contacts (v) les contacts sont en or. Cette diode donne de l'électroluminescence sous 4 V de tension et minimum de 5 mA de courant d'injection directe. La position du pic électroluminescence est vers 1.4 eV. L'intensité de l'électroluminescence atteint le régime de saturation lorsque le courant d'injection est plus grand que 50 mA.

## Chapitre 5

# Nanoélectronique

## 5.1 Injection et détection de charges dans les nanocristaux par microscopie à pointe

L'histoire des expériences d'injection et de détection de charges locales à la surface et leur potentiel associé remonte aux années 1989 - 1991. La première publication était l'état de l'art d'un groupe de recherche chez IBM en Californie où D. Rugar *et al.* ont mis au point une technique pour détecter  $\sim 100$  charges élémentaires [157] et puis une image de charge surfacique de 5 zones différentes, dont 3 charges positives et 2 charges négatives [158]. Ils ont employé une technique de microscopie à pointe métallique ; le bimorphe est vibré par une excitation de fréquence  $\omega_1$  dont l'enveloppe est modulée à une fréquence  $\omega_2$  [158]. Le signal d'amplitude de vibration en  $\omega_1$  revient au circuit de feedback en axe z du tube piézoélectrique alors que le signal en  $\omega_2$  donne une approximation qualitative de la charge surfacique. En 1991, l'équipe de recherche (IBM à New York), Nonnenmacher *et al.*, a présenté une autre technique de microscopie à pointe pour quantifier le potentiel de contact entre deux métaux [159]. Elle a donné naissance de la microscopie à force de Kelvin (KFM) qui permet de prendre une image de potentiel de surface avec une précision de 0.1 mV et une résolution latérale plus petite que 50nm.

En 1999, T. D. Kraus *et al.* ont utilisé une technique de microscopie à force électrostatique (EFM) dans laquelle on applique une tension alternative avec une fréquence bien au-dessous de la valeur résonante du levier ; la tension alternative est ajoutée à tension continue  $V_{dc}$  [160]. En mesurant la différence de la fréquence résonante induite par les forces électrostatiques sur des nanocristaux de CdSe avec une modélisation de l'interaction pointe-surface, ils arrivent à détecter un électron par nanocristal.

En 2001, E. Boer *et al.* estiment le nombre d'électrons injectés dans des nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice de  $SiO_2$  en mesurant la hauteur apparente créée par la charge locale [161]. Cette estimation se base sur la somme terme à terme de l'interaction coulombienne en supposant que la pointe est une sphère de charge et que la surface est constituée par un réseau de charges ponctuelles [162]. Après un ajustement des mesures, ils trouvent une moyenne de  $350 \pm 90$  électrons injectés dans des nanocristaux (soit 4 électrons par nanocristal). En suite en 2003,

S. Banerjee et al. montrent aussi une technique d'ajustement de la hauteur apparente d'un nanocristal déposé sur une surface de  $SiO_2$  avant et après l'injection de charge [163]. Le résultat de l'ajustement donne une moyenne de  $\sim 400$  électrons injectés dans un nanocristal de silicium de taille 10nm.

En 2004, T. Mélin et al. présentent une étude détaillée sur l'estimation quantitative des charges dans un nanocristal semiconducteur [164]. L'analyse s'intéresse d'abord à l'effet d'un nanocristal non-chargé sur la différence de fréquence de résonance  $\Delta f_\epsilon$  et ensuite celui d'un nanocristal chargé  $\Delta f_Q$ . Le rapport  $R = \Delta f_Q / \Delta f_\epsilon$  est modélisé en premier temps sur l'interaction électrostatique pointe nanocristal selon la géométrie plan-plan, et ensuite est étendu aux géométries plus réalistes comme hémisphère, cône et cylindrique du nanocristal. Finalement, cette étude s'adresse à des géométries arbitraires et aussi dans le cas d'une application d'une tension alternative sur la pointe EFM. La quantité de charge injectée dans un nanocristal de taille 50nm estimé par cette technique est de l'ordre 200 trous (tension d'injection de 5V), -140 électrons (tension d'injection de -5V) et ainsi que la détection de l'interaction dipôle-dipôle des charges images [165]. En utilisant EFM dans ultra-vide, S. Decossas arrive à détecter une quantité de 4e suivie d'une saturation de charge injecté à 12e en fonction de temps d'injection et une relation linéaire entre la charge injecté et la tension d'injection [166].

Les techniques de détection de charge par microscopie à pointe se basent sur deux mesures : (i) la composante continue  $V_{dc}$  de la tension appliquée sur la pointe qui annule la composante de force capacitive en premier ordre de la fréquence de modulation (ii) la différence de fréquence de résonance induite par la présence du nanocristal et de la charge. Ces mesures sont fondées sur l'interaction entre la pointe et la surface, dont l'énergie peut être déconvoluée en deux parties : (i) celle de courte portée (les forces Van der Waals) et (ii) celle de longue portée (les forces coulombiennes).

$$U = U_{VdW} + U_{coulombien} \quad (5.1)$$

Si on applique à la pointe une tension  $V = V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t)$  et si la distance entre la pointe et la surface est suffisamment grande, seulement le terme coulombien est pris en compte dans l'expression du potentiel d'interaction pointe-surface. Sans la présence de nanocristal, le potentiel coulombien est modélisé sous forme du potentiel

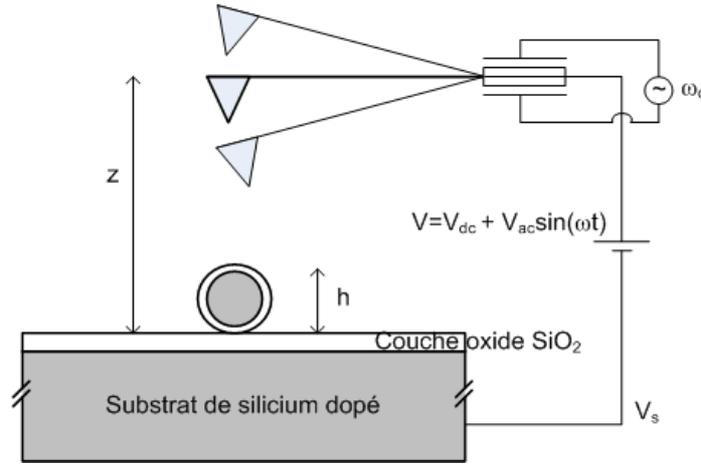


FIG. 5.1 – Schéma de l'expérience d'injection et de détection de charge par microscopie à pointe dans un nanocristal de silicium déposé sur un wafer dopé et couvert d'une couche mince de  $SiO_2$

capacitif

$$U_{coulombien} = \frac{1}{2}C(V - V_s)^2 \quad (5.2)$$

Avec la présence d'un nanocristal non-chargé, le potentiel capacitif est modifié par un terme perturbatif (si  $h/\epsilon \ll z$ ,  $\epsilon$  est le coefficient diélectrique du nanocristal)

$$U_{coulombien} = \frac{1}{2}C(V - V_s)^2 + \frac{1}{2}\Delta C(V - V_s)^2 \quad (5.3)$$

$$\Delta C \propto \frac{\epsilon_0 h}{z^2} \quad (5.4)$$

Avec la présence d'un nanocristal chargé  $Q$ , il y a une charge induite  $Q_1$  sur le substrat dopé et  $Q_2$  sur la pointe conductrice (c.f. voir la figure 5.2). Dans le cas idéal, la charge  $Q_1$  est égale à  $-Q$  ce qui forme un dipôle électrique séparé d'une distance  $h + d \approx h$ . La charge  $Q_2$  sur la pointe est l'image du dipôle  $Q-Q_1$ , ce qui est donc un autre dipôle [164]. Lorsqu'on applique une tension sur la pointe, le potentiel coulombien d'interaction pointe-surface-nanocristal est ajoutée par deux termes : (i) l'interaction entre le dipôle à la surface et la charge sur la pointe due à la tension d'application  $U_{dipole-charge}$  (ii) l'interaction entre deux dipôles induits  $U_{dipole-dipole}$ . Le potentiel d'interaction se réécrit sous la forme :

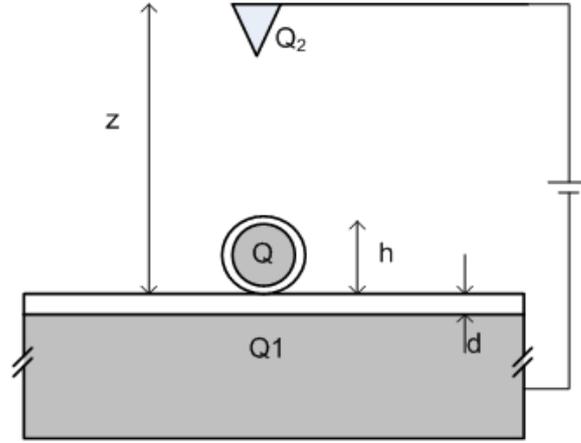


FIG. 5.2 – Schéma des charges induites par la présence d'un nanocrystal chargé  $Q$ .  $Q_1$  est la charge induite sur le substrat dopé et  $Q_2$  est la charge induite sur la pointe conductrice.

$$U_{\text{coulombien}} = \frac{1}{2}C(V - V_s)^2 + \frac{1}{2}\Delta C(V - V_s)^2 + U_{\text{dipole-charge}} + U_{\text{dipole-dipole}} \quad (5.5)$$

Les forces électrostatiques entre la pointe et la surface sont obtenues en dérivant l'expression du potentiel 5.5 par rapport à  $z$  :

$$\mathbf{F} = -\nabla_z U_{\text{coulombien}} \quad (5.6)$$

$$\mathbf{F} = -\nabla_z \left( \frac{1}{2}C(V - V_s)^2 + \frac{1}{2}\Delta C(V - V_s)^2 + U_{\text{dipole-charge}} + U_{\text{dipole-dipole}} \right) \quad (5.7)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{capacitive}}^{\text{pointe-surface}} + \mathbf{F}_{\text{capacitive}}^{\text{pointe-nc-surface}} + \mathbf{F}_{\text{dipole-charge}} + \mathbf{F}_{\text{dipole-dipole}} \quad (5.8)$$

En ne gardant que les composants de la force en premier ordre de  $\omega$ , on a [160]

$$F(\omega) = \left( \frac{\partial C}{\partial z}(V_{dc} - V_s) + \frac{QC}{4\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{Q_1 C}{4\pi\epsilon_0 \left(z + \frac{h+d}{\epsilon}\right)^2} + \frac{\partial C}{\partial z} \frac{Q_2}{C} \right) V_{ac} \quad (5.9)$$

En tenant compte l'expression  $Q_1 = -Q$ ,  $Q_2$  est un dipôle qui peut être négligé,  $d \approx 0$  et  $h/\epsilon \ll z$ .  $F_\omega$  peut s'écrire :

$$F(\omega) = \left( \frac{\partial C}{\partial z}(V_{dc} - V_s) + \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{CQh}{\epsilon z^3} \right) V_{ac} \quad (5.10)$$

Le deuxième terme est purement l'interaction entre le dipôle à la surface et la charge créée sur la pointe par la tension sinusoïdale  $V_{ac} \sin(\omega t)$ .

Dans le chapitre 3, nous avons montré une étude expérimentale de la synthèse des nanocristaux de silicium par l'utilisation des plasmas pulsés de  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . Nous avons indiqué que dans certaines combinaisons des paramètres de dépôt, les nanocristaux peuvent être synthétisés. Dans cette étude d'injection et de détection de charge, les nanocristaux de silicium synthétisés dans le plasma correspondent aux conditions suivantes : 5 sccm de  $SiH_4$ , 50 sccm de  $H_2$ , 50 sccm de  $Ar$ , à la pression de 2800 mTorr, 20 W de puissance RF, 2 cm de distance inter-électrode, et 150°C de température. Les nanocristaux de silicium peuvent être collectés sur le porte-substrat lateral (non refroidi) en retrait de 5 cm de la boîte à plasma. La taille de ces nanocristaux dépend de la durée du pulse de plasma. Nous avons préparé quatre échantillons synthétisés avec  $t_{on}=100$  ms, 50 ms, 25 ms et 20 ms. Afin d'étudier les effets du dopage sur les propriétés électroniques de nanocristaux, nous avons ajouté des gaz dopant (1 sccm de  $PH_3$  diluée à 2% dans  $H_2$  pour le dopage  $n$  et 1 sccm de TMB pour le dopage  $p$ ). Nous avons utilisé les substrats de silicium intrinsèque, dopé  $n$  et  $p$  pour étudier les effets du substrat sur l'état initial des charges dans les nanocristaux. Dans ce chapitre, nous allons montrer une étude d'injection de charge dans ces nanocristaux par KFM et EFM. La KFM est une technique d'imagerie de potentiel à la surface et la EFM est celle d'imagerie de la différence de la fréquence résonante du levier  $\Delta f$ . Cependant, le tronc de ces deux techniques se base sur l'analyse des forces électrostatiques s'exerçant entre la pointe de la sonde et la surface de l'échantillon.

## 5.2 KFM

Les études de KFM ont été faites sur deux systèmes différents :

1. KFM basé sur AFM SPA400 (Seiko Instruments Inc.) : en utilisant des leviers de silicium recouvert par une couche de rhodium dont le rayon de courbure de la pointe est 35nm. Le coefficient de raideur du levier est 1.8 N/m, la fréquence résonante est 2KHz. Cet appareil se trouve à Tokyo Insitute of Technology, dans le laboratoire du professeur S. Oda.
2. KFM se trouvant à IEMN (Veeco System) : La fréquence résonante du levier est soit  $\sim 70$ kHz, soit  $\sim 150$ Hz et la constante de raideur est de l'ordre de quelques

N/m.

Pour le système KFM à Tokyo Institute of Technology, l'image de topographie et l'image de potentiel à la surface sont enregistrées simultanément à l'air en utilisant deux circuits de feedback [167]. Le feedback de potentiel est choisi de manière à annuler l'effet du terme en premier ordre de la fréquence de tension appliquée à la pointe  $\omega$  (c.f. voir l'expression 2.41 du chapitre 2). Mais avec la présence d'un nanocrystal chargé sur la surface, l'expression des forces électrostatiques en  $\omega$  est ajoutée d'un terme d'interaction entre le nanocrystal et la charge sur la pointe créée par la tension alternative (c.f. l'équation 5.9, 5.10). Dans ce cas, si la tension de la surface (wafer de silicium)  $V_s$  est constante, les valeurs  $\Delta V_{dc} = V_{dc} - V_s$  caractériseront le rapport de force entre celle capacitive en présence du nanocristaux et celle de dipôle surfacique et charge de la pointe. La valeur de charges dans un nanocrystal peut être quantifiée à partir d'un modèle de capacitance entre le levier et la surface en tenant compte le nanocrystal [164].

Pour le système KFM à IEMN, la technique de prendre des images de potentiel est de manière suivante : pour chaque passage de la pointe (i) le profil de la surface est enregistré en mode contact intermittent (ii) le levier revient au point de départ pour refaire le même passage mais en répétant le profil déjà enregistré et la distance entre la pointe et la surface est augmenté (mode non-contact). Grâce à cette grande distance, l'interaction Van der Waals de courte portée devient négligeable par rapport à la force électrostatique lors de l'application d'une tension sur la pointe. Les valeurs de potentiel sont celles qui ... Un inconvénient de ce système est que la résolution latérale du l'image KFM est bien inférieure à celle d'AFM.

