

N° d'ordre : 767

École Doctorale Mathématiques, Sciences de  
l'Information et de l'Ingénieur

---

UdS – INSA – ENGEES

## THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Strasbourg**  
**Discipline : Sciences pour l'ingénieur**  
**(spécialité Matériaux)**

par

**Florian DELACHAT**

**Elaboration et caractérisation  
de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium  
en vue d'applications photovoltaïques**

Soutenue publiquement le 27 Octobre 2010

### Membres du jury

*Directeur de thèse* : M. Abdelilah Slaoui, Directeur de Recherche, CNRS  
*Co-Directeur de thèse* : Mme. Marzia Carrada, Chargée de Recherche, CNRS  
*Rapporteur externe* : M. Fabrice Gourbilleau Directeur de Recherche, CNRS  
*Rapporteur externe* : M. Daniel Bellet, Professeur, INPG  
*Examineur* : M. Daniel Lincot, Directeur de Recherche, CNRS  
*Examineur* : M. Jef Poortmans, Directeur de Recherche, IMEC (B)



*A mes parents,  
Jacqueline et Jean-Guy DELACHAT,  
pour leur soutien et leur patience*



# Remerciements

Je remercie en tout premier lieu M. Daniel Mathiot, directeur de l'InESS, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime ma gratitude à Daniel Bellet, Fabrice Gourbilleau, Jef Poortmans et Daniel Lincot pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Marzia Carrada et Abdelilah Slaoui pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant ces trois années, tant sur le point scientifique que personnel. Merci également pour le temps passé à corriger cette thèse.

Merci également aux personnels des laboratoires avec lesquelles nous avons pu collaborer (Metz, Nancy, Australie, Strasbourg). Je pense particulièrement à Aotman En Naciri et à Al-Saleh Keita pour les multiples discussions et échanges sur l'ellipsométrie. Merci également à Hervé Rinnert pour sa disponibilité ainsi que pour ses éclairages multiples sur les expériences de photoluminescence. Merci à Ivan Perez-Wurfl pour les mesures électriques. Merci à Corinne Ulhaq pour la persévérance dans les caractérisations MET.

Je remercie sincèrement Stéphane Roques, Sébastien Schmitt, Caroline Eckert, Nicolas Zimmermann, Jérémie Bartringer, Marie-Anne Jung, Marina Urban, Paul Montgomery, Thomas Heiser pour avoir partagé leurs expériences du laboratoire, pour les formations multiples et pour leurs conseils avisés.

Je remercie particulièrement Yann Legall, Dominique Muller, Jean-Jacques Grob pour les expériences de RBS et ERDA et pour leur sympathie.

Je remercie cent fois Marianne Amann pour la préparation des échantillons de microscopie, et ce jusqu'à son dernier jour dans le monde des actifs. Une aide précieuse sans laquelle ce travail n'aurait pas vu le jour. Je la remercie mille fois plus encore pour sa gentillesse et son humanité.

Je suis heureux de remercier mes collègues Alexandru Focsa, Bhabani Sahu, Marco Ficcadenti, Fabien Ehrhardt, David Maetz, Patrice Lamour, Karim Derbouz Draoua, Hicham Charifi, Romain Bernard, Pathi Prathap, Özge Tüzün et bien sûr Gérald Ferblantier pour leur sympathie, leur amitié et les bons moments passés en leur compagnie.

De manière générale, je remercie toutes les personnes du laboratoire ou d'ailleurs ayant participé de près ou de loin à ce travail et à leurs aides précieuses.

Merci également à toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces trois années, au sein du laboratoire, ou au cours de mes activités d'enseignement.

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



# Résumé

De nombreuses voies de recherche existent pour améliorer la compétitivité de l'énergie photovoltaïque (PV). Parmi elles, les nanoparticules de silicium (Si-nps) enfouies dans une matrice diélectrique sont prometteuses pour de nouvelles applications PV (conversion photonique, cellules tandems...) et plus généralement pour l'optoélectronique. De telles applications nécessitent un ajustement des propriétés optiques et électriques des films diélectriques minces par l'intermédiaire du confinement quantique dans les Si-nps. Pour cela, un important effort de recherche est indispensable afin de contrôler la taille, la densité des Si-nps et la passivation de leurs interfaces. La matrice diélectrique en nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) a été largement moins étudiée que la matrice d'oxyde de silicium. De ce fait, l'étude des Si-nps contenues dans des matrices  $\text{SiN}_x$  est un sujet de recherche particulièrement intéressant et innovant. Cependant la difficulté à caractériser ces systèmes (Si-nps/ $\text{SiN}_x$ ) par les techniques conventionnelles rend les analyses difficiles et sujettes à controverse.

Cette thèse traite de l'élaboration et de la caractérisation de nanostructures de silicium contenues dans une matrice  $\text{SiN}_x$ . Des couches minces de nitrure de silicium riche en silicium (NSRS) sont préalablement déposées par PECVD puis recuites à  $1100^\circ\text{C}/30\text{min}$  pour permettre la séparation de phase et la nucléation des Si-nps. Les teneurs atomiques (Si, N et H) ont été recherchées par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et par l'analyse par détection des atomes de recul (ERDA) dans les couches NSRS avant et après recuit. Nous montrons que l'excès de silicium présent dans les couches NSRS peut être finement contrôlé par l'intermédiaire du rapport des flux de gaz précurseurs et également par le régime plasma utilisé. L'étude de photoluminescence des couches NSRS avant recuit a révélé un décalage de l'énergie de luminescence de 1,65 eV à 1,9 eV lorsque l'excès de Si diminue de 41 à 29 %at. Ce comportement est attribué aux recombinaisons dans les queues de bandes.

Après recuit, les techniques de spectroscopie  $\mu$ -Raman, de microscopie électronique en haute résolution (MET-HR) et par imagerie filtrée (MET-FE) ont révélées que, pour des excès de Si compris entre 29 et 37 %at., la séparation de phase est contrôlée par le mécanisme de nucléation croissance. Pour les excès plus importants (44 %at.), le processus de séparation de phase est régi par la décomposition spinodale. Ces différents mécanismes engendrent une grande diversité de nanostructures : une grande densité ( $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) de Si-nps amorphes de taille moyenne -3 nm- (33 %at.), des nanostructures percolées de silicium cristallin (37 %at.), ou des arrangements nano-colonnaires cristallins (44 %at.). Cette étude montre qu'il sera difficile d'obtenir des nanoparticules cristallines de diamètre inférieur à 5 nm dans le  $\text{SiN}_x$ . Egalement, la large distribution de tailles de Si-nps engendrée par l'approche simple couche limite le contrôle des propriétés optiques et électriques attendu par l'intermédiaire du confinement quantique dans les Si-nps.

Nous avons également élaboré et caractérisé des super-réseaux composés alternativement de couches NSRS et  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nous avons trouvé les conditions de composition et d'épaisseur des couches permettant de fabriquer des Si-nps de tailles contrôlées compatibles avec le confinement quantique. Nous avons également effectué les premières mesures concernant la résistivité et le dopage des couches afin d'apprécier les problèmes de transport de charges électriques dans les systèmes Si-nps/ $\text{SiN}_x$  en vue de leur intégration dans les cellules photovoltaïques à multi-jonctions.



# Elaboration and characterization silicon nanoparticles embedded in silicon nitride by PECVD

## Abstract

Many routes are investigated to enhance the competitiveness of photovoltaic energy through the increase in the quantum efficiency of the solar cells. Among them, silicon nanoparticles (Si-nps) embedded in dielectric matrix are promising for new applications in PV cells and more generally in optoelectronic devices. These applications require tuning the optical and electrical properties of the films by managing the quantum confinement of the Si-nps. That is why a huge research effort is necessary to control the size, the density of the Si-nps, as well as the passivation of their interfaces. The silicon nitride has been studied to a lesser extent than the silicon dioxide as a matrix to host the silicon nanostructures. Thus, Si-nps in silicon nitride is a quite new and innovative path. However the difficulty to characterize such systems by the use of conventional techniques makes the analyses very hazardous and controversial.

This thesis work deals with the elaboration and characterization of silicon nanostructures embedded in silicon nitride. Thin films of silicon rich silicon nitride (SRSN) have been deposited by PECVD and subsequently annealed at 1100°C/30min to allow, for appropriate parameters, phase separation and nucleation of Si-nps. The atomic compositions of the films have been explored by Rutherford back scattering (RBS) and elastic recoil detection analysis (ERDA). We showed that the excess of silicon inside the SRSN layers can be tuned by the gas flow ratio of the precursor gas and also by the plasma regimen. The PL study of the SRSN films before annealing shows a PL blue shift (1.65 to 1.9 eV) when the silicon excess decreases from 44 to 29 %at. This behavior is attributed to the radiative recombination in the band tails.

After annealing,  $\mu$ -Raman spectroscopy, high resolution electron microscopy (HRTEM) and energy filtered TEM (EFTEM) have shown that, for a Si excess included between 29 and 37 %at., the phase separation mechanism is nucleation and growth. For higher excesses (44 %at.), the phase separation is governed by spinodale decomposition. These different mechanisms generate a large diversity of nanostructures including a high density ( $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) of amorphous Si-nps with an average size of 3 nm (33 %at.), percolated crystalline nanostructures (37 %at.) or nano-columnar crystalline arrangements (44 %at.). The complete study reveals that it will be difficult to obtain crystalline nanoparticles smaller than 5 nm in  $\text{SiN}_x$ . Moreover, the large size distribution of Si-nps fathered by the single layer approach limits the control of the optical and electrical properties expected by quantum confinement in Si-nps.

We have also investigated the formation and characterizations of super-lattices composed of alternative layers of SRSN and  $\text{SiO}_2$  or  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ultrathin films. We have identified the experimental parameters, namely the Si excess and the thickness of the SRSN, needed for the formation of Si-nps with size small enough to be compatible with quantum confinement. Finally preliminary experiments on doping of Si-nps and electrical conduction in the system Si-nps- $\text{Si}_3\text{N}_4$  have been conducted in order to identify the electrical transport problems that should be overcome for coming application as PV tandem cell for instance.



# Table des matières

<b>CHAPITRE 1: INTRODUCTION AUX CONCEPTS AVANCES POUR LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE</b>	<b>15</b>
1.1. MOTIVATION .....	15
1.2. LE PHOTOVOLTAÏQUE – EVOLUTION TECHNOLOGIQUE ET PERSPECTIVES .....	16
1.3. CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE .....	18
1.3.1. <i>Considérations thermodynamiques</i> .....	18
1.3.2. <i>Facteurs limitant la conversion photovoltaïque</i> .....	20
1.3.3. <i>Nanocristaux semi-conducteurs</i> .....	21
1.4. LES CONCEPTS AVANCES DE TROISIEME GENERATION A BASE DE NANOCRISTAUX SEMI-CONDUCTEURS .....	22
1.4.1. <i>Collecte des porteurs avant thermalisation</i> .....	23
1.4.2. <i>Multiplication des porteurs</i> .....	24
1.4.2.1. Ionisation par impact (Multiple Exciton Generation) .....	24
1.4.2.2. Conversion spectrale .....	25
1.4.3. <i>Augmentation du nombre de niveaux d'énergie</i> .....	28
1.4.4. <i>Résumé</i> .....	29
1.5. LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM POUR LES CONCEPTS PHOTOVOLTAÏQUES .....	29
1.5.1. <i>Du silicium massif au nanocristal</i> .....	29
1.5.2. <i>Le confinement quantique appliqué aux Si-nps</i> .....	31
1.5.2.1. Les propriétés optiques des Si-ncs prédites par le modèle du confinement quantique .....	31
1.5.2.2. Les processus non radiatifs .....	33
1.5.2.3. <i>Résumé</i> .....	33
1.5.3. <i>Les nanoparticules de silicium appliquées au photovoltaïque</i> .....	34
1.5.3.1. Le décalage spectral intégré à la couche antireflet .....	34
1.5.3.2. Les cellules tandems à base de silicium .....	35
1.6. PLAN DE LA THESE .....	38
REFERENCES DU CHAPITRE 1 .....	39
<b>CHAPITRE 2: LES NANOPARTICULES DE SILICIUM DANS UNE MATRICE DIELECTRIQUE.....</b>	<b>41</b>
2.1. LES SI-NPS DANS UNE MATRICE SiO <sub>2</sub> .....	41
2.1.1. <i>Les méthodes de fabrication</i> .....	41
2.1.1.1. L'implantation ionique .....	41
2.1.1.2. Les méthodes de dépôt en couches minces.....	43
2.1.1.3. Les multicouches.....	48
2.1.1.4. <i>Résumé</i> .....	49
2.1.2. <i>Les propriétés optiques des Si-nps dans SiO<sub>2</sub></i> .....	50
2.1.3. <i>Résumé</i> .....	51
2.2. LES SI-NPS DANS UNE MATRICE SiN <sub>x</sub> .....	52
2.2.1. <i>Les méthodes de fabrication</i> .....	52
2.2.1.1. Dépôt CVD assisté par plasma.....	53
2.2.1.2. La pulvérisation magnétron .....	53
2.2.1.3. L'évaporation réactive.....	54
2.2.1.4. Les multicouches.....	55
2.2.1.5. <i>Résumé</i> .....	56
2.2.2. <i>Les propriétés optiques des Si-nps dans SiN<sub>x</sub></i> .....	57
2.2.2.1. Les défauts .....	57
2.2.2.2. Le confinement quantique .....	59
2.2.2.3. Les queues de bandes .....	60
2.2.3. <i>Résumé</i> .....	62
2.3. OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE .....	62
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 2 .....	64

## Table des matières

<b>CHAPITRE 3: SYNTHÈSE PAR PECVD DE FILMS <math>\text{SiN}_x</math> RICHE EN SILICIUM</b> .....	<b>67</b>
3.1. LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉ PAR PLASMA .....	67
3.1.1. Principe de fonctionnement du plasma.....	67
3.1.2. Chimie du plasma $\text{SiN}_x$ .....	68
3.1.3. Descriptif du réacteur PECVD.....	69
3.2. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE DEPOT PAR LE PROCÉDE RF/MW-PECVD .....	71
3.2.1. Conditions expérimentales.....	71
3.2.2. Paramètres des couches $\text{SiN}_x$ déposées par RF/MW-PECVD.....	73
3.3. OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE DEPOT PAR MW-PECVD .....	75
3.3.1. Conditions expérimentales.....	75
3.3.2. Paramètres des couches $\text{SiN}_x$ déposées par MW-PECVD .....	77
3.3.3. Bilan .....	78
3.4. CARACTÉRISATION DES COUCHES NSRS ELABORÉES PAR MW-PECVD.....	79
3.4.1. Démarche de l'étude.....	79
3.4.2. Composition chimique des couches NSRS par RBS et ERDA .....	81
3.4.3. Analyse des couches NSRS par spectroscopie FTIR.....	82
3.4.3.1. Influence du recuit à haute température.....	82
3.4.3.2. Phénomène de séparation de phase.....	84
3.4.3.3. Effet de l'ambiance de recuit .....	86
3.4.4. Analyses des couches NSRS par photoluminescence .....	88
3.4.4.1. PL des couches NSRS après dépôt.....	88
3.4.4.2. PL des films NSRS après recuit .....	91
3.4.4.3. Optimisation des conditions de recuit sous forming gaz .....	92
3.4.4.4. PL des couches NSRS après recuit FG optimisé .....	95
3.5. RÉSUMÉ DU CHAPITRE.....	97
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 3 .....	99
<b>CHAPITRE 4: CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES COUCHES NSRS</b> .....	<b>101</b>
4.1. SPECTROSCOPIE RAMAN DES COUCHES NSRS.....	101
4.1.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	101
4.1.2. Analyses Raman des couches NSRS avant et après recuit.....	102
4.1.3. Estimation de la taille des Si-ncs par le modèle du confinement de phonons.....	104
4.1.4. Résumé.....	106
4.2. ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE DES COUCHES NSRS .....	107
4.2.1. Ellipsométrie spectroscopique - Théorie et dispositif.....	108
4.2.1.1. Principe de l'ellipsométrie spectroscopique .....	108
4.2.1.2. Dispositif de mesure.....	109
4.2.1.3. Le modèle optique appliqué aux couches NSRS.....	110
4.2.1.4. Théorie des milieux effectifs - Bruggeman.....	112
4.2.2. Extraction des paramètres optiques des films NSRS .....	112
4.2.3. Extraction des paramètres optiques des Si-nps des couches NSRS .....	115
4.2.4. Résumé.....	117
4.3. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES COUCHES NSRS.....	118
4.3.1. Limitations des techniques MET pour l'observation de Si-nps .....	118
4.3.1.1. MET en haute résolution.....	118
4.3.1.2. MET en champ sombre .....	119
4.3.1.3. MET filtrée en énergie.....	119
4.3.2. Analyse TEM des couches NSRS en fonction de leur excès de silicium .....	121
4.4. COMPARAISON DES ANALYSES STRUCTURALES DÉDUITES DES DIFFÉRENTES MÉTHODES .....	126
4.5. CORRELATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET LA LUMINESCENCE DES COUCHES NSRS .....	129
4.6. TEST DES COUCHES NSRS SUR CELLULES PV .....	130
4.7. RÉSUMÉ .....	132
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 4 .....	134

<b>CHAPITRE 5: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MULTICOUCHES A BASE DE <math>\text{Si}_x\text{N}_y</math> CONTENANT DES NANOPARTICULES DE SI : VERS LA CELLULE TANDEM .....</b>	<b>137</b>
5.1. MULTICOUCHES NSRS/ $\text{SiO}_2$ DEPOSEES PAR RF/MW-PECVD .....	138
5.1.1. <i>Synthèse et caractérisation des films individuels de NSRS et de <math>\text{SiO}_2</math> pour multicouches</i> .....	138
5.1.2. <i>Synthèse et caractérisation de multicouches NSRS/<math>\text{SiO}_2</math></i> .....	140
5.1.2.1. Vitesse de dépôt des films ultra-minces .....	140
5.1.2.2. Caractérisation structurale des multicouches.....	142
5.1.2.3. Ellipsométrie spectroscopique appliquée aux multicouches contenant des Si-ncs .....	146
5.1.2.4. Photoluminescence des multicouches déposées par RF/MW-PECVD .....	149
5.1.3. <i>Résumé</i> .....	151
5.2. MULTICOUCHES NSRS/ $\text{SiO}_2$ DEPOSEES PAR MW-PECVD .....	153
5.2.1. <i>Contrôle de l'épaisseur des monocouches NSRS déposées par MW-PECVD</i> .....	153
5.2.2. <i>Etude de la photoluminescence</i> .....	154
5.2.2.1. Influence de l'épaisseur des films de NSRS .....	154
5.2.2.2. Influence de l'excès de silicium des films NSRS.....	155
5.2.2.3. Corrélation entre les propriétés optiques et structurales.....	156
5.2.3. <i>Résumé</i> .....	158
5.3. MULTICOUCHES NSRS/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ DEPOSEES PAR MW-PECVD.....	159
5.4. VERS LA CELLULE TANDEM A BASE DE SI .....	161
5.4.1. <i>Propriétés de transports</i> .....	161
5.4.2. <i>"Dopage" des Si-ncs</i> .....	164
5.5. RESUME DU CHAPITRE.....	165
RÉFÉRENCES DU CHAPITRE 5 .....	167
<b>CONCLUSION &amp; PERSPECTIVES.....</b>	<b>169</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>174</b>
ANNEXE A : TECHNIQUES D'ANALYSES PAR FAISCEAU D'IONS .....	174
ANNEXE B : SPECTROSCOPIE IR A TRANSFORMEE DE FOURIER .....	178
ANNEXE C : ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE .....	180
ANNEXE D : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION .....	185
ANNEXE E : PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LE MET .....	188
REFERENCES DES ANNEXES.....	189
<b>LISTE DES PUBLICATIONS .....</b>	<b>191</b>



# Chapitre 1: Introduction aux concepts avancés pour la conversion photovoltaïque

## 1.1. Motivation

D'après le rapport de l'agence internationale pour l'énergie publié en 2008 [1], le système énergétique mondial est à un carrefour. En effet, la tendance globale de la production d'énergie et de sa consommation n'est manifestement pas viable d'un point de vue environnemental, économique et social.

Les deux principaux défis sont la sécurisation de sources d'énergie fiables et bon marché et l'évolution vers une production d'énergie efficace, à faible rejet de CO<sub>2</sub>, avec un impact environnemental faible.

Les solutions possibles sont la diversification des pays fournisseurs d'énergie et également la diversification des sources d'énergie incluant les énergies renouvelables dont le photovoltaïque.

En Mars 2007, les dirigeants de l'Union européenne (UE) ont adopté un ensemble de mesures destinées à réduire la contribution de l'UE au réchauffement climatique et à garantir un approvisionnement énergétique sûr et suffisant [2]. Les objectifs fixés sont :

- **une réduction de 20 % de ses émissions de gaz à effet de serre d'ici 2020, par rapport aux niveaux de 1990.**
- **atteindre une proportion de 20 % d'énergie renouvelable par rapport à l'énergie totale consommée (en 2005 la proportion était de 8,5 %).**
- **réduire la consommation globale d'énergie de 20 %.**

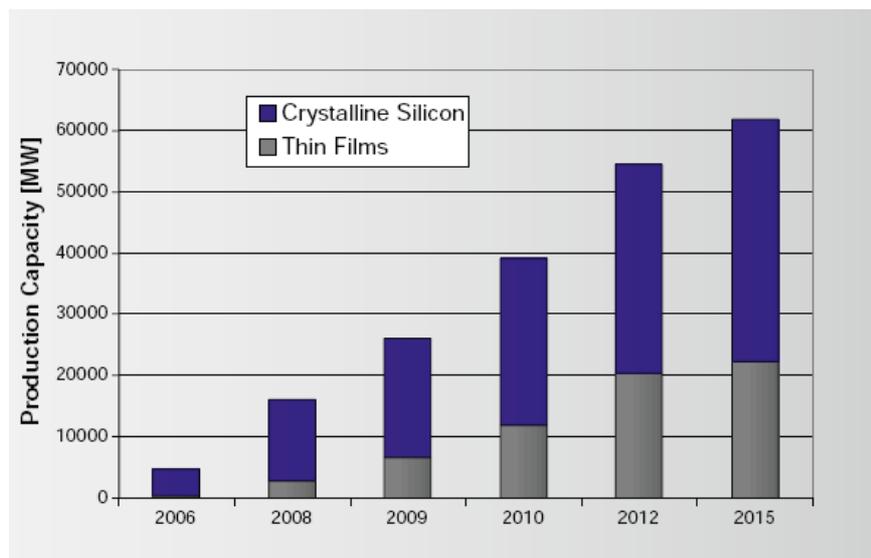
Dans son rapport annuel sur le statut du photovoltaïque mondial [3], A. Jäger-Waldau perçoit le photovoltaïque comme une option technologique clé pour passer à une production d'énergie à faible rejet de carbone. Il insiste sur le fait que les ressources solaires dans le monde sont abondantes et ne peuvent pas être monopolisées par un seul pays.

Sans tenir compte de l'augmentation du prix du pétrole ou du prix de l'énergie en général dans le futur, le photovoltaïque et les énergies renouvelables sont les seules énergies qui se dirigent vers une diminution des prix plutôt que vers leur augmentation.

La technologie photovoltaïque permet de convertir directement les rayons du soleil en électricité et ce sans mouvement ni émission polluante. Si son coût peut être diminué, l'électricité photovoltaïque deviendra une source d'énergie compétitive. Ceci aiderait à réduire les émissions de gaz à effet de serre et améliorerait la sécurité énergétique mondiale. L'atteinte de ces objectifs requiert d'importants efforts en terme de développement, de recherche appliquée et fondamentale.

### 1.2. Le photovoltaïque – Evolution technologique et perspectives

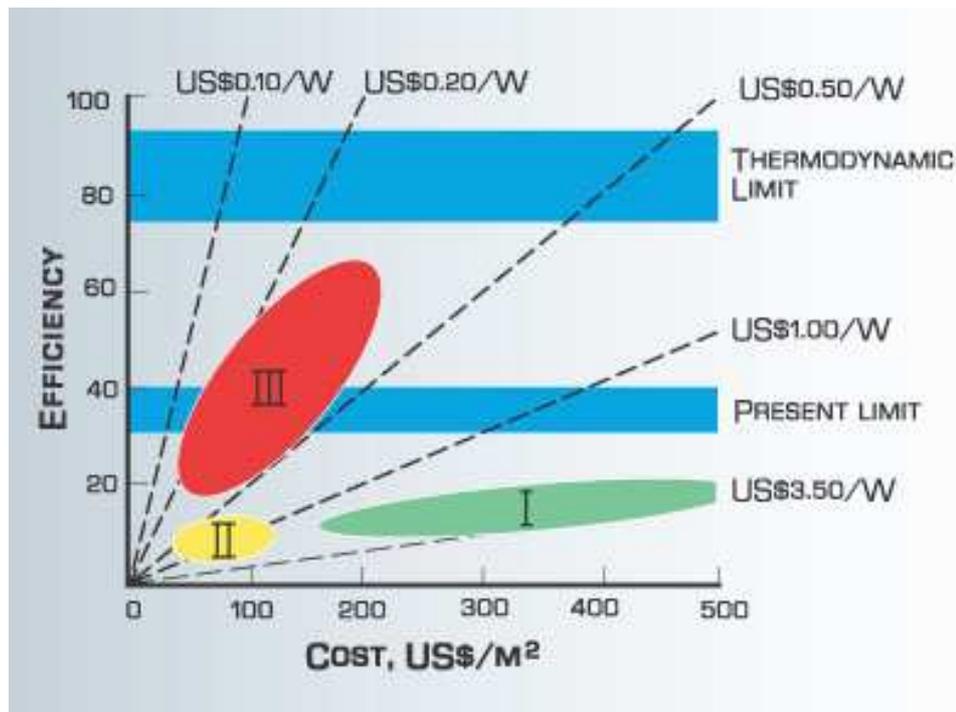
Les technologies photovoltaïques de première génération sont basées sur l'utilisation du silicium massif. Ces technologies sont en expansion et conforteront très probablement leurs positions dans les prochaines années comme en témoigne l'évolution des capacités de production mondiale reportée figure 1.1. Les coûts de production par unité de surface sont relativement élevés pour des rendements modérés (10 à 20%). Une augmentation de l'efficacité associée à une diminution des coûts de fabrication pourrait permettre d'atteindre des valeurs basses de l'ordre de 1 €/W.



**Figure 1.1** Capacité de production actuelle et estimation pour les années à venir des couches minces et modules solaires à base de silicium cristallin d'après [3].

La seconde génération de technologie pour le photovoltaïque est quant à elle basée sur les couches minces. Son attractivité a augmenté récemment grâce à son potentiel de réduction du coût de la matière première. Les coûts de production par unité de surface sont moindres étant donné que les substrats utilisés (verre, polymères, céramiques) sont meilleurs marchés que le silicium mono- ou multicristallin. Même si les rendements de conversion énergétique obtenus sont plus faibles (5 à 15 %), de manière globale le coût de production par watt estimé est 2 à 3 fois inférieur à celui de la 1<sup>ère</sup> génération dans le cadre d'une production de masse.

A long terme, les approches dites de troisième génération sont prévues pour associer les faibles coûts de production par unité de surface de la technologie couche mince tout en dépassant les limites conventionnelles d'efficacité. Les coûts de production en  $\text{W}/\text{m}^2$  pourraient diminuer une nouvelle fois d'un facteur 2 à 3 par rapport à la seconde génération comme le suggère la figure 1.2.