Nous avons déposé une série d'échantillons de nanocristaux de silicium synthétisés par plasma pulsés dont le temps de dépôt est varié : 20 ms, 25 ms, 50 ms et 100 ms. Les nanocristaux sont déposés sur les substrats de silicium cristallin dopé n. Le temps de dépôt est environ 40 minutes. Cela correspond à 1200 pulses de plasmas, et donc 1200 cycles de génération de nanocristaux. Ces échantillons sont étudiés par AFM avec la technique d'application d'une tension alternative  $V_{pointe} = V_{dc} + V_{ac} \sin(\omega t)$ . L'image de potentiel est constitué, en même temps avec les images topographique, par la cartographie de  $V_{dc}$  qui annule le composant de la force électrostatique en  $\sin(\omega t)$  [167].

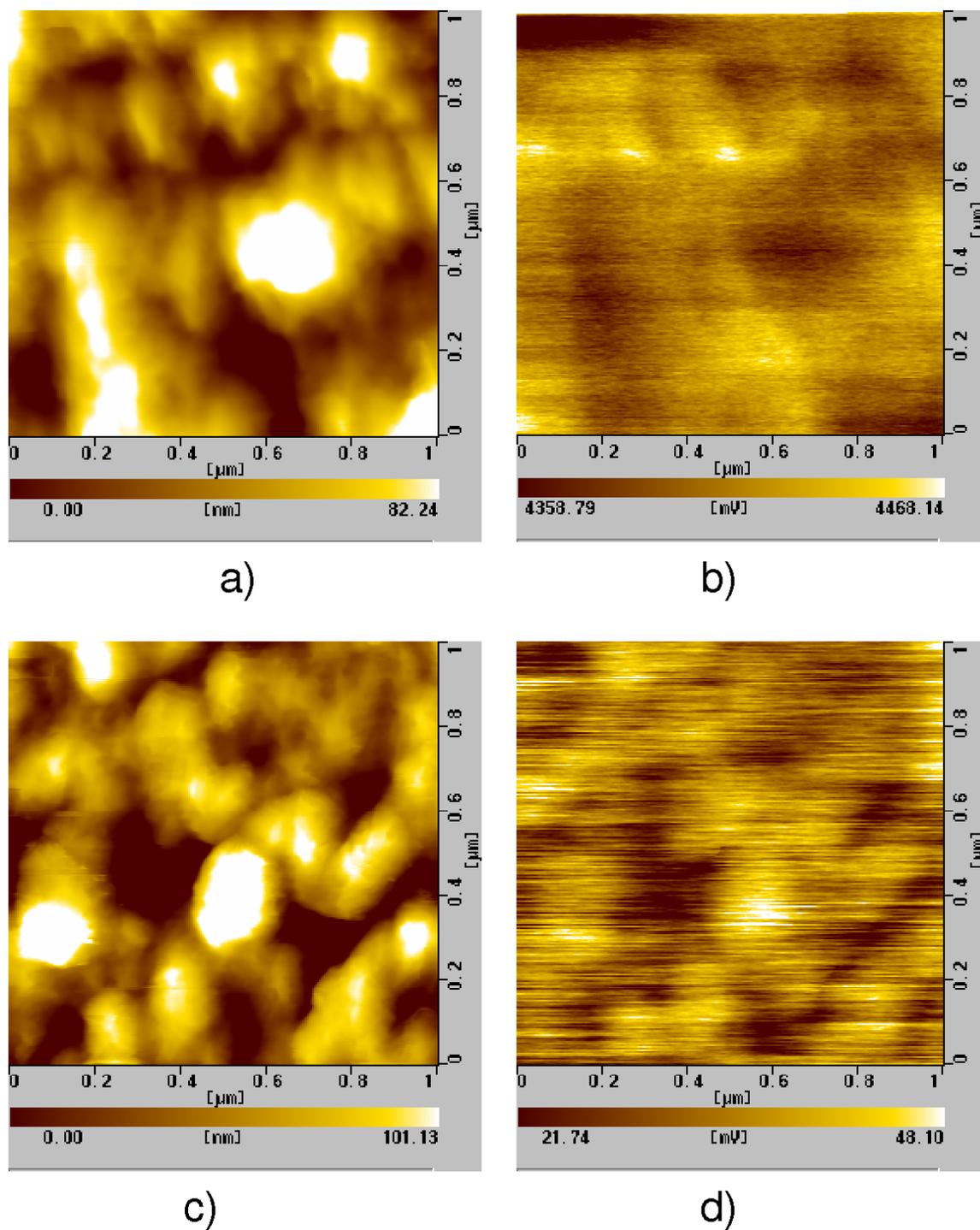


FIG. 5.3 – Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthétisés avec  $t_{on} = 100$  ms (haut) et  $t_{on} = 50$  ms (bas). Les échantillons sont restés intact après le dépôt.

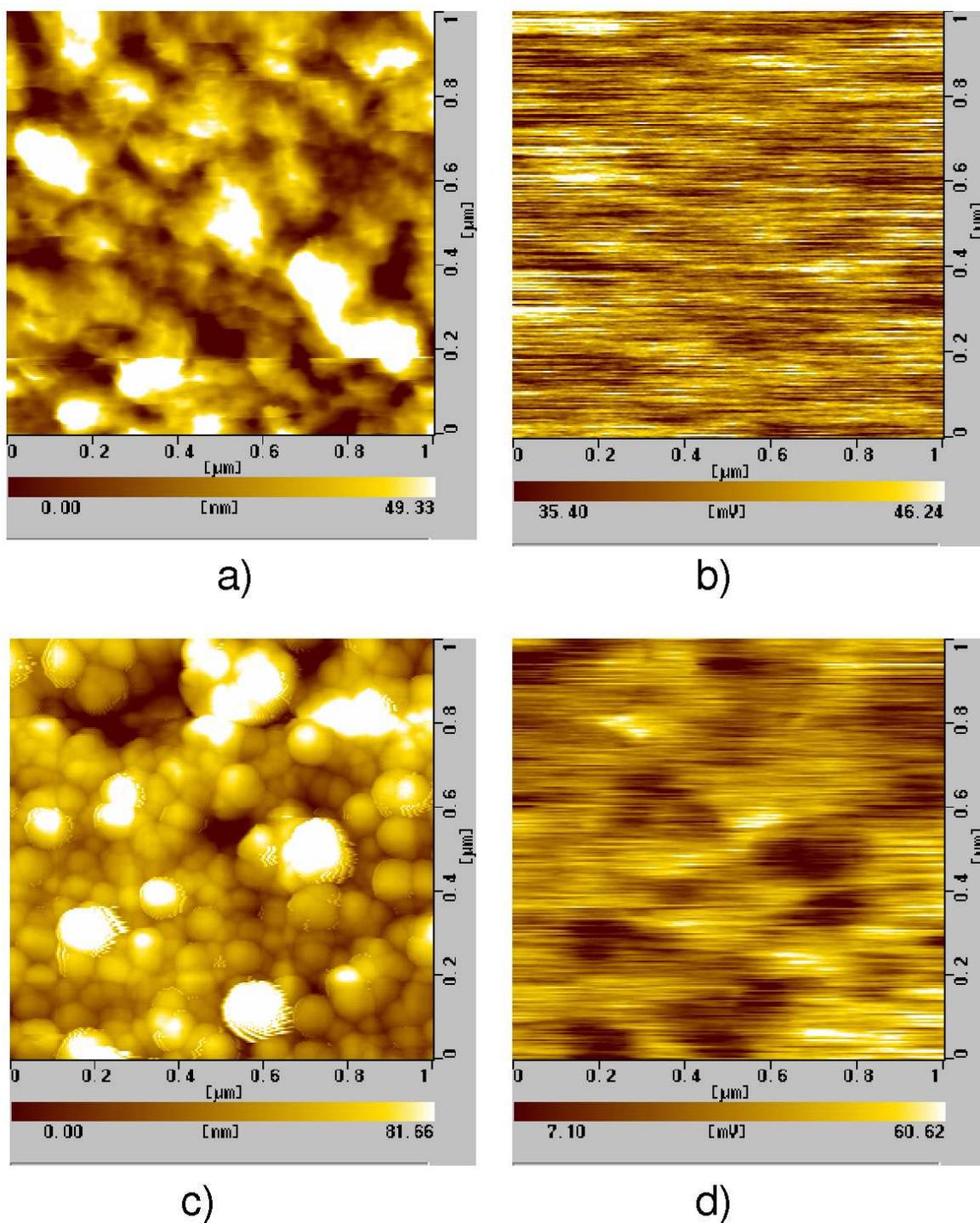


FIG. 5.4 – Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthétisés avec  $t_{on} = 25$  ms (haut) et  $t_{on} = 20$  ms (bas). Les échantillons sont restés intacts après le dépôt.

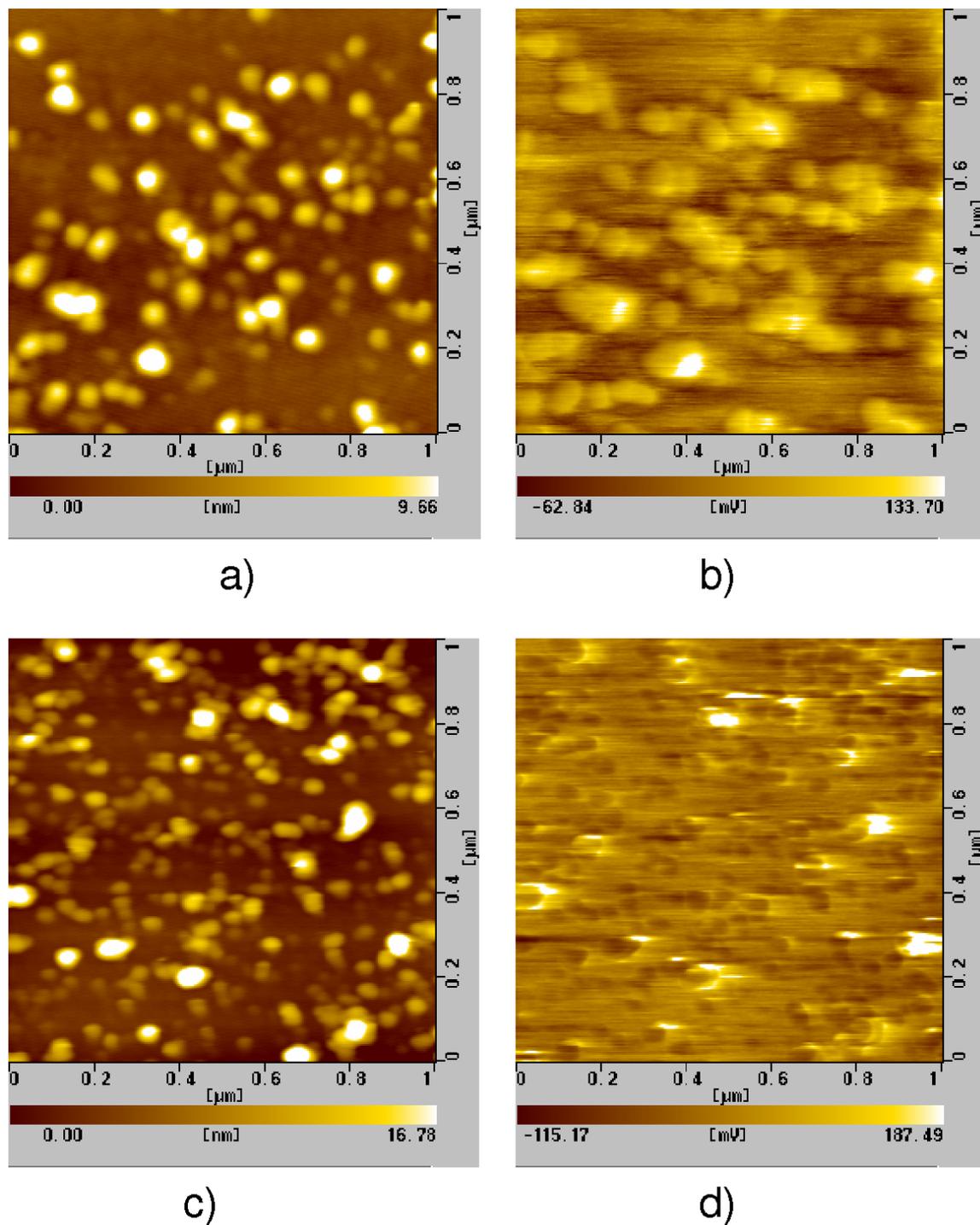


FIG. 5.5 – Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthétisés avec  $t_{on} = 100$  ms (haut) et  $t_{on} = 50$  ms (bas). Les échantillons sont rincés dans l'éthanol ultra-son pendant 1h.

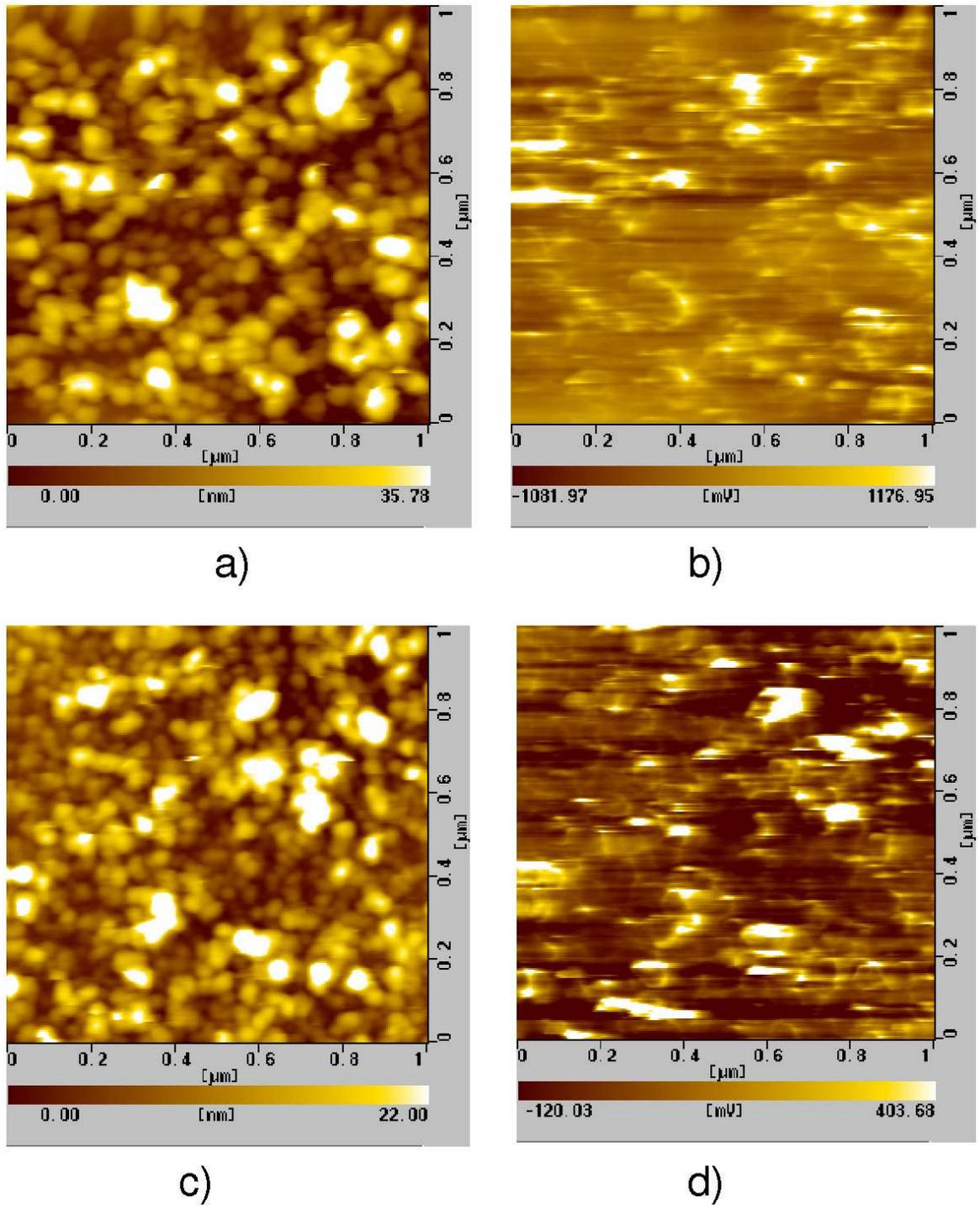


FIG. 5.6 – Image topographique AFM mode non contact (a) et (c) et potentiel KFM (b) et (d) sur les nanocristaux de silicium synthésés avec  $t_{on} = 25 \text{ ms}$  (haut) et  $t_{on} = 20 \text{ ms}$  (bas). Les échantillons sont rincés dans l'éthanol ultra-son pendant 1h.