**Figure 1.2** Projections des rendements en fonction du coût de production par unité de surface pour la première (I), deuxième (II) et troisième génération de technologie photovoltaïque (III) (à base de silicium cristallin, couches minces et concepts avancés utilisant les couches minces respectivement) d'après [4]. Les surfaces grisées représentent : entre 67 et 87 % des limites thermodynamiques d'une cellule idéale, entre 31 et 41 % des limites thermodynamique d'une cellule à simple jonction.

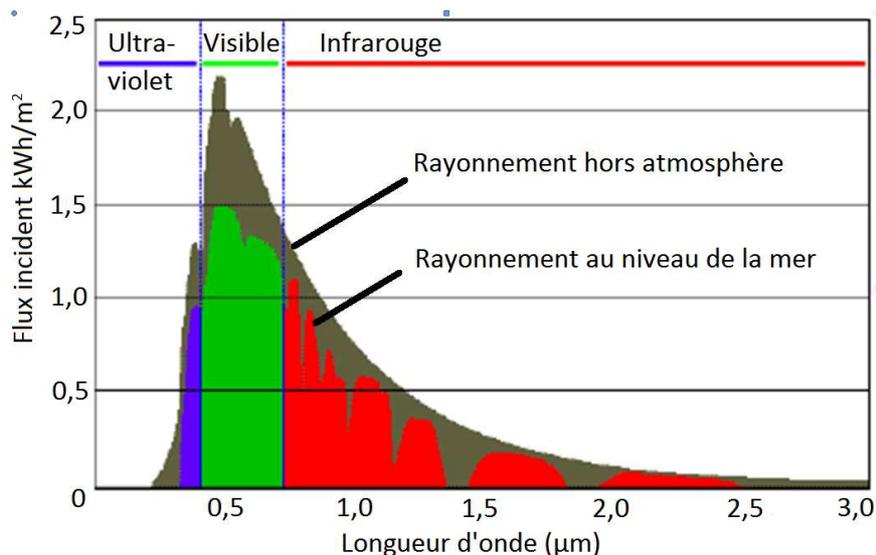
Un rendement de l'ordre de 25 % obtenu avec une technologie couche mince réduirait considérablement le prix ( $\text{€}/\text{W}_c$ ). De plus dans une optique d'intégration à grande échelle, les matériaux utilisés devront être abondants et non toxiques.

## 1.3. Conversion photovoltaïque

Pour améliorer le rendement d'une cellule photovoltaïque, une démarche classique consiste à estimer le rendement maximal par l'intermédiaire de modèles thermodynamiques. Cela permet de comprendre l'origine des pertes observées lors de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

### 1.3.1. Considérations thermodynamiques

Le rayonnement solaire incident est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet ( $0,2\mu\text{m}$ ) à l'infrarouge lointain ( $2,5\mu\text{m}$ ). Le flux maximal de photons incidents se situe dans le visible à  $\approx 0,6\mu\text{m}$  (cf. figure 1.3). La puissance de ce rayonnement est de  $\approx 1360\text{ W/m}^2$  hors de l'atmosphère et de  $1000\text{ W/m}^2$  au niveau de la mer (soleil au zénith et ciel dégagé). Cette différence est engendrée par l'absorption d'une partie du rayonnement solaire par l'atmosphère.



**Figure 1.3** Rayonnement solaire incident hors atmosphère et au niveau de la mer.

D'après la thermodynamique, le rendement de Carnot associé à la conversion de l'énergie solaire, en utilisant le soleil comme source chaude ( $\approx 6000\text{K}$ ) et la cellule solaire comme source froide ( $\approx 300\text{K}$ ), est idéalement de  $\approx 85\%$ . Cependant les concepts et matériaux actuels aboutissent à des valeurs de rendements effectifs très éloignés de cette limite thermodynamique.

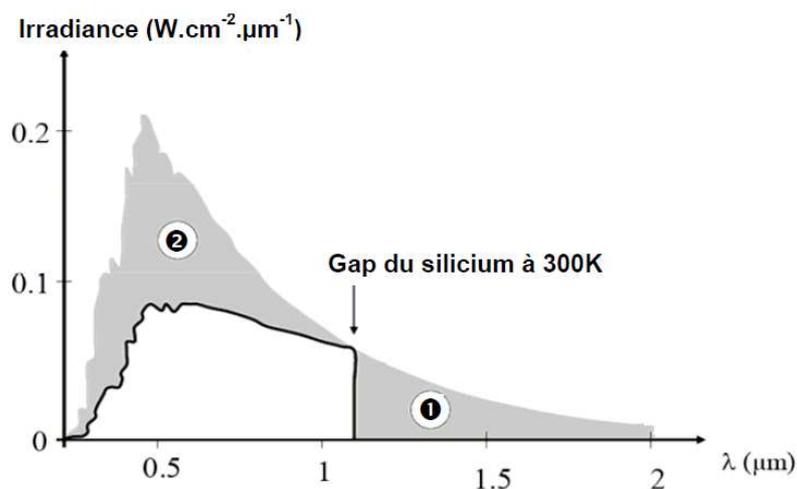
Une cellule conventionnelle est réalisée par une simple jonction PN. W. Shockley et H.-J. Queisser [5] ont été les premiers à développer un modèle prenant notamment en compte la simple jonction d'une cellule photovoltaïque. Leurs hypothèses sont les suivantes :

- le soleil est un corps noir à la température de 6000 K
- la cellule solaire est un corps noir à la température uniforme de 300 K
- la cellule solaire absorbe tous les photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap
- chaque photon absorbé crée une paire électron-trou immédiatement dissociée
- les porteurs de charges sont immédiatement thermalisés (phonons)
- les recombinaisons se font uniquement de manière radiative
- les porteurs de charge non recombinaisonnés sont collectés.

D'après ce modèle, le nombre d'électrons générés par la cellule solaire circulant dans un circuit électrique externe est égal au nombre de photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap moins le nombre de photons émis par recombinaison radiative. Cette approche permet de déterminer le rendement maximal d'un système à simple jonction qui est de 31 % pour une énergie de gap de 1,3eV. Pour le silicium, qui possède une énergie de gap de 1,12eV, le rendement maximal est de  $\approx 29\%$ .

D'après ce modèle, on constate que la réduction drastique (de 85 % à 31 %) du rendement maximal est principalement liée à l'utilisation d'une simple jonction. Nous pouvons en déduire que les deux principaux mécanismes de pertes dans une cellule conventionnelle (à simple jonction) sont la transparence de la cellule aux photons possédant des énergies inférieures à l'énergie de gap et les pertes par thermalisation de l'énergie des photons excédant l'énergie de gap.

Pour illustrer ces pertes, une représentation de l'utilisation du spectre solaire par l'intermédiaire d'une cellule photovoltaïque classique en silicium cristallin est reportée sur la figure 1.4.

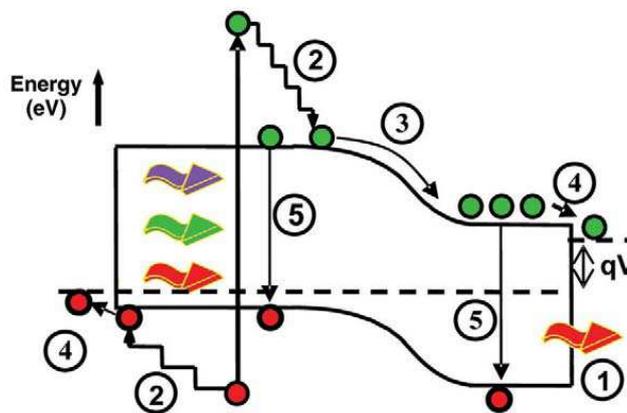


**Figure 1.4** Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium cristallin : (1) pertes des photons de grandes longueurs d'ondes, (2) pertes dues à l'énergie excédentaire des photons.

### 1.3.2. Facteurs limitant la conversion photovoltaïque

Comme nous l'avons détaillé précédemment, les deux principaux mécanismes de pertes pour une cellule conventionnelle (à simple jonction) sont la transparence de la cellule aux photons possédant des énergies inférieures à l'énergie de gap et les pertes par thermalisation de l'énergie des photons excédant l'énergie de gap. Ces deux mécanismes représentent environ la moitié des pertes d'énergie dans une cellule photovoltaïque.

D'autres sources de diminution du rendement sont également présentes dans une cellule conventionnelle : ce sont les pertes au niveau de la jonction, au niveau des contacts et les pertes engendrées par la recombinaison des porteurs. Un schéma récapitulatif est représenté figure 1.5.



**Figure 1.5** Processus de pertes dans une cellule photovoltaïque standard d'après [6]. (1) Non absorption des photons d'énergie inférieure à  $E_g$ , (2) pertes par thermalisation, (3) et (4) pertes à la jonction et aux contacts, (5) pertes par recombinaisons.

Le record mondial obtenu pour une cellule en silicium monocristallin est un rendement de 25 % [7]. Ce résultat est proche de la limite théorique idéale. Pour améliorer drastiquement le rendement d'une cellule photovoltaïque il faut contourner les limites thermodynamiques de système à simple jonction. Trois approches ont été proposées par Green [8] :

- (1) Collecte des porteurs avant thermalisation
- (2) Multiplication des porteurs
- (3) Augmentation du nombre de jonctions

Plusieurs de ces approches font intervenir ou peuvent tirer profit des propriétés optoélectroniques des nanomatériaux semi-conducteurs.

### 1.3.3. Nanocristaux semi-conducteurs

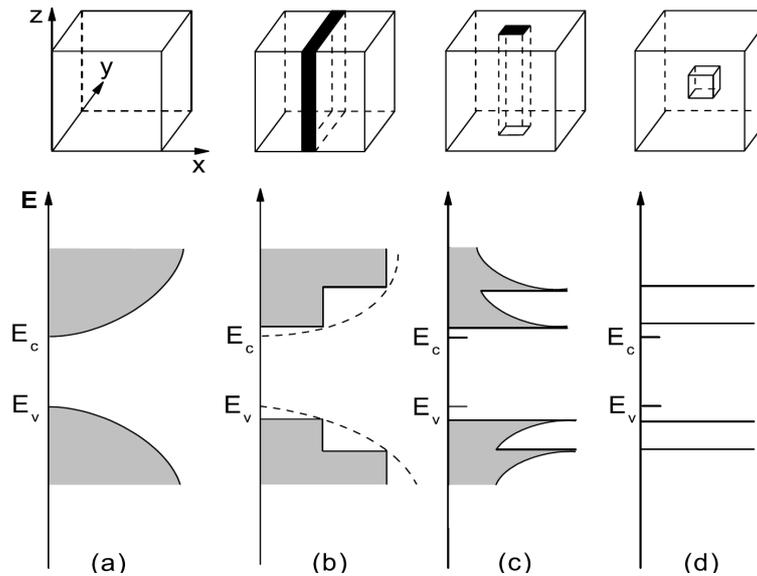
Les nanocristaux semi-conducteurs se distinguent du cristal de dimension massive par leurs propriétés nouvelles. Un modèle souvent utilisé pour expliquer ces changements de propriétés est celui du confinement quantique.

Effectivement dans un matériau semi-conducteur, caractérisé par une bande interdite  $E_g$ , un électron de la bande de valence peut être excité dans un état de la bande de conduction par absorption d'un photon ayant une énergie supérieure à  $E_g$ . L'électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent s'apparier par interaction coulombienne pour former un état lié. Cette paire électron-trou est appelée exciton. Par analogie avec l'atome d'hydrogène, elle peut être caractérisée par un rayon de Bohr. Ce rayon dépend du semi-conducteur ; par exemple, pour le silicium le rayon de Bohr ( $a_b$ ) est égal à 4,9 nm.

Dans le régime de faible confinement (i.e. quand les dimensions de la nanostructure sont supérieures à  $a_b$ ), la surface de la nanostructure n'influence que faiblement les propriétés électroniques du cœur de celle-ci. Les propriétés optiques et électroniques peuvent dans ce cas être décrites suffisamment précisément par les modèles développés pour le cristal massif comme par exemple l'approximation des masses effectives.

Dans le régime de fort confinement (i.e. lorsque les dimensions de la nanostructure sont inférieures à  $a_b$ ), le potentiel de surface et l'effet de confinement quantique influencent considérablement les propriétés électroniques et optiques de la nanostructure. La densité d'états dans ces systèmes confinés spatialement diffère alors fortement des semi-conducteurs massifs. La figure 1.6 représente la densité d'états en fonction de l'énergie des porteurs pour un matériau massif (3D), un puit quantique (2D), un fil quantique (1D) un point quantique (0D).

Dans le cas d'un nanocristal, le confinement a pour conséquence la discrétisation des niveaux d'énergie électronique. La désexcitation radiative de l'exciton fait alors intervenir les niveaux d'énergie fondamentaux de l'électron et du trou, séparés par une énergie  $E_g^{\text{conf}}$  supérieure à la valeur de la bande interdite  $E_g$  du cristal macroscopique. Par ailleurs, l'écart d'énergie entre ces niveaux augmente lorsque la longueur caractéristique de la « boîte quantique » formée par le nanocristal diminue. La longueur d'onde des photons émis diminue donc avec le rayon du nanocristal. L'absorption de photons est en revanche possible pour de nombreuses énergies supérieures à  $E_g^{\text{conf}}$ .



**Figure 1.6** Densité d'états dans différentes configurations de confinement : **(a)** matériau massif, **(b)** puits quantique, **(c)** fil quantique, **(d)** boîte quantique. La bande de conduction  $E_c$  se divise en sous-bandes se chevauchant et devenant de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans les différentes directions (d'après [9]).

Ces propriétés sont très intéressantes pour la réalisation de nombreuses applications notamment en photovoltaïque. La largeur de la bande interdite  $E_g$  peut être modulée en fonction de la taille du nanocristal. Cette particularité peut être exploitée pour augmenter l'absorption de photons et générer plus de porteurs par rapport au matériau massif.

Dans la suite, les différents concepts photovoltaïques faisant appel aux nanostructures semi-conductrices sont présentés. Nous discuterons brièvement de leurs potentiels et limites.

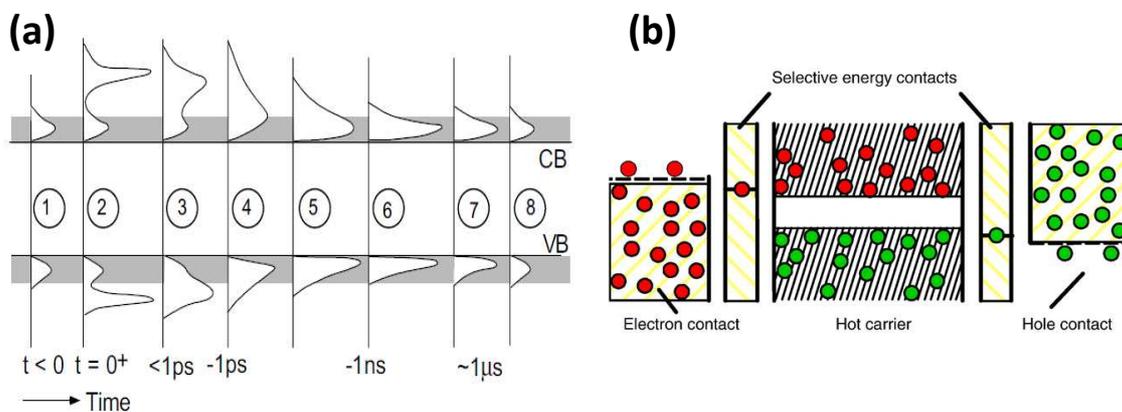
## 1.4. Les concepts avancés de troisième génération à base de nanocristaux semi-conducteurs

Nous avons vu précédemment que la collecte des porteurs avant thermalisation, la multiplication des porteurs et l'augmentation du nombre de jonctions sont potentiellement les trois solutions envisagées pour dépasser les limites conventionnelles d'une cellule à simple jonction. Nous décrivons dans la suite le potentiel de l'utilisation de nanostructures semi-conductrices pour les différents concepts cités.

### 1.4.1. Collecte des porteurs avant thermalisation

Les travaux sur les cellules à porteurs chauds [10] constituent l'essentiel des recherches sur la collecte des porteurs avant thermalisation. Le processus de thermalisation des porteurs se produit dans des intervalles de temps extrêmement étroits. La figure 1.7 (a) illustre la rapidité du processus de relaxation par thermalisation après une excitation laser ultra-rapide. L'ordre de grandeur du temps de relaxation est la picoseconde.

L'objectif est de collecter les porteurs chauds issus de l'absorption des photons avant qu'ils ne soient thermalisés. Cela implique de ralentir la thermalisation des porteurs chauds dans le matériau absorbant et de collecter ceux-ci à hautes énergies par l'intermédiaire de contacts à énergie sélective (cf. figure 1.7(b)). Des différences de potentiel plus importantes pourraient être atteintes aux bornes de ces cellules.



**Figure 1.7 (a)** Relaxation énergétique de porteurs après une impulsion laser très courte et intense à  $t=0$  d'après [11] ; **(b)** Représentation schématique du diagramme de bande d'une cellule à porteurs chauds idéale [12].

Les défis à relever sont importants ; cependant plusieurs résultats expérimentaux récents sont perçus comme des signes prometteurs. Par exemple, la résonance tunnel observée dans une double couche de nanocristaux de silicium contenus dans une matrice d'oxyde de silicium est intéressante pour le concept des contacts à énergie sélective [13]. Ceci montre qu'une distribution d'énergie discrétisée de type boîte quantique pourrait permettre de sélectionner l'énergie d'extraction de porteurs de charges de manière efficace.

Par ailleurs, la saturation de la relaxation phononique a été observée sous très forte illumination [14]. Cette saturation engendre une réduction significative de la vitesse de thermalisation. Une amplification de ce phénomène a été observée dans des nanostructures de type puit quantique [15]. Pour observer ce phénomène sous rayonnement solaire, il est nécessaire de bloquer certains modes de relaxation phononique. Les modélisations montrent la possibilité de réduire la vitesse de thermalisation des porteurs chauds grâce à la modification des lois de dispersion

associées aux phonons dans de super-réseaux de boîtes quantiques. Ces travaux sont essentiellement à l'étape de conceptualisation [13].

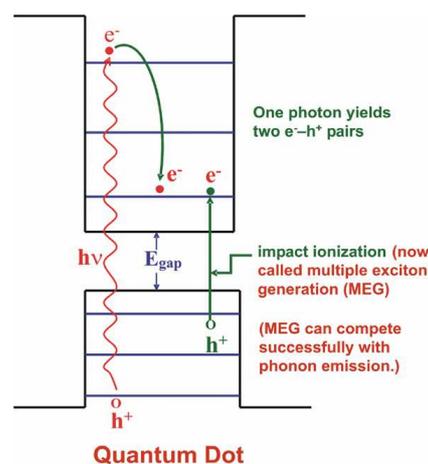
Plus récemment, Tisdale et al.[16] ont observé un transfert de charge ultra-rapide (<50fs) entre des nanocristaux Pb-Se et une surface de TiO<sub>2</sub>, ce qui représente une avancée majeure vers la réalisation d'une cellule à porteurs chauds.

En résumé, les cellules à porteurs chauds pourraient permettre d'atteindre de très hauts rendements (65 % limites théoriques), et ce sans concentration de lumière et avec des matériaux technologiquement accessibles [13]. Il faut cependant noter que les expériences et les modélisations sont difficiles et d'énormes efforts de recherche sont encore nécessaires pour démontrer la faisabilité d'une cellule à porteurs chauds.

### 1.4.2. Multiplication des porteurs

#### 1.4.2.1. Ionisation par impact (Multiple Exciton Generation)

L'ionisation par impact est un mécanisme connu dans les matériaux massifs. Il permet la génération de plusieurs porteurs. Cependant il possède une très faible probabilité d'apparition. Une attention nouvelle a été portée ces dernières années autour de ce principe. En effet il a été découvert récemment que la probabilité d'apparition du phénomène était beaucoup plus efficace dans les nanostructures confinées en 3D [17]. Les porteurs générés par des photons de hautes énergies ( $E > 2E_g$ ) absorbés dans un semi-conducteur peuvent subir des événements d'ionisation par impact engendrant la création de 2 ou plusieurs porteurs d'énergie proche de  $E_g$ . Une illustration du mécanisme est représentée sur figure 1.8.



**Figure 1.8** Illustration de la génération de plusieurs excitons dans une boîte quantique d'après [17].

Ce phénomène a été observé expérimentalement dans le cas des nanocristaux, tels que PbSe, CdS, CdSe [18], permettant la génération de plusieurs excitons pour un

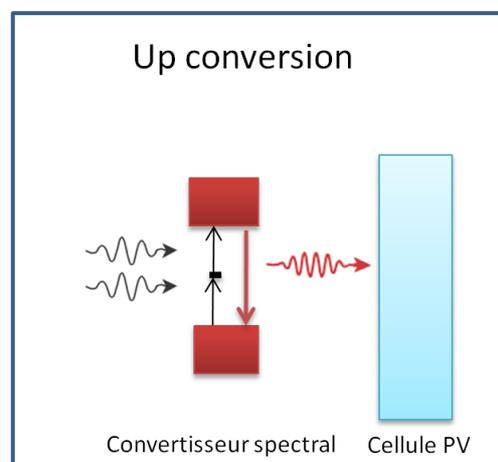
seul photon. Plus récemment la multi-génération d'excitons a été observée pour la première fois avec des nanocristaux de silicium [19]. Ces observations sont encourageantes, cependant beaucoup de paramètres restent à maîtriser comme la fonctionnalisation des nanoparticules de semi-conducteurs composés ou de silicium avec d'autres matériaux, la dissociation efficace des excitons en charges élémentaires (électrons et trous séparés) et leur collecte.

### 1.4.2.2. Conversion spectrale

Un des points de recherche actuellement développé est l'adaptation du spectre solaire aux cellules photovoltaïques à base de silicium. En effet, seule une partie des rayonnements émis par le soleil est utilisée dans le mécanisme photovoltaïque. Il pourrait donc être particulièrement intéressant d'exploiter une plus grande partie de ce spectre pour améliorer le rendement des cellules PV. Trupke et al.[20] ont modélisé la modification du spectre solaire par l'intermédiaire de convertisseurs de photons. Cette démarche est très intéressante pour utiliser l'intégralité de l'énergie solaire disponible. Deux mécanismes de conversion de photons sont suggérés : l'« up conversion » et la « down conversion ».

#### a) L'« up conversion »

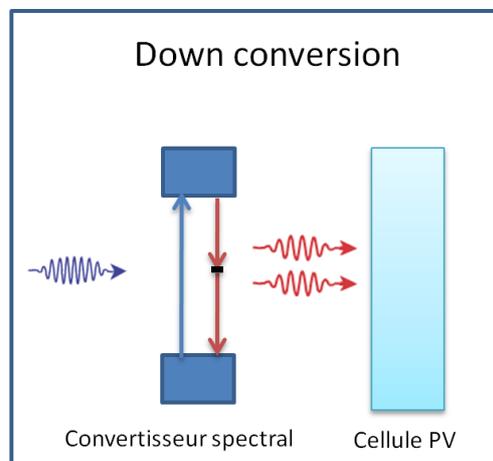
Les photons infrarouges (IR) de faible énergie ne sont pas absorbés par la cellule car l'énergie des photons est inférieure à l'énergie de gap ( $E_g$ ) d'une cellule classique. Ils ne génèrent aucune paire électron-trou. La perte en énergie incidente due aux photons IR est estimée à 18 %. L'idée du concept « up-conversion » est de convertir deux photons de faible énergie ( $E_{ph} < E_g$ ) en un photon d'énergie supérieure à  $E_g$  par l'intermédiaire d'un convertisseur de photons. Ce photon pourrait ensuite être absorbé par la cellule pour générer une paire e-h (cf. figure 1.9). L'« up conversion » permettrait in fine la formation d'une paire e-h par plusieurs photons de basses énergies actuellement non utilisés dans les cellules classiques. L'utilisation de ce principe permettrait d'atteindre un rendement théorique proche de 48 % [21].



**Figure 1.9** Illustration de la modulation spectrale par « up conversion ».

### b) La « down conversion »

Les photons énergétiques du spectre solaire ne génèrent qu'une seule paire e-h malgré leur surplus d'énergie par rapport à  $E_g$ . L'énergie excédentaire est transmise sous forme de chaleur à la cellule. La perte d'énergie incidente liée aux UV est estimée à 28 %. L'idée du concept « down-conversion » est de convertir un photon de grande énergie ( $E_{ph} > 2 \times E_g$ ) en plusieurs photons d'énergies plus faibles mais supérieures à  $E_g$  par l'intermédiaire d'un convertisseur de photons. Ces photons seraient ensuite absorbés par la cellule pour générer des paires e-h (cf. figure 1.10). La « down conversion » permettrait in-fine de former plusieurs paires e-h à partir d'un photon de haute énergie. L'utilisation de ce principe permet d'atteindre un rendement théorique proche de 40 % [22].



**Figure 1.10** Illustration de la modulation spectrale par « down conversion ».

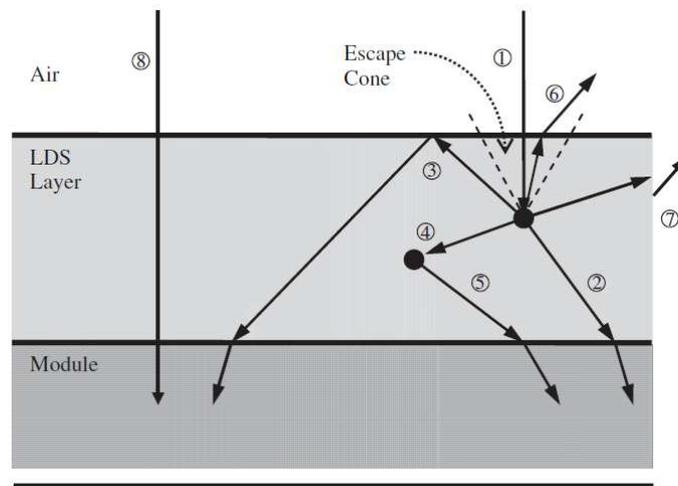
### c) Le décalage spectral

Une approche concrète qui s'inspire du mécanisme de « down conversion » décrit ci-dessus est le décalage spectral (ou « down-shifting ») du spectre incident. Le décalage spectral (DS) a été suggéré dans les années 70 dans ce qui était appelé les concentrateurs luminescents. Il s'agit d'absorber les photons énergétiques et de les réémettre à des longueurs d'onde plus favorables avant qu'ils n'atteignent la cellule photovoltaïque. Le DS est une approche passive qui implique l'utilisation d'espèces luminescentes dans une couche disposée en amont de la cellule. Cela permet de ne pas interférer directement avec la partie active de la conversion photovoltaïque. L'optimisation du convertisseur peut ainsi être réalisée de manière indépendante.

Cependant, conjointement à l'amélioration potentielle du rendement, l'addition d'un matériau luminescent entraîne également des mécanismes de perte additionnels. Les principales pertes ont été décrites par Klampaftis et al. [23] et sont illustrées sur la figure 1.11.