La figure 5.3 montre les images topographiques (potentiel) de la surface des échantillons de nanocristaux dont la durée de pulse  $t_{on}$  est 100 ms image a (b) et 50 ms image c (d). La figure 5.4 même chose sauf que la durée de pulse est changé, 25 ms pour a (c) et 20 ms pour b (d). On peut voir que la topographie des nanocristaux n'est pas très nette qui est due à les interactions entre la pointe AFM et les nanocristaux non-passivés ; sauf l'image topographique de l'échantillon avec  $t_{on} = 20$  ms, en augmentant l'amplitude de vibration du levier, on peut visualiser clairement les nanocristaux. Les images de potentiel KFM sur ces types d'échantillons ne sont pas de bon contraste. Cependant, sur les échantillons avec  $t_{on} = 100$  ms et  $t_{on} = 20$  ms les zones de bas potentiel correspond aux nanoparticules alors que on trouve les contrastes inverse sur l'image KFM de l'échantillons avec  $t_{on} = 50$  ms. Une autre remarque la surface d'échantillon n'est pas visualisée sur toutes les images.

Pour le but d'avoir des nanocristaux individuels pour les manipulations à AFM/KFM et de réduire l'interaction entre la pointe et les nanoparticules, ces échantillons sont passivés à l'éthanol dans ultra-son à la température ambiante pendant 1 heure. Après cette procédure de passivation, nous avons obtenus deux types de nanocristaux : ceux qui sont dilués dans le solvant et ceux qui restent sur la surface du wafer. Nous avons extrait ensuite des gouttes de solvant contenant les nanocristaux sur un wafer bien nettoyé. Après l'évaporation de l'éthanol à l'air, les nanocristaux se regroupent sur un endroit spécifique, ce qui ne favorise pas les manipulations par AFM/KFM. En revanche, les nanocristaux qui restent sur le substrat original après la passivation se repartent de manière homogène à la surface.

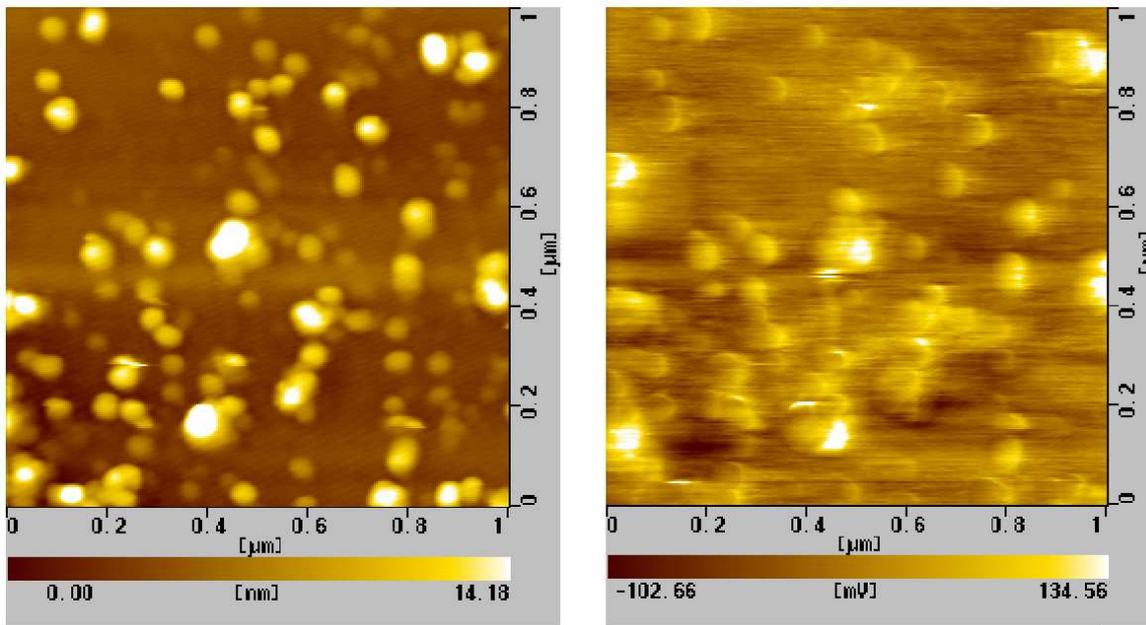
La figure 5.5 montre les images topographiques (et potentiel) prises sur les nanocristaux avec le temps de croissance  $t_{on} = 100$  ms a (b) et avec  $t_{on} = 50$  ms c (d). La figure 5.6 montre les mêmes choses sur les nanocristaux passivés avec  $t_{on} = 25$  ms a (c) et avec  $t_{on} = 20$  ms c (d). Sur ces deux figures, nous pouvons distinguer deux catégories de densité de nanocristaux. Les nanocristaux synthétisés avec  $t_{on} = 25$  ms et  $t_{on} = 20$  ms (c.f. figure 5.6) restent visiblement plus nombreux que ceux sur la figure 5.5. En fait, grâce la plus courte durée du temps de croissance  $t_{on}$ , la taille des nanocristaux sur la figure 5.6 est plus petite, ils s'agglomèrent plus fortement et dont il est plus difficile à les diluer et à les détacher du substrat. Alors que les nanocristaux qui sont synthétisés pendant  $t_{on} = 100$  ms et  $t_{on} = 50$  ms, étant plus grands, se détachent plus facilement par des excitations ultrasoniques. Par conséquent, la

plupart de ceux qui restent sur le substrat original sont isolés. Cela favorise les manipulations par AFM/KFM. Sur les images KFM (b) et (d) de la figure 5.5 on peut voir les contrastes de potentiel correspond à des nanocristaux par rapport à la surface de substrat ; notons que la contraste est de signe opposé entre l'image (b) et (d). Nous nous constatons que les conditions à la surface (l'isolation des nanocristaux) de l'échantillon avec  $t_{on} = 100 \text{ ms}$  est très favorable pour les études par AFM et KFM. A partir de maintenant 100 ms est considéré comme le temps standard pour la synthèse des nanocristaux, quelque soit leur nature (intrinsèque, dopé  $p$  ou  $n$ ).

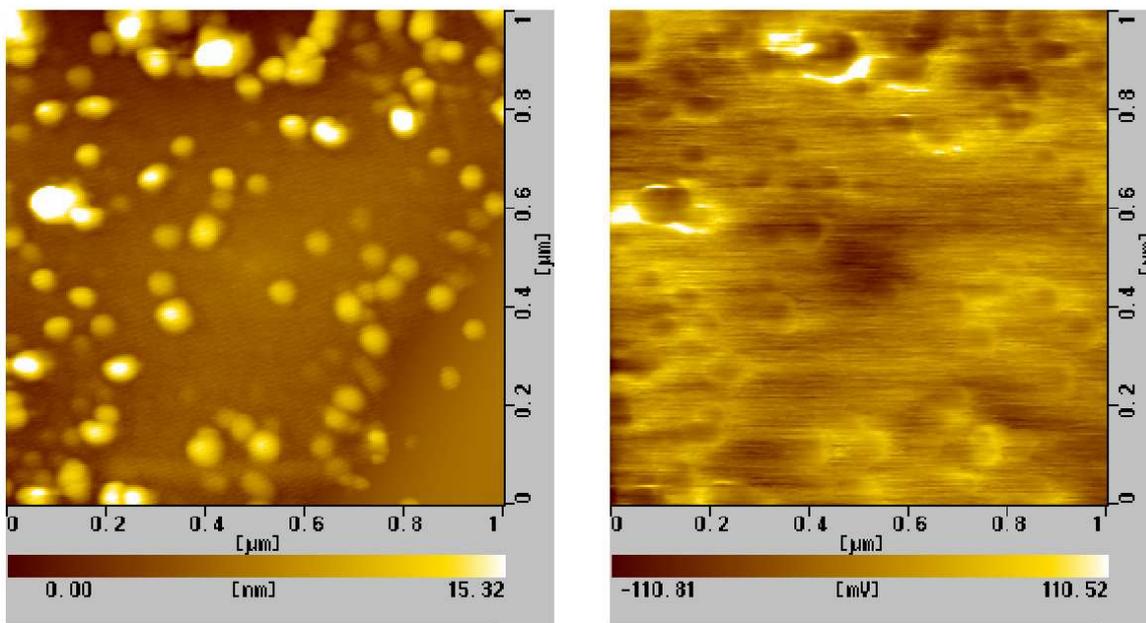
### **Injection de charges dans des nanocristaux de silicium**

Nous avons montré que les nanocristaux synthétisés dans un plasma pulsé d'une durée de  $t_{on} = 100 \text{ ms}$  (de taille  $12 \pm 1 \text{ nm}$ ) qui restent sur le substrat original après avoir été passivés à l'éthanol sont appropriés aux expériences de AFM/KFM. Dans cette étude, nous sommes intéressés par l'injection des électrons et les trous dans ces types de nanocristaux. L'injection de charge se fait comme suivante : (i) d'abord un nanocristal isolé est localisé par une image topographique, (ii) la pointe AFM se déplace juste au-dessous du nanocristal, (iii) la pointe s'approche jusqu'au contact du nanocristal, (iv) une tension est appliquée sur la pointe aux fins d'injecter les électrons (tension négative) ou les trous (tension positive) dans le nanocristal. Les images de potentiel sont prises entre chaque étape pour observer le changement du potentiel surfacique dû aux charges injectées. Cette expérience a été réalisée au Tokyo Institute of Technology.

La figure 5.7 (a) montre l'état initial de la surface (l'image topographique à gauche et de potentiel à droite) avec les nanocristaux parmi les quels nous en avons choisi un pour injecter les charges. Les zones de potentiel positive correspondent aux nanocristaux. La figure 5.7 (b) montre l'image topographique à droite et potentiel à gauche de la surface après l'application d'une tension -10 V pendant 30s au nanocristal se trouvant au centre de l'image. Mais on peut constater sur l'image topographique qu'une hauteur apparente s'apparaît légèrement et sur l'image de potentiel une grande tache de potentiel négatif bien au centre. Cette zone représente les électrons injectés. En comparant ces deux images (topographique et potentiel) le nanocristal dans lequel l'on voulait injecter des charges se situe légèrement décentré, ce qui se traduit en une injection des électrons dans la couche oxyde native de silicium. Les autres

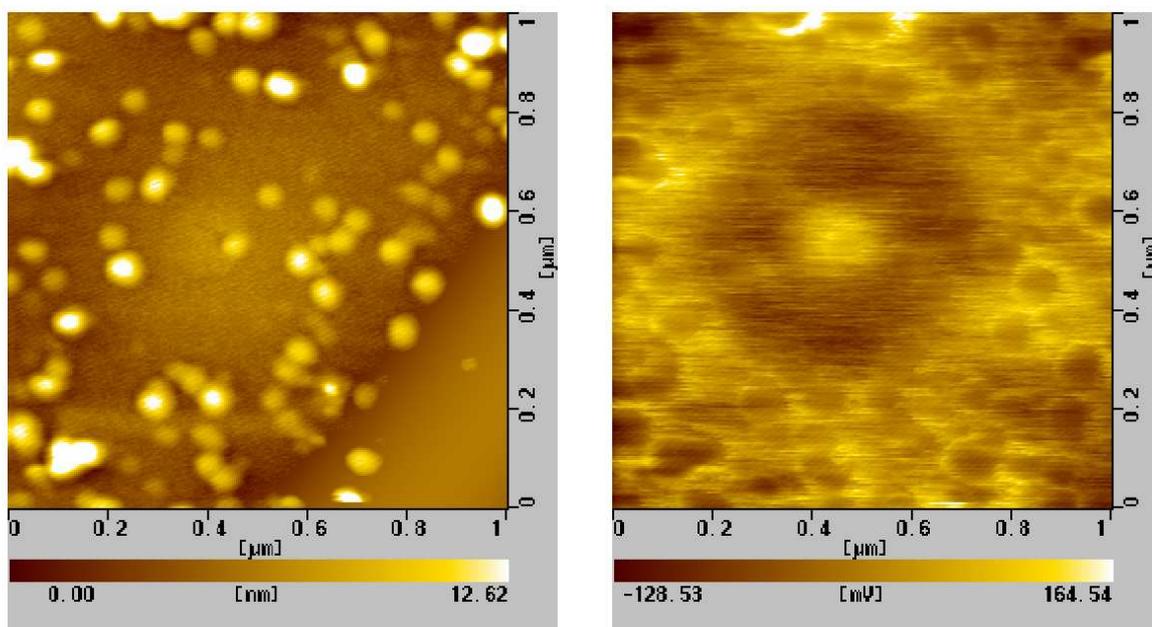


a)

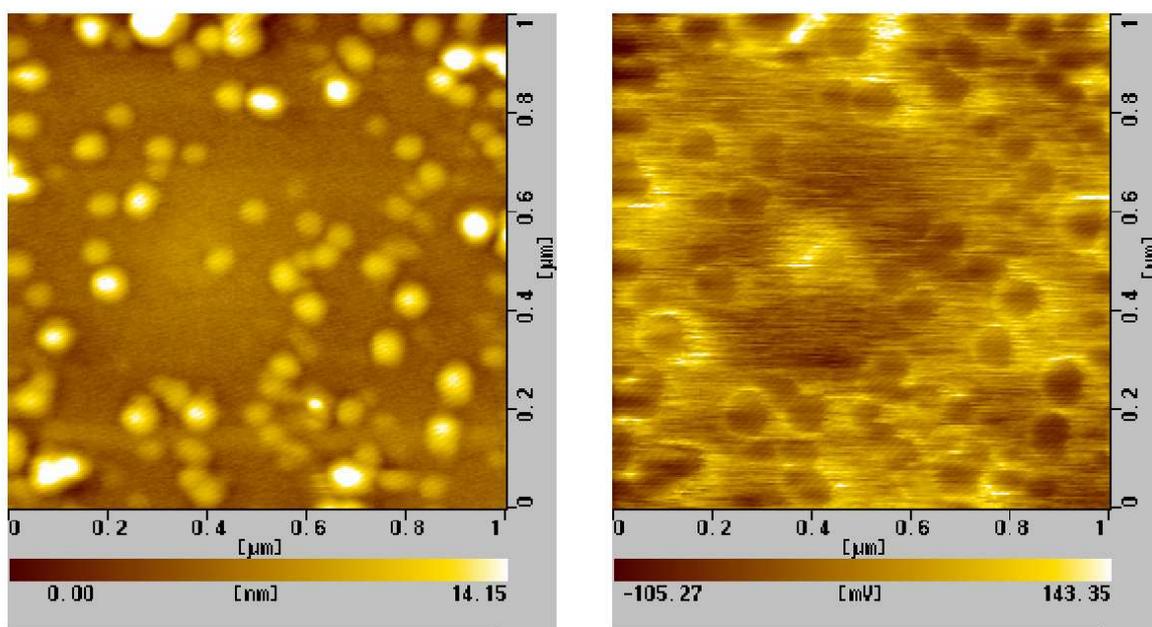


b)

FIG. 5.7 – Expérience d’injection de charge dans un nanocrystal de silicium. Les nanocristaux sont faits croître pendant 100 ms et suivis d’une passivation à l’éthanol. (a) l’état initial (b) l’état du substrat après avoir l’application d’une tension de -10V pendant 30s. A gauche sont les images topographiques et à droite sont les images KFM.



a)



b)

FIG. 5.8 – Expérience d’injection de charge dans un nanocristaux de silicium (continuation de la figure 5.7). (a) l’état du substrat après avoir l’application d’une tension de +10V pendant 30s sur le même nanocristal (b) après avoir évolué librement pendant 20 minutes. A gauche sont les images topographiques et à droite sont les images KFM.

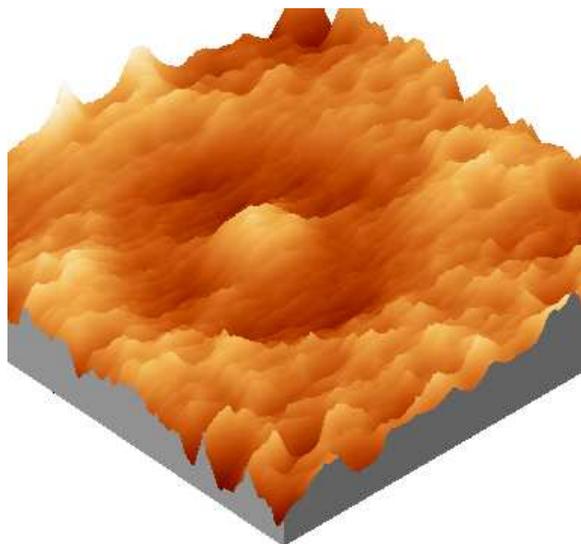


FIG. 5.9 – Vue 3D d'un nanocristal chargé positivement entouré par un halo des charges négatives.

nanocristaux sont aussi chargés négativement.

La figure 5.8 (a) montre l'image topographique toujours à gauche et potentiel à droite de la surface après avoir appliqué une tension +10 pendant 30s sur le même nanocristal. Sur l'image topographique on peut voir une montée légère au centre due à la présence des charges injectés. Sur l'image KFM on peut voir le nanocristal de potentiel positif. Ce nanocristal chargé est entouré par un halo des charges négatives. Les autres nanocristaux restent chargés négativement. La figure 5.9 présente une vue en trois dimension du nanocristal chargé positivement avec le halo autour.

La figure 5.8 (b) montre l'état de la même surface après avoir librement évolué pendant 20 minutes. On peut voir que la contraste de potentiel devient moins net par rapport à l'image 5.8 (a). Cet effet est du à des recombinaison électron-trou qui diminue le nombre des charges présents dans le nanocristal et le halo. En fait, ce type de combinaison halo autour d'un nanocristal chargé n'est pas observé dans la littérature que ce soit par KFM ou par EFM. Plusieurs raisonnements peuvent être pris en compte pour expliquer cet phénomène :

1. Le nanocristal est chargé positivement. Comme le substrat est le silicium dopé n, les électrons majoritaires sont attirés par la charge positif du nanocristal. D'où l'apparition du halo enregistré par la méthode d'imagerie de potentiel KFM.

2. La première application de tension négative, les électrons sont injectés dans la couche oxyde native de silicium (le fait de trouver le nanocristal décentré). La deuxième application de tension positive, les trous sont injectés exactement dans le nanocristal. Les profondeurs d'injection de charge différentes donne naissance au halo autour du nanocristal chargé.

Les points faibles voire paradoxaux de ces deux hypothèses sont comme suivants :

1. Si les électrons du substrat dopé *n* se trouve autour d'un nanocristal chargé positivement. Ce phénomène doit être observé par EFM qui est très sensible à la force électrostatique. Mais ce n'est pas le cas (d'après la littérature).
2. Si les endroits d'injection de charges sont différents, le centre de la charge négative (le halo) et celui de la charge positive (le nanocristal) doivent être séparés. Mais ce n'est pas le cas (d'après la figure 5.9).

Il reste deux autres hypothèses pour cette observation de halo sur l'image KFM :

1. L'apparition de halo dépend de la technique d'imagerie de potentiel de KFM.
2. L'apparition de halo dépend de la manière dont l'échantillon est préparé.

Ces deux hypothèses nous ont amené à synthétiser une autre série d'échantillon de nanocristaux. Les conditions de plasma pour cette série sont les mêmes que la série précédente (le temps d'allumage de plasma  $t_{on}$  est 100 ms) sauf les substrats. Nous avons utilisé deux substrats différents : l'un est le silicium dopé *n* et *p*, l'autre est sur une couche oxyde très épaisse (100nm). Nous avons également employé une autre technique d'imagerie de KFM (c'est la technique KFM fournie par Veeco System alors que le système KFM dans lequel le halo avait été enregistré est chez Seiko Instrument Inc.).

La figure 5.10 (a) montre l'image KFM d'une charge injecté dans un nanocristal intrinsèque avec la tension d'injection est de +12 V. La figure 5.10 (b) montre l'image KFM sur même endroit après une injection d'électrons avec la tension d'injection de -12 V dans le même nanocristal. On peut voir que le contraste de potentiel positif trouvé sur l'image (a) est transformé en potentiel négatif. La figure 5.10 (c) illustre le potentiel surfacique après la deuxième d'injection de trous dans le même nanocristal : Une charge positive remplace la charge négative montrée sur l'image (b). La figure 5.10 (d) n'est différente de l'image (c) seulement sur l'échelle ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ). Sur cette image on observe un halo de potentiel négatif entourant le nanocristal chargé positivement.

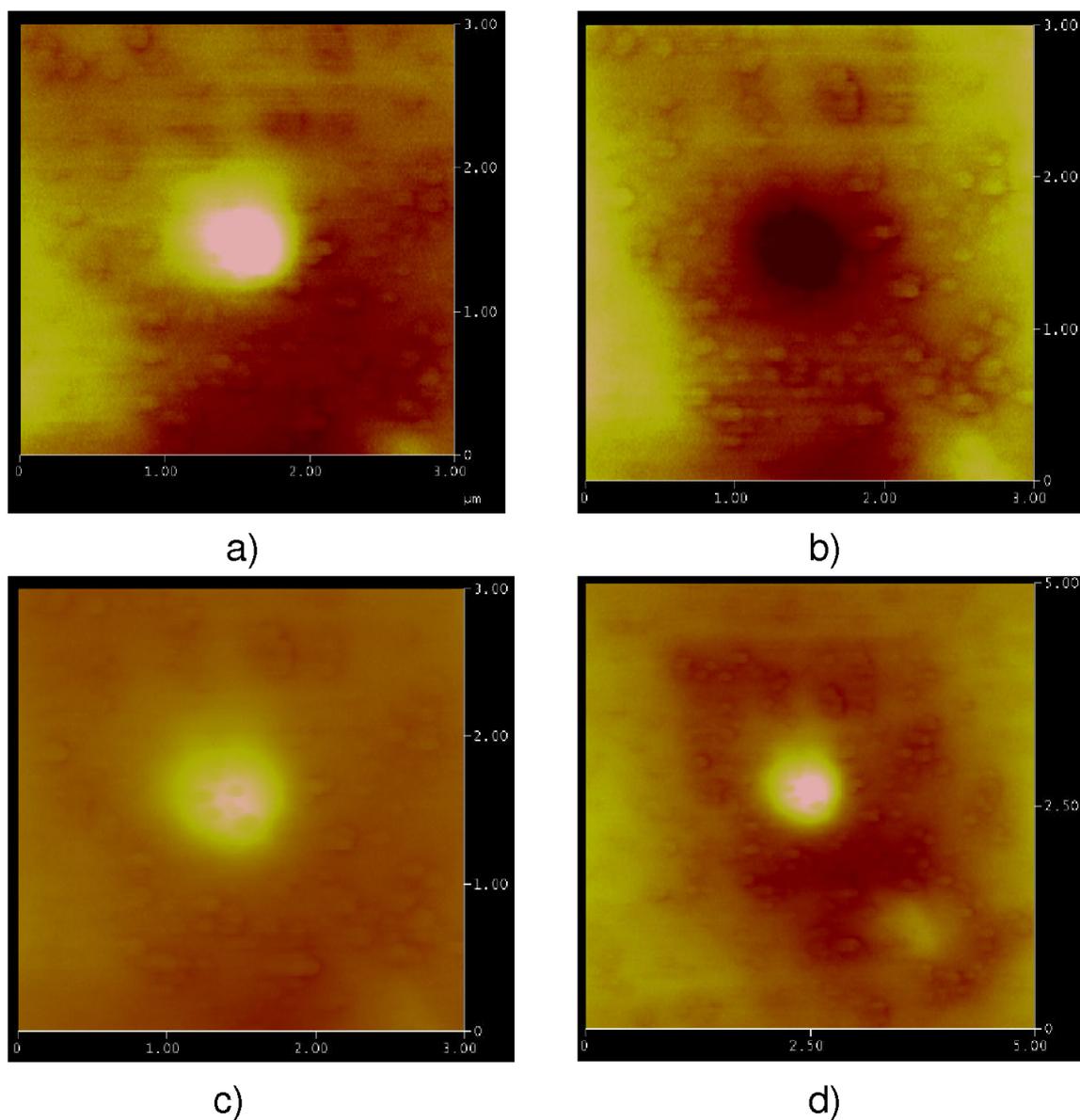


FIG. 5.10 – Images KFM de l'expérience d'injection de charges dans des nanocristaux de silicium réalisée sur un système AFM de Veeco à IEMN. (a) Image de potentiel KFM après une application de +12 V (b) après une application de -12 V sur le même nanocristal (c) après une application de +12 V sur le même nanocristal (d) Images KFM comme celle de (c) mais vue sur une échelle plus grande.

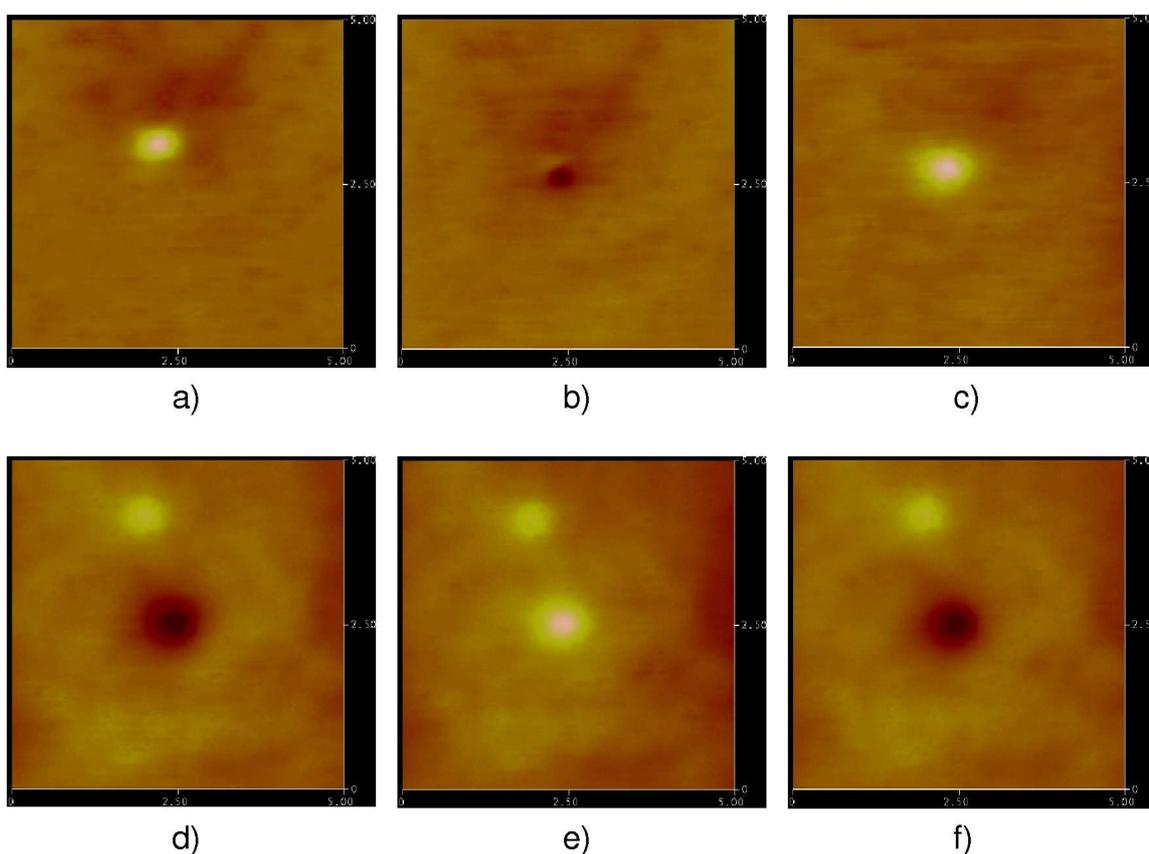


FIG. 5.11 – Images KFM de l'expérience d'injection de charges dans des nanocristaux de silicium réalisée sur un système AFM de Vecco à IEMN. Image KFM sur un même endroit (a) après une application de +12 V sur la couche oxyde (b) après une application de -12 V sur la couche oxyde en même endroit par rapport à la dernière (c) après une application de +12 V sur la couche oxyde en même endroit (d) après une application de +12 V sur un nanocristal proche (e) après une application de -12 V sur le même nanocristal (f) après la dernière application de +12 V sur le même nanocristal.

Ce halo a une forme rectangulaire, ce qui n'est pas le cas dans l'expérience montré sur la figure 5.9. Nous attribuons ce phénomène aux charges de la couche oxyde injectées lorsque KFM fonctionne dans le mode tapping intermittent pour prendre la topographie de la surface. Bien que la pointe est mise à la masse pendant ce mode, mais il y a quand même une différence légère de potentiel entre la pointe et le wafer. Cette différence de tension génère involontairement des charges sur la surface. Le prochain balayage de plus grande échelle (de  $3 \times 3 \mu\text{m}$  à  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) un halo rectangulaire de charge négative peut être observé. Notons que dans l'expérience se trouvant sur la figure 5.9, le halo de charge négative a été enregistré juste après l'injection de trous sur une surface/un nanocristal chargé négativement.

Pour éclaircir ce phénomène de halo, nous avons réalisé une autre expérience d'injection de charge où nous injectons des trous directement sur la couche oxyde (figure 5.11 (a)), des électrons (b) et des trous (c) sur le même endroit. On peut observer que les charges injectées d'une injection quasiment disparaissent après l'injection suivante. Ensuite, nous avons injecté les trous dans un nanocristal se trouvant dans les alentours de la charge positive de la couche oxyde figure 5.11 (d). On répète les injections d'électrons (e) et de trous (f) dans le même nanocristal. La charge positive de la couche oxyde présente toujours sur les images KFM (d) (e) (f) mais l'effet d'étalement de charge afin de former un halo n'a pas été observé. Nous suggérons pour l'instant que l'effet de halo dépend de la technique d'imagerie de potentiel et que ce phénomène demande encore le temps pour bien comprendre.