Il s'agit de :

- l'absorption parasite de la matrice hôte
- un rendement de photoluminescence inférieur à 1
- la réabsorption des photons par les espèces lumineuses due à un chevauchement partiel des bandes d'absorption et d'émission des espèces lumineuses
- les pertes liées à l'émission isotrope de la luminescence
- les pertes par réflexions dues à l'ajout d'interfaces



**Figure 1.11** Schéma d'un module PV avec une couche luminescente de DS (LDS layer) d'après [23]. Les photons ayant une énergie suffisante (1) sont absorbés et réémis à une longueur d'onde plus grande. En supposant que l'émission est isotrope, la majorité de la lumière sera émise vers la cellule, soit directement (2), soit après une réflexion à l'interface air/couche DS (3), soit par réabsorption (4) puis réémission (5) de l'espèce luminescente. Les réflexions à l'interface couche DS/module ont été négligées en considérant que les indices de réfractions sont très similaires.

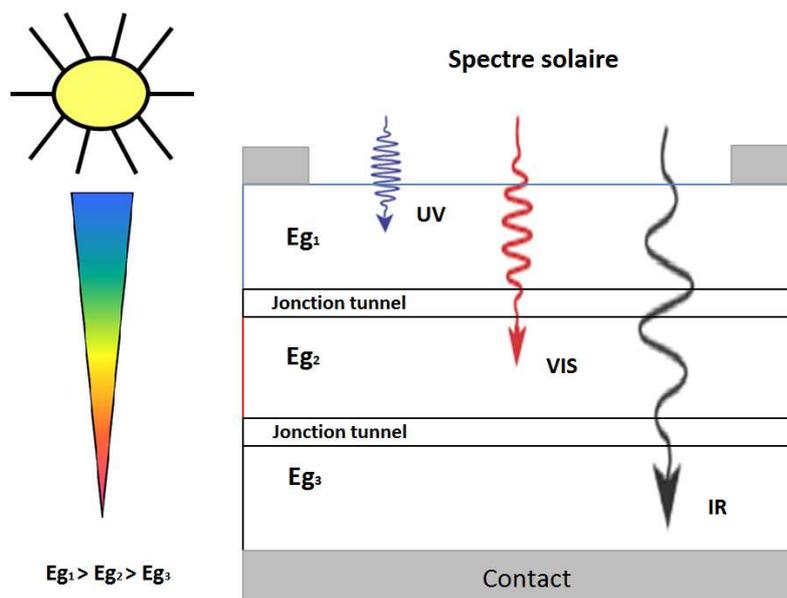
Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature [22][24][25], et les gains varient selon le type de cellule considéré. En effet pour des cellules possédant une bonne réponse spectrale dans l'UV (a-Si), les gains et les pertes s'annulent. Tandis que pour les cellules avec une mauvaise réponse spectrale dans l'UV (mc-Si), alors les gains pourraient être plus importants que les pertes occasionnées.

Plusieurs matériaux luminescents sont à l'étude pour jouer le rôle de convertisseur [23], notamment des molécules organiques et plus récemment les nanoparticules. Svrcek et al. [26] ont mis en évidence un processus de DS à partir de silicium poreux fritté et ensuite dispersé dans une solution siliqueuse.

Cette approche n'est pas strictement de troisième génération puisqu'elle pourrait être implémentée sur des cellules de première ou de deuxième génération. Une meilleure utilisation du spectre solaire grâce à l'intégration de convertisseurs de photons permettrait idéalement d'augmenter le courant récolté avec des cellules standards.

### 1.4.3. Augmentation du nombre de niveaux d'énergie

Comme autre alternative pour obtenir un rendement très élevé, il y a les cellules tandem ou multi-jonctions qui impliquent l'utilisation de plusieurs cellules photovoltaïques possédant des énergies de gap différentes pour convertir des photons d'énergies diverses. Une configuration simple est obtenue en accumulant des cellules les unes par-dessus les autres. La cellule du dessus possède la plus grande énergie de gap ( $E_{g1}$ ), laissant ainsi passer les photons d'énergie inférieure à  $E_{g1}$ . Ces photons seront ensuite absorbés par les cellules sous-jacentes (cf. figure 1.12). La modélisation de ce type de système nous amène à un rendement maximal qui dépend du nombre de sous-cellules. Pour 1, 2, 3 ou une infinité de cellules opérant de manière indépendante, on obtient respectivement des rendements maximaux de 31 %, 42,5 %, 48.6 % et 68.2 % sans concentration de lumière [27].



**Figure 1.12** Schéma du concept de la cellule tandem

Les cellules de type tandem ou multi-jonctions sont les seules à avoir démontré à ce jour une efficacité dépassant la limite de Shockley-Queisser avec des rendements dépassant les 40 %. Ces résultats ont été obtenus avec des cellules à triples jonctions de type GaInP/(In)GaAs/InGaAs développées pour des applications spatiales [28].

### 1.4.4. Résumé

Les cellules solaires à base de nanostructures semi-conductrices offrent donc à priori plusieurs avantages pour la conversion photovoltaïque notamment la possibilité de dépasser le rendement d'une cellule à une seule jonction, en implémentant de nouveaux concepts. Le grand intérêt pour ces approches réside dans les potentiels multiples de ces nanostructures. Leurs utilisations permettraient d'améliorer la technologie actuelle, en augmentant substantiellement le rendement de conversion ou en réduisant le coût du watt produit.

En dépit de ces avantages potentiels, ces cellules à nanostructures ont plusieurs défis majeurs à relever. Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de certaines structures est maintenant possible mais leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constitue encore un défi tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement.

Dans la suite nous allons nous intéresser plus particulièrement aux nanostructures de silicium. De nombreux verrous techniques et économiques pourraient être dépassés en se basant sur le savoir-faire acquis pour ce matériau.

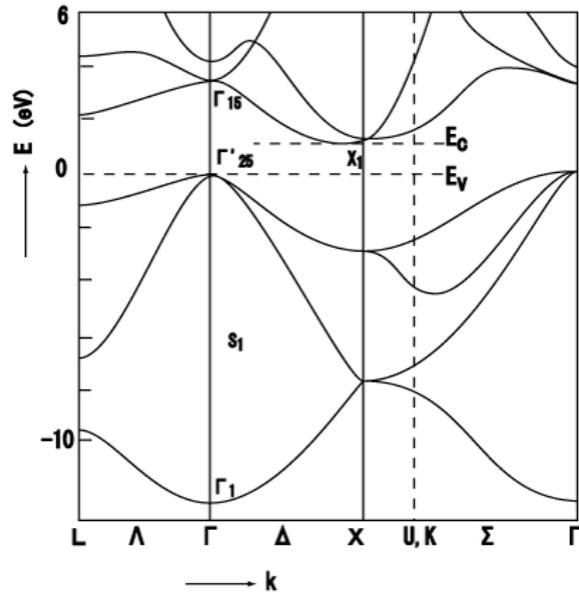
## 1.5. Les nanocristaux de silicium pour les concepts photovoltaïques

Parmi les nombreuses voies de recherche, il est intéressant d'explorer les concepts qui proposent de dépasser la limite théorique du rendement des cellules à base de silicium. Les nanostructures de silicium promettant de nouvelles propriétés optoélectroniques sont aux premiers rangs dans les nouveaux concepts.

### 1.5.1. Du silicium massif au nanocristal

Le silicium massif est certainement le matériau le plus étudié parmi l'ensemble des solides existants. La technologie Si a connu un développement très rapide avec l'essor de la microélectronique des dernières décennies. Le silicium est pour 90 % le matériau de base de la microélectronique.

Le silicium est un matériau semi-conducteur de type indirect. Cela signifie que le maximum de la bande de valence ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction dans l'espace  $k$  du vecteur d'onde (cf. figure 1.13).



**Figure 1.13** Structure de bande du silicium massif d'après [29].

Dans cette configuration, le mécanisme de désexcitation radiative implique la participation d'un ou de plusieurs phonons afin de respecter les règles de sélection. La participation de ces phonons rend le processus très improbable, le rendement quantique associé est  $\eta=10^{-6}$  avec des temps de vie radiatifs de l'ordre de la milliseconde à température ambiante.

En comparaison, le temps de vie des processus Auger (non-radiatifs) est de l'ordre de la nanoseconde. Une grande partie des paires électron-trou vont donc se recombiner de manière non-radiative. Le silicium massif est un semi-conducteur qui ne permet donc pas d'obtenir de bonnes propriétés de luminescence à cause de son caractère intrinsèque indirect.

En 1990, Canham [30] a montré que le silicium poreux possédait des propriétés de luminescence dans le domaine visible et à température ambiante. Il a été rapidement mis en évidence que cette émission de lumière était liée à la nanostructuration du silicium consécutif au traitement électrochimique [31]. En effet, la porosité du matériau a été contrôlée par des réactions électrochimiques et chimiques permettant de modifier la taille du squelette nanocristallin de silicium. Plus la porosité est grande, plus l'énergie de photoluminescence observée est élevée. Le modèle de confinement quantique a alors été suggéré pour expliquer ce phénomène. C'est la première fois que ce comportement était mis en évidence pour des semi-conducteurs indirects alors qu'il avait déjà été observé pour des semi-conducteurs à gap direct (GaAs-CdS)[32].

Cependant le silicium poreux est très fragile et de ce fait peu compatible avec les standards de la technologie silicium. Egalement, la surface du silicium poreux est très réactive ce qui en fait un matériau peu stable.

Par la suite, une intense activité de recherche a été orientée vers la production de nanoparticules isolées de silicium par des méthodes physiques (ablation laser, pulvérisation...), des nano-fils de silicium sur divers substrats par des méthodes chimiques (CVD), ou des nanoparticules de silicium contenues dans des matrices diélectriques hôtes. En particulier, l'obtention de nanoparticules contenues dans une matrice diélectrique permet d'améliorer significativement l'uniformité structurale des nanostructures. La matrice permet également d'obtenir une stabilité thermique et chimique des nanostructures. Avant de rentrer dans les détails de fabrication, rappelons les propriétés optoélectroniques des nanoparticules de silicium (Si-nps).

### 1.5.2. Le confinement quantique appliqué aux Si-nps

Les nanostructures de silicium se distinguent du silicium massif par leurs propriétés nouvelles. En effet, les propriétés remarquables des nanoparticules de silicium (Si-nps) de taille  $< 4,9\text{nm}$  sont dues aux effets de confinement quantique induit par la localisation spatiale des porteurs de charges à l'intérieur des Si-nps (cf. 1.3.3). Des approches théoriques raffinées (e.g. théorie de la fonctionnelle de la densité, le modèle des liaisons fortes...) sont utilisées pour prédire les propriétés des nanocristaux. Ces méthodes de calculs sont complexes et nécessitent beaucoup de temps. La discussion des modèles théoriques n'étant pas le but de ce travail, nous allons simplement résumer les principaux paramètres influençant les propriétés optiques des nanoparticules. Nous nous focaliserons sur les nanocristaux (Si-ncs).

#### 1.5.2.1. Les propriétés optiques des Si-ncs prédites par le modèle du confinement quantique

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le modèle des masses effectives est de faible utilité pour déterminer précisément les niveaux d'énergie pour les Si-ncs de taille  $< 5\text{nm}$ . Cependant il permet de modéliser les tendances et l'augmentation relative des niveaux d'énergie confinée lorsque la taille des Si-ncs diminue. Pour estimer les caractéristiques de bases des propriétés optiques dans les nanocristaux de silicium, un modèle simple d'une particule dans une boîte quantique, en considérant une barrière de potentiel infini, et en négligeant les interactions coulombiennes entre les électrons et les trous, est suffisant. Nous résumerons ensuite les principaux facteurs influents de l'émission de lumière dans les Si-ncs.

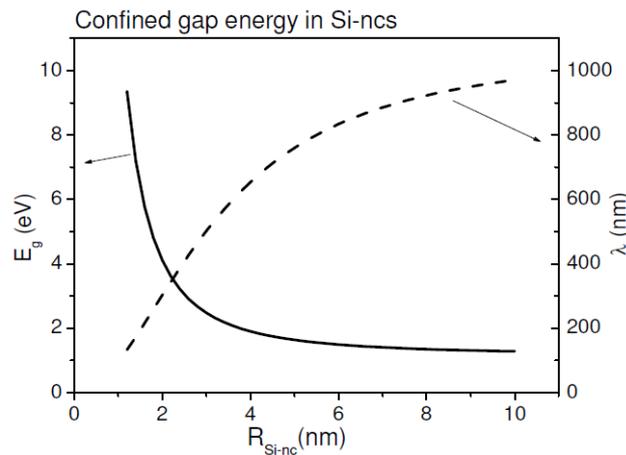
Les densités d'états d'une paire électron-trou dans une boîte quantique (rectangulaire ou sphérique) forment un ensemble de valeurs discrètes de niveaux d'énergie séparés par certains  $\Delta E$ . Ainsi le minimum d'énergie pour la paire électron-trou et la séparation des niveaux d'énergie augmentent lorsque la taille des Si-ncs diminue. L'énergie de gap confinée  $E_g^{conf}$  peut être décrite par l'équation suivante :

$$E_g^{conf} = E_g^{Si} + \frac{2\pi^2\hbar^2}{d^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.1)$$

Avec  $\hbar$  la constante de Planck réduite,  $m_e^*$  et  $m_h^*$  les masses effectives respectives des électrons et des trous dans le silicium,  $d$  le diamètre du nanocristal,  $E_g^{Si}$  l'énergie de gap du silicium massif  $\approx 1,1$  eV.

L'expression (1.1) met en relief que la diminution de la taille du nanocristal sphérique engendre l'augmentation de son énergie de gap.

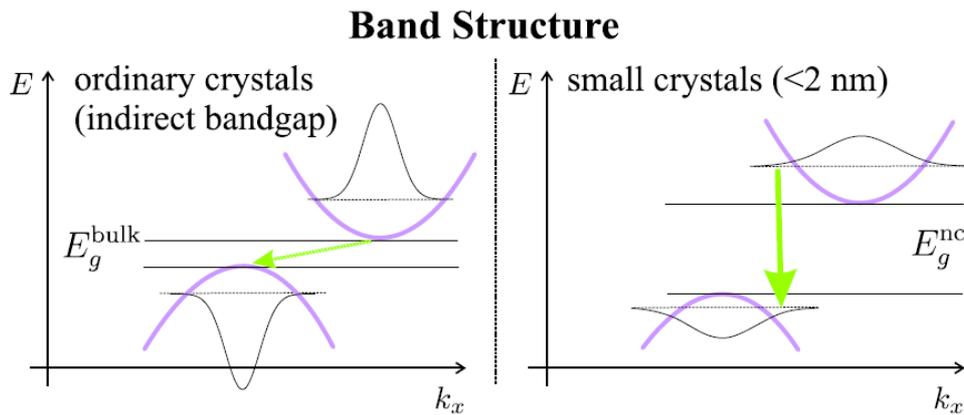
Le contrôle de l'énergie  $E_g^{conf}$  par l'intermédiaire de la taille des particules mène à un contrôle de l'énergie d'émission lié à la recombinaison de la paire électron-trou comme le montre la figure 1.14.



**Figure 1.14** Energie de confinement en fonction de la taille des Si-ncs d'après [33].

En effet, parallèlement à l'augmentation de l'énergie de gap pour les plus petites cristallites, la localisation spatiale des porteurs à l'intérieur des cristallites est augmentée. Ceci entraîne une augmentation de la probabilité de recombinaisons radiatives et une durée de vie radiative plus faible. De ce fait, un rendement radiatif plus important est attendu lorsque la taille des cristallites diminue [34].

De plus d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, le chevauchement des fonctions d'onde de l'électron et du trou augmente dans l'espace de  $k$  lorsque la taille des Si-ncs diminue, ce qui pourrait entraîner des transitions quasi-directes [35]. Un schéma de l'idée de base de la transition quasi-directe est reporté figure 1.15. Des transitions de type quasi-direct deviendraient prédominantes par rapport à des transitions assistées par phonons lorsque le rayon des Si-ncs est inférieur à 2 nm [36].



**Figure 1.15** Illustration d'une transition assistée par phonon (à gauche) et d'une transition quasi-directe d'après [33],[36].

Finalement, le spectre d'émission et d'absorption pour une population de Si-ncs avec une large population de tailles sera élargi de manière non-uniforme. Une structure fine d'émission et d'absorption provenant d'une population de Si-ncs sera difficilement atteignable. De plus, l'influence des tensions de surface et des transitions liées aux phonons entraineront un élargissement supplémentaire du spectre comme le montrent les études menées sur un seul nanocristal de silicium [37].

### 1.5.2.2. Les processus non radiatifs

La relaxation de la règle de sélection et l'augmentation des interactions coulombiennes dues à un chevauchement plus important des fonctions d'ondes associées aux électrons-trous entraînent l'augmentation du taux de recombinaison radiative mais peuvent également conduire à un effet opposé : l'augmentation des recombinaisons de type Auger par rapport au silicium massif. Le temps de recombinaison Auger dans les Si-ncs est estimé à la nanoseconde d'après Delerue et al. [38]. Les pertes engendrées par l'absorption des porteurs libres et les liaisons pendantes en surface sont donc à prendre en compte dans le cadre de la luminescence des nanostructures.

### 1.5.2.3. Résumé

Les approximations utilisées pour décrire le silicium massif ne peuvent pas être utilisées pour un nanocristal de silicium de faible taille principalement à cause de la faible périodicité dans le réseau cristallin due au confinement spatial et à la déformation du réseau en surface. De fait la symétrie de translation et le vecteur  $k$  ne peuvent pas être strictement définis dans ce type de système, la structure de bande est par conséquent difficilement calculable.

Cependant, les modèles du confinement quantique suggèrent que le contrôle de l'énergie  $E_g^{\text{conf}}$  par l'intermédiaire de la taille des particules mène à un contrôle de l'énergie d'émission lié à la recombinaison de la paire électron-trou. Des bandes larges d'absorption et d'émission sont attendues, de par la non-linéarité du confinement, les effets liés aux perturbations des potentiels de surfaces et les transitions liées aux phonons qui entraîneront un élargissement conséquent des spectres.

Par ailleurs, la modélisation des Si-ncs suggère une augmentation du rendement radiatif pour de petites cristallites du fait de la localisation spatiale des porteurs de charges. De plus, des transitions de type quasi-direct sont prédites pour des tailles de cristallites inférieures à 2 nm à cause du chevauchement des fonctions d'ondes des porteurs. Une augmentation importante du rendement de luminescence est alors envisageable.

Toutefois, le confinement quantique engendre également une augmentation de rendement des processus non radiatifs telles que les recombinaisons Auger et les recombinaisons liées aux liaisons pendantes présentes en surface des nanoparticules. Ainsi l'obtention de luminescence efficace des Si-nps requiert la passivation des liaisons pendantes à la surface des nanoparticules par l'intermédiaire d'une matrice hôte.

### **1.5.3. Les nanoparticules de silicium appliquées au photovoltaïque**

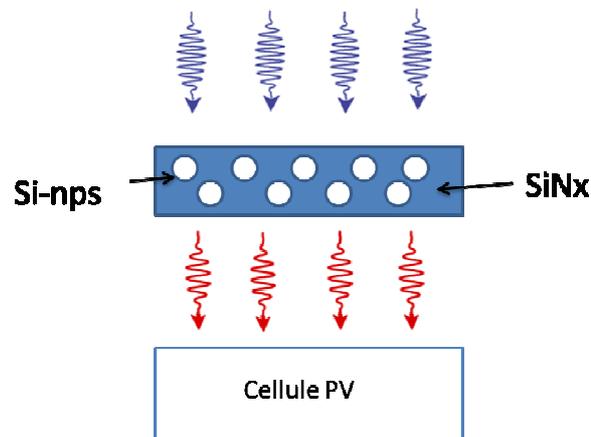
Au regard des propriétés prédites par le modèle du confinement quantique, les Si-nps pourraient être particulièrement intéressantes pour le décalage spectral et les cellules tandems. D'un point de vue purement pratique, les Si-nps devraient être enfouies dans une matrice transparente au rayonnement solaire comme par exemple l'oxyde de silicium ou le nitrure de silicium. Les raisons sont développées dans la suite.

#### **1.5.3.1. Le décalage spectral intégré à la couche antireflet**

Il y a plusieurs possibilités et défis pour implémenter le film DS dans un composant ou module PV. Les cellules solaires encapsulées ont trois couches transparentes au-dessus du composant silicium : une couche antireflet (CAR), un encapsulant (habituellement de l'acétate vinyle éthylène EVA) et un verre. En conséquence, une couche DS peut être insérée entre, ou incorporée dans, l'une ou l'autre des couches ci-dessus.

Les films diélectriques minces de nitrure de silicium (SiN) sont de nos jours très largement utilisés comme couche antireflet et de passivation dans les cellules à base de silicium cristallin. L'idée d'utiliser la matrice SiN comme matrice hôte pour des

nanoparticules de silicium a été proposée récemment [39]. Le but est de rendre la couche active et ainsi d'apporter une valeur ajoutée à la couche antireflet classiquement utilisée pour les cellules photovoltaïques à base de silicium comme l'illustre la figure 1.16. Il est intéressant d'explorer la luminescence des Si-nps de silicium contenues dans une matrice de nitrure, car cette approche serait directement transférable à l'industrie photovoltaïque.



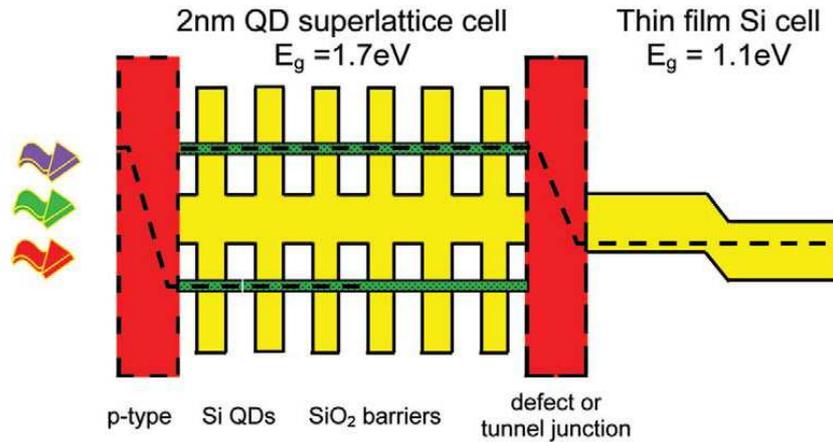
**Figure 1.16** DS idéal par une couche de nitrure de silicium contenant des Si-nps luminescentes. La couche de nitrure sert également de couche de passivation des défauts de surface et de couche antireflet.

### 1.5.3.2. Les cellules tandems à base de silicium

Les approches de type cellules tandems avec des semi-conducteurs III-V ont montrées leurs forts potentiels avec des rendements dépassant les 40 % [28]. Ces rendements ont été obtenus avec des cellules à triples jonctions de type GaInP/(In)GaAs/InGaAs développées pour des applications spatiales. Cependant les techniques de dépôts par épitaxie des couches minces de III-V ont des coûts très élevés. De plus, les matériaux utilisés sont à la fois trop chers et trop peu abondants.

Une solution permettant de conserver de faibles coûts de production vise à utiliser les Si-ncs enfouis dans une matrice diélectrique obtenue par des techniques de dépôt en couches minces. Le contrôle de l'énergie de gap pourrait être obtenu par le contrôle de la taille de ces Si-nps. Ce serait le paramètre clé permettant d'ajuster l'absorption de la couche mince. Les propriétés de conduction dépendraient de la matrice dans laquelle les Si-nps sont intégrées. Pour un espacement faible des Si-nps, de véritables mini-bandes seraient formées permettant d'obtenir des énergies de gap effectif supérieures à celui du silicium massif (cf. figure 1.17).

Cette perspective a mené au concept de cellule tandem «tout silicium», laissant entrevoir la possibilité d'une augmentation significative de la tension en circuit-ouvert délivrée en comparaison à une simple jonction.



**Figure 1.17** Cellule tandem “tout silicium” d’après [6], le super-réseau pourrait être constitué de nanocristaux silicium contenus dans une matrice diélectrique amorphe et connectés par une jonction tunnel à une cellule PV de silicium en couche mince. En théorie la limite d’efficacité pour une cellule de ce type (i.e. pour une énergie de gap de  $\approx 1,7$  eV) est de 42,5% en considérant les recombinaisons radiatives et de type Auger.

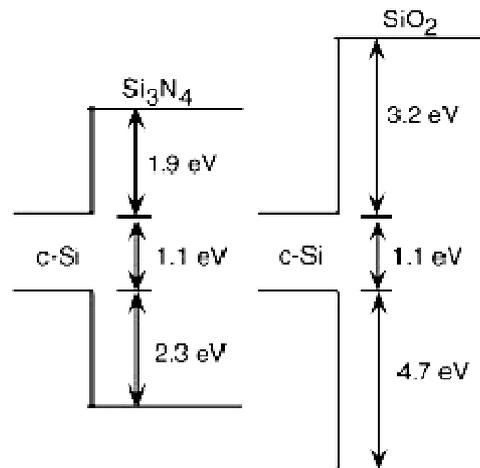
Les nanoparticules de silicium contenues dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  ont été les premières à être envisagées pour ce type de cellule tandem « tout silicium ». Cependant, le  $\text{SiO}_2$  possède un gap et un caractère isolant élevé. Ceci limite l’injection ou la récolte de porteurs au sein d’un dispositif optoélectronique [40].

D’après Conibeer et al [41], la barrière tunnel entre deux nanoparticules est réduite pour un matériau à plus faible hauteur de barrière. Pour démontrer cela il s’appuie sur la probabilité tunnel ( $T_e$ ) donnée par l’équation suivante :

$$T_e = 16 \cdot \exp\left(-L \cdot \sqrt{\frac{8m^*}{\hbar^2} \cdot \Delta E}\right) \quad (1.2)$$

où  $m^*$  est la masse effective dans la bande respective de la matrice,  $L$  est l’espace entre les nanocristaux et  $\Delta E$  est la différence d’énergie entre la bande de la matrice et la bande formée par l’interaction avec le nanocristal ( $\Delta E = \Delta E_c - E_n$ ).

D’après ce modèle, quand la hauteur barrière décroît alors l’épaisseur de la barrière augmente pour une probabilité donnée. Cela revient à dire que pour  $L$  constant, si la hauteur de barrière diminue, alors la probabilité tunnel augmente. Les propriétés de transport peuvent donc être significativement améliorées si la hauteur de barrière diminue. Ce résultat suggère que la matrice de nitrure de silicium est une option intéressante pour les cellules tandems puisqu’elle présente des barrières de potentiels moins élevées que le  $\text{SiO}_2$  pour les électrons et les trous (cf. figure 1.18).



**Figure 1.18** Diagramme de bandes à l'interface entre le silicium et une matrice de nitrure de silicium ou de dioxyde de silicium [41].

Par ailleurs, lorsque la taille de la nanoparticule diminue la hauteur de barrière diminue également. Ainsi pour une même distance séparant les nanoparticules, la probabilité tunnel augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue.

Dans le cadre des applications de type cellules tandems à base de Si, les propriétés de transport de charges entre les particules doivent être optimisées. Jiang et al [42] ont estimé que pour obtenir des propriétés de conduction suffisantes la distance entre deux nanoparticules doit être au maximum 1 à 2 nm pour le SiO<sub>2</sub>, tandis que pour le SiN la distance pourrait être entre 2 et 4 nm. Ainsi la conduction entre les nanoparticules peut être significativement augmentée si la barrière de potentiel diminue grâce à l'utilisation d'une matrice de nitrure de silicium.