## 5.3 EFM

Dans le chapitre 2, l'équation 2.49 montre une approximation perturbatrice pour calculer la différence de fréquence résonante du levier entre l'absence et la présence des forces électrostatiques. S'il y a un nanocristal entre la pointe du levier et la surface, on doit ajouter des corrections : de force capacitive, de force dipôle-charge, de force dipôle-dipôle à la force capacitive entre la pointe et la surface. La différence

de fréquence résonante se récrit alors

$$\begin{aligned}\Delta f_{res} &= f_0 - f'_0 \\ &= \frac{f_0}{2k} \left. \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial z} \right|_{z_0}\end{aligned}\quad (5.11)$$

$$= \frac{f_0}{2k} \left. \frac{\partial \mathbf{F}_{capacitive}^{pointe-surface}}{\partial z} \right|_{z_0} + \frac{f_0}{2k} \left. \frac{\partial \mathbf{F}_{capacitive}^{pointe-nc-surface}}{\partial z} \right|_{z_0}\quad (5.12)$$

$$+ \frac{f_0}{2k} \left. \frac{\partial \mathbf{F}_{dipole-charge}}{\partial z} \right|_{z_0} + \frac{f_0}{2k} \left. \frac{\partial \mathbf{F}_{dipole-dipole}}{\partial z} \right|_{z_0}\quad (5.13)$$

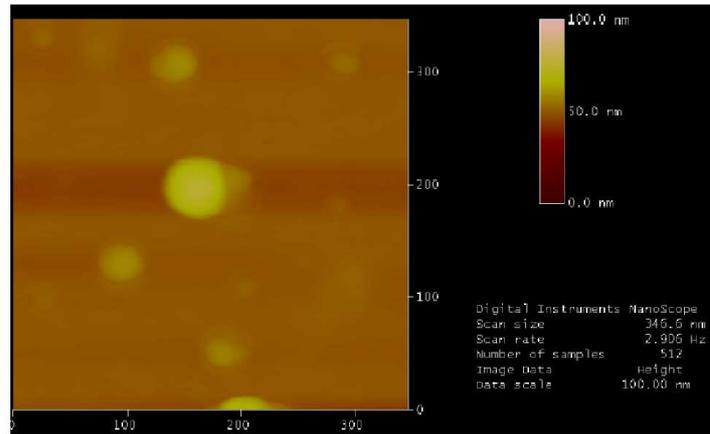
$$= \Delta f_{pointe-surface} + \Delta f_{\epsilon} + \Delta f_Q + \Delta f_{dipole-dipole}\quad (5.14)$$

Dans cette étude nous allons présenter une expérience d'injection de charge dans des nanocristal de silicium, à la fois intrinsèque et dopé  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{n}$ . Les conditions de plasma pour synthétiser ces nanocristaux sont : 5 sccm de débit de  $SiH_4$ , 50 sccm de  $H_2$ , 50 sccm de  $Ar$ , à la pression de 2800 mTorr, 20 W de puissance RF, 2 cm de distance inter-électrode. Pour doper les nanocristaux de silicium, nous avons injecté en plus les gaz dopant (1 sccm du mélange  $PH_3 : H_2-2\% : 98\%$  pour doper  $\mathbf{n}$  et 1 sccm de  $B_2H_6 : H_2-2\% : 98\%$  pour doper  $\mathbf{p}$ ). Le but de l'expérience n'est pas pour quantifier les charges injecter dans des nanocristaux mais de voir s'il y a des différences de charge résiduelle dans des nanocristaux de différents dopages.

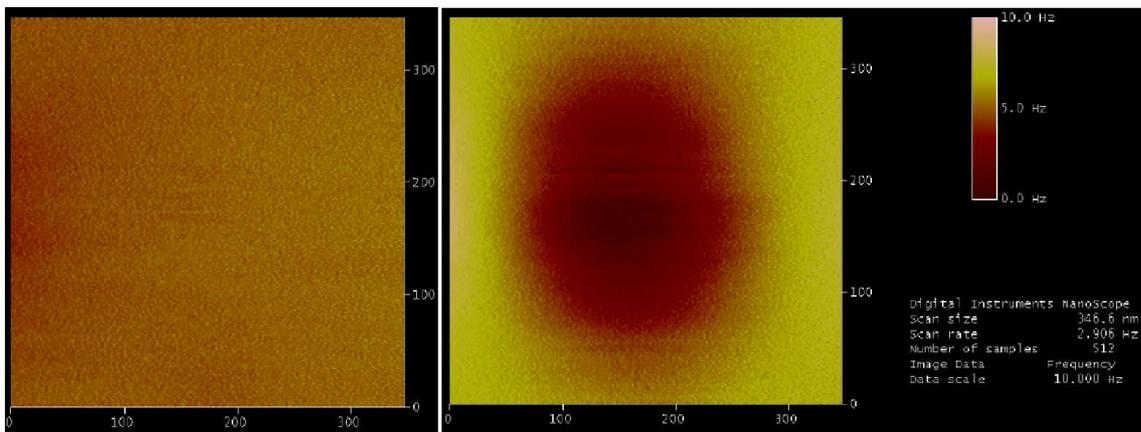
La figure 5.12, 5.13 et 5.14 montre (a) les images topographiques (b) les images EFM sur les nanocristal non chargés et (c) les images EFM sur les nanocristal chargés sur une couche oxyde  $SiO_2$  épaisse (les détails de la tension d'injection se trouvent sur les légendes de chaque figure). Les images EFM avec  $V_{EFM} = 0$  des nanocristaux avant les injections de charge ne montre pas de différence de fréquence résonante  $\Delta f$ . Cela signifie que l'état de charge initiale est presque le même pour les trois type de nanocristaux. Les images EFM avec  $V_{EFM} = 0$  sur les nanocristaux chargés montrent que l'on peut injecter facilement les trous (ou les électrons) dans les nanocristaux intrinsèques et dopés  $\mathbf{p}$  (ou dopés  $\mathbf{n}$ ).

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude d'injection de charges dans des nanocristaux de silicium. Ces derniers sont synthétisés par l'utilisation d'un plasma



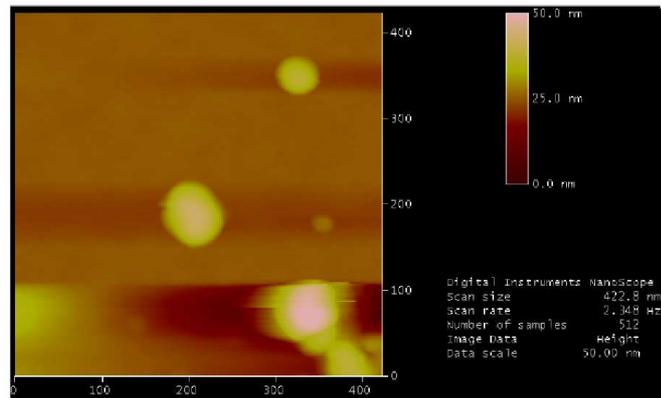
a)



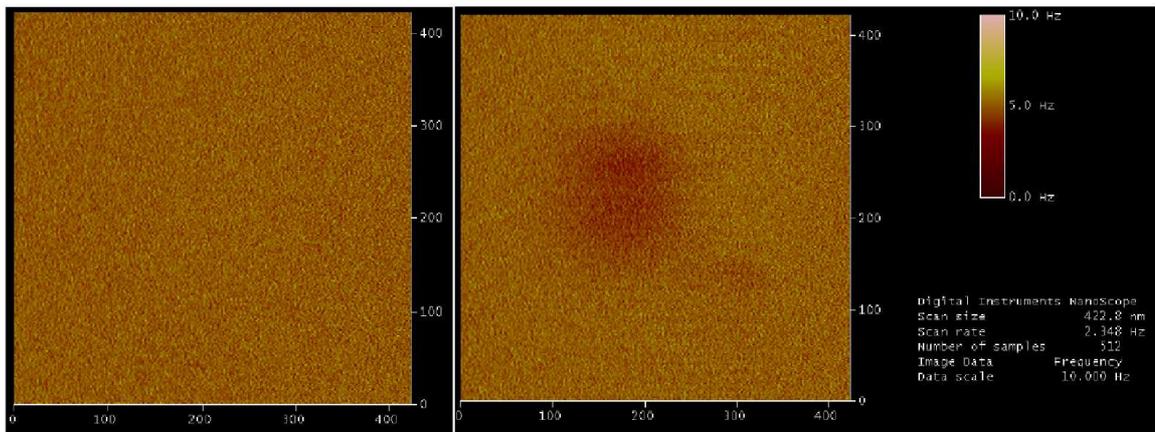
b)

c)

FIG. 5.12 – Expérience d’injection de charge réalisée par EFM à IEMN. Les nanocristaux intrinsèques sont déposés sur une couche d’isolant  $SiO_2$ . (a) Image topographique (b) image  $\Delta f$ , la pointe est reliée à la masse  $V_{EFM} = 0$  (c) image  $\Delta f$  après une application de  $7V$   $V_{EFM} = 0$ .



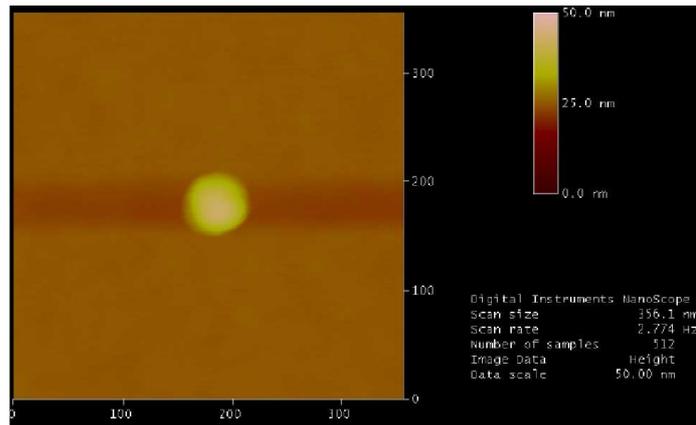
a)



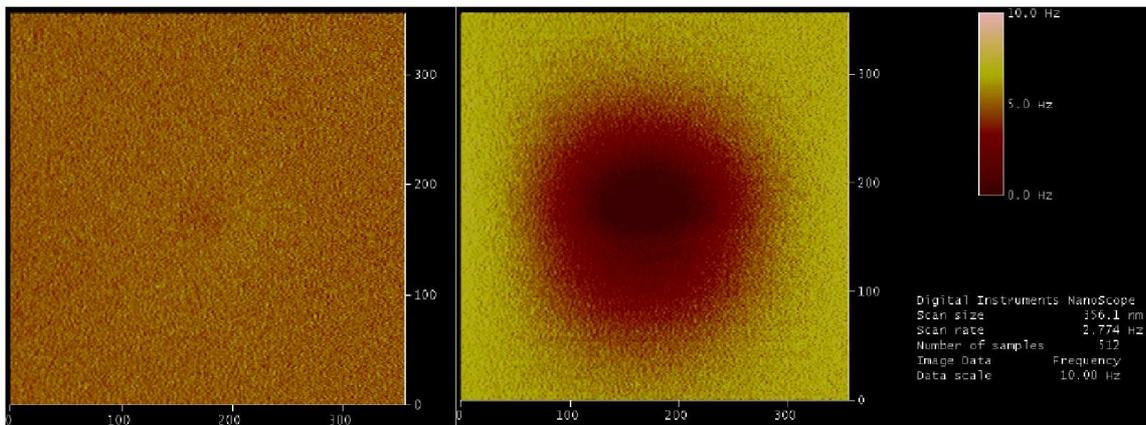
b)

c)

FIG. 5.13 – Expérience d’injection de charge réalisée par EFM à IEMN. Les nanocristaux dopés  $p$  sont déposés sur une couche d’isolant  $SiO_2$ . (a) Image topographique (b) image  $\Delta f$ ,  $V_{EFM} = 0$  (c) image  $\Delta f$  après une application de  $-5V$   $V_{EFM} = 0$ .



a)



b)

c)

FIG. 5.14 – Expérience d’injection de charge réalisée par EFM à IEMN. Les nanocristaux dopés  $n$  sont déposés sur une couche d’isolant  $SiO_2$ . (a) Image topographique (b) image  $\Delta f$ ,  $V_{EFM} = 0$  (c) image  $\Delta f$  après une application de 4V,  $V_{EFM} = 0$ .

pulsé. Les conditions de plasma qui donnent les nanocristaux sont étudiées dans le chapitre 3. Nous avons examiné par AFM/KFM d'abord une série d'échantillons de nanocristaux dont le temps de croissance  $t_{on}$  est varié de 20 ms à 100 ms. Pour avoir les nanocristaux individuels et pour éviter les interactions non souhaitées entre la pointe AFM et les nanocristaux, une passivation à l'éthanol est nécessaire. Les nanocristaux synthétisés avec  $t_{on} = 100$  ms sont plus faciles à diluer dans l'éthanol, et donc ont les meilleures conditions pour les manipulations par les microscopie à pointe.

Les expériences d'injection de charges ont été ensuite réalisées sur les nanocristaux avec le temps de formation  $t_{on} = 100$  ms, qui sont aussi dopés **p** et **n**. Nous avons observé une formation d'un halo de charge négative entourant un nanocristal chargé positivement. Ce phénomène n'a pas été montré auparavant dans la littérature. Notons que l'observation du halo n'a été réalisée qu'avec la technique d'imagerie de potentiel KFM fournie par le système AFM de Seiko Instrument. Les autres études d'injection de charge par KFM en ultravide sont en cours de réalisation pour pouvoir éclaircir encore sur ce phénomène. Nous avons également étudié les premières manipulations d'injection de charges dans les nanocristaux de silicium. Pour l'instant, les nanocristaux déposés sur une couche oxyde  $SiO_2$  épaisse ne donnent pas d'une différence de charge initiale entre ceux intrinsèques et ceux dopés. Cela nécessite d'autres études, qui sont en cours, sur les nanocristaux après avoir gravé le coquillage oxyde par une passivation à HF.



**Quatrième partie**

**Conclusions et perspectives**



---

Cette thèse se situe dans le cadre général des recherches sur la formation de poudres dans les plasmas de silane pour l'obtention de silicium polymorphe, de silicium carbone polymorphe, et des études de la dynamique moléculaire. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la synthèse de nanocristaux dans les plasmas froids de silane. A cause du grand nombre de paramètres expérimentaux du système PECVD (la température des gaz, la puissance RF, la distance interélectrode, la pression totale du gaz dans la chambre de dépôt) les études ont débuté par des recherches sur les plasmas continus grâce à des mesures du plasma, accompagnées des études sur les propriétés des couches minces déposées. Une fois des conditions de plasma favorables à la production de nanocristaux identifiées, nous avons abordé les études sur les plasmas pulsés dans le but de contrôler la taille des nanocristaux.