Pour ces raisons les Si-nps contenues dans une matrice de nitrure de silicium sont particulièrement intéressants. Cependant ces concepts de cellules tandems requièrent l'utilisation de nanostructures de Si avec une densité et une distribution de tailles parfaitement contrôlées. Les investigations sont en cours pour obtenir de telles structures à l'énergie de gap contrôlable par l'intermédiaire du confinement quantique de nanostructures.

Pour ces raisons, nous avons choisi d'explorer la fabrication de super-réseaux de Si-nps contenues dans une matrice de nitrure de silicium.

### 1.6. Plan de la thèse

Compte tenu de cet état de l'art sur les propriétés optoélectroniques remarquables des semi-conducteurs de dimension nanométrique, en particulier le silicium, et sur les exigences de très haut rendement des cellules photovoltaïques de demain, il paraissait opportun d'explorer méthodiquement les conditions d'élaboration des nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure de silicium, et d'évaluer leurs propriétés optiques et électriques. Dans ce travail de thèse, nous avons beaucoup plus focalisé notre travail sur les aspects « matériaux » que sur les aspects « composant photovoltaïque » car il nous semblait très important de maîtriser la cristallogénèse de ces nouvelles structures, de comprendre leurs propriétés structurales et optoélectroniques, avant d'envisager une application en électronique. La mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constitue encore un défi tant sur le plan de la conception que sur celui du principe de fonctionnement.

Nous avons organisé le manuscrit de la manière suivante :

Dans le chapitre 2, les principales méthodes d'obtention de nanostructures dans les matrices d'oxydes de silicium seront résumées. Les résultats expérimentaux obtenus dans ces matrices seront ensuite discutés. Un travail identique est ensuite réalisé pour les Si-nps obtenues dans les matrices de nitrure de silicium.

Dans le chapitre 3, nous décrivons la phase d'élaboration des couches minces de nitrure de silicium riches en silicium par PECVD. Une attention particulière sera portée sur le contrôle de la stœchiométrie dans le but d'obtenir des Si-nps dans une matrice diélectrique de nitrure de silicium.

Dans le chapitre 4, l'élaboration et la caractérisation de Si-nps de silicium dans le nitrure de silicium seront présentées. Les analyses structurales et optiques des couches de nitrure de silicium avant et après recuit en fonction de l'influence de l'excès de silicium contenu dans la matrice seront développées.

Dans le chapitre 5, nous décrivons la fabrication de Si-ncs confinées dans des multicouches de types  $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$  et  $\text{SiN}_x/\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une attention particulière sera donnée aux contrôles de l'épaisseur de ces couches.

Nous terminerons par un résumé des résultats obtenus et par les perspectives envisageables de ce travail.

## Références du chapitre 1

- [1] Rapport de l'agence internationale pour l'énergie (IAE), *World Energy Outlook 2008*.
- [2] EUROPANET, "The EU climate and energy package," [http://ec.europa.eu/environment/climat/climate\\_action.htm](http://ec.europa.eu/environment/climat/climate_action.htm), accédé le 11/05/2010.
- [3] A Jäger-Waldau, *PV Status report 2009*, Joint Research Centre.
- [4] M.A. Green, "Efficiency and cost projections for first-, second- and third-generation photovoltaic technology," <http://www.pv.unsw.edu.au/Research/3gp.asp>, Déc. 2010.
- [5] W. Shockley et H.J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, 1961, 510.
- [6] G. Conibeer, "Third-generation photovoltaics," *Materials Today*, vol. 10, 2007, p. 42–50.
- [7] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, et W. Warta, "Solar cell efficiency tables (version 36)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, 2010, p. 346-352.
- [8] M.A. Green, "Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 9, 2001, p. 123-135.
- [9] U. Serincan, "Formation of semiconductor nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by ion implantation," Thesis, Middle East Technical University, 2004.
- [10] G. Conibeer, "Hot carrier solar cell absorbers," *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2008, p. 156-162.
- [11] M.A. Green, "Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, 2002, p. 65-70.
- [12] G. Conibeer, D. König, M.A. Green, et J.F. Guillemoles, "Slowing of carrier cooling in hot carrier solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, 2008, p. 6948-6953.
- [13] G. Conibeer, N. Ekins-Daukes, J.F. Guillemoles, D. König, E.C. Cho, C.W. Jiang, S. Shrestha, et M. Green, "Progress on hot carrier cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, 2009, p. 713–719.
- [14] A.J. Nozik, C.A. Parsons, D.J. Dunlavy, B.M. Keyes, et R.K. Ahrenkiel, "Dependence of hot carrier luminescence on barrier thickness in GaAs/AlGaAs superlattices and multiple quantum wells," *Solid State Communications*, vol. 75, Juillet. 1990, p. 297-301.
- [15] Y. Rosenwaks, M.C. Hanna, D.H. Levi, D.M. Szymd, R.K. Ahrenkiel, et A.J. Nozik, "Hot-carrier cooling in GaAs: Quantum wells versus bulk," *Physical Review B*, vol. 48, 1993, p. 14675-14678.
- [16] W.A. Tisdale, K.J. Williams, B.A. Timp, D.J. Norris, E.S. Aydil, et X. Zhu, "Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals," *Science*, vol. 328, Juin. 2010, p. 1543-1547.
- [17] A.J. Nozik, "Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots," *Chemical Physics Letters*, vol. 457, 2008, p. 3–11.
- [18] M. Beard et R. Ellingson, "Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion," *Laser & Photonics Review*, vol. 2, 2008, p. 377-399.
- [19] D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I.N. Yassievich, et T. Gregorkiewicz, "Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications," *Nature Photonics*, vol. 2, 2008, p. 105-109.
- [20] T. Trupke, P. Würfel, et M. Green, "Up-and down-conversion as new means to improve solar cell efficiencies," 2003, p. 67-70 Vol.1.
- [21] T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, 2002, p. 4117.

- [22] T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, 2002, 1668.
- [23] E. Klampaftis, D. Ross, K.R. McIntosh, et B.S. Richards, "Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, Aoû. 2009, p. 1182-1194.
- [24] B. Richards, "Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, Mai. 2006, p. 1189-1207.
- [25] V. Badescu, A.D. Vos, A.M. Badescu, et A. Szymanska, "Improved model for solar cells with down-conversion and down-shifting of high-energy photons," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, 2007, p. 341-352.
- [26] V. Svrcek, A. Slaoui, et J.-. Muller, "Silicon nanocrystals as light converter for solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 451-452, Mar. 2004, p. 384-388.
- [27] M.A. Green, "Third Generation Photovoltaics: Recent Theoretical Progress," *17 th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich*, 2001, p. 14-17.
- [28] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, et W. Warta, "Solar cell efficiency tables (version 35)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, 2010, p. 144-150.
- [29] J.R. Chelikowsky et M.L. Cohen, "Electronic structure of silicon," *Physical Review B*, vol. 10, Déc. 1974, 5095.
- [30] L.T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, 1990, 1046.
- [31] A.G. Cullis, L.T. Canham, et P.D.J. Calcott, "The structural and luminescence properties of porous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, 1997, 909.
- [32] L. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *Journal of Chemical Physics*, vol. 80, 1984, p. 4403-4409.
- [33] K. Dohnalova, "Study of optical amplification in silicon based nanostructures," Thesis, Université Louis Pasteur (Strasbourg I), 2007.
- [34] C. Delerue, *Habilitation à diriger des recherches : Théorie des nanostructures de silicium*, 1998.
- [35] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, et F. Koch, "Breakdown of the k-conservation rule in Si nanocrystals," *Physical review letters*, vol. 81, 1998, p. 2803-2806.
- [36] M.S. Hybertsen, "Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures," *Physical Review Letters*, vol. 72, Mar. 1994, 1514.
- [37] J. Valenta, R. Juhasz, et J. Linnros, "Photoluminescence spectroscopy of single silicon quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 80, 2002, 1070.
- [38] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, E. Martin, I. Mihalcescu, J.C. Vial, R. Romestain, F. Muller, et A. Bsiesy, "Auger and Coulomb charging effects in semiconductor nanocrystallites," *Physical review letters*, vol. 75, 1995, p. 2228-2231.
- [39] J.F. Lelièvre, "Elaboration de SiNx:H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques," Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [40] I. Perez-Wurfl, X. Hao, A. Gentle, D. Kim, G. Conibeer, et M.A. Green, "Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation solar cell applications," *Applied Physics Letters*, vol. 95, 2009, 153506.
- [41] G. Conibeer, M. Green, E.C. Cho, D. König, Y.H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, et others, "Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, 2008, p. 6748-6756.
- [42] C. Jiang et M.A. Green, "Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, 2006, 114902.

## Chapitre 2: Les nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique

Les nanoparticules de silicium (Si-nps) enfouies dans une matrice diélectrique sont au premier rang des concepts de troisième génération pour le photovoltaïque. C'est naturellement la matrice oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui a suscité le plus de recherches du fait de sa très bonne stabilité thermique et de ses excellentes propriétés de passivation. Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux méthodes d'élaboration des Si-nps dans  $\text{SiO}_2$  pour ensuite nous préoccuper des propriétés de luminescence observées dans ces systèmes. Cette étude permettra de s'inspirer des avancées réalisées dans le système Si-nps/ $\text{SiO}_2$  pour l'élaboration et la caractérisation de systèmes Si-nps/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Dans un second temps, nous nous focaliserons sur l'état de l'art concernant l'élaboration des Si-nps dans le nitrure de silicium avant de nous intéresser aux propriétés de luminescence des systèmes Si-nps/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 2.1. Les Si-nps dans une matrice $\text{SiO}_2$

#### 2.1.1. Les méthodes de fabrication

Différentes méthodes de préparation compatibles avec la technologie silicium ont été explorées dans la littérature. Parmi elles on peut citer l'implantation ionique, les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation, l'ablation laser, l'évaporation réactive... Une description des principales techniques sera présentée par la suite ainsi que les principaux résultats.

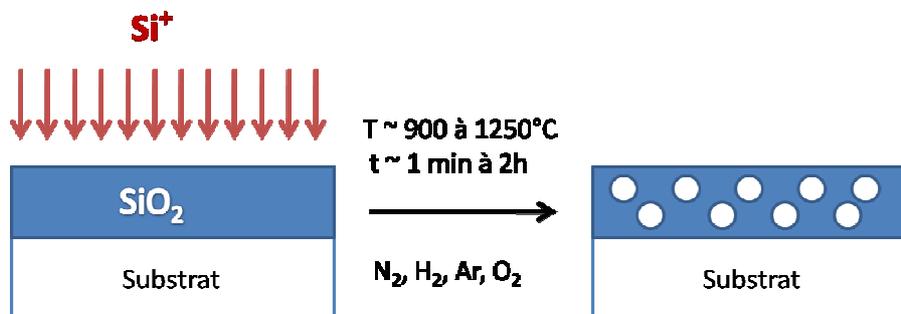
##### 2.1.1.1. L'implantation ionique

La formation de nanostructures de Si peut être obtenue par implantation ionique du silicium dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , suivie par une maturation d'Oswald induite par recuit thermique [1].

Une illustration de la méthode d'implantation ionique est présentée ci-dessous figure 2.1. Une forte dose d'ions silicium ( $\text{Si}^+$ ) est implantée dans une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ) préalablement formée par oxydation thermique d'une plaquette de silicium.

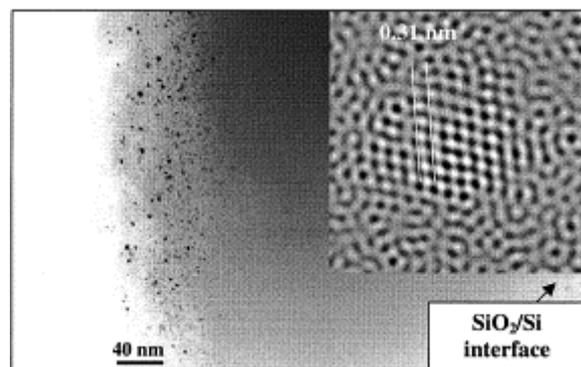
## Chapitre 2 : Les nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique

Le nombre et la position des atomes de Si en excès sont respectivement contrôlés par la dose et l'énergie fournis aux ions implantés. Un recuit à haute température, typiquement au-delà de 900°C, est ensuite nécessaire afin d'assurer une séparation de phase entre le Si et le SiO<sub>2</sub>. Ce traitement thermique permet également une passivation des défauts engendrés par les collisions des atomes lors de l'implantation.



**Figure 2.1** Illustration de l'élaboration de Si-nps par implantation ionique.

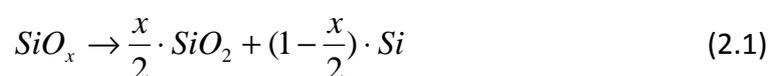
La densité et la distribution de tailles des Si-nps obtenues sont principalement déterminées par l'excès de silicium fourni lors de l'implantation et par le recuit subséquent. D'après l'étude réalisée par C. Bonafos et al.[2] l'excès de silicium et la température de recuit ont un fort impact sur la taille des Si-nps, alors que le temps de recuit a quant à lui un effet plus faible sur la taille des nanoparticules. La figure 2.2 reporte les images de microscopie électronique en transmission obtenues pour ce type d'échantillon. L'atmosphère de recuit, si elle est oxydante, peut entraîner dans certains cas une diminution de la concentration de silicium en excès [3].



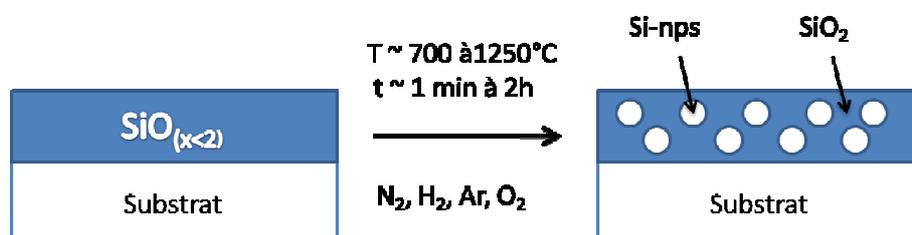
**Figure 2.2** Image MET conventionnelle en champ sombre d'un échantillon comportant 30 %at. de Si en excès implanté dans une couche de SiO<sub>2</sub> après recuit à 1100°C pendant 4 heures. L'encart montre une image en haute résolution d'un nanocristal de silicium [2].

### 2.1.1.2. Les méthodes de dépôt en couches minces

Une autre stratégie a été développée pour obtenir des Si-nps dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ . Comme précédemment, il s'agit d'utiliser le mécanisme thermodynamique de la séparation de phase ; cependant l'excès de silicium est directement intégré à la couche d'oxyde de silicium. En fait, un oxyde sous-stœchiométrique, aussi appelé oxyde de silicium riche en silicium i.e.  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ), est obtenu directement grâce aux techniques de dépôt en couches minces. Des précipités de silicium sont ensuite générés pendant un recuit à haute température. Ces précipités proviennent de la séparation de phase permise par la diffusion des atomes de silicium lors du traitement thermique (cf. 2.1).



La taille des particules dépend principalement de la stœchiométrie, de la méthode de recuit et du temps de recuit. Le traitement thermique permet également de passiver les défauts structuraux et chimiques. Une illustration du phénomène est reportée dans la figure 2.3. Plusieurs techniques de dépôts utilisent ce principe, nous allons détailler les principales par l'intermédiaire de quelques exemples.



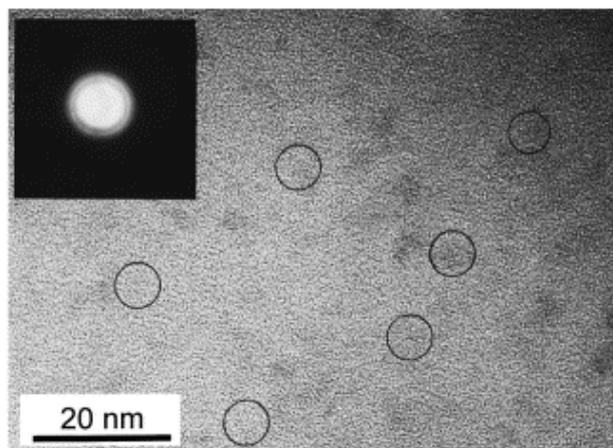
**Figure 2.3** Illustration de la séparation de phase obtenue lors du recuit d'un oxyde sous-stœchiométrique.

#### a) La pulvérisation magnétron

La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des Si-nps par dépôt de couches d'oxyde sous-stœchiométrique [4] suivi d'un recuit à haute température pour former les nanoparticules. Plusieurs stratégies ont été reportées dans la littérature :

La première méthode est la co-pulvérisation qui nécessite l'utilisation de deux cibles (Si et  $\text{SiO}_2$ ) placées dans une chambre de dépôt avec un substrat sous une atmosphère d'argon (Ar).

La seconde méthode est la pulvérisation réactive qui requiert quant à elle une seule cible de silicium placée dans la chambre de dépôt avec un substrat sous une atmosphère mixte  $O_2/Ar$ . Une image obtenue par microscopie électronique à transmission (MET) des nanocristaux est reportée figure 2.4.



**Figure 2.4** Image MET typique obtenue en haute résolution de Si-nps cristallines enfouies dans une matrice de  $SiO_2$  d'après [4]. Un temps de recuit de 1h à  $1000^\circ C$  sous  $N_2$  a été utilisé pour former les nanocristaux. Certains d'entre-eux sont marqués par des cercles. La figure de diffraction correspondante est reportée dans l'encart.

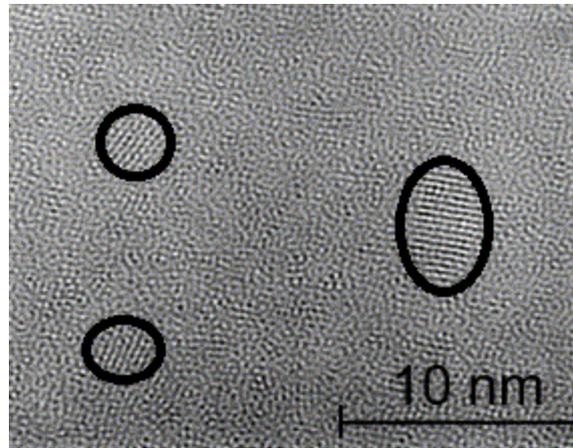
Enfin, la troisième méthode utilise la propriété de l'hydrogène à réduire l'oxygène pulvérisé. Elle consiste à utiliser une seule cible de  $SiO_2$  placée dans la chambre avec un substrat sous une atmosphère mixte  $H_2/Ar$  [5]. La pression d'argon étant maintenue constante, la pression partielle d'hydrogène permet de contrôler la stœchiométrie de la couche déposée.

Pour les trois méthodes citées plus haut, un dépôt d'oxyde non-stœchiométrique  $SiO_{x<2}$  est obtenu sur le substrat. Un recuit post-dépôt est ensuite nécessaire pour obtenir la précipitation des nanocristaux. La stœchiométrie de la couche, la température de recuit et le temps de recuit sont les principaux paramètres qui permettent de contrôler la population de Si-nps.

### **b) L'évaporation réactive**

La fabrication de Si-nps a également été possible par la technique d'évaporation réactive. L'évaporation est réalisée dans une chambre de dépôt préalablement vidée jusqu'à obtention d'une pression de  $10^{-7}$  mbar. Le substrat est généralement chauffé à une température de  $100^\circ C$ . Une couche amorphe d'oxyde de silicium sous-stœchiométrique est obtenue par évaporation de poudre de  $SiO$  sous une atmosphère d'oxygène [6].

Les vitesses de dépôt sont de l'ordre 10 nm/min. Après dépôt, les échantillons sont recuits pendant une heure sous une atmosphère d'argon pour obtenir les nanoparticules. La figure 2.5 reporte l'obtention de nanoparticules cristallisées après un recuit à 1000°C pendant 1 heure.



**Figure 2.5** Image MET en haute résolution de Si-nps dans une matrice de SiO<sub>2</sub> obtenue par évaporation réactive. La taille moyenne est de 4,3 nm d'après [6], les cercles noirs sont ajoutés pour aider le lecteur à visualiser les nanocristaux.

Comme précédemment, la stœchiométrie de la couche, la température de recuit et le temps de recuit sont les principaux paramètres permettant de contrôler la population de nanoparticules. Un problème potentiel de cette technique est la non-uniformité. La dégradation des filaments du canon à électrons peut entraîner un taux d'évaporation non-uniforme.

### **c) Les dépôts chimiques en phase vapeur**

Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont multiples. Celles-ci diffèrent les unes des autres selon le procédé d'initiation des réactions chimiques et selon les conditions du dépôt. Elles permettent également d'obtenir des Si-nps. Nous allons décrire plus particulièrement l'une d'entre elles : la CVD assistée par plasma (PECVD).

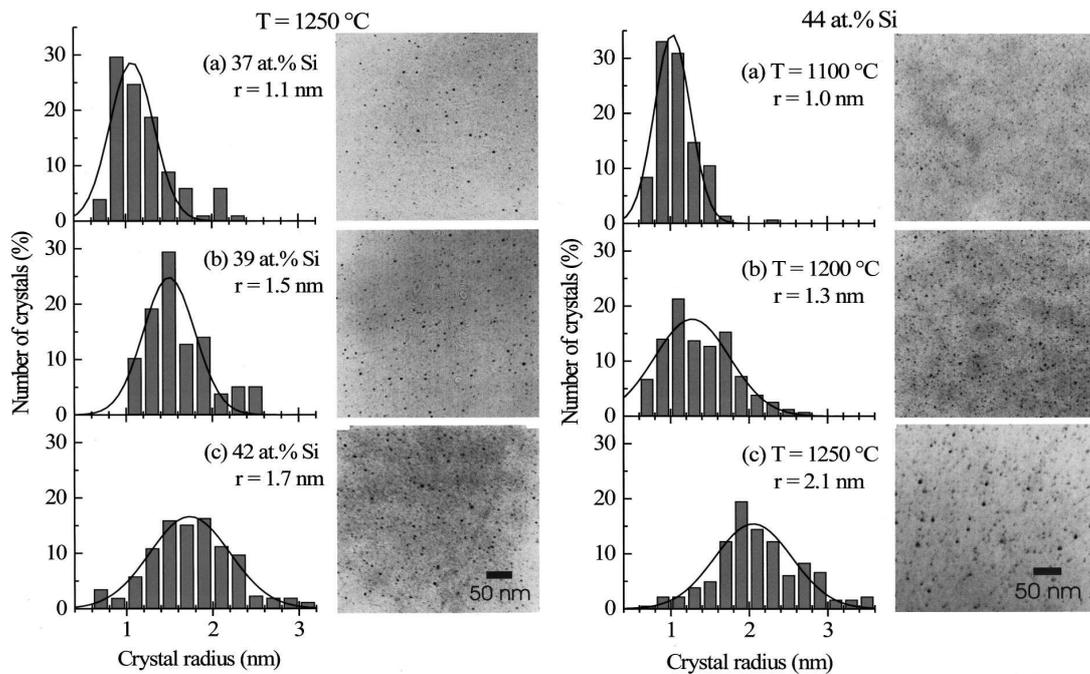
Cette technique consiste à introduire un mélange de silane (SiH<sub>4</sub>) et de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) dans une chambre sous ultravide. La chambre intègre deux électrodes connectées à un générateur radiofréquence (13,56MHz). Le substrat est déposé sur l'électrode basse qui sert également de porte-échantillon. Le substrat est alors chauffé à une température typiquement inférieure à 500°C. L'application d'une excitation RF permet de dissocier les molécules de gaz précurseurs (SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O) en espèces réactives. Ces espèces réactives peuvent se déposer sur la surface du

substrat. Pour favoriser le dépôt à la surface de l'échantillon, une tension de polarisation peut être appliquée au niveau du porte-échantillon.

Des couches minces d'oxyde riche en silicium ( $\text{SiO}_{x<2}$ ) sont obtenues par cette technique de dépôt. Le rapport des flux de gaz ( $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ ) est le principal facteur permettant de contrôler la stœchiométrie de la couche formée [7] [8].

Après le dépôt, les couches  $\text{SiO}_x$  sont recuites dans un four classique à haute température sous atmosphère d'azote pour permettre la séparation de phase et la nucléation des Si-nps.

La figure 2.6 présente les images MET obtenues par la technique d'observation en champ sombre d'après lacona et al.[7]. Parallèlement à ces images sont reportées les évolutions de taille des Si-nps en fonction de la température de recuit et de la concentration en silicium déduite par des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).



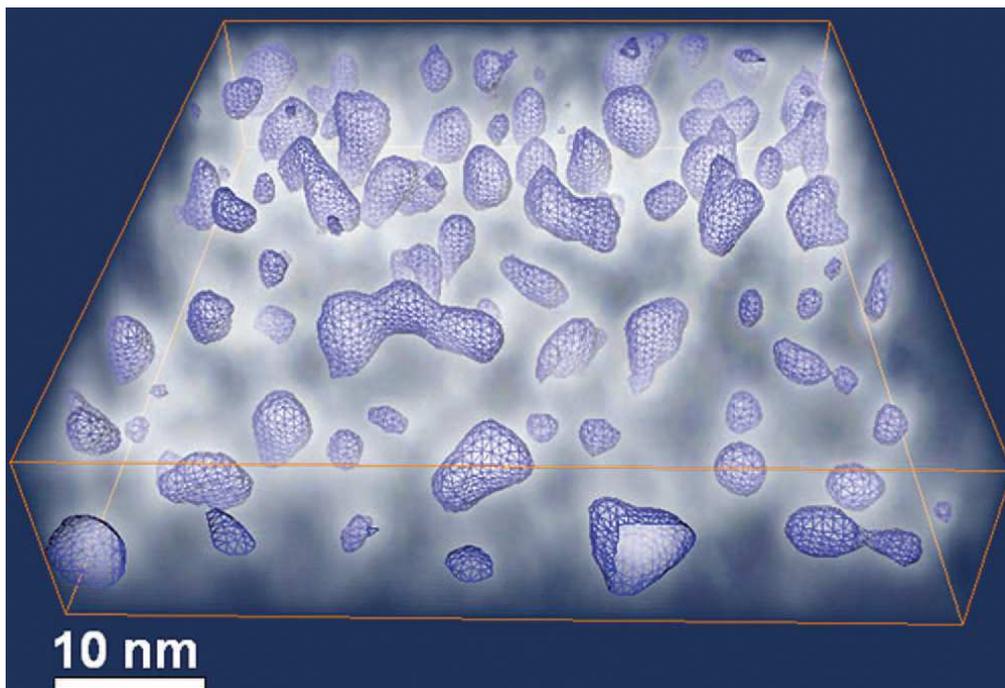
**Figure 2.6** Images MET en vue plane et distributions de taille de Si-nps cristallines associées représentant : à gauche, l'évolution de la population en fonction de l'excès de silicium ; à droite, l'évolution de la population de Si-nps en fonction de la température de recuit pour un excès de silicium fixé d'après [7].

Ces observations corroborent les informations obtenues avec les autres techniques de dépôt. D'après les auteurs, les deux principaux facteurs qui contrôlent la taille des nanocristaux de silicium sont la température de recuit et l'excès de silicium.

## Chapitre 2 : Les nanoparticules de silicium dans une matrice diélectrique

Il faut remarquer que de l'azote ( $\approx 10$  %at.) et de l'hydrogène ( $\approx 10$  %at.) sont incorporés de manière non-intentionnelle dans ces couches du fait de l'utilisation de gaz précurseurs contenant ces éléments.

Plus récemment une nouvelle technique d'observation a été utilisée pour caractériser les Si-nps dans un  $\text{SiO}_2$ . La figure 2.7 présente la reconstruction tomographique de particules de silicium obtenue par MET filtrée en énergie [8]. L'échantillon observé est un  $\text{SiO}_{x<2}$  déposé par PECVD recuit pendant 3 heures sous atmosphère  $\text{N}_2$ .



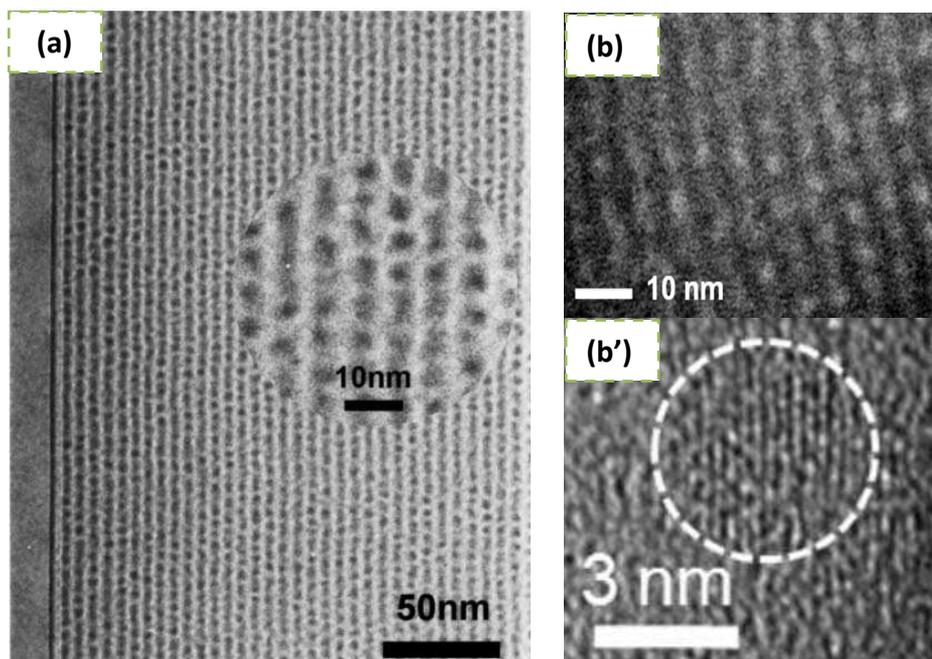
**Figure 2.7** Reconstruction par tomographie de Si-nps enfouies dans une matrice d'oxyde de silicium [8]. Le brouillard blanc représente les pertes d'énergies de 17 eV (plasmon). Les particules de silicium sont rendues visibles par un maillage externe déclenché pour un seuil d'énergie constant.

Ces observations sont très importantes : elles suggèrent que les particules n'ont pas une simple symétrie sphérique mais plutôt des morphologies complexes avec des rapports surface sur volume importants. La technique d'imagerie par MET filtrée en énergie est très prometteuse et sera détaillée par la suite.

En résumé, de manière générale, toutes ces techniques de dépôt permettent d'obtenir des Si-nps après un recuit à haute température ( $T \geq 900^\circ\text{C}$ ). Les Si-nps sont cristallines dans la plupart des cas. Cependant elles conduisent généralement à des dispersions de taille des Si-nps importantes et très vraisemblablement à des morphologies complexes.

### 2.1.1.3. Les multicouches

Des multicouches de type Si/SiO<sub>2</sub> [9] et de type SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> avec 1 < x < 2 [10] ont été réalisées. Les meilleurs résultats ont été obtenus par les techniques d'évaporation réactive [11] et de pulvérisation magnétron [12][13], comme le montrent les images obtenues par MET de la figure 2.8.



**Figure 2.8 (a)** Image MET en vue transversale d'une multicouche SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> après recuit pendant 1h à 1100°C sous N<sub>2</sub> d'après [11]. La séparation des Si-nps par une fine couche d'oxyde est observable. **(b)** Image MET filtrée en énergie d'une multicouche SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> en vue transversale d'après [13] **(b')** Image MET en haute résolution d'un nanocrystal de silicium issu de la multicouche précédente (b) d'après [13].

L'organisation spatiale des nanocristaux est visiblement plus ordonnée comme en témoignent les images MET reportées dans la figure 2.8. L'utilisation de l'approche multicouche permet de confiner la taille des nanoparticules par l'intermédiaire de l'épaisseur de chaque couche. Elles permettent d'obtenir des distributions plus fines de la taille des nanoparticules (largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 1 nm).

Egalement, d'après Zacharias et al.[11], l'ajout d'une contrainte spatiale permettrait de découpler, au moins partiellement, le contrôle de la taille des nanoparticules du contrôle de leur densité. Ainsi, la densité des nanoparticules serait contrôlable grâce à la stœchiométrie de l'oxyde sous-stœchiométrique.

### 2.1.1.4. Résumé

Le principe de base pour obtenir des nanocristaux de silicium dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  consiste à obtenir des excès de silicium à l'intérieur de celle-ci. Ces films peuvent être obtenus par implantation de silicium dans de l'oxyde de silicium ou par dépôt d'oxyde sous-stœchiométrique obtenu par des techniques de dépôt sous vide. Ces dépôts sont généralement suivis de traitements thermiques à hautes températures ( $T > 900^\circ\text{C}$ ) pour permettre la formation des nanocristaux de silicium.

L'implantation ionique est une technique qui permet d'obtenir un contrôle correct de la taille des Si-nps. Cette technique est principalement utilisée pour des applications nanoélectroniques.

La pulvérisation magnétron est une technique utilisée dans un bon nombre d'applications industrielles. Elle est réputée pour sa simplicité et sa capacité à réaliser des couches minces à plusieurs éléments.

L'évaporation réactive permet d'obtenir des Si-nps. Un problème potentiel de cette technique est la non-uniformité engendrée par la dégradation des filaments du canon.

Les techniques CVD sont très utilisées pour la production de dispositifs à base de silicium à grande échelle tels que les transistors à couches minces ou les cellules solaires à grandes surfaces. Néanmoins la présence d'azote et d'hydrogène dans les couches peut être un problème.

Toutes ces techniques permettent d'obtenir des Si-nps. La taille des nanocristaux est principalement contrôlée par l'excès de silicium initial et par la température de recuit. La température de recuit typique est généralement  $1100^\circ\text{C}$  pour des durées de recuit de l'ordre de la centaine de minutes.

La distribution de tailles est difficilement comparable entre les techniques étant donnée la difficulté à récolter des informations précises et fiables à ce sujet. Néanmoins, on peut dire qu'elles conduisent généralement à des dispersions de tailles des nanoparticules importantes. Les techniques MET par perte d'énergie sont très prometteuses pour la caractérisation de Si-nps. Elles ont permis de mettre en évidence la morphologie complexe des Si-nps dans le  $\text{SiO}_2$ .

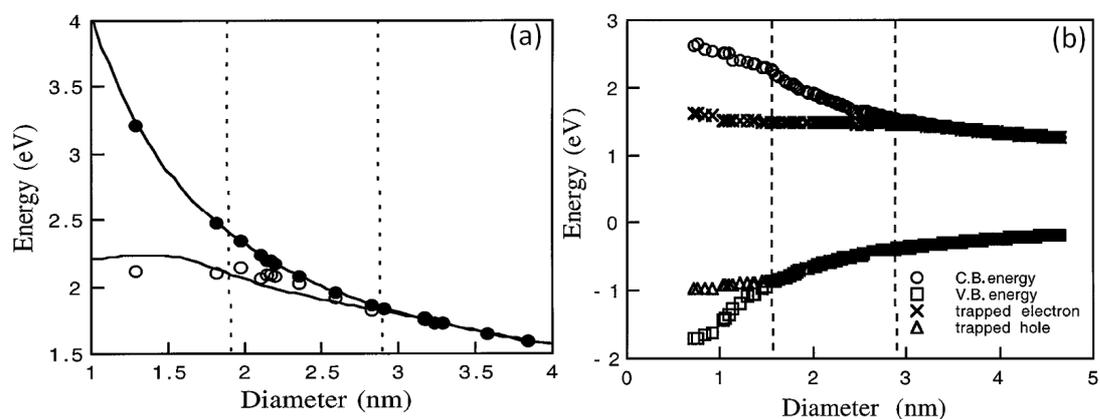
Enfin, l'utilisation de multicouches permet d'obtenir des distributions de tailles plus fines. Ceci les rend très attractives pour des applications optoélectroniques ou de type cellule tandem.

### 2.1.2. Les propriétés optiques des Si-nps dans SiO<sub>2</sub>

D'après le modèle du confinement quantique, l'énergie de gap du silicium augmente pour des tailles décroissantes de particules inférieures à 5 nm. Ce modèle considère des nanoparticules parfaites dont les surfaces ne sont pas recombinantes.

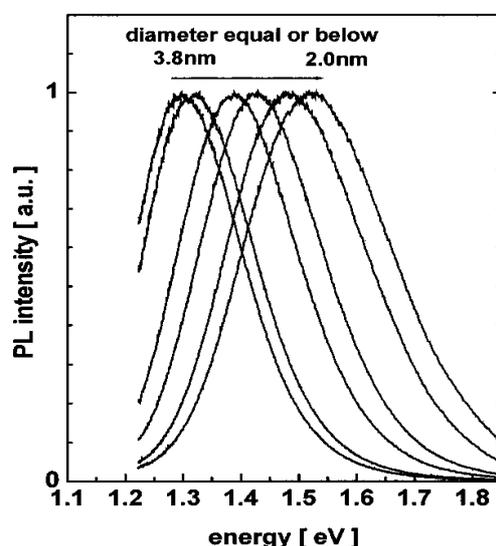
Wolkin et al.[14] ont montré que l'énergie de luminescence de nanocristaux de silicium de même taille varie selon la nature des liaisons présentes en surface des nanocristaux. En effet, la figure 2.9(a) compare les données théoriques et expérimentales des énergies de photoluminescence de nanocristaux de Si passivés avec de l'hydrogène. L'énergie de photoluminescence observée est proportionnelle à l'énergie de gap confinée. L'émission de photons pour des particules passivées par des atomes d'hydrogène est en accord avec la recombinaison des porteurs « libres » confinés dans les nanocristaux de silicium. Cette énergie est contrôlable grâce à la taille des nanoparticules.

La figure 2.9(a) reporte également la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux des énergies de photoluminescence de nanocristaux de Si passivés cette fois ci avec de l'oxygène. Pour les nanocristaux de silicium contenus dans une matrice de SiO<sub>2</sub> le processus se complexifie. Un bon accord entre les expériences et la théorie est obtenu lorsque la liaison Si=O est prise en compte dans les calculs. D'après [14], l'exciton issu de l'absorption d'un photon est rapidement piégé ( $\approx 1$  ps) dans les états localisés créés à la surface du nanocristal par la présence d'oxygène. L'électron se retrouve sur l'atome de silicium d'une liaison Si=O et le trou sur l'atome d'oxygène. Comme le montre les résultats de modélisation de la figure 2.9(b), pour des tailles de nanocristaux inférieures à  $\approx 3$  nm, les niveaux électroniques associés aux états de surface apparaissent dans le gap et limitent donc l'énergie de luminescence des nanocristaux. Wolkin et al.[14] ont proposé que le mécanisme principal de luminescence soit la recombinaison des excitons sur des états d'interfaces (Si-ncs/SiO<sub>2</sub>).



**Figure 2.9 (a)** Calculs (lignes) et mesures de l'énergie de photoluminescence en fonction de la taille des cristallites de Si passivées avec de l'hydrogène (rond plein) ou en présence de la liaison Si=O (rond vide) ; **(b)** Calculs de l'énergie de valence et de conduction pour des nanocristaux de silicium passivés avec de l'hydrogène ou en présence de la liaison Si=O [14].

Les résultats de Zacharias et al.[11] obtenus par l'intermédiaire de l'approche multicouche (permettant un contrôle plus fin de la taille des nanocristaux) sont reportés sur la figure 2.10. On constate que plus la taille des nanocristaux est faible, plus l'énergie de luminescence est grande. Ces résultats sont en adéquation avec le modèle présenté précédemment. Néanmoins pour des tailles de cristallites estimées à 2 nm, l'énergie de luminescence observée est de seulement 1,55 eV.



**Figure 2.10** Photoluminescence normalisée montrant un décalage de la PL vers le bleu corrélé à la taille de nanocristaux obtenus par multicouches d'après [11].

Ainsi, comme l'ont proposé Wolkin et al.[14], l'origine de l'émission radiative pour des Si-nps cristallines contenues dans du SiO<sub>2</sub> est probablement due à la fois à la recombinaison des porteurs « libres » confinés dans la particule pour des tailles supérieures à  $\approx 3$  nm, et à la recombinaison des porteurs piégés par des états d'interface dans les nanocristaux de petites tailles.

### 2.1.3. Résumé

Les recherches sur les Si-nps contenues dans une matrice d'oxyde de silicium ont été considérables depuis quelques dizaines d'années. Les méthodes de fabrication se sont multipliées. Des avancées notables ont été réalisées pour le contrôle des tailles des cristallites dans cette matrice, notamment par l'utilisation de techniques de dépôt multicouches. D'un point de vue des propriétés optiques, l'énergie de luminescence des Si-nps contenues dans une matrice de SiO<sub>2</sub> est généralement associée aux états d'interface engendrés par la présence d'oxygène.

En comparaison, les Si-nps contenues dans une matrice de nitrure de silicium SiN<sub>x</sub> ont été relativement peu étudiées. Nous allons par la suite présenter l'état de l'art pour ce système.

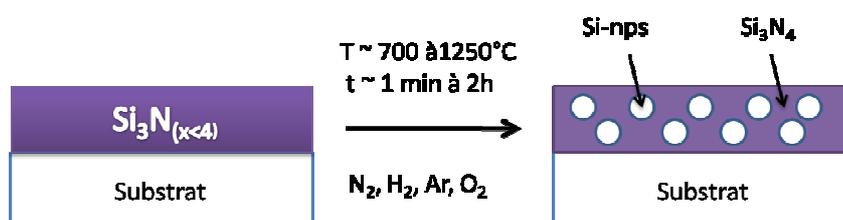
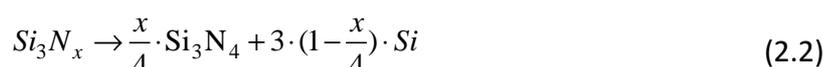
## 2.2. Les Si-nps dans une matrice SiN<sub>x</sub>

Le nitrure de silicium amorphe est un matériau couramment utilisé pour la microélectronique comme isolant ou comme couche barrière de diffusion pour les impuretés. Il est également fortement utilisé dans le photovoltaïque comme couche antireflet et pour ses propriétés de passivation. Cependant, il est encore peu étudié en tant que matrice hôte pour les Si-nps en comparaison de la matrice SiO<sub>2</sub>.

Le gap optique de la phase cristalline du nitrure de silicium est de seulement 5.3 eV (par rapport à 9 eV pour SiO<sub>2</sub>), ce qui reste néanmoins suffisant pour assurer le confinement des Si-nps. Cette observation suggère que la matrice de nitrure de silicium serait une option intéressante pour des applications photovoltaïques et plus généralement pour l'optoélectronique, puisqu'elle présente des barrières de potentiels moins élevées que dans le cas SiO<sub>2</sub> pour les électrons et les trous.

### 2.2.1. Les méthodes de fabrication

A l'instar des nanoparticules de silicium enfouies dans SiO<sub>2</sub>, les Si-nps peuvent être obtenues dans une matrice de nitrure en utilisant la séparation de phase lors d'un recuit à haute température. En effet, un film SiN sous-stœchiométrique (i.e. Si<sub>3</sub>N<sub>x<4</sub>) permet de générer des précipités de silicium pendant un recuit à haute température. Ces précipités proviennent de la séparation de phase permise par la diffusion des atomes de silicium lors du traitement thermique (cf. (2.2)). Une illustration est reportée sur la figure 2.11.



**Figure 2.11** Schéma illustrant l'obtention de nanoparticules dans une matrice de nitrure de silicium stœchiométrique.

Les Si-nps dans des couches minces de nitrure de silicium sont généralement obtenues par des méthodes CVD tel que la CVD à basse pression [15], la CVD à fil chaud et plus couramment la PECVD [16],[17]. La pulvérisation magnétron [18] et l'évaporation réactive [19] sont également utilisées dans une moindre proportion.

### 2.2.1.1. Dépôt CVD assisté par plasma

La technique est identique à celle utilisée dans le cas des nanostructures de silicium dans  $\text{SiO}_2$ . Les gaz précurseurs utilisés cette fois sont le  $\text{SiH}_4$ , en tant que source d'atomes de silicium, mélangé avec de l'azote  $\text{N}_2$  ou de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , pour l'obtention des atomes d'azote.

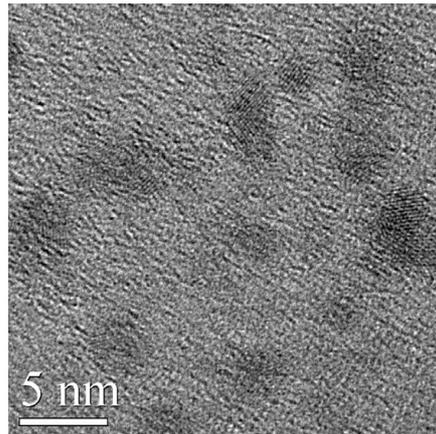
L'optimisation des conditions de dépôt, notamment les flux de gaz, permet de contrôler la stœchiométrie de la couche mince  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . Une concentration plus ou moins importante d'hydrogène est généralement présente dans les couches minces en conséquence de l'utilisation des gaz précurseurs hydrogénés. Les dépôts CVD sont en général effectués entre 300 et 400°C selon les auteurs [20],[21]. La présence d'hydrogène dans les films est importante, généralement autour de 15 %at. [22].

Après dépôt CVD, des couches minces de nitrure riche en silicium (NSRS) sont obtenues. Ces couches sont généralement recuites dans un four classique à hautes températures (entre 700°C et 1250°C) sous atmosphère neutre pour permettre la séparation de phase et la nucléation des Si-ncs dans certains cas [23][24].

Il est important de signaler ici que certains auteurs reportent la formation in situ des nanoparticules de silicium amorphe [25] lors du dépôt. D'autres prétendent obtenir la cristallisation in situ des nanoparticules durant le dépôt [21], c'est-à-dire à des températures inférieures à 400°C. D'après ces auteurs, la cristallisation des nanoparticules de silicium serait induite par la présence importante d'atomes d'hydrogène présents dans les gaz précurseurs. Comme nous le verrons plus loin, nous sommes en désaccord avec ces observations. Il est à noter que certains groupes de recherche semblent revenir sur leurs interprétations [26] en publiant récemment un article montrant la nécessité d'un recuit à haute température pour obtenir des nanocristaux de silicium [27] suite à des analyses de spectroscopie  $\mu$ -Raman.

### 2.2.1.2. La pulvérisation magnétron

La pulvérisation magnétron est largement moins reportée dans la littérature pour la formation de films de nitrure de silicium. La technique consiste à pulvériser une cible de Si sous une atmosphère mixte d'argon et d'azote, ou également d'argon et de  $\text{NH}_3$  [28]. Les échantillons sont ensuite classiquement recuits entre 700°C et 900°C pendant une demi-heure.



**Figure 2.12** Image de MET en haute résolution de Si-nps cristallines dans une matrice de nitrure obtenues par pulvérisation magnétron après recuit à 700°C pendant 30 min sous N<sub>2</sub>. La densité des Si-nps est d'environ  $1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  d'après [28].

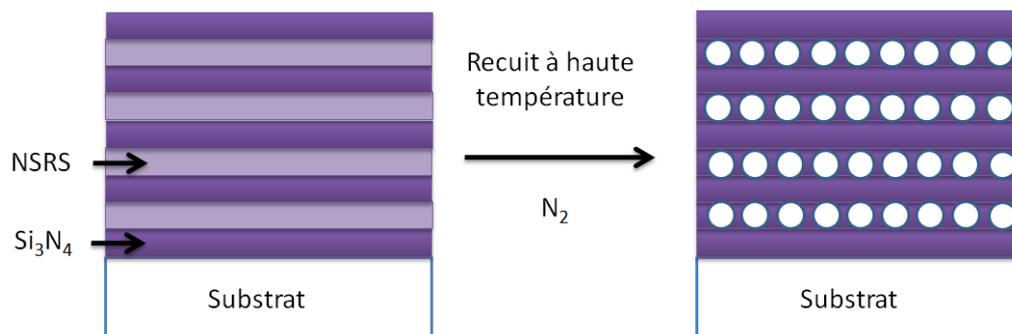
Sur la figure 2.12, les auteurs reportent la présence de Si-nps cristallines après un recuit à 700°C pendant 30 minutes. Ils nous donnent également la densité surfacique de nanocristaux observés. Cette densité est à priori déduite de l'image en haute résolution. Nous pouvons nous interroger sur la fiabilité de cette information. Comme nous le verrons dans la suite, la MET en haute résolution ne permet d'observer en fait que les Si-nps cristallines bien orientées par rapport au faisceau d'électrons, ce qui ne représente qu'une faible proportion de cristallites, difficilement évaluable avec précision, sur la population totale. Ils insistent sur le fait que pour un même excès de silicium, la présence d'hydrogène permet de faciliter la nucléation des particules.

### 2.2.1.3. L'évaporation réactive

L'utilisation de l'évaporation réactive a également été reportée pour la fabrication de films de nitrure de silicium riche en silicium. Le bâti de dépôt est préalablement sous vide. Dans l'expérience de [29], un canon à électrons permet d'évaporer une cible de silicium en présence d'azote, la pression étant maintenue à  $2 \times 10^{-5}$  Torr par le flux d'azote régulé dans le réacteur. Une source de plasma ECR est utilisée pour dissocier les molécules d'azote. La vitesse de dépôt est de 6 nm/min. La couche de nitrure de silicium riche en silicium est ensuite recuite sous vide entre 500°C et 1150°C. Une analyse par spectroscopie  $\mu$ -Raman a permis aux auteurs de détecter la présence d'une phase de silicium pure dans leur échantillon pour des températures de recuit inférieures à 950°C, et de montrer que la cristallisation de la phase amorphe de silicium nécessite un recuit au minimum à 950°C.

### 2.2.1.4. Les multicouches

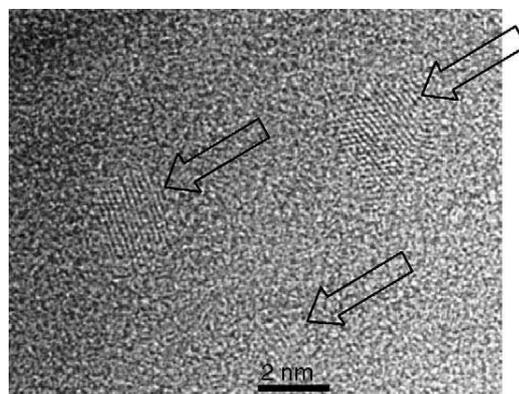
Dans le but d'obtenir un meilleur contrôle de la distribution de taille des Si-nps, des multicouches de type a-Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [30-33] ont été réalisées par différents groupes. Cependant ces structures aboutissent à des structures de types puits quantiques plutôt qu'à des confinements de type boîtes quantiques. En s'inspirant des travaux menés sur les structures multicouches dans le SiO<sub>2</sub>, des structures de type SiN<sub>x</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été étudiées plus récemment. Les principales contributions étant celles réalisées par le groupe de Conibeer et al.[24][34][35][36]. La figure 2.13 représente schématiquement l'approche multicouche dans les matrices de nitrure de silicium.



**Figure 2.13** Illustration de la formation de Si-nps par l'intermédiaire de l'approche multicouche. L'excès de silicium dans le NSRS précipite à hautes températures pour former des Si-nps isolées. Le nitrure de silicium stœchiométrique est utilisé comme barrière de diffusion. La taille des Si-nps est contrôlée par l'épaisseur du film de NSRS.

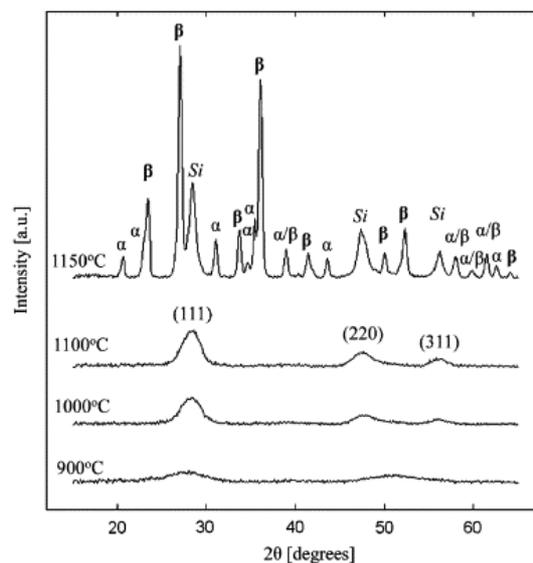
Ces recherches ont montré que l'approche multicouche développée pour la matrice de SiO<sub>2</sub> est transposable à la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les techniques de co-pulvérisation ou PECVD ont été utilisées pour réaliser des structures multicouches permettant de contrôler la taille des nanocristaux. Cependant aucune mesure de distribution de taille n'a été reportée pour ces systèmes.

La figure 2.14 montre les images MET d'un multicouche SiN<sub>x</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenu par PECVD après recuit à 1100°C. Le contrôle des épaisseurs de couches semble plus délicat par la technique PECVD du fait des paramètres de dépôt moins fins [37].



**Figure 2.14** Image MET en haute résolution de Si-ncs obtenues dans une multicouche de nitrure de silicium par PECVD après recuit à 1100°C

Pour compléter la caractérisation structurale des multicouches, des analyses par diffraction de rayons X en incidence rasante (GI-XRD) se sont avérées pertinentes. La figure 2.15 montre les mesures GI-XRD sur une multicouche (5nm)  $\text{SiN}_x$ / (8nm)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en fonction de la température de recuit.



**Figure 2.15** Spectres XRD obtenus pour différentes températures de recuit pendant 2 heures sous atmosphère  $\text{N}_2$  d'après [24].

Cette analyse a montré que les pics de diffraction liés au silicium cristallin apparaissent légèrement à partir de 900°C et clairement pour des températures supérieures à 1000°C. Il en est conclu qu'un traitement thermique à une température d'au moins 900°C est nécessaire pour obtenir la cristallisation de nanoparticules de silicium. Cette étude a également établi que la cristallisation du nitrure de silicium sous ses phases  $\alpha$  et  $\beta$  est obtenue pour des températures de 1150°C.

### 2.2.1.5. Résumé

À l'instar des Si-nps enfouies dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ , le principe de base pour obtenir des Si-nps dans une matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  consiste dans un premier temps à obtenir un film SiN riche en silicium (NSRS). Ces films NSRS peuvent être obtenus par des techniques de dépôt sous vide. Ces dépôts sont généralement suivis de traitements thermiques à hautes températures pour permettre la formation des nanocristaux de silicium. La taille des particules semble dépendre principalement de la stœchiométrie et de la température de recuit.