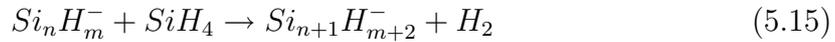
En suivant cette méthodologie, nous avons commencé par le plasma de  $SiH_4 + He$ . En changeant le temps d'allumage de plasma  $t_{on}$  qui correspond au temps de croissance des nanoparticules nous avons eu un accès à changer la taille de ces nanoparticules. Lorsque le  $t_{on}$  augmente de 250 ms à 1 s, la taille augmente de 6 nm à 12 nm avec une vitesse de croissance d'environ 7.5 nm/s. Si le temps pendant lequel le plasma est éteint est plus grand que le temps de résidence des nanoparticules dans la boîte à plasma, nous pouvons obtenir des nanoparticules monodisperses avec un écart type de 1 nm. Les par microscopie électronique en transmission ont révélé la nature amorphe des nanoparticules synthétisées dans ce plasma. En revanche, celles-ci sont très faciles à cristalliser. Un laser d'excitation d'un système Raman confocal suffit à les cristalliser avec une très bonne qualité de réseau cristallin. Les études de Raman sur des nanoparticules cristallisées par le faisceau laser ont donné une dépendance assez forte de la position du pic transverse acoustique des nanocristaux de silicium :

- En fonction de l'intensité du laser incident.
- En fonction de la taille des nanocristaux.
- En fonction du type de réseau cristallographique (cubique diamant ou hexagonal diamant).

Ensuite, nous avons abordé l'étude du plasma de  $SiH_4 + H_2 + Ar$ , tout en adoptant la même démarche. Avec ce mélange de gaz, nous avons trouvé les conditions de plasma qui conduisaient à l'obtention (i) des nanocristaux formés dans la phase gazeuse et collectés sur des substrats froids qui sont éloignés de la zone de plasma par une distance de 5 cm et (ii) des couche minces de  $\mu c$ -Si de très bonne qualité

---

déposées sur des substrats chauds (150°C). Les études d'émission optique du plasma continu nous indiquent que ces conditions correspondent à un régime d'agglomération où les nanoparticules s'agglomèrent pour former des agrégats de taille plus grande. En basculant vers le plasma pulsé, nous avons pu contrôler la croissance et donc la taille des nanocristaux. En changeant le  $t_{on}$  de 25 ms à 100 ms, la taille des nanocristaux augmente de 5nm vers 12 nm, ce qui représente une vitesse de croissance radiale de 75 nm/s. En comparant avec le plasma  $SiH_4 + He$ , nous avons trouvé une dépendance linéaire entre la vitesse de croissance radiale des nanoparticules dans le plasma et la pression partielle de silane. Cette dépendance peut être appliquée par un processus de croissance basé sur des réactions du type :



Ces recherches nous ont conduit à maîtriser l'élaboration de

1. nanocristaux de silicium individuels avec un bon contrôle de taille.
2. nanocristaux de silicium incorporés dans une matrice de silicium carbone amorphe.

Les études optiques sur les nanocristaux individuels de silicium nous ont conduit à montrer un effet de confinement quantique fort dans les nanocristaux de silicium, illustré par un déplacement vers le bleu de 1.74 eV à 2.23 eV de la position énergétique du pic de photoluminescence lorsque le temps de synthèse  $t_{on}$  des nanocristaux change de 50 ms à 25 ms. C'est l'oxydation à l'air, qui forme une coquille de  $SiO_2$  autour du coeur cristallin, qui donne une forte photoluminescence à température ambiante dans la gamme visible. Avec la passivation d'une couche mince de silicium carbone amorphe, l'effet de confinement quantique devient moins important, le pic de photoluminescence ne déplace que de 1.51 eV à 1.55 eV lorsque le  $t_{on}$  diminue de 100 ms à 20 ms. L'étude de la photoluminescence en fonction de la température sur des couches de nanocristaux de silicium recouverts par une couche mince de silicium carbone amorphe donne un comportement inhabituel de l'intensité photoluminescence. Celle-ci atteint son maximum aux alentours de 20 K, ce qui peut être expliqué par la dégénérescence en deux états (singlet et triplet) des excitons et par le fait que les temps de déclin et des excitons dans ces deux états sont différents. La position du pic de photoluminescence dépend également de la température. Elle augmente de 1.51 eV à 1.55 eV lorsque la température diminue de 300 K à 4.2 K.

---

A partir des propriétés optiques des nc-Si nous avons élaboré des diodes PIN/NIP basées sur les nc-Si. Dans le cas où la couche active (I) est constituée de nc-Si individuels les dispositifs sont fragiles et pas exploitables. Cela est du principalement à la porosité et la fragilité de la couche de nc-Si individuels, ce qui n'assure pas une bonne interface entre la couche intrinsèque et les couches dopées, d'où la nécessité de les incorporer dans une matrice de silicium carbone amorphe. Afin d'élaborer une telle couche (le pm-SiC:H), nous avons utilisé le plasma de  $SiH_4 + CH_4 + H_2$ . L'optimisation de l'électroluminescence des diodes basées sur nc-Si nous a donné une combinaison de la structure PIN suivante : (i) couche transparente conductrice à base d'ITO (ii) couche dopée **n** en a-Si:H (iii) couche intrinsèque I en pm-SiC:H dont les conditions dépôt correspondent à une pression totale de 3500 mTorr, une puissance RF de 20 W, et une température de 200°C, 200 sccm de  $H_2$ , 3 sccm de  $SiH_4$ , 50 sccm de  $CH_4$  (iv) la couche dopée **p** en a-SiC:H avec un gradient de dopage (de non dopé à l'interface avec la couche **i** et dopé à l'interface des contacts) (v) les contacts sont en or. Cette combinaison nous donne une très bonne diode avec un rapport de rectification de  $10^6$  et une tension de seuil de 4 V. L'intensité d'électroluminescence de cette diode augmente lorsque le courant d'injection des porteurs majoritaires augmente, et elle atteint le régime de saturation si le courant est plus grand que 50 mA. L'ajustement d'une distribution gaussienne du spectre électroluminescence à la température ambiante nous donne la position énergétique du pic à 1.4 eV.

Dans la dernière partie nous avons utilisé les microscopies à pointe (AFM/KFM/EFM) pour étudier les effets de charge dans des nanocristaux de silicium synthétisés par plasma  $SiH_4 + H_2 + Ar$ . Nous avons trouvé que pour avoir les nanocristaux individuels et pour éviter les interactions non souhaitées entre la pointe AFM et les nanocristaux, une passivation à l'éthanol est nécessaire. Les nanocristaux synthétisés avec  $t_{on} = 100$  ms sont plus faciles à diluer dans l'éthanol, et donc ont les meilleures conditions pour les manipulations par les microscopie à pointe. Lors de l'expérience d'injection de charges par KFM dans les nanocristaux de silicium nous avons observé la formation d'un halo de charge négative entourant un nanocristal chargé positivement. Nous avons également étudié des injections de charges dans des nanocristaux par EFM, mais dans ce cas l'effet de halo n'est pas observé. A ce stade la raison nous échappe. Des études plus systématiques seront nécessaires pour mieux comprendre ce phénomène. Nous avons également étudié des effets de la charge résiduelle lorsque un

---

nanocristal de silicium dopé p est déposé sur un substrat de silicium dopé n et vice versa par KFM sous vide. Ces études sont en cours de réalisation.

En conclusion à partir des expertises des plasmas de silane, dans cette thèse nous avons trouvé des conditions qui nous ont permis de synthétiser des nanocristaux de silicium avec un contrôle de taille assez précis. Ces nanocristaux ouvrent trois champs d'applications : (i) l'optoélectronique, avec des diodes électroluminescence (ii) la nanoélectronique avec des injections de charges qui donnent accès à des réalisation des transistor à un électron et (iii) l'auto-organisation des nanocristaux à la surface d'échantillon ou dans la phase de plasma pour synthétiser des matériaux plus élaborés comme des réseaux périodiques des nanocristaux ou des dépôts des nanocristaux sur des motifs pré-établis afin de former des cristaux photoniques.

Les observations *in situ* du plasma jouent aussi un rôle très important pour l'ingénierie des nanoparticules. L'acquisition des spectres d'émission optique pendant les premiers instants d'allumage du plasma est très importante pour comprendre la croissance des nanoparticules et les régimes du plasma. Afin d'optimiser les propriétés optiques des nc-Si passivés par hydrogène, des mesures de photoluminescence *in situ* sont nécessaires. Pour l'instant, nous avons fabriqué des sondes de micro plasma qui nous permettent de piéger et étudier des effets de charge sur des nanocristaux chargés.

Nous avons montré que nous sommes capables de synthétiser des nc-Si monodisperses individuels ou des couches de nc-Si de taille arbitraire incorporés dans une matrice de silicium carbone. Il sera très intéressant de trouver la synergie de ces deux méthodes afin d'élaborer des couches de nc-Si monodisperses incorporés dans une matrice de a-SiC par plasma PECVD. Cela ouvrira d'autres applications telles que la réalisation de mémoires non-volatiles, des diodes électroluminescentes à haut rendement et des lasers basés sur des nc-Si. Tout cela sera très important pour la fabrication de composants, de circuits tout-optiques qui joueront le rôle principal de la communication et du calcul tout-optique.

# Bibliographie

- [1] MICHAEL J. PITKETHLY. *Nanomaterials - the driving force. Nanotoday*, **7**(issue 12, supplement 1) :20, December 2004.
- [2] ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. *Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties*. Technical report, London, July 2004.
- [3] ANTHONY K CHEETHAM AND PETER S. H GRUBSTEIN. *Nanomaterials and Venture Capital. Nanotoday*, **6**(issue 12, supplement 1) :16, December 2003.
- [4] JEFFREY SOHL. *The angel investor market in 2006 : The angel market continues steady growth*. Technical report, University of New Hampshire, 2006.
- [5] C. MACILWAIN. *Market watch : Nanotechnology stocks. Nature*, **441**(7089) :23, May 2006.
- [6] BARDEEN J and BRATTAIN WH. *The Transistor, A Semi-Conductor Triode. Phy. Rev.*, **74** :230, 1948.
- [7] G. BINNING H. ROHER Ch. GERBER and E. WEIBEL. *Tunneling through a controllable vacuum gap. Applied Physics Letters*, **40** :178, 1982.
- [8] EIGLER DM and SCHWEIZER EK. *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. Nature*, **344**(6266) :524, April 1990.
- [9] M. T. CUBERES R. R. SCHLITTLER and J. K. GIMZEWSKI. *Room-temperature repositioning of individual C60 molecules at Cu steps : Operation of a molecular counting device. Applied Physics Letters*, **69** :3016, 1996.
- [10] D. HUANG and EDWARD L GINZTON. *Atomic surface structures from scanning tunnelling microscopy single-atom manipulation. Microscopy and analysis*, **15** :5, 2001.

- 
- [11] K. MATSUMOTO M. ISHII K. SEGAWA Y. OKA B. J. VARTANIAN J. S. HARRIS. *Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiO<sub>x</sub>/Ti system.* *Appl. Phys. Lett.*, **68** :34, 1996.
- [12] P.M.PETROF A.C. GOSSARD R.A. LOGAN W. WEIGMAN. *Toward quantum well wires : Fabrication and optical properties.* *Appl. Phys. Lett.*, **41** :635, 1982.
- [13] Y. ARAKAWA H. SAKAKI. *Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current.* *Appl. Phys. Lett.*, **40** :939, 1982.
- [14] N.N. LEDENTSOV W. RICHTER M. WEYERS. *Self-organized quantum wires and dots : New opportunities for device applications.* *Prog. cryst. growth charact. mater.*, **35** :289, 1997.
- [15] K. K. LIKHAREV. *Single-Electron Devices and Their Applications.* *Proc. IEEE*, **87** :606, 1999.
- [16] M. A. KASTNER. *The single-electron transistor.* *Rev. Mod. Phys.*, **64** :849, 1992.
- [17] T. A. FULTON G. J. DOLAN. *Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions.* *Phys. Rev. Lett.*, **59** :109, 1987.
- [18] J. H. F. SCOTT-THOMAS S. B. FIELD M. A. KASTNER H. I. SMITH D. A. ANTONIADIS. *Conductance Oscillations Periodic in the Density of a One-Dimensional Electron Gas.* *Phys. Rev. Lett.*, **62** :583, 1989.
- [19] U. MEIRAV M. A. KASTNER S. J. WIND. *Single-electron charging and periodic conductance resonances in GaAs nanostructures.* *Phys. Rev. Lett.*, **65** :771, 1990.
- [20] C. de GRAAF J. CARO S. RADELAAR V. LAUER and K. HEYERS. *Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a silicon metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor point contact.* *Phys. Rev. B*, **44** :9072, 1991.
- [21] H. MATSUOKA T. ICHIGUCHI T. YOSHIMURA and E. TAKEDA. *Coulomb blockade in the inversion layer of a Si metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with a dual-gate structure.* *Appl. Phys. Lett.*, **64** :586, 1994.
- [22] D. ALI H. AHMED. *Coulomb blockade in a silicon tunnel junction device.* *Appl. Phys. Lett.*, **64** :2119, 1994.

- [23] M. BOCKRATH D. H. COBDEN P. L. MCEUEN N. G. CHOPRA A. ZETTL A. THESS R. E. SMALLEY. *Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes. Science*, **275** :1922, 1997.
- [24] S. J. TANS M. H. DEVORET H. DAI A. THESS R. E. SMALLEY L. J. GEERLINGS C. DEKKER. *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. Nature*, **386** :474, 1997.
- [25] K. ISHIBASHI D. TSUYA M. SUZUKI Y. AOYAGI. *Fabrication of a single-electron inverter in multiwall carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett.*, **82** :3307, 2003.
- [26] K. MATSUMOTO S. KINOSHITA Y. GOTOH K. KURACHI T. KAMIMURA M. MAEDA K. SAKAMOTO M. KUWAHARA N. ATODA Y. AWANO. *Single-Electron Transistor with Ultra-High Coulomb Energy of 5000 K Using Position Controlled Grown Carbon Nanotube as Channel. Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** :2415, 2003.
- [27] J. XIANG W. LU Y. HU Y. WU H. YAN C. M. LIEBER. *Ge/Si nanowire heterostructures as highperformance field-effect transistors. Nature*, **441** :25, 2006.
- [28] Y. DING Y. DONG A. BAPAT J. D. NOWAK C. B. CARTER U. R. KORTSHAGEN S. A. CAMPBELL. *Single Nanoparticle Semiconductor Devices. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, **53**(10) :2525, October **2006**.
- [29] A. DUTTA S. ODA Y. FU M. WILLANDER. *Electron Transport in Nanocrystalline Si Based Single Electron Transistors. Jpn J. Appl. Phys.*, **39** :4647, 2000.
- [30] A. DUTTA S. P. LEE Y. HAYAFUNE S. HATATANI S. ODA. *Single-Electron Tunneling Devices Based on Silicon Quantum Dots Fabricated by Plasma Process. Jpn J. Appl. Phys.*, **39** :264, 2000.
- [31] L. GUO E. LEOBANDUNG S. Y. CHOU. *A Silicon Single-Electron Transistor Memory Operating at Room Temperature. Science*, **245** :649, 1997.
- [32] R. DINGLE H. L. STÖRMER A. C. GOSSARD W. WIEGMANN. *Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices. Appl. Phys. Lett.*, **33** :665, 1978.
- [33] A. YAZDANI C. M. LIEBER. *Up close and personal to atoms. Nature*, **401** :227, 1999.