Certains auteurs reportent l'obtention de Si-nps cristallines avec des températures de recuit post dépôt plus faibles que dans les oxydes de silicium (700°C au lieu de 900°C respectivement). D'autres ont révélé la formation in-situ de Si-ncs dans une matrice de nitrure de silicium juste après dépôt (300-400°C). Cette dernière procédure pourrait en principe être très prometteuse car elle permettrait d'éviter

des recuits à hautes températures peu compatibles avec la mise au point de dispositifs complexes. Cependant, la présence de ces nanocristaux Si dans  $\text{SiN}_x$  est surprenante puisque les méthodes de dépôt des uns et des autres sont relativement identiques. En dépit d'observations par MET et d'analyses par photoluminescence, le manque d'analyses complémentaires, telles que des mesures de spectroscopie Raman sur les films non-recuits de ces auteurs, laisse planer le doute sur ces résultats. En effet comme nous le développerons plus loin, des artefacts d'irradiation peuvent provoquer la nucléation de nanoparticules lors de l'analyse par MET, et les données PL peuvent être interprétées de différentes manières.

Par ailleurs, peu d'informations sur la dispersion de tailles des nanoparticules sont fournies dans la littérature. Dans la majorité des cas, le MET en haute résolution est utilisé pour vérifier la présence de Si-ncs, pour déterminer leurs tailles, et beaucoup moins souvent leur densité. Cependant, comme nous le discuterons plus loin, l'estimation de tailles moyennes de Si-ncs par l'intermédiaire de la MET dans des couches de nitrure de silicium peut s'avérer aléatoire voire incorrecte.

Enfin, très peu d'études sur les multicouches contenant des films NSRS ont été réalisées, alors même que cette procédure offre des possibilités de confinement spatial, qui pourrait conduire au confinement quantique par le contrôle des épaisseurs des films NSRS. Cette partie mérite donc d'être étudiée très largement pour en connaître le potentiel et les limites.

### 2.2.2. Les propriétés optiques des Si-nps dans $\text{SiN}_x$

L'étude des propriétés de luminescence des nitrures de silicium est extrêmement délicate du fait de leur complexité structurale. Contrairement à l'oxyde de silicium, le nitrure de silicium est une matrice potentiellement luminescente. Ainsi la présence de luminescence dans un film de NSRS ne démontre en aucun cas à elle seule la présence de Si-nps dans ce film, comme nous le verrons dans le paragraphe 2.2.2.1. Plusieurs sources (défauts, confinement...) de luminescences sont proposées pour interpréter les spectres des couches NSRS. Nous allons dans la suite discuter de ces différentes possibilités.

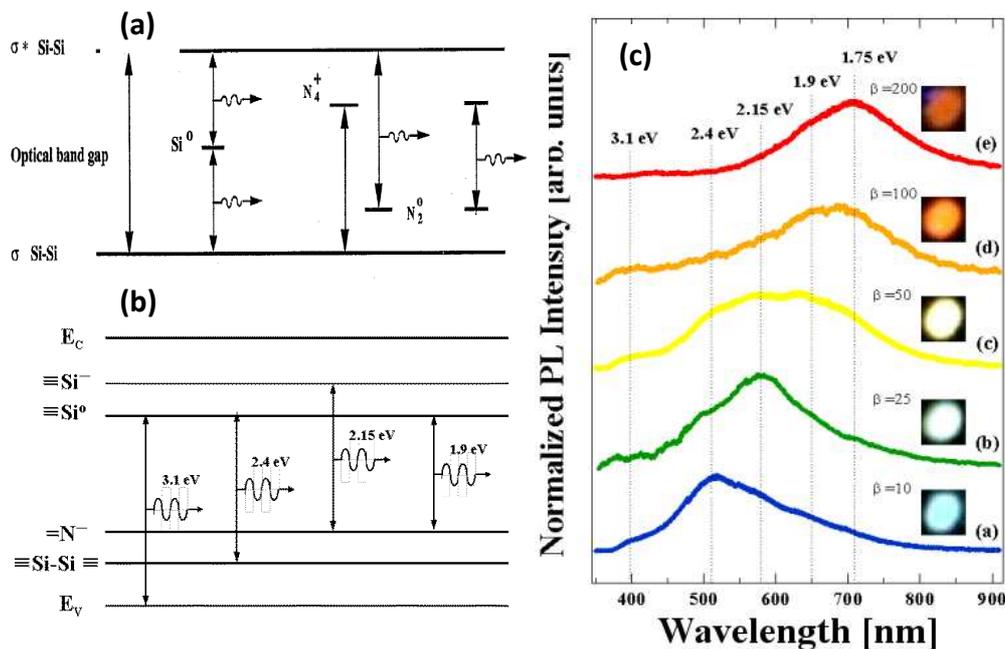
#### 2.2.2.1. Les défauts

Pour expliquer ces phénomènes de luminescence, une approche historique consiste à s'appuyer sur la présence importante de défauts dans les matrices amorphes de nitrure de silicium hydrogéné ( $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ ). Roberston et al.[38][39] ont montré par le calcul que des états électroniques associés aux liaisons pendantes du silicium, de l'azote et des liaisons Si-H et N-H se situent à l'intérieur de l'énergie de gap du nitrure de silicium. Warren et al.[40-43] ont montré par la suite, grâce à des analyses de résonance de spin électronique, la présence effective de liaisons pendantes

associées au Si et au N dans les films  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ . La nature des défauts dépend fortement des paramètres de dépôt telle que la stœchiométrie ainsi que des traitements post dépôt (recuit, illumination...).

La figure 2.16 (a) et (b) présente schématiquement les états électroniques calculés associés aux défauts présents dans la bande interdite du nitrure de silicium. Les possibilités de recombinaisons radiatives induites par ces différents états électroniques sont proposées par de nombreux auteurs pour expliquer la présence de luminescence à énergie variable dans les films  $a\text{-SiN}_x$ . La largeur importante des bandes de luminescence généralement observée est expliquée par la distribution d'états associée à chaque défaut d'une part et au caractère amorphe des NSRS qui implique des niveaux d'énergie non strictement définis.

Sur la figure 2.16(c) sont reportées les mesures de luminescence observées par [44] dans des couches de  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  déposées par PECVD. L'énergie de luminescence est décalée à mesure que le rapport de gaz  $\beta$  varie. Les auteurs suggèrent que l'évolution du rapport des flux de gaz utilisés pour déposer les films modifie la proportion des défauts présents, permettant de faire varier les propriétés optiques des films  $a\text{-SiN}_x$ . Ainsi, il est clair que les niveaux électroniques, induits par les défauts et situés dans la bande interdite, peuvent intervenir dans le processus de recombinaison radiative. De nombreux auteurs attribuent exclusivement ou partiellement la luminescence du nitrure de silicium à la présence de défauts optiquement actifs [44][45][46].



**Figure 2.16 (a)** Modèle pour la luminescence dans  $a\text{-SiN}_x$  d'après [45] avec  $\sigma\text{Si-Si}$  et  $\sigma^*\text{Si-Si}$  les états liants et anti-liants induits par les liaisons  $\text{Si-Si}$  et  $\text{Si}^0$ ,  $\text{N}_4^+$ ,  $\text{N}_2^-$  les liaisons pendantes de Si et de ; **(b)** Modèle de luminescence dans les films  $a\text{-SiN}_x$  d'après [44] avec  $\equiv\text{Si}^-$ ,  $\equiv\text{Si}^0$ ,  $=\text{N}^-$  les liaisons pendantes du Si et de N et  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  l'état liant associé à la liaison  $\text{Si-Si}$ ; **(c)** Spectres de luminescence de films  $a\text{-SiN}_x$  de différents rapports de gaz ( $\beta=\text{N}_2/\text{SiH}_4$ ). Les courbes (a)-(e) correspondent à  $\beta = 10, 25, 50, 100,$  et  $200,$  respectivement. Les encarts montrent les photographies de la luminescence des échantillons.

### 2.2.2.2. Le confinement quantique

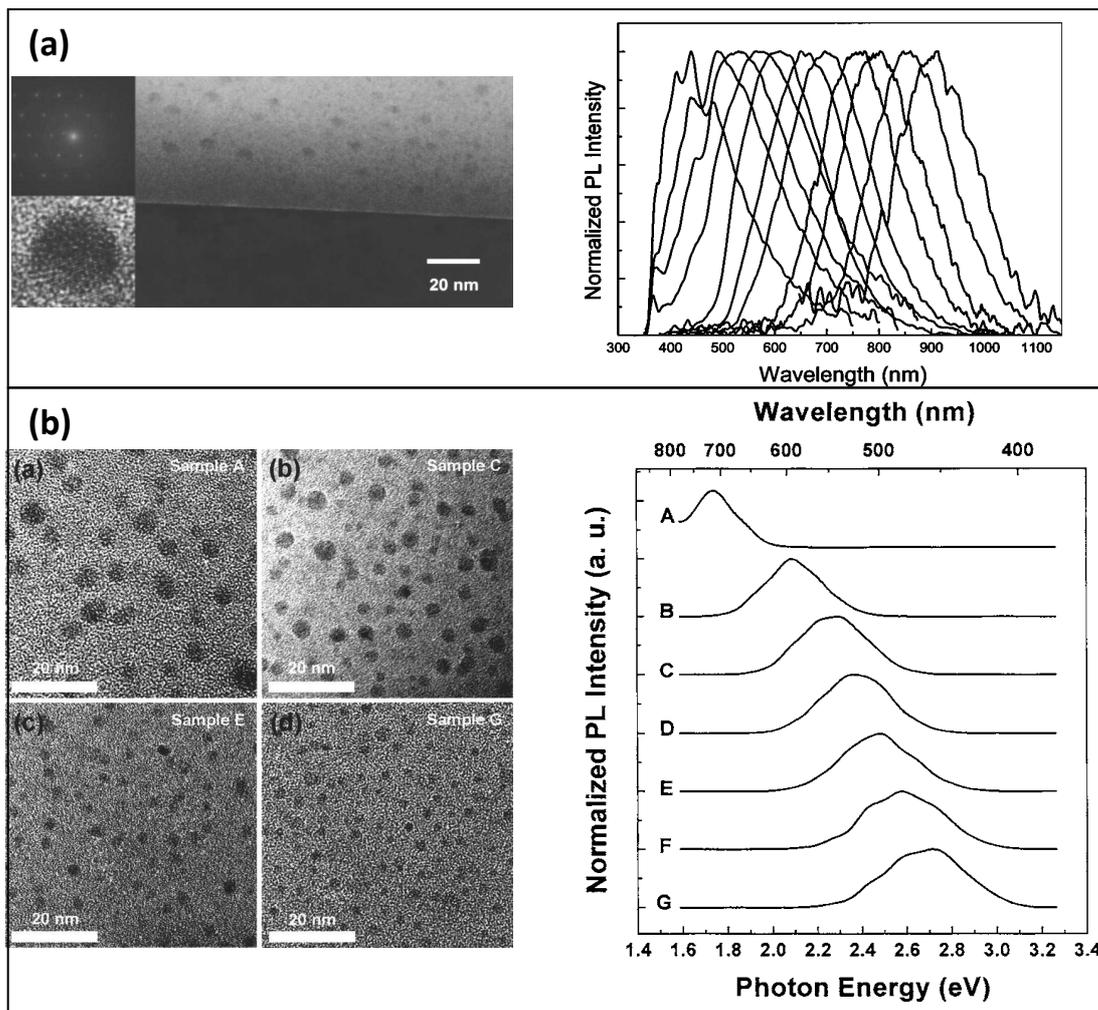
Les principales données de la littérature reportant un décalage de l'énergie de luminescence vers le bleu associé au confinement quantique des porteurs dans des nanoparticules de silicium (Si-nps) dans une matrice SiN sont rappelées ci-dessous :

Park et al.[25] ont reporté la formation in-situ de nanoparticules de silicium amorphe dans un film de nitrure de silicium obtenu par PECVD à 300°C. Il faut noter qu'aucun recuit post dépôt n'a été effectué dans ce cas. En faisant varier le rapport des gaz précurseurs, la taille des nanoparticules obtenues par MET diminue de 2,4 nm à 1,4 nm. Un décalage de l'énergie de luminescence vers le bleu (de 2 eV à 2,76 eV) est associé à la diminution de taille des Si-nps. Les auteurs suggèrent une émission de photons liée au confinement quantique des porteurs dans des nanoparticules de silicium amorphe. L'énergie de luminescence associée à la taille des particules est alors décrite par un modèle des masses effectives simplifié selon l'expression  $E=1,56+2,40/d^2$ , où E est l'énergie de luminescence, 1,56 représente l'énergie de gap du massif (proche du silicium amorphe), 2,4 un terme lié au confinement et d le diamètre moyen des Si-nps (E étant exprimée en eV et d en nm).

Deux autres groupes ont reporté la formation in-situ de Si-nps cristallines dans une matrice de nitrure de silicium [20],[21]. La technique de dépôt utilisée est la PECVD et dans les deux cas aucun recuit post dépôt n'est effectué. Les premiers affirment contrôler la taille des nanocristaux de Si en contrôlant le rapport  $N_2/SiH_4$ . La luminescence attribuée aux nanocristaux varie de 900 à 410 nm (1,38 à 3,02 eV) lorsque la taille des nanocristaux décroît de 6,1 nm à 2,6 nm (cf. figure 2.17(a)). La corrélation entre l'énergie de luminescence et le diamètre des Si-nps est simulée par la relation suivante :  $E$  (eV)= $1.16+11.8/d^2$ . Les seconds affirment contrôler la taille des cristallites en contrôlant le rapport  $NH_3/SiH_4$ . La luminescence attribuée aux nanocristaux varie de 1,73 à 2,77 eV lorsque la taille des nanocristaux décroît de 4,9 nm à 2,9 nm (cf. figure 2.17(b)). La corrélation entre l'énergie de luminescence et le diamètre des Si-nps est simulée par la relation suivante :  $E$  (eV)=  $1.13+13.9/d^2$ . Les simulations des deux groupes donnent des résultats similaires.

Pour les NSRS recuits à hautes températures, seuls quelques groupes ont observé un décalage de la luminescence qu'ils ont attribué au confinement quantique [17],[28]. Les tendances sont beaucoup moins claires. Aucune étude entre la taille des nanocristaux et l'énergie de luminescence n'a été reportée sauf pour l'approche multicouche [36]. Cependant leurs valeurs de variation d'énergie en fonction de la taille des nanoparticules sont reportées directement dans un bilan général des nanoparticules de Si pour le photovoltaïque, sans aucune publication dans une revue à comité de lecture.

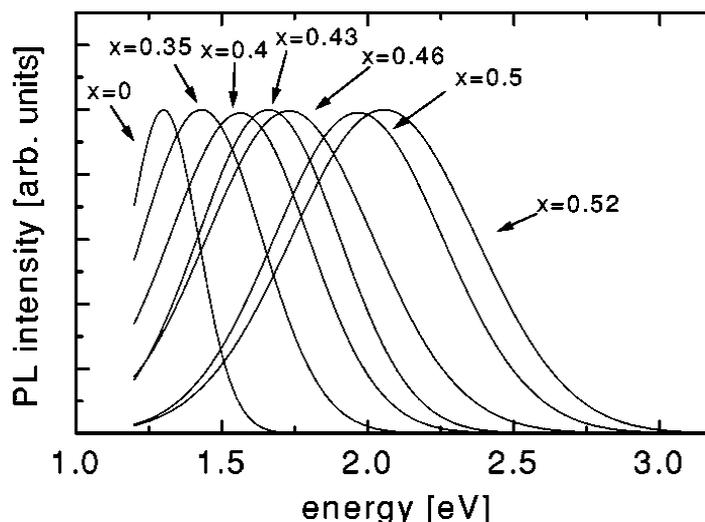
En résumé, les décalages de la luminescence vers le bleu observés sont directement liés à l'augmentation du rapport de gaz  $N_2/SiH_4$  ou  $NH_3/SiH_4$ . Les tendances observées sont similaires dans le cas des Si-nps sous forme amorphe ou cristalline. La MET est dans tous les cas utilisée pour déterminer la taille moyenne Si-nps, bien que, comme nous le verrons au chapitre 4, cette méthode soit limitée. La luminescence est ensuite indirectement associée à la taille moyenne estimée des Si-nps.



**Figure 2.17** (a) Image TEM de nanocristaux de Si obtenus spontanément dans le nitrure de silicium et PL associée d'après [20] ; (b) Image TEM de nanocristaux de Si obtenus spontanément dans le nitrure de silicium et PL associée d'après [21].

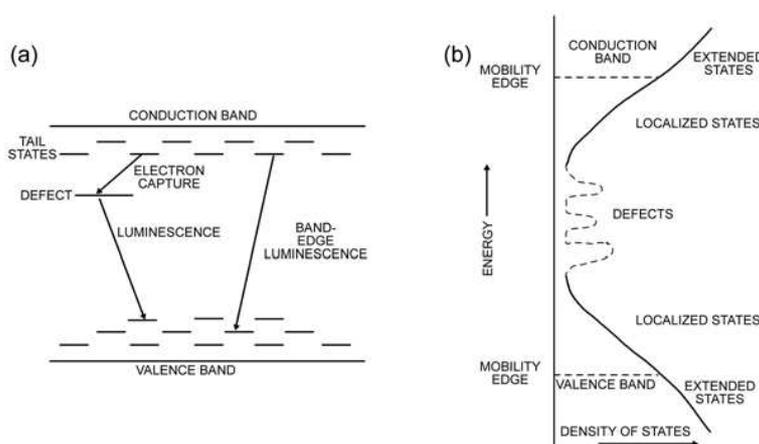
### 2.2.2.3. Les queues de bandes

Gorgis et al.[47] ont élaboré des films SiN de stœchiométrie variable par PECVD. Ces films n'ont été soumis à aucun recuit additionnel. Des analyses RBS ont été utilisées pour déterminer la composition en azote et silicium des films. Ils ont montré une variation de l'énergie de photoluminescence en fonction de la stœchiométrie du film de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ . (cf. figure 2.18). Lorsque la composition en azote du film augmente, un décalage de la luminescence vers le bleu est observé conjointement avec un élargissement du signal de luminescence.



**Figure 2.18** Spectre de PL normalisé obtenu à 77K pour différentes stœchiométries de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$  d'après [47].

Dans le cas du silicium amorphe ( $x=0$ ), Street et al.[48] ont montré que le manque d'ordre à longue distance dans un semi-conducteur amorphe entraîne la formation d'états situés en-dessous du bord de la bande de conduction et au-dessus du bord de la bande de valence. Ces états sont responsables de la présence de queues de bandes qui s'étendent dans la bande interdite du semi-conducteur. Une illustration est présentée figure 2.19.



**Figure 2.19 (a)** Diagramme d'énergie représentant l'introduction d'états proches des bords de bandes induits par le désordre ; **(b)** Densités d'états associés [48].

Si l'on utilise la même approche pour le  $\text{SiN}_x$  [49], le décalage de la photoluminescence vers le bleu lorsque le rapport N/Si augmente serait lié au rétrécissement des queues de bandes. De plus l'élargissement du spectre de photoluminescence lorsque le rapport N/Si augmente est dû à l'élargissement des queues de bandes. Ainsi, les auteurs attribuent le décalage de la PL aux recombinaisons dans les queues de bandes.

### 2.2.3. Résumé

L'élaboration de Si-ncs dans des matrices de nitrure de silicium a été reportée par plusieurs groupes de recherche utilisant différentes techniques de dépôt sous vide. La démarche suivie est similaire à celle développée pour obtenir des Si-nps dans l'oxyde de silicium : un film de NSRS est préalablement déposé puis recuit à haute température pour permettre la séparation de phase et la nucléation de Si-nps.

Contrairement aux Si-nps dans l'oxyde de silicium, certains auteurs reportent la formation in-situ de nanoparticules amorphes ou cristallines par l'intermédiaire de la PECVD. Dans ces films non-recuits, les décalages de la luminescence observés sont attribués par les auteurs à la diminution de la taille moyenne des nanoparticules. Cependant plusieurs groupes ont observé des décalages de l'énergie de luminescence similaires sans montrer la présence de Si-nps. Ils ont plutôt associé ce décalage de la luminescence au changement de stœchiométrie des films. Dans tous les cas, le décalage de luminescence est directement lié à l'augmentation du rapport de gaz  $N_2/SiH_4$  ou  $NH_3/SiH_4$  lors du dépôt.

Dans les couches de NSRS recuites présentant des Si-nps cristallines, aucune étude n'a pu corrélérer proprement l'évolution de la taille des Si-ncs avec l'évolution de l'énergie de luminescence, si ce n'est dans une approche multicouche non détaillée. Ainsi, l'effet de confinement quantique des Si-nps dans une matrice de nitrure de silicium n'a pas encore été démontré de manière non ambiguë.

La luminescence observée dans les nitrures de silicium se situe entre 1,3 eV et 3 eV. Le rendement de luminescence est difficilement quantifiable, si bien que ce sont les adjectifs qui font loi pour décrire les intensités (forte, intense, visible à l'œil nu, etc...). L'attribution de cette luminescence est problématique et discutable du fait de la complexité du système. Les mécanismes de recombinaison radiatifs suggérés sont les défauts, le confinement quantique et la recombinaison dans les queues de bandes.

### 2.3. Objectifs du travail de thèse

Les nanoparticules de silicium ont été fortement étudiées ces dernières années. Cet intérêt a été initié par la découverte des propriétés d'émission optique des nanocristaux de Si, qui présentent un rendement de luminescence intéressant à température ambiante. La recherche fondamentale sur l'effet de confinement quantique, sur les mémoires non volatiles, sur l'optoélectronique ainsi que sur la troisième génération de cellules photovoltaïques, a également accéléré la recherche sur ce système. Pour comprendre les mécanismes de luminescence et définir de manière plus précise les applications visées, un contrôle précis de la taille et de la densité des nanoparticules est essentiel. C'est pourquoi une partie de la recherche s'est portée sur de nouvelles techniques de dépôt, les multicouches, qui permettent d'affiner la dispersion de population de Si-ncs.

Les Si-nps dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  ont été fortement étudiées ces dernières années. Ces systèmes semblent limités en énergie d'émission par la présence de défauts à l'interface Si-nps/ $\text{SiO}_2$  et par une injection de porteurs limitée à cause du fort caractère diélectrique de la matrice  $\text{SiO}_2$ .

Au contraire, les Si-nps dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont été nettement moins étudiées. Elles méritent toutefois une attention particulière, notamment dans le cadre d'applications photovoltaïques car leur intégration pourrait être accélérée du fait de l'utilisation massive du nitrure de silicium dans la technologie actuelle.

Les objectifs de ce travail de thèse sont :

- une étude fiable sur la formation des Si-nps dans les couches de nitrure de silicium, et la caractérisation fine des structures ainsi formées
- une étude méthodique et compréhensive des propriétés structurales et optiques des Si-nps dans des couches épaisses de  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- une étude détaillée de la formation de Si-nps dans des super-réseaux pouvant avoir des propriétés intéressantes.

Pour cela, la flexibilité de la PECVD du laboratoire InESS quant au choix de la source d'excitation micro-onde (MW) ou radiofréquence (RF) permettra d'obtenir une large gamme de composition des couches  $\text{SiN}_x$ . Les techniques de spectroscopie  $\mu$ -Raman et de microscopie électronique à transmission seront utilisées pour les caractérisations structurales. C'est à notre connaissance la première fois que la technique de microscopie par imagerie filtrée en énergie sera utilisée pour caractériser des systèmes (Si-nps/ $\text{SiN}_x$ ). Les données structurales ainsi déduites seront corrélées aux mesures de photoluminescence et d'ellipsométrie spectroscopique. L'objectif étant de vérifier expérimentalement l'effet de confinement quantique dans les systèmes Si-nps/ $\text{SiN}_x$  requis pour l'implémentation de ces structures dans les applications PV de 3<sup>ème</sup> génération.

## Références du chapitre 2

- [1] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D.E. Hole, et P.D. Townsend, "Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, 1998, p. 6018-6022.
- [2] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, et A. Claverie, "Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO<sub>2</sub>," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 178, 2001, p. 17-24.
- [3] H. Coffin, "Etude de l'oxydation de nanocristaux de Si fabriqués par implantation ionique à basse énergie dans des couches minces de SiO<sub>2</sub>. Application aux mémoires non volatiles à base de nanocristaux," Thèse, Université Paul Sabatier (Toulouse III), 2005.
- [4] H. Seifarth, R. Grötzschel, A. Markwitz, W. Matz, P. Nitzsche, et L. Rebohle, "Preparation of SiO<sub>2</sub> films with embedded Si nanocrystals by reactive rf magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 330, 1998, p. 202-205.
- [5] F. Gourbilleau, P. Voivenel, X. Portier, et R. Rizk, "A novel method for the deposition of Si-SiO<sub>2</sub> superlattices," *Microelectronics Reliability*, vol. 40, Avr. 2000, p. 889-892.
- [6] U. Kahler et H. Hofmeister, "Visible light emission from Si nanocrystalline composites via reactive evaporation of SiO," *Optical Materials*, vol. 17, 2001, p. 83-86.
- [7] F. Iacona, G. Franzò, et C. Spinella, "Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, 2000, 1295.
- [8] A. Yurtsever, M. Weyland, et D.A. Muller, "Three-dimensional imaging of nonspherical silicon nanoparticles embedded in silicon oxide by plasmon tomography," *Applied Physics Letters*, vol. 89, 2006, 151920.
- [9] T. Zheng et Z. Li, "The present status of Si/SiO<sub>2</sub> superlattice research into optoelectronic applications," *Superlattices and Microstructures*, vol. 37, 2005, p. 227-247.
- [10] J. Heitmann, F. Mueller, M. Zacharias, et U. Gösele, "Silicon nanocrystals: Size matters," *Advanced Materials*, vol. 17, 2005, p. 795-803.
- [11] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, et J. Bläsing, "Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO<sub>2</sub> superlattice approach," *Applied Physics Letters*, vol. 80, 2002, p. 661-663.
- [12] X.J. Hao, A.P. Podhorodecki, Y.S. Shen, G. Zatyrb, J. Misiewicz, et M.A. Green, "Effects of Si-rich oxide layer stoichiometry on the structural and optical properties of Si QD/SiO<sub>2</sub> multilayer films," *Nanotechnology*, vol. 20, 2009, 485703.
- [13] F. Gourbilleau, C. Ternon, D. Maestre, O. Palais, et C. Dufour, "Silicon-rich SiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>x</sub> multilayers: A promising material for the third generation of solar cell," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, 2009, 013501.
- [14] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, et C. Delerue, "Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen," *Physical review letters*, vol. 82, 1999, p. 197-200.
- [15] C. Lin, W. Uen, S. Lan, Y. Huang, S. Liao, Z. Li, T. Yang, C. Ku, M. Chen, et Y. Huang, "Luminescence mechanisms of silicon-rich nitride films fabricated by atmospheric pressure chemical vapor deposition in N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> atmospheres," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, 2009, 053107.
- [16] N. Park, T. Kim, et S. Park, "Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 78, 2001, 2575.