- 
- [34] S. C. MINNE J. D. ADAMS G. YARALIOGLU S. R. MANALIS A. ATALAR C. F. QUATE. *Centimeter scale atomic force microscope imaging and lithography. Appl. Phys. Lett.*, **73** :1742, 1998.
- [35] K. OSTRIKOV. *Colloquium : Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool. Reviews of Modern Physics*, **77** :489, April 2005.
- [36] K OSTRIKOV A B MURPHY. *Plasma-aided nanofabrication : where is the cutting edge ? J. Phys. D : Appl. Phys*, **40** :2223, 2007.
- [37] H ALFVÉN. *On the origin of the Solar System*. Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [38] J OGIER. *Bl. Soc. Chim.*, **8** :116, 1879.
- [39] O. ISHIHARA. *Complex plasma : dusts in plasma. J. Phys. D : Appl. Phys.*, **41** :R121, 2007.
- [40] Y. WATANABE M. SHIRATANI T. FUKUZAWA H. KAWASAKI Y. UEDA S. SINGH H. OHKURA. *Contribution of short lifetime radicals to the growth of particles in SiH<sub>4</sub> high frequency discharges and the effects of particles on deposited films. J. Vac. Sci. technol. A*, **15** :995, 1996.
- [41] WATANABE Y. *Formation and behavior of nano/micro-particles in low pressure plasmas. J. Phys. D :Appl. Phys.*, **39** :R329, 2006.
- [42] SHUKLA P K. *New collective processes in dusty plasmas : applications to space and laboratories. Plasma Phys. Control. Fusion*, **42** :B213, 2000.
- [43] THOMAS H. MORFILL G. E. DEMMEL V. GOREE J. FEUERBACHER B. MÖHLMANN D. *Plasma Crystal : Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma. Phys. Rev. Lett.*, **73**(5) :652, Aug 1994.
- [44] BOUCHOULE A. *Dusty Plasmas : Physics, Chemistry, and Technological Impacts in Plasma Processing*. Wiley, New York, 1999.
- [45] A. A. FRIDMAN L. BOUFENDI T. HBID B. V. POTAPKIN A. BOUCHOULE. *Dusty plasma formation : Physics and critical phenomena. Theoretical approach. J. Appl. Phys.*, **73** :1303, 1996.
- [46] V. SUENDO A. V. KHARCHENKO and P. ROCA i CABARROCAS. *Plasma studies under polymorphous silicon deposition conditions. Thin Solid Films*, **427** :236, 2003.

- [47] S. NUNOMURA M. KITA K. KOGA M. SHIRATANI Y. WATANABE. *In situ simple method for measuring size and density of nanoparticles in reactive plasmas. J. Appl. Phys.*, **99** :083302, 2006.
- [48] Y. WATANABE M. SHIRATANI M. YAMASHITA. *Observation of growing kinetics of particles in a helium-diluted silane rf plasma. Appl. Phys. Lett.*, **61** :1510, 1992.
- [49] T. FUKUZAWA M. SHIRATANI and Y. WATANABE. *Novel in situ method to detect subnanometer-sized particles in plasmas and its application to particles in helium-diluted silane radio frequency plasmas. Appl. Phys. Lett.*, **64** :3098, 1994.
- [50] M. SHIRATANI H. KAWASAKI T. FUKUZAWA Y. WATANABE. *In situ polarization-sensitive laser-light-scattering method for simultaneous measurements of two-dimensional spatial size and density distributions of particles in plasmas. J. Vac. Sci. technol. A*, **14** :603, 1996.
- [51] A. A. HOWLING J.-L. DORIER Ch. HOLLENSTEIN. *Negative ion mass spectra and particulate formation in radio frequency silane plasma deposition experiments. Appl. Phys. Lett.*, **62** :1341, 1993.
- [52] L. BOUFENDI J. HERMANN A. BOUCHOULE B. DUBREUIL et. al. *Study of initial dust formation in an Ar-SiH<sub>4</sub> discharge by laser induced particle explosive evaporation. J. Appl. Phys.*, **76** :148, 1994.
- [53] L. BOUFENDI J. GAUDIN S. HUET G. VIERA M. DUDEMAINE. *Detection of particles of less than 5nm in diameter formed in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge. Appl. Phys. Lett.*, **79** :4301, 2001.
- [54] U. V. BHANDARKAR M. T. SWIHART S. L. GIRSHICK U. R. KORTSHAGEN. *Modelling of silicon hydride clustering in a low-pressure silane plasma. J. Phys. D : Appl. Phys.*, **33** :2731, 2000.
- [55] A. FONTCUBERTA i MORRAL R. BRENOT E. A. G. HAMERS R. VANDERHAGEN P. ROCA i CABARROCAS. *In situ investigation of polymorphous silicon deposition. Journal of Non-Crystalline Solids*, **266-269** :48, 2000.
- [56] A. V. KHARCHENKO V. SUENDO and P. ROCA i CABARROCAS. *The effects of RF plasma excitation frequency and doping gas on the deposition of polymorphous silicon thin films. Thin Solid Films*, **451-452** :259, 2004.

- [57] V. SUENDO and P. ROCA i CABARROCAS. *Plasma diagnostics in silane-methane-hydrogen plasmas under pm – Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> : H deposition conditions : Correlation with film properties. Journal of Non-Crystalline Solids*, **352** :959, 2006.
- [58] T. IFUKU M. OTOBE A. ITOH S. ODA. *Fabrication of Nanocrystalline Silicon with Small Spread of Particle Size by Pulsed Gas Plasma. Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** :4031, 1997.
- [59] A. BAPAT C. ANDERSON C. R. PERREY C. B. CARTER S. A. CAMPBELL U. KORTSHAGEN. *Plasma synthesis of single-crystal silicon nanoparticles for novel electronic device applications. Plasma Phys. Control. Fusion*, **46** :B97, 2004.
- [60] L. MANGOLINI E. THIMSEN U. KORTSHAGEN. *High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals. Nano Letters*, **5**(4) :655, 2005.
- [61] R. M. SANKARAN D. HOLUNGA R. C. FLAGAN K. P. GIAPIS. *Synthesis of Blue Luminescent Si Nanoparticles Using Atmospheric-Pressure Microdischarges. Nano Letters*, **5**(3) :537, 2005.
- [62] T. G. DIETZ M. A. DUNCAN D. E. POWERS R. E. SMALLEY. *Laser production of supersonic metal cluster beams. Journal of Chemical Physics*, **74** :6511, 1981.
- [63] V. SVRCEK T. SASAKI Y. SHIMIZU N. KOSHIZAKI. *Blue luminescent silicon nanocrystals prepared by ns pulsed laser ablation in water. Appl. Phys. Lett.*, **89** :213113, 2006.
- [64] D. RIABININA C. DURAND M. CHAKER F. ROSEI. *Photoluminescent silicon nanocrystals synthesized by reactive laser ablation. Appl. Phys. Lett.*, **88** :073105, 2006.
- [65] F. DUMAS-BOUCHIAT C. CHAMPEAUX G. TROLLIARD F. ROSSIGNOL A. CATHERINOT. *Plasmas Froids : Astrophysique Aérospatial Environement Biologie Nanomatériaux*. Université de Saint-Étienne, 35 rue du Onze Novembre, 2006. pages 383.
- [66] EHBRECHT M. KOHN B. HUISKEN F. LAGUNA M. A. PAILLARD V. *Photoluminescence and resonant Raman spectra of silicon films produced by size-selected cluster beam deposition. Phys. Rev. B*, **56**(11) :6958–6964, Sep 1997.

- [67] C. BONAFOS B. COLOMBEAU A. ALTIBELLI M. CARRADA G. BEN ASSAYAG B. GARRIDO M. LÓPEZ A. PÉREZ-RODRÍGUEZ J. R. MORANTE A. CLAVERIE. *Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO*. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **178**(1-4) :17, 2001.
- [68] B. GARRIDO FERNANDEZ M. LÓPEZ C. GARCÍA A. PÉREZ-RODRÍGUEZ J. R. MORANTE C. BONAFOS M. CARRADA A. CLAVERIE. *Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>*. *J. Appl. Phys.*, **91** :798, 2002.
- [69] Y. Q. WANG R. SMIRANI G. G. ROSS. *The effect of implantation dose on the microstructure of silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub>*. *Nanotechnology*, **15** :1554, 2004.
- [70] Y. Q. WANG R. SMIRANI G. G. ROSS. *Nanotwinning in Silicon Nanocrystals Produced by Ion Implantation*. *Nano Letters*, **4** :2041, 2004.
- [71] T. BARON F. MARTIN P. MUR C. WYON M. DUPUY. *Silicon quantum dot nucleation on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> substrates for nanoelectronic devices*. *Journal of Crystal Growth*, **209** :1004, 2000.
- [72] S. DECOSSAS F. MAZEN T. BARON G. BRÉMOND A. SOUIFI. Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication. *Nanotechnology*, **14** :1272, 2003.
- [73] A. FONTCUBERTA i MORRAL. *Croissance, propriétés structurales et optiques du silicium polymorphe*. PhD thesis, École Polytechnique, Octobre 2001.
- [74] N. CHAÂBANE. *Simulation numérique et expérience pour l'étude de la dynamique des agrégats d'azote et de silicium : des intérêts fondamentaux vers le dépôt de couches de silicium nanocristallin*. PhD thesis, École Polytechnique, Juillet 2003.
- [75] V. Suendo. *Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals for photonic applications*. PhD thesis, École Polytechnique, Palaiseau, 2005.
- [76] M.A. LIBERMAN A.J. LICHTENBERG. *Principles of Plasma discharges and Material processing*. John Wiley & Sons, Inc Publication, New Jersey, second edition, 2005.
- [77] W. LUFT Y.S. TSUO. *Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes*. Marcel Dekker Inc, New York, 1993.

- [78] P. Roca i Cabarrocas. *Science des matériaux et technique du réacteur dans le dépôt par procédé plasma RF de photopiles et d'autres dispositifs en silicium amorphe hydrogéné*. PhD thesis, Université de Paris VIII, 1988.
- [79] S. KASOUI. *Mécanisme de croissance et transport dans le silicium microcristallin flouré. Application aux transistors en couches minces et transfert technologique*. PhD thesis, École Polytechnique, Octobre 2003.
- [80] D.V. BUI. *Conception et modélisation de transistors TFTs en silicium microcristallin pour les écrans AMOLED*. PhD thesis, École Polytechnique, Décembre 2006.
- [81] H.S. BUTLER G.S. KINO. *Plasma Sheath Formation by Radio-Frequency Fields. The physics of fluids*, **6** :1346, 1963.
- [82] M. CAVARROC M. C. JOUANNY K. RADOUANE M. MIKIKIAN L. BOUFENDI. *Self-excited instability occurring during the nanoparticles formation in an Ar – SiH<sub>4</sub> low pressure radio frequency plasma. J. Appl. Phys*, **99** :064301, 2006.
- [83] N. CHAÂBANE V. SUENDO H. VACH P. ROCA I CABARROCAS. *Soft landing of silicon nanocrystals in plasma enhanced chemical vapor deposition. Appl. Phys. Lett.*, **88** :203111, 2006.
- [84] Th. NGUYEN-TRAN P. ROCA I CABARROCAS G. PATRIARCHE. *Study of radial growth rate and size control of silicon nanocrystals in square-wave-modulated silane plasmas. Appl. Phys. Lett.*, **91** :111501, 2007.
- [85] J. W. COBURN M. CHEN. *Optical emission spectroscopy of reactive plasmas : A method for correlating emission intensities to reactive. J. Appl. Phys.*, **51** :3134, 1980.
- [86] J. W. COBURN M. CHEN. *Dependence of F atom density on pressure and flow rate in CF<sub>4</sub> glow discharges as determined by emission spectroscopy. J. Vac. Sci. Tech.*, **18** :353, 1981.
- [87] L. SANSONNENS A. A. HOWLING C. HOLLENSTEIN J-L. DORIER U. KROLL. *The role of metastable atoms in argon-diluted silane radiofrequency plasmas. J. Phys. D : Appl. Phys.*, **27** :1406, 1994.
- [88] C. BOHM J. PERRIN. *Spatially resolved optical emission and electrical properties of SiH<sub>4</sub> RF discharges at 13.56 MHz in a symmetric parallel-plate configuration. J. Phys. D : Appl. Phys.*, **24** :865, 1991.

- [89] F. TOCHIKUBO A. SUZUKI S. KAKUTA Y. TERAZONO T. MAKABE. *Study of the structure in rf glow discharges in SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> by spatiotemporal optical emission spectroscopy : Influence of negative ions.* *J. Appl. Phys.*, **68** :5532, 1990.
- [90] F. J. KAMPAS R. W. GRIFFITH. *Origin of emitting species in the plasma deposition of a-Si :H alloys.* *J. Appl. Phys.*, **52** :1285, 1981.
- [91] J. REMY. *Optical diagnostics of dusty plasmas.* PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005.
- [92] R. GHIDINI C. H. J. M. GROOTHUIS M. SOROKIN G. M. W. KROESEN W. W. STOFFELS. *Electrical and optical characterization of particle formation in an argon-silane capacitively coupled radio-frequency discharge.* *Plasma Sources Sci. Technol.*, **13** :143, 2004.
- [93] P.Y. Yu M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors.* Springer, Verlag Berlin Heidelberg, first edition, 1993.
- [94] R.d M. MARTIN. *Lattice Vibrations in Silicon : Microscopic Dielectric Model.* *Phys. Rev. Lett.*, **21** :536, 1968.
- [95] G. DOLLING R. A. COWLEY. *The thermodynamic and optical properties of germanium, silicon, diamond and gallium arsenide.* *Proc. Phys. Soc.*, **88** :463, 1966.
- [96] S. J. CLARK G. J. ACKLAND J. CRAIN. *Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. II. Empirical treatment .* *Phys. Rev. B*, **49** :5341, 1994.
- [97] G. NELIN G. NILSSON. *Phonon Density of States in Germanium at 80 K Measured by Neutron Spectrometry.* *Phys. Rev. B*, **5** :3151, 1972.
- [98] P. A. TEMPLE C. E. HATHAWAY. *Multiphonon Raman Spectrum of Silicon.* *Phys. Rev. B*, **7** :3685, 1973.
- [99] V. DOMNICH Y. GOGOTSI S. DUB. *Effect of phase transformations on the shape of the unloading curve in the nanoindentation of silicon.* *Appl. Phys. Lett.*, **76** :2214, 2000.
- [100] G. VIERA S. HUET E. BERTRAN L. BOUFENDI. *Polymorphous Si thin films from radio frequency plasmas of SiH<sub>4</sub> diluted in Ar : A study by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy.* *J. Appl. Phys.*, **60** :4272, 2001.

- 
- [101] R. ALBEN D. WEAIRE J.E.Jr. SMITH M.H. BRODSKY. *Vibrational properties of amorphous Si and Ge. Phys. Rev. B*, **11** :2271, 1975.
- [102] A. KAILER K. G. NICKEL Y. G. GOGOTSI. *Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations. Journal of Raman Spectroscopy*, **30** :939, 1999.
- [103] ISLAM Md. N. PANDA R. N. PRADHAN A. KUMAR S. *Symmetry-forbidden Raman scattering from porous silicon quantum dots. Phys. Rev. B*, **65(3)** :033314, Jan 2002.
- [104] G. J. WEINSTEIN B. A. PIERMARINI. *Raman scattering and phonon dispersion in Si and GaP at very high pressure. Phys. Rev. B*, **12(4)** :1172, Aug 1975.
- [105] A. KAILER Y. G. GOGOTSI K. G. NICKEL. *Phase transformations of silicon caused by contact loading. J. Appl. Phys.*, **81** :3057, 1997.
- [106] J. D. PRADES J. ARBIOL A. CIRERA J. R. MORANTE A. FONTCUBERTA i MORRAL. *Concerning the 506 cm<sup>-1</sup> band in the Raman spectrum of silicon nanowires. Appl. Phys. Lett.*, **91** :123107, 2007.
- [107] R. J. KOBLISKA S. A. SOLIN. *Raman Spectrum of Wurtzite Silicon. Phys. Rev. B*, **8** :3799, 1973.
- [108] J. BANDET B. DESPAX M. CAUMONT L. DATE. *Raman Analysis of Wurtzite Silicon Islands in Silicon Oxide Deposited in n<sub>2</sub>o – sih<sub>4</sub> Plasma Process. Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** :L141, 2000.
- [109] Y. ZHANG Z. IQBAL S. VIJAYALAKSHMI H. GREBEL. *Stable hexagonal-wurtzite silicon phase by laser ablation. Appl. Phys. Lett.*, **75** :2758, 1999.
- [110] J. BANDET B. DESPAX M. CAUMONT. *Vibrational and electronic properties of stabilized wurtzite-like silicon. J. Phys. D : Appl. Phys.*, **35** :234, 2002.
- [111] Md. NAZRUL ISLAM A. PRADHAN S. KUMAR. *Effects of crystallite size distribution on the Raman-scattering profiles of silicon nanostructures. J. Appl. Phys.*, **98** :034309, 2005.
- [112] G. VIERA S. HUET and L. BOUFENDI. *Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy. J. Appl. Phys.*, **90** :4175, 2001.