- [17] M. Wang, D. Li, Z. Yuan, D. Yang, et D. Que, "Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters," *Applied Physics Letters*, vol. 90, 2007, 131903.
- [18] V.A. Gritsenko, K.S. Zhuravlev, A.D. Milov, H. Wong, R.W.M. Kwok, et J.B. Xu, "Silicon dots/clusters in silicon nitride: photoluminescence and electron spin resonance," *Thin Solid Films*, vol. 353, 1999, p. 20–24.
- [19] M. Molinari, H. Rinnert, et M. Vergnat, "Visible photoluminescence in amorphous SiN thin films prepared by reactive evaporation," *Applied Physics Letters*, vol. 77, 2000, p. 3499-3501.
- [20] T.Y. Kim, N.M. Park, K.H. Kim, G.Y. Sung, Y.W. Ok, T.Y. Seong, et C.J. Choi, "Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films," *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004, 5355.
- [21] T.W. Kim, C.H. Cho, B.H. Kim, et S.J. Park, "Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH and NH," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006, 123102.
- [22] D. Benoit, J. Regolini, et P. Morin, "Hydrogen desorption and diffusion in PECVD silicon nitride. Application to passivation of CMOS active pixel sensors," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, 2007, p. 2169–2172.
- [23] L. Dal Negro, J.H. Yi, J. Michel, L.C. Kimerling, T.F. Chang, V. Sukhovatkin, et E.H. Sargent, "Light emission efficiency and dynamics in silicon-rich silicon nitride films," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006, 233109.
- [24] G. Scardera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, et G. Conibeer, "The effects of annealing temperature on the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, 2008, p. 3680–3684.
- [25] N.M. Park, C.J. Choi, T.Y. Seong, et S.J. Park, "Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride," *Physical Review Letters*, vol. 86, 2001, p. 1355–1357.
- [26] L.V. Mercaldo, P.D. Veneri, E.M. Esposito, E. Massera, I. Usatii, et C. Privato, "PECVD in-situ growth of silicon quantum dots in silicon nitride from silane and nitrogen," *Materials Science & Engineering B*, vol. 159, 2009, p. 77–79.
- [27] L.V. Mercaldo, P.D. Veneri, E.M. Esposito, et M. Tucci, "Annealing effects on aSiNx grown by PECVD using different gas mixtures," *physica status solidi (c)*, 2010, p. 1–4 (2010) / DOI 10.1002/pssc.200982760.
- [28] K. Ma, J.Y. Feng, et Z.J. Zhang, "Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by ammonia sputtering," *Nanotechnology*, vol. 17, 2006, p. 4650–4653.
- [29] M. Molinari, H. Rinnert, et M. Vergnat, "Visible photoluminescence in amorphous SiN thin films prepared by reactive evaporation," *Applied Physics Letters*, vol. 77, 2000, 3499.
- [30] L. Wang, X. Wang, X. Huang, Z. Li, Z. Ma, L. Zhang, Y. Bao, J. Shi, W. Li, X. Huang, et others, "Interface confinement and local structure in nc-Si/a-SiNx multilayers," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, 2001, p. 9857–9865.
- [31] L. Wang, X. Huang, Z. Ma, Z. Li, J. Shi, L. Zhang, Y. Bao, X. Wang, W. Li, J. Xu, et K. Chen, "Thermal annealing of a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub> :H multilayers," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 74, 2002, p. 783-786.
- [32] G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, B.M. Monroy, J. Fandiño, F. Cruz, A. Ortiz, G. Contreras-Puentes, et J.C. Alonso, "Optical and morphological properties of SiNx/Si amorphous multilayer structures grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *physica status solidi (c)*, vol. 2, 2005, p. 3698-3701.
- [33] A. Panchal et C. Solanki, "Fabrication of silicon quantum dots in SiNx multilayer using hot-wire CVD," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, Avr. 2009, p. 2659-2663.

- [34] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.C. Cho, C.W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, et others, "Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 511-512, 2006, p. 654–662.
- [35] E.C. Cho, M.A. Green, G. Conibeer, D. Song, Y.H. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X.J. Hao, Y. Huang, et others, "Silicon quantum dots in a dielectric matrix for all-silicon tandem solar cells," *Advances in OptoElectronics*, vol. 2007, 2007, 69578.
- [36] G. Conibeer, M. Green, E.C. Cho, D. König, Y.H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, et others, "Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, 2008, p. 6748–6756.
- [37] G. Scardera, T. Puzzer, D. McGrouther, E. Pink, T. Fangsuwannarak, G. Conibeer, et M.A. Green, "Investigating Large Area Fabrication of Silicon Quantum Dots in a Nitride Matrix for Photovoltaic Applications," *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on*, 2006, p. 122-125.
- [38] J. Robertson, "Defect and impurity states in silicon nitride," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, 1983, p. 4490-4493.
- [39] J. Robertson et M.J. Powell, "Gap states in silicon nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 44, 1984, p. 415-417.
- [40] W.L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, et P.M. Lenahan, "Energy level of the nitrogen dangling bond in amorphous silicon nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 59, 1991, 1699.
- [41] W.L. Warren, F.C. Rong, E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, et J. Kanicki, "Structural identification of the silicon and nitrogen dangling-bond centers in amorphous silicon nitride," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, Juillet. 1991, p. 346-354.
- [42] W.L. Warren, J. Robertson, et J. Kanicki, "Si and N dangling bond creation in silicon nitride thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 63, Nov. 1993, p. 2685-2687.
- [43] W.L. Warren, C.H. Seager, J. Robertson, J. Kanicki, et E.H. Poindexter, "Creation and Properties of Nitrogen Dangling Bond Defects in Silicon Nitride Thin Films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, Nov. 1996, p. 3685-3691.
- [44] C. Ko, M. Joo, et J. Han, "Annealing Effects on the Photoluminescence of Amorphous Silicon-Nitride Films," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 48, 2006, p. 1277-1280.
- [45] S.V. Deshpande, E. Gulari, S.W. Brown, et S.C. Rand, "Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, 1995, p. 6534–6541.
- [46] Y. Xin, Z. Huang, Y. Shi, L. Pu, R. Zhang, et Y. Zheng, "Structural evolution of SiNx films deposited by ECR and its light emission," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 30, Déc. 2005, p. 41-44.
- [47] F. Giorgis, C. Vinegoni, et L. Pavesi, "Optical absorption and photoluminescence properties of a-Si(1-x)Nx:H films deposited by plasma-enhanced CVD," *Physical Review B*, vol. 61, 2000, p. 4693–4698.
- [48] R.A. Street, "Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon," *Advances in Physics*, vol. 30, 1981, p. 593.
- [49] G. Scardera, "Correlating Structural and Optical Properties of Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride : An Experimental Study of Quantum Confinement for Photovoltaic Applications," Thesis, University of New South Wales, 2008.

## Chapitre 3: Synthèse par PECVD de films $\text{SiN}_x$ riche en silicium

L'élaboration de nanoparticules de silicium (Si-nps) dans une matrice de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) est un pré-requis nécessaire pour étudier les effets quantiques qui peuvent se produire dans ces structures. L'état de l'art présenté dans le chapitre précédent a rappelé les quelques travaux de la littérature concernant la formation de Si-nps dans des matrices  $\text{SiN}_x$  déposées par la technique CVD assistée par plasma (PECVD). Pour cela, le paramètre majeur est la composition chimique des films  $\text{SiN}_x$ .

Dans ce chapitre, nous allons présenter notre méthode d'élaboration des films  $\text{SiN}_x$  et trouver les paramètres opératoires permettant de synthétiser les Si-nps dans la matrice  $\text{SiN}_x$ . Notre travail se caractérise par les possibilités de dépôt de films  $\text{SiN}_x$  dans notre réacteur qui offre un plasma assisté par radiofréquence ou par micro-onde. Ensuite, nous avons réalisé des caractérisations originales sur ces films déposés, en vue de la compréhension des conditions requises pour la formation des Si-nps dans une matrice de nitrure de silicium.

### 3.1. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

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

#### 3.1.1. Principe de fonctionnement du plasma

Un plasma est un milieu gazeux ionisé, caractérisé par ses densités d'espèces neutres ( $n_0$ ), d'ions ( $n_i$ ) et d'électrons ( $n_e$ ). Le plasma est conducteur et globalement neutre ( $n_e = n_i$ ). Pour initier un plasma dans le réacteur, de l'énergie fournie par une excitation électromagnétique (RF ou MW) apporte aux espèces gazeuses présentes une énergie suffisante pour engendrer des collisions entre les espèces. Ces collisions engendrent l'extraction d'électrons et la création d'ions. Le plasma est généré dans le réacteur. La faible proportion d'électrons



### 3.1.3. Descriptif du réacteur PECVD

Nous avons déposé nos couches SiN<sub>x</sub> à stœchiométrie variable dans un réacteur PECVD de la compagnie Roth & Rau. La figure 3.2 représente le schéma en coupe vertical du bâti de dépôt PECVD utilisé. Le réacteur est constitué d'une chambre cylindrique en acier inoxydable et d'un sas d'introduction. Une valve (vanne couteau) sépare la chambre de croissance du sas d'introduction. Ce dernier permet le chargement et le déchargement des échantillons sans perte du vide secondaire dans le réacteur. Dans les deux compartiments un vide poussé ( $\approx 10^{-7}$  mbar) est obtenu au moyen de pompes turbo-moléculaires associées à des pompes à palettes. La température du substrat peut être ajustée entre 50°C et 500°C. Toutes ces parties sont entièrement contrôlées et pilotées par un automate programmable. Cet automate est très utile dans le cadre de dépôt de multicouches.

Ce système PECVD possède une grande flexibilité grâce au libre choix concernant la ou les sources d'excitation utilisées pour initier et entretenir le plasma. Le mode couplé RF/MW-PECVD a été développé spécifiquement pour les industriels car il permet d'augmenter la densité de radicaux dans le plasma et d'obtenir ainsi des vitesses de dépôts plus importantes.

Deux sources d'excitation sont disponibles sur cet équipement:

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

Nous pouvons distinguer deux zones dans la chambre de dépôt.

La première zone est située dans la partie supérieure de la chambre et au-dessous d'une fenêtre en quartz la séparant du guide d'onde. Une arrivée des gaz précurseurs du plasma (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, Ar or H<sub>2</sub>) dont les flux sont contrôlés par des débitmètres massiques (Mass Flow Controller) est placée en amont de la zone d'excitation du plasma. Les gaz précurseurs sont excités par la source MW au niveau de la chambre de résonance où un champ magnétique est appliqué pour maintenir les conditions ECR.

La deuxième zone située dans la partie inférieure de la chambre contient un tube diffuseur circulaire par lequel les gaz réactifs (SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) arrivent à la zone de dépôt. Une électrode conductrice en graphite est utilisée comme porte-substrat. Cette électrode peut être polarisée par une tension (RF bias) pouvant varier de 0 à 800V. Elle est connectée au générateur RF avec une boîte d'impédance. Celle-ci permet de minimiser la puissance réfléchie et de maintenir la tension de polarisation constante. Les flux de gaz disponibles en sccm (standard cubic centimeters per minute) sont : SiH<sub>4</sub> (72sccm), NH<sub>3</sub> (200sccm), N<sub>2</sub>O (100sccm), N<sub>2</sub> (100sccm), Ar (100sccm), H<sub>2</sub> (50sccm). Une photo du bâti de dépôt PECVD de l'InESS est reportée figure 3.3.

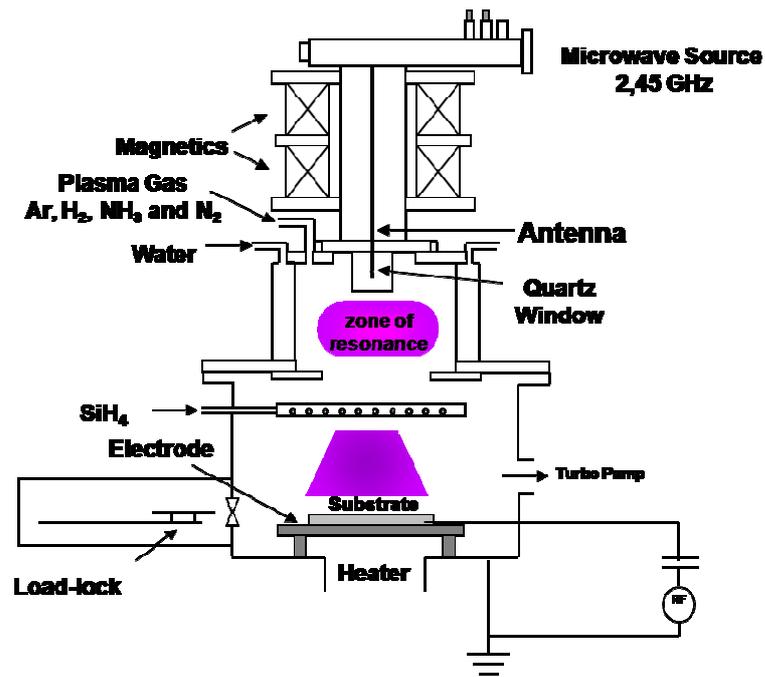


Figure 3.2 Schéma en coupe verticale du réacteur PECVD utilisé pour le dépôt de couches  $\text{SiN}_x$ .



Figure 3.3 Photo du réacteur PECVD (à gauche) et de sa console de commande (à droite).

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux modes de dépôt :

- le mode couplé **RF/MW-PECVD**
- le mode **MW-PECVD**

## 3.2. Optimisation des paramètres de dépôt par le procédé RF/MW-PECVD

Notre objectif est d'obtenir des couches SiN<sub>x</sub> riche en silicium à la composition finement contrôlée. Pour cela nous avons d'abord étudié une série d'échantillons déposés sous le régime mixte RF/MW-PECVD.

### 3.2.1. Conditions expérimentales

Les couches SiN<sub>x</sub> sont déposées par RF/MW-PECVD sur du silicium monocristallin à la température de 300°C. Le temps de dépôt est de 30 minutes. La tension de polarisation est stabilisée à 70V et la puissance MW est fixée à 500W. Le débit de silane est maintenu à 14 sccm tandis que le débit d'ammoniac varie entre 7 et 70 sccm. Ces paramètres initiaux sont inspirés des travaux de thèse réalisés antérieurement au laboratoire [2] et serviront de point de départ à notre étude. Les paramètres sont reportés sur le tableau 3.a.

Débit de NH <sub>3</sub> (sccm)	Débit de SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF bias (V)	MW (W)	Temps de dépôt (min)
7 à 70	14	70	500	30

**Tableau 3.a** Conditions de dépôt (tous les paramètres sont fixes à l'exception du débit d'ammoniac).

La stœchiométrie des couches SiN<sub>x</sub> a été étudiée par RBS (Rutherford Back Scattering) et ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Les principes des mesures sont reportés dans l'annexe A.

Les compositions chimiques des couches SiN<sub>x</sub> obtenues par ces méthodes sont reportées dans le tableau 3.b.

R = (NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> )	NH <sub>3</sub> (sccm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	%at. Si	%at. N	%at. H	excès de Si (%at.)
0,5	7	14	54	24,5	21,5	66
1	14	14	45	36	19	40
1,5	21	14	37	48,5	14,5	1
2	28	14	37	49	14	0
2,5	35	14	37,5	49	13	1

**Tableau 3.b** Composition chimique des couches SiN<sub>x</sub> obtenues en faisant varier le rapport des flux de gaz R entre 0,5 et 2,5.

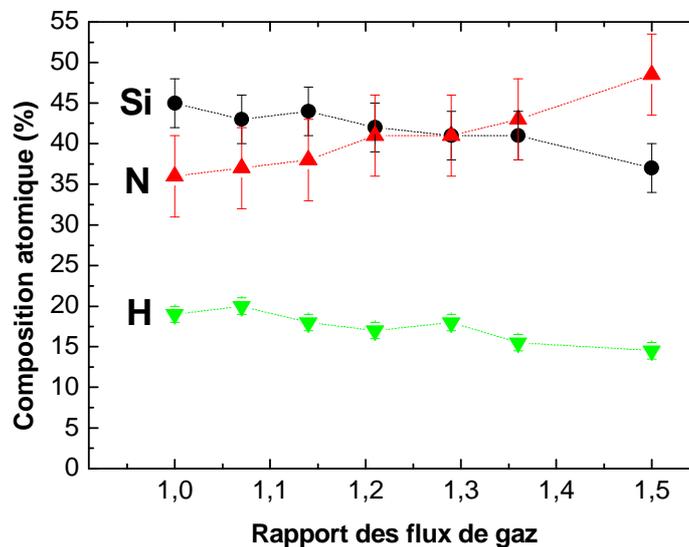
Lorsque le rapport des flux de gaz  $R = (NH_3/SiH_4)$  augmente de 0,5 à 1,5 le pourcentage d'azote incorporé dans les couches augmente tandis que les pourcentages de silicium et d'hydrogène diminuent. Pour  $R$  supérieur à 1,5, les compositions chimiques sont quasi-constantes.

En connaissant la composition atomique des couches de SiN<sub>x</sub> nous pouvons estimer l'excès de silicium contenu dans celles-ci par rapport à la formule stœchiométrique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en utilisant la formule (3.1).

$$Si_{\text{excès}} (\% \text{at.}) = \frac{(\text{Nombre d'atome de Si}) - (\text{Nombre d'atome de N} \times 0.75)}{\text{Nombre d'atome de Si}} \quad (3.1)$$

Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau 3.b. Les couches réalisées avec un faible rapport  $R = 0,5$  sont très riches en silicium, un excès de 66 %at. est estimé. En augmentant la valeur de  $R$  (i.e. le débit d'ammoniac) le pourcentage de Si en excès dans la couche diminue rapidement. Pour  $R=1$ , l'excès de Si obtenu est de 40 %at. Au delà de  $R=1,5$  les couches SiN<sub>x</sub> déposées sont stœchiométriques.

Suite aux premières analyses, nous avons focalisé la fabrication des couches SiN<sub>x</sub> avec un  $R$  permettant d'obtenir un excès de silicium compris entre 1 et 40 %at. Le rapport  $R = 1,5$  correspondant à la couche quasi-stœchiométrique est pris pour référence. Ces dépôts ont été réalisés en augmentant le flux de d'ammoniac de 1 sccm par 1 sccm entre 14 et 21. Tous les autres paramètres de dépôt ont été gardés fixes. Les résultats des analyses RBS et ERDA sont présentés figure 3.4.



**Figure 3.4** Composition atomique des couches SiN<sub>x</sub> en fonction du rapport des flux de gaz ( $R=NH_3/SiH_4$ ).

Lorsque  $R$  augmente de 1 à 1,5 le pourcentage atomique de Si incorporé dans les couches diminue de manière quasi-linéaire. En même temps, la quantité d'azote augmente continuellement. Egalement, le pourcentage d'hydrogène incorporé, compris entre 20 et

15 %at., a tendance à diminuer légèrement avec l'accroissement de R. L'excès de silicium estimé par la formule (3.1) est reporté dans le tableau 3.c.

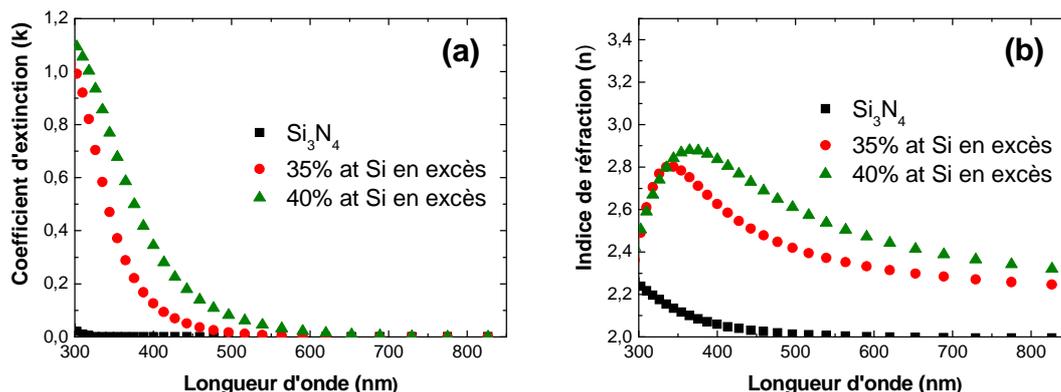
R = (NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> )	1	1,07	1,14	1,21	1,28	1,35	1,5
Excès de Si (%at.)	40	35	35	27	25	21	1

**Tableau 3.c** Excès de Si contenu dans les couches SiN<sub>x</sub> en faisant varier R entre 0,5 et 1,5.

D'après les mesures RBS et ERDA pour R = 1,5 le ratio Si/N est quasiment égal à 0,75. Ce ratio correspond à la composition d'un nitrure de silicium stœchiométrique (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Puis, lorsque R diminue (< 1,5) la fraction de silicium contenu dans la couche augmente au fur et à mesure. Avec le contrôle des flux de gaz, il sera possible de contrôler la composition chimique des couches SiN<sub>x</sub>. Plus particulièrement, le rapport des flux de gaz permet de contrôler l'excès de silicium contenu dans les couches SiN<sub>x</sub>. Une quantité d'hydrogène importante est également incorporée dans les couches et celle-ci a tendance à diminuer légèrement lorsque R croît.

### 3.2.2. Paramètres des couches SiN<sub>x</sub> déposées par RF/MW-PECVD

Des mesures ellipsométriques ont été réalisées pour trois couches SiN<sub>x</sub> comportant divers excès de silicium. Nous avons déterminé les paramètres optiques et les épaisseurs de ces couches SiN<sub>x</sub>. La figure 3.5 reporte les résultats de l'analyse d'ellipsométrie spectroscopique de ces 3 échantillons SiN<sub>x</sub> contenant des taux d'excès de Si de 40 et 35 et de 1 %at. (que l'on considérera comme étant stœchiométrique).



**Figure 3.5** Dépendance des coefficients d'extinctions (a) et des indices de réfraction (b) en fonction de  $\lambda$  pour des couches SiN<sub>x</sub> déposées par RF/MW-CVD composées de différents excès de Si.

L'analyse ellipsométrique nous permet de déduire l'épaisseur des couches SiN<sub>x</sub>, et dans un premier temps nous pouvons observer le comportement des indices optiques en fonction de l'excès de Si contenu dans le SiN<sub>x</sub>.

Sur la figure 3.5(a), de manière générale, lorsque l'excès de Si augmente, les coefficients d'extinction des couches augmentent. A partir des coefficients d'extinction nous pouvons déduire les coefficients d'absorption d'après la formule suivante :

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha \quad (3.2)$$

Ainsi les longueurs d'onde seuils à partir desquelles l'absorption commence correspondent à 325 nm, 650 nm et 800 nm respectivement pour les excès de Si de 1, 35 et 40 %at. Cette absorption de plus en plus marquée dans le visible sera problématique dans le cadre d'applications de type décalage spectrale. En effet, bien qu'une forte absorption dans l'UV soit nécessaire pour le DS, l'absorption dans le visible ne serait que préjudiciable au rendement de la cellule photovoltaïque.

Sur la figure 3.5(b), lorsque l'excès de Si contenu dans les couches SiN<sub>x</sub> augmente, les indices de réfraction augmentent également. Pour une longueur d'onde de 632,8 nm l'indice de réfraction des couches diminue de 2,4 à 2 lorsque l'excès de Si varie de 40 à 1 %at. Bustarret et al[3] ont proposé une formule pour estimer la composition des couches SiN<sub>x</sub> d'après la mesure de l'indice de réfraction :

$$n = \frac{n_{\text{aSi}} + \frac{3}{4}x \cdot (2n_{\text{Si}_3\text{N}_4} - n_{\text{aSi}})}{1 + \frac{3}{4}x} \quad (3.3)$$

Où  $n_{\text{aSi}}$  est l'indice de réfraction du silicium amorphe ( $\approx 3.9$ ) [4],  $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  l'indice de réfraction du nitrure silicium ( $\approx 2$ ), et  $x$  l'indice associé à la composition (SiN<sub>x</sub>). Les résultats de calculs pour différents R sont reportés sur le tableau 3.d. A titre de comparaison, les rapports Si/N déduits des mesures RBS précédentes sont également présentés.

R	n	x d'après (3.3)	Si/N d'après (3.3)	Si / N d'après (RBS)
1	2,42	0,85	1,18	1,25
1.14	2,3	0,97	1,03	1,16
1.5	1,99	1,35	0,74	0,76

**Tableau 3.d** Estimation de la composition du nitrure de silicium par l'intermédiaire de la mesure de l'indice de réfraction ; les compositions chimiques déduites par RBS sont également reportées.

Pour une longueur d'onde de 632,8 nm l'indice de réfraction du silicium cristallin est d'environ 4,2 tandis que l'indice de réfraction du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amorphe est de  $\approx 2$  [4]. Nous retrouvons que pour R=1,5, le film SiN<sub>x</sub> est stœchiométrique. Pour R=1 et 1,14, les indices de réfraction sont supérieurs à 2 suggérant effectivement que le nitrure de silicium comporte un excès de silicium. Les rapports Si/N déduits de l'indice de réfraction sont assez proches de ceux déduits des mesures RBS. Cependant le ratio Si/N déduit de la formule (3.3) est sous-estimé. Cette différence peut provenir de l'expression (3.3) qui ne tient pas compte des liaisons hydrogène dans sa formulation. L'équation permet cependant d'obtenir une estimation de la composition. Ainsi une simple mesure d'ellipsométrie nous donnera rapidement une idée sur la stœchiométrie de notre couche SiN<sub>x</sub>.

Après avoir analysé les paramètres optiques, nous pouvons revenir sur notre objectif premier qui était de mesurer les épaisseurs des couches de SiN<sub>x</sub> pour en déduire les vitesses de dépôt. Le tableau 3.e reporte les données utiles.

R	Excès de Si (%at.)	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
1	40	4 min 48s	60	12,6
1,14	35	5 min 36s	65	11,6
1,5	1	6 min 10s	66	10,7

**Tableau 3.e** Estimation de la vitesse de dépôt pour différents R à partir des épaisseurs des couches SiN<sub>x</sub> déduites des mesures d'ellipsométrie spectroscopique.

Le tableau 3.e reporte les vitesses de dépôt des couches de SiN<sub>x</sub> pour différentes conditions de dépôt. La vitesse diminue légèrement lorsque R augmente. La vitesse de dépôt moyenne déduite de cette analyse d'ellipsométrie spectroscopique appliquée sur des films épais (≈ 60-70nm) est égale à 12 nm/min.

### 3.3. Optimisation des paramètres de dépôt par MW-PECVD

Comme nous l'avons mentionné précédemment, notre réacteur nous permet également l'option de dépôt sous régime de plasma assisté uniquement par micro-onde (MW-PECVD). Ainsi, nous avons cherché à corréliser les conditions expérimentales de dépôt par MW-PECVD de couches SiN<sub>x</sub> avec leurs propriétés.

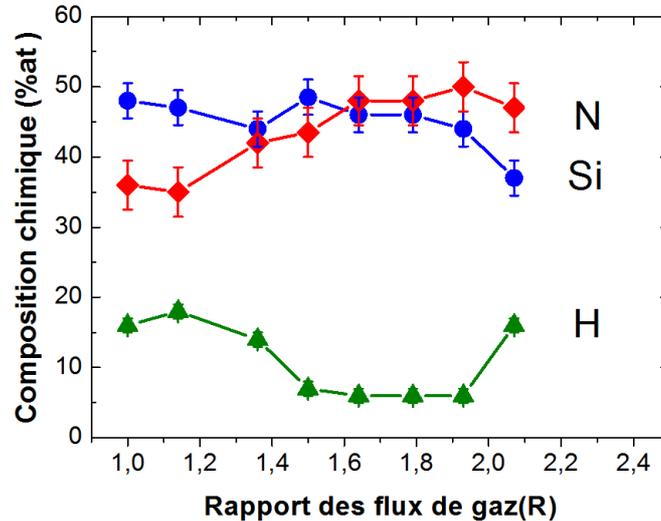
#### 3.3.1. Conditions expérimentales

Nous avons réalisé des couches SiN<sub>x</sub> de compositions variables déposées exclusivement avec la source d'excitation MW. La puissance MW utilisée est maintenant fixée à 300W au lieu de 500W pour diminuer la vitesse de dépôt [5]. La plage de variation de R a été légèrement étendue pour conserver et analyser les conditions permettant d'obtenir des SiN<sub>x</sub> riche en silicium. Les conditions de dépôt utilisées sont reportées dans le tableau 3.f.

Débit de NH <sub>3</sub> (sccm)	Débit de SiH <sub>4</sub> (sccm)	RF bias (V)	MW (W)	Temps de dépôt (min)
14 à 31	14	-	300	20

**Tableau 3.f** Conditions de dépôts (tous les paramètres sont fixes à l'exception du débit d'ammoniac).

La stœchiométrie des couches SiN<sub>x</sub> a été étudiée par RBS et ERDA. Les compositions chimiques extraites de ces mesures sont reportées sur la figure 3.6.



**Figure 3.6** Composition chimique des couches SiN<sub>x</sub> déposées par MW-PECVD.

Lorsque le rapport des flux de gaz est augmenté de 1 à 2,07 l'excès de silicium décroît quasi-continuellement pour s'approcher de la composition stœchiométrique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le rapport de gaz le plus faible correspond à la plus forte proportion de silicium contenue dans les couches. L'excès de silicium estimé par la formule (3.1) est reporté dans le tableau 3.g.

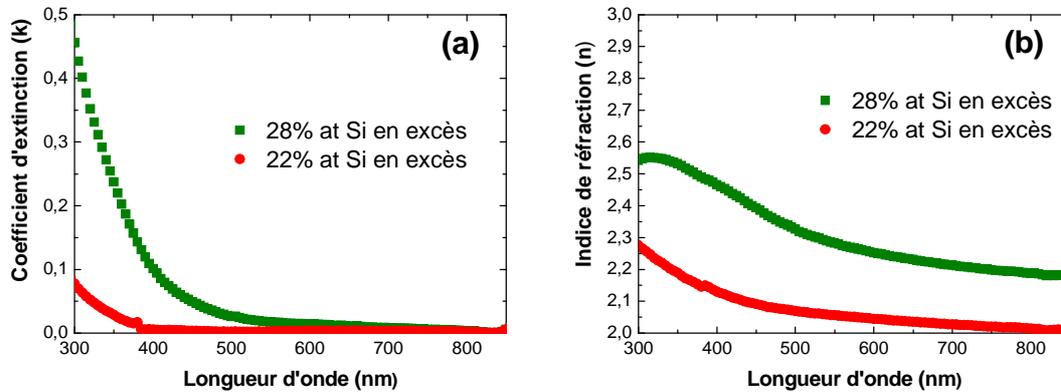
R = (NH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> )	1	1,14	1,36	1,50	1,64	1,79	1,93	2,07
Excès de Si (%at.)	45	44	28	33	24	22	15	5

**Tableau 3.g** Excès de Si contenu dans les couches SiN<sub>x</sub> en faisant varier R entre 1 et 2,07.

D'après les mesures RBS et ERDA pour R = 1, un excès de silicium important est contenu dans la couche SiN<sub>x</sub> (45 %at.). Puis, lorsque R augmente (R>1), la fraction de silicium contenue dans la couche diminue graduellement pour tendre vers la stœchiométrie du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Avec le contrôle des flux de gaz, il sera possible de contrôler la composition chimique des couches SiN<sub>x</sub>. Plus particulièrement, R permet de contrôler l'excès de silicium contenu dans les couches SiN<sub>x</sub>. Une quantité d'hydrogène importante est également incorporée dans les couches et celle-ci a tendance à diminuer lorsque R croît.

### 3.3.2. Paramètres des couches SiN<sub>x</sub> déposées par MW-PECVD

Nous avons déterminé les paramètres optiques et les épaisseurs de ces couches (SiN<sub>x</sub>). La figure 3.7 reporte les résultats de l'analyse d'ellipsométrie spectroscopique réalisée.



**Figure 3.7** Graphiques des coefficients d'extinctions (a) et des indices de réfraction (b) des couches SiN<sub>x</sub> déposées par MW-PECVD pour différents excès de Si.

Concernant les paramètres optiques (n, k), des comportements identiques aux couches déposées par RF/MW-PECVD sont observés. Les indices optiques augmentent lorsque l'excès de silicium augmente dans les couches SiN<sub>x</sub>.

Les mesures d'ellipsométrie nous ont également permis de déduire les épaisseurs des films déposés par MW-PECVD. Le tableau 3.h reporte les vitesses de dépôt des couches de SiN<sub>x</sub> pour différentes conditions de dépôt.

R	Excès de Si (%at.)	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
1	45	20	176	8,8
1,14	44	20	162	8,1
1,36	28	20	125	6,2
1,50	33	20	126	6,3
1,64	24	20	136	6,8
1,79	22	20	140	7
1,93	15	20	155	7,8
2,07	5	20	147	7,4

**Tableau 3.h** Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du rapport de flux des gaz pour les dépôts MW-PECVD.

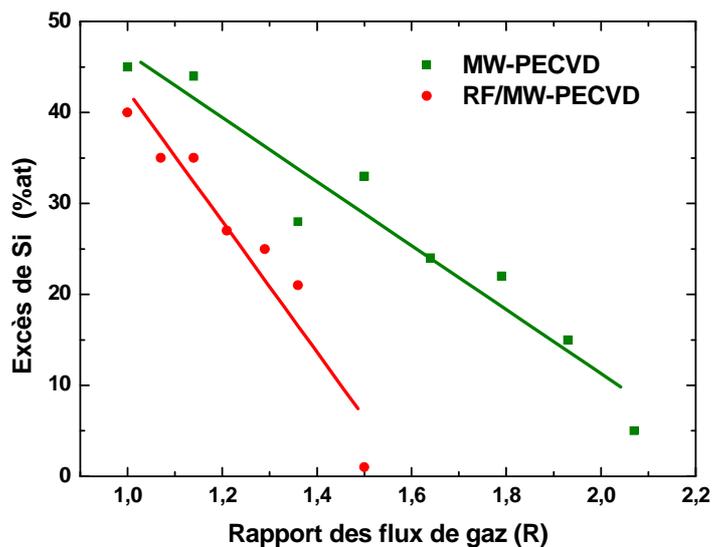
La vitesse de dépôt diminue de 9 nm/min à 6 nm/min lorsque R augmente de 1 à 1,36. Pour R > 1,36, la vitesse de dépôt tend à augmenter progressivement de 6 à 8 nm/min lorsque R augmente. La vitesse de dépôt moyenne est égale à 7 nm/min.

Ainsi, des couches  $\text{SiN}_x$  peuvent être fabriquées par dépôt MW-PECVD en utilisant comme gaz précurseurs l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et le silane ( $\text{SiH}_4$ ). La composition de la couche, i.e. l'excès de silicium contenu dans les couches  $\text{SiN}_x$ , peut être contrôlée par le rapport des flux des gaz  $R = \text{NH}_3 / \text{SiH}_4$ .

### 3.3.3. Bilan

La configuration thermodynamiquement stable du nitrure de silicium est celle qui correspond à la formule stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , c'est-à-dire  $\text{SiN}_x$  avec  $x = 1.33$ . Pour obtenir des Si-nps dans une matrice  $\text{SiN}_x$ , il est nécessaire de déposer des couches  $\text{SiN}_x$  riches en Si, i.e.  $\text{SiN}_{x < 1.33}$ . Pour cela, des couches  $\text{SiN}_x$  riches en silicium (NSRS) ont été fabriquées par RF/MW-PECVD et par MW-PECVD en utilisant comme gaz précurseurs l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et le silane ( $\text{SiH}_4$ ). Les indices de réfraction des couches obtenues par ellipsométrie spectroscopique permettent d'identifier rapidement la composition des couches  $\text{SiN}_x$ , bien que la présence d'hydrogène soit une source d'erreur. Les vitesses de dépôts moyennes observées sont de 12 nm/min pour les dépôts RF/MW-PECVD et de 7 nm/min pour les dépôts MW-PECVD.

Les analyses réalisées par les techniques de faisceaux d'ions (RBS et ERDA) ont permis de déterminer les compositions chimiques des couches  $\text{SiN}_x$ . Dans les deux modes, les compositions des couches NSRS, plus particulièrement les excès de silicium déduits, peuvent être contrôlés par le rapport des flux de gaz  $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . D'après la littérature l'excès de silicium contenu dans la matrice est un paramètre clé pour déterminer la densité et la taille des nanoparticules. C'est pourquoi un contrôle fin de l'excès de silicium est nécessaire. La comparaison des excès de silicium contenus dans les couches NSRS en fonction de  $R$  et selon le mode de dépôt est reportée sur la figure 3.8.



**Figure 3.8** Excès de silicium présent dans les couches NSRS en fonction du rapport des flux de gaz pour des dépôts RF/MW-PECVD ou MW-PECVD.

La figure 3.8 montre que le mode MW-PECVD entraîne une modification de la composition des couches NSRS par rapport au mode RF/MW-PECVD. L'excès de silicium associé pour un même R est plus important dans ce cas. On constate également que la variation de l'excès de silicium en fonction de R est modifiée. Le coefficient directeur de la régression linéaire en valeur absolue est de 35 pour les dépôts MW-PECVD et de 72 pour les dépôts RF/MW-PECVD. Cette observation est importante : le mode MW-PECVD permettra donc une sensibilité de réglage deux fois supérieure au mode RF/MW-PECVD. Pour cette raison, dans la suite de cette étude, nous avons choisi d'utiliser exclusivement le mode MW-PECVD pour réaliser les dépôts de couches NSRS épaisses ( $\approx 70$ -120 nm).

## 3.4. Caractérisation des couches NSRS élaborées par MW-PECVD

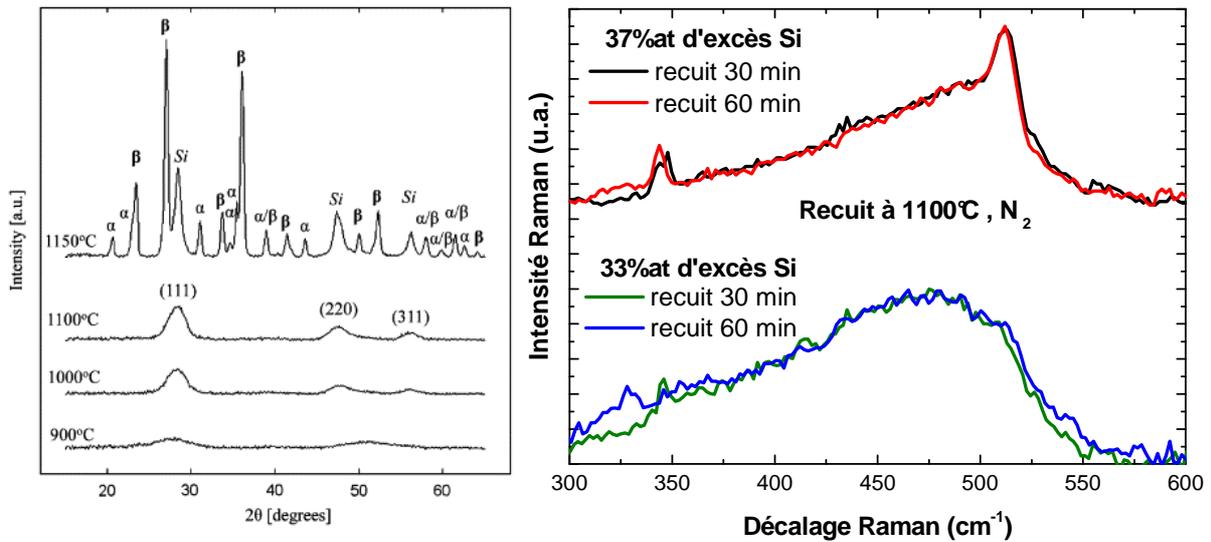
### 3.4.1. Démarche de l'étude

Certains auteurs ont reportés l'obtention de Si-nps dans les couches NSRS in situ lors de dépôts PECVD [6][7][8], tandis que la majorité a insisté sur la nécessité d'un recuit à haute température pour synthétiser des Si-nps enfouis dans le nitrure de silicium. Lors d'observations préliminaires au microscope électronique en transmission (MET) appliquées à nos films NSRS non recuits, aucune Si-nps n'a pu être observée. Pour la compréhension des phénomènes de croissance des nanoparticules dans une matrice diélectrique, nous avons néanmoins décidé d'effectuer une étude comparative complète des propriétés structurales et optiques des couches NSRS avant et après recuit.

Notre but est d'obtenir après recuit un système stable thermodynamiquement. Ainsi l'effet de la variation de stœchiométrie pourra être étudié de manière fiable indépendamment des phénomènes complexes de diffusion. Pour cela, il nous fallait choisir le budget thermique (température x temps) adéquat.

D'après la littérature, les températures classiquement utilisées sont comprises entre 700°C et 1150°C. Par ailleurs, des études sur l'influence de la température de recuit sur des multicouches (NSRS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) déposées par PECVD [9] ont révélé qu'un recuit à 1150°C entraînait l'apparition de pics de diffraction liés aux phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (figure 3.9(a)). Ainsi, pour éviter la cristallisation inopportune de la matrice SiN elle-même, nous avons choisi d'utiliser la température de 1100°C. Cette température étant suffisante pour obtenir la cristallisation de nanostructures de Si comme le reporte le spectre de diffraction de la figure 3.9(a).

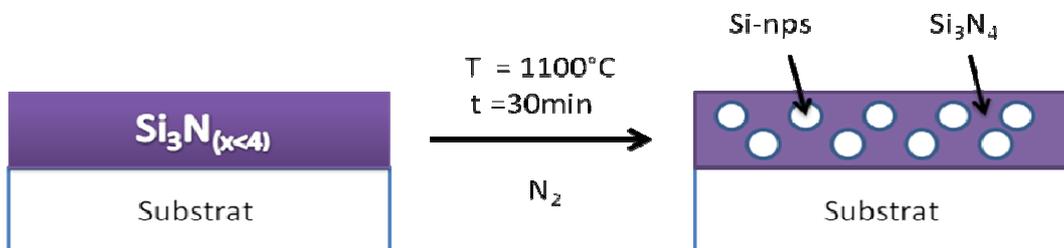
Pour déterminer le temps de recuit, nous avons élaboré par MW-PECVD deux couches NSRS comportant des excès de silicium différents sur des substrats de quartz, que nous avons recuits à 1100°C pendant 30 ou 60 minutes. Les couches NSRS ainsi traitées ont ensuite été étudiées par spectroscopie  $\mu$ -Raman comme le montre la figure 3.9(b).



**Figure 3.9 (a)** Spectres 2θ de diffraction de rayon X d'échantillons multicouches de nitrure de silicium (NSRS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) recuits à différentes températures d'après [9] ; **(b)** Spectres Raman de couches NSRS déposées sur quartz et recuites à 1100°C pendant 30 et 60 minutes (les spectres ont été décalés pour plus de lisibilité).

Les spectres μ-Raman obtenus pour les couches NSRS (33 %at. d'excès de Si) après 30 et 60 minutes de recuit sont quasiment identiques. De même, pour un excès de silicium plus important (37 %at. d'excès de Si) le spectre obtenu après 60 minutes de recuit ne montre aucune évolution majeure par rapport à celui correspondant à 30 minutes de recuit. D'après ces observations, nous avons choisi d'utiliser un temps de recuit de 30 minutes pour notre étude. L'interprétation des spectres Raman sera détaillée dans le chapitre 4.

Compte-tenu de ces considérations, pour toute la suite des études les conditions de recuit ont été fixées à 1100°C/30 min comme l'illustre la figure 3.10.



**Figure 3.10** Schéma illustrant les conditions de recuit utilisées pour l'éventuelle obtention de Si-nps dans la matrice de nitrure de silicium.

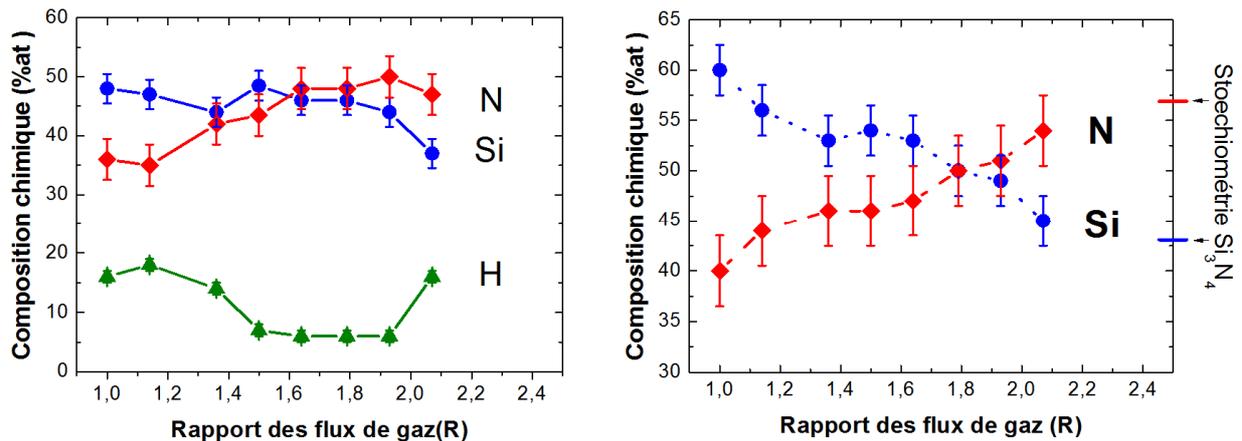
### 3.4.2. Composition chimique des couches NSRS par RBS et ERDA

Les compositions atomiques en silicium, en azote et en hydrogène dans les couches NSRS ont été mesurées par RBS et ERDA avant et après recuit à 1100°C pendant 30 minutes sous une atmosphère d'azote. Les paramètres de dépôt sont rappelés dans le tableau 3.i.

Température de dépôt	Puissance MW	Temps de dépôt	Flux de silane	Flux d'ammoniac
300°C	300 W	20 min	14 sccm	De 14 à 31 sccm

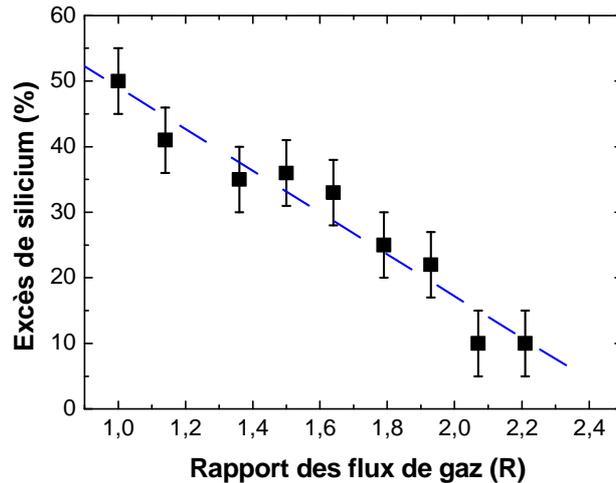
**Tableau 3.i** Paramètres de dépôt utilisés pour la série de couches NSRS.

Les résultats de mesures sont reportés sur la figure 3.11. Quand R est augmenté de 1 à 2,1 le rapport Si/N décroît continuellement pour s'approcher de la composition stœchiométrique Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Le rapport de gaz le plus faible correspond à la plus forte proportion de silicium contenue dans les couches. Bien que des atomes d'hydrogène aient été détectés par ERDA dans les couches avant recuit, aucune présence d'hydrogène n'a été détectée par cette technique dans les échantillons recuits.



**Figure 3.11** Composition chimique des couches NSRS en fonction du rapport de flux des gaz (a) après dépôt et, (b) après recuit à 1100 °C/30 min sous une atmosphère de N<sub>2</sub>.

À partir des données sur la composition atomique reportée figure 3.11(b), nous avons calculé l'excès de silicium, en faisant l'hypothèse que tous les atomes d'azote disponibles dans les NSRS sont utilisés pour former le composé défini Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les résultats de ce calcul sont reportés sur la figure 3.12. L'excès de silicium décroît linéairement de 50 à 10 %at. quand R augmente de 1 à 2,1. Cette plage de variation de l'excès de silicium est suffisamment large pour ajuster les paramètres des nanoparticules. Il est clair après cette étude que l'excès de silicium dans les couches NSRS recuites peut être ajusté finement pour contrôler la densité et la taille des nanoparticules en jouant sur le rapport R.



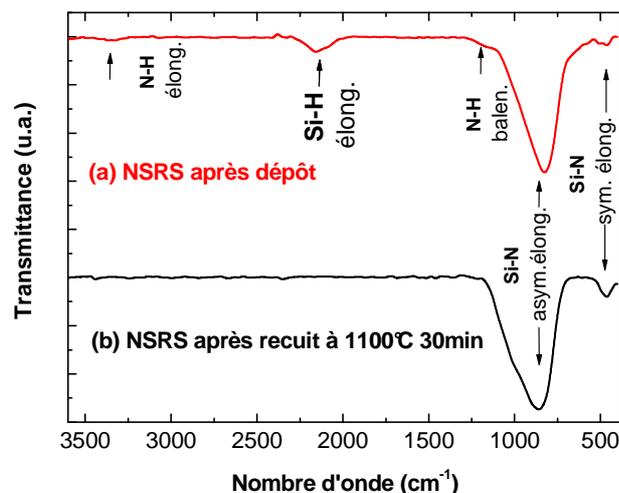
**Figure 3.12** Excès de silicium estimé à partir de la composition atomique des couches NSRS recuites à 1100°C/30 min sous N<sub>2</sub>.

### 3.4.3. Analyse des couches NSRS par spectroscopie FTIR

Les analyses FTIR sont souvent utilisées pour caractériser les couches SiN<sub>x</sub>, notamment pour suivre l'évolution des structures après traitement thermique et pour déterminer la densité de liaisons chimiques. Cette technique permet également de déterminer la présence d'hydrogène et d'estimer la quantité d'hydrogène lié dans les couches [10]. Un descriptif détaillé de la technique FTIR est disponible en annexe B.

#### 3.4.3.1. Influence du recuit à haute température

Nous avons analysé par FTIR les couches NSRS avant et après recuit. Les spectres FTIR typiques d'une couche NSRS avant et après recuit à 1100°C/30min sont présentés sur la figure 3.13.



**Figure 3.13** Spectres FTIR d'une couche NSRS (44 %at. d'excès de Si) **(a)** avant recuit et **(b)** après recuit à 1100°C/30 min sous N<sub>2</sub>.

Les principaux pics d'absorption identifiés dans les nitrures et dans les oxydes de silicium sont résumés dans le tableau 3.j.

Avant recuit, la bande d'absorption située à 830 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-N. Cette bande d'absorption est intense et large, ce qui témoigne du caractère amorphe de la couche NSRS. Le mode d'élongation symétrique apparaît également, de manière moins intense à 475 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'absorption 650, 1170, 2160 et 3340 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement aux modes de déformation de la liaison Si-H, de balancement de N-H, d'élongation de Si-H et d'élongation de N-H. La présence des bandes d'absorption liées aux liaisons Si-H corrobore les mesures ERDA présentées précédemment. La présence importante d'hydrogène est une caractéristique des dépôts PECVD à basse température et de l'utilisation de gaz précurseur contenant de l'hydrogène.

Liaison	Type	Position (cm <sup>-1</sup> )	Activité	Référence
Si-O	déformation ( <i>balancement</i> )	440-470	moyenne	[11]
Si-N	élongation symétrique	430-490	faible	[12]
Si-H	déformation ( <i>balancement</i> )	650	-	[11]
Si-O	déformation ( <i>balancement</i> )	800	faible	[12]
Si-N	élongation asymétrique	830-890	forte	[11],[12]
Si-O	élongation asymétrique	1050-1080	forte	[11],[12]
N-H	déformation	1170-1180	forte	[11]
Si-H	élongation	2000-2250	moyenne	[3]
N-H	élongation	3340	moyenne	[12],[13]

**Tableau 3.j** Résumé des principaux pics d'absorption identifiés dans les nitrures et oxydes de silicium hydrogénés.

Après recuit, les bandes d'absorption liées aux liaisons hydrogène ont disparues. Ceci indique que très peu voire aucun atome d'hydrogène lié n'est présent dans la couche NSRS recuite, en accord avec les mesures ERDA précédentes. Ces mesures confirment la désorption de l'hydrogène généralement observée pour des températures supérieures à 500°C [14]. L'hydrogène est libéré sous forme moléculaire (H<sub>2</sub>) par l'intermédiaire des réactions de dissociations suivantes [15] :



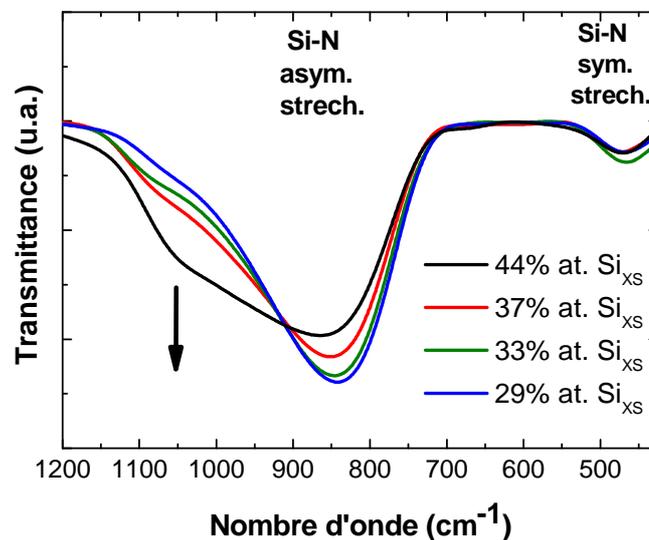
Les bandes d'absorption liées au mode d'élongation de Si-N sont elles toujours présentes. Le maximum d'absorption de la vibration asymétrique est décalé à 858 cm<sup>-1</sup> et l'aire de la bande associée a légèrement augmenté. De plus, un épaulement entre 1000 et 1100 cm<sup>-1</sup> apparaît. Aucun décalage significatif n'est observé pour la bande d'absorption associée au mode symétrique, cependant son aire augmente également. Cette absorption supplémentaire pourrait être liée à une possible oxydation - involontaire - de la couche NSRS lors du recuit à haute température. En effet le mode d'élongation asymétrique de la liaison

Si-O induit une bande d'absorption autour de 1085 cm<sup>-1</sup> et le mode de déformation de Si-O apparaît entre 440 et 470 cm<sup>-1</sup> après recuit. Cependant cette hypothèse peut être mise en doute étant donné que les mesures RBS n'ont pas permis de détecter la présence d'atomes d'oxygène après recuit.

Nous allons nous focaliser particulièrement sur cette bande pour comprendre son origine et éventuellement relier sa présence avec celle des nanoparticules dans la couche.

### 3.4.3.2. Phénomène de séparation de phase

La figure 3.14 compare les spectres FTIR pour des couches NSRS recuites contenant différentes quantités de Si en excès. Nous nous sommes focalisés sur le domaine spectral 425 à 1200 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 3.14** Spectres FTIR des échantillons de nitrure de silicium après recuit à 1100°C/30 min sous N<sub>2</sub>.

On peut noter la présence des bandes d'absorption liées aux élongations asymétriques et symétriques de la liaison Si-N (respectivement  $\approx 850$  cm<sup>-1</sup> et  $\approx 470$  cm<sup>-1</sup>). De plus, on