- [113] C. SMIT R. A. C. M. M. van SWAAIJ H. DONKER A. M. H. N. PETIT W. M. M. KESSELS M. C. M. van de SANDEN. *Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. J. Appl. Phys.*, **94** :3582, 2003.
- [114] H. A. MACLEOD. *Thin-Film optical filters*. Institute of Physics, Bristol and Philadelphia, third edition, 2001.
- [115] FUJIWARA H. KOH JOOHYUN ROVIRA P. I. COLLINS R. W. *Assessment of effective-medium theories in the analysis of nucleation and microscopic surface roughness evolution for semiconductor thin films. Phys. Rev. B*, **61**(16) :10832, Apr 2000.
- [116] G. E. JELLISON Jr. and F. A. MODINE. *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. Appl. Phys. Lett.*, **69** :371, 1996.
- [117] D.B. WILLIAMS C.B. CATER. *Transmission Electron Microscopy : A textbook for Material Science*, volume 1,2,3,4. Plenum, New York, 1993.
- [118] H. HOFMEISTER. *Fivefold twinned Nanoparticles. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, **3** :431, 2004.
- [119] KUGLER S. PUSZTAI L. ROSTA L. CHIEUX P. BELLISSENT R. *Structure of evaporated pure amorphous silicon : Neutron-diffraction and reverse Monte Carlo investigations. Phys. Rev. B*, **48**(10) :7685, Sep 1993.
- [120] J.M. GIBSON M.M.J. TREACEY P.M. VOYLES. *Atom pair persistence in disordered materials from fluctuation microscopy. Ultramicroscopy*, **83** :169, 2000.
- [121] P.M. VOYLES M.M.J. TREACY J.M. GIBSON H-C. JIN J.R. ABELSON. *Experimental methods and data analysis for fluctuation microscopy. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **589** :155, 2001.
- [122] VOYLES P. M. GERBI J. E. TREACY M. M. J. GIBSON J. M. ABELSON J. R. *Absence of an Abrupt Phase Change from Polycrystalline to Amorphous in Silicon with Deposition Temperature. Phys. Rev. Lett.*, **86**(24) :5514, Jun 2001.
- [123] P. M. VOYLES J. R. ABELSON. *Medium-Range Order in Amorphous Silicon Measured by Fluctuation Electron Microscopy. Solar Energy Materials*, **78** :85, 2003.

- [124] T. NGUYEN-TRAN V. SUENDO P. ROCA i CABARROCAS L. N. NITTALA S. N. BOGLE J. R. ABELSON. *Fluctuation microscopy evidence for enhanced nanoscale structural order in polymorphous silicon thin films.* *J. Appl. Phys.*, **100** :094319, 2006.
- [125] A. FONTCUBERTA i MORRAL H. HOFMEISTER P. ROCA i CABARROCAS. *Structure of plasma-deposited polymorphous silicon.* *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302** :284, 2002.
- [126] J. PERRIN C. BÖHM R. ETEMADI A. LLORET. *Possible routes for cluster growth and particle formation in RF silane discharges.* *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3** :252, 1994.
- [127] M. CAVARROC M. MIKIKIAN G. PERRIE L. BOUFENDI. *Single-crystal silicon nanoparticles : An instability to check their synthesis.* *Appl. Phys. Lett.*, **89** :013107, 2007.
- [128] H. VACH Q. BRULIN. *Controlled Growth of Silicon Nanocrystals in a Plasma Reactor.* *Phys. Rev. Lett.*, **95** :165502, 2005.
- [129] S. TCHAKAROV. *Les diodes PIN en silicium polymorphe : aspect photodetecteur et aspect photovoltaïque.* PhD thesis, École Polytechnique, Palaiseau, Septembre 2004.
- [130] Y. WATANABE M. SHIRATANI T. FUKUZAWA H. KAWASAKI. *Effects of particles on He – SiH<sub>4</sub> modulated RF discharges.* *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3** :355, 1994.
- [131] L. BOUFENDI A. BOUCHOULE. *Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge.* *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3** :262, 1994.
- [132] J. ARBIOL B. KALACHE P. ROCA i CABARROCAS J. R. MORANTE A. FONTCUBERTA i MORRAL. *Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour-solid-solid mechanism.* *Nanotechnology*, **18** :305606, 2007.
- [133] B. DELLEY E. F. STEIGMEIER. *Quantum confinement in Si nanocrystals.* *Phys. Rev. B*, **47**(3) :1397, Jan 1993.
- [134] R. NEUENDORF R.E. PALMER R. SMITH. *Low energy deposition of size-selected Si clusters onto graphite.* *Chemical Physics Letters*, **333** :304, 2001.

- [135] C. BERGER M. KOSSEL C. MENOLFI T. MORF T. TOIFL M. SCHMATZ. *High-density optical interconnects within large-scale systems. Proc. SPIE*, **4942** :222, 2003.
- [136] G. MASINI L. COLACE G. ASSANTO. *Si based optoelectronics for communication. Mat. Sci. and Eng. B*, **89** :2, 2002.
- [137] G. MASINI L. COLACE G. ASSATO *et. al.* *Germanium on silicon PIN photodiodes for the near infrared. Electron. Lett.*, **36** :2095, 2000.
- [138] L.T. CANHAM T.I. COX A. LONI *et. al.* *Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology. Appl. Surf. Sci.*, **102** :436, 1996.
- [139] A.J. KEYNON. *Recent developments in rare-earth doped materials for photonics. Progress in Quant. Electron*, **64** :2235, 2002.
- [140] M. H. NAYFEH N. BARRY J. THERRIEN O. AKCAKIR E. GRATTON G. BELLOMOIN. *Stimulated blue emission in reconstituted films of ultrasmall silicon nanoparticles. Appl. Phys. Lett.*, **78** :1131, 2001.
- [141] G. COCURRELLO M IODIC I RENDINA *et. al.* *Silicon thermo-optical micromodulator with 700-kHz-3-dB bandwidth. IEEE Photonics Technol. Lett.*, **7** :363, 1995.
- [142] B. LI Z. JIANG X. ZHANG X. WANG *et. al.* *SiGe/Si Mach-Zehnder interferometer modulator based on the plasma dispersion effect. Appl. Phys. Lett.*, **74** :2108, 1999.
- [143] L. T. CANHAM. *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Appl. Phys. Lett.*, **57** :1046, 1990.
- [144] DE LA TORRE Y RAMOS Jorge. *Étude des propriétés optoelectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si.* PhD thesis, INSA de Lyon, Décembre 2003.
- [145] R. W. FATHAUER T. GEORGE A. KSENDZOV R. P. VASQUEZ. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches. *Appl. Phys. Lett.*, **60** :995, 1992.
- [146] P. C. PROKES S. M. GLEBOCKI O. J. BERMUDEZ V. M. KAPLAN R. FRIEDERSDORF, L. E. SEARSON. *sih<sub>x</sub> excitation : An alternate mechanism for porous Si photoluminescence. Phys. Rev. B*, **45**(23) :13788–13791, Jun 1992.

- [147] M. SACILOTTI B. CHAMPAGNON P. ABRAHAM Y. MONTEIL J. BOUIX. *Properties of type II interfaces in semiconductor heterojunctions, application to porous silicon. J. Lumin.*, **57** :33, 1993.
- [148] M. S. BRANDT H. D. FUCHS M. STUTZMANN J. WEBER M. CARDONA. *The origin of visible luminescence from porous silicon : A new interpretation. Solid State Communications*, **81** :307, 1992.
- [149] F. KOCH V. PETROVA-KOCH T. MUSCHIK. *The luminescence of porous Si : the case for the surface state mechanism. J. Lumin.*, **57** :271, 1993.
- [150] D. KOVALEV H. HECKLER G. POLISSKI F. KOCH. *Optical properties of Si nanocrystals. Phys. Stat. Sol. B*, **215** :871, 1999.
- [151] C. DELERUE G. ALLAN M. LANNOO. *Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. Phys. Rev. B*, **48**(15) :11024, Oct 1993.
- [152] J. HEITMANN F. MÜLLER L. YI M. ZACHARIAS *et. al.* *Excitons in Si nanocrystals : Confinement and migration effects. Phys. Rev. B*, **69** :195309, 2004.
- [153] P. D. J. CALCOTT K. J. NASH L. T. CANHAM M. J. KANE D. BRUMHEAD. *Identification of radiative transitions in highly porous silicon. J. Phys. : Condens. Matter*, **5** :L91, 1993.
- [154] K. J. NASH P. D. J. CALCOTT L. T. CANHAM R. J. NEEDS. *Spin-orbit interaction, triplet lifetime, and fine-structure splitting of excitons in highly porous silicon. Phys. Rev. B*, **51**(24) :17698–17707, Jun 1995.
- [155] WOLKIN M. V. JORNE J. FAUCHET P. M. ALLAN G. DELERUE C. *Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots : The Role of Oxygen. Phys. Rev. Lett.*, **82**(1) :197–200, Jan 1999.
- [156] V. SUENDO G. PATRIARCHE P. ROCA i CABARROCAS. *Luminescence of polymorphous silicon carbon alloys. Opt. Mater.*, **27** :953, 2005.
- [157] J. E. STERN B. D. TERRIS H. J. MAMIN D. RUGAR. *Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope. Appl. Phys. Lett.*, **53** :2717, 1988.
- [158] TERRIS B. D. STERN J. E. RUGAR D. MAMIN H. J. *Contact electrification using force microscopy. Phys. Rev. Lett.*, **63**(24) :2669, Dec 1989.
- [159] M. NONNENMACHER M. P. O'BOYLE H. K. WICKRAMASINGHE. *Kelvin probe force microscopy. Appl. Phys. Lett.*, **58** :2921, 1991.

- [160] KRAUSS T. D. BRUS L. E. *Charge, Polarizability, and Photoionization of Single Semiconductor Nanocrystals. Phys. Rev. Lett.*, **83**(23) :4840, Dec 1999.
- [161] E. A. BOER L. D. BELL M. L. BRONGERSMA H. A. ATWATER M. L. OISTRAAT R. C. FLAGAN. *Charging of single Si nanocrystals by atomic force microscopy. Appl. Phys. Lett.*, **78** :3133, 2001.
- [162] E. A. BOER L. D. BELL M. L. BRONGERSMA H. A. ATWATER. *Models for quantitative charge imaging by atomic force microscopy. J. Appl. Phys.*, **90** :2764, 2001.
- [163] S. BANERJEE M. A. SALEM S. ODA. *Conducting-tip atomic force microscopy for injection and probing of localized charges in silicon nanocrystals. Appl. Phys. Lett.*, **83** :3788, 2003.
- [164] T. MÉLIN H. DIESINGER D. DERESMES D. STIÉVENARD. *Electric force microscopy of individually charged nanoparticles on conductors : An analytical model for quantitative charge imaging. Phys. Rev. B*, **69** :035321, 2004.
- [165] T. MÉLIN H. DIESINGER D. DERESMES D. STIÉVENARD. *Probing Nanoscale Dipole-Dipole Interactions by Electric Force Microscopy. Phys. Rev. Lett.*, **92** :166101, 2004.
- [166] S. DECOSSAS J. VITIELLO T. BARON F. MAZEN S. GIDON. *Few electrons injection in silicon nanocrystals probed by ultrahigh vacuum atomic force microscopy. Appl. Phys. Lett.*, **86** :033109, 2005.
- [167] J. M. R. WEAVER D. W. ABRAHAM. *High resolution atomic force microscopy potentiometry. J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** :1559, 1991.

## Résumé

Dans cette thèse nous avons montré que l'on peut synthétiser des nanocristaux de silicium en utilisant des plasmas pulsés de silane dilué dans l'hydrogène. Dans nos conditions de dépôt, en changeant le temps de croissance entre 100 msec et 1 seconde, nous avons pu contrôler la taille des nanocristaux (de 4 nm à 12 nm). A partir de la mesure de la taille des nanocristaux sur les images MET, nous avons pu calculer la vitesse de croissance radiale. Cette vitesse est proportionnelle à la pression partielle de silane dans le mélange gazeux. Nous avons également montré le rôle important de l'hydrogène atomique pour le processus de cristallisation des nanoparticules dans le plasma. La maîtrise de la synthèse des nanocristaux de silicium ouvre la voie à deux champs d'applications : (i) la fabrication de diodes électroluminescentes et (ii) la réalisation de transistors à un électron. Pour la première application, une étude préalable de photoluminescence a montré un déplacement vers le bleu du pic de photoluminescence lorsque la taille des nanocristaux diminue. Cela est interprété à la fois comme un effet de confinement quantique et de passivation de la surface des nanocristaux par une coquille de  $\text{SiO}_x$ . Nous avons également élaboré des diodes électroluminescence PIN basées sur les nanocristaux de silicium. Après une optimisation de la structure PIN et des conditions de dépôt de la couche intrinsèque, nous avons obtenu une électroluminescence dans la gamme infrarouge-visible à température ambiante. En vue de l'application aux transistors, nous avons fait des expériences préalables d'injection de charge dans les nanocristaux par AFM/KFM. L'observation qualitative des charges injectées a été réalisée. L'estimation quantitative de ces charges ainsi que l'étude de charges résiduelles dans des nanocristaux dopés est un domaine qui mérite d'être exploré dans l'avenir.

## Abstract

In this thesis we have shown that one can synthesize silicon nanocrystals by using square-wave-modulated plasmas in silane-hydrogen gas mixtures. In our experimental conditions, by varying the growth time, we could control the size of silicon nanocrystals (from 4 nm to 12 nm). By measuring the size of the nanocrystals by transmission electron microscopy, we could calculate their radial growth rate. This later is proportional to the silane partial pressure in the gas mixture. By studying two types of plasmas, we have demonstrated the important role of atomic hydrogen for the obtaining of crystallized nanoparticles. The precise control of size of the silicon nanocrystals has opened two fields of applications: (i) the fabrication of light emitting devices and (ii) the realisation of single electron transistors. For the first type of applications, a preliminary study has shown a blue shift of the photoluminescence peak when decreasing the size of silicon nanocrystals. It has been discussed on the basis of a quantum confinement effect combined with the passivation of the surface of the nanocrystals by a  $\text{SiO}_x$  shell. We elaborated also light emission PIN diodes based on silicon nanocrystals. After the optimization of the PIN structure and of the deposition conditions of the intrinsic layer, we obtained an electroluminescence diode emitting in the range of infrared-visible at room temperature. For the second type of applications, we have studied the injection of charges in the silicon nanocrystals by AFM/KFM. Qualitative observations of injected charges were realized. Quantitative estimation of this charge as well as the effects of doping on the charge of the nanocrystals deserves further studies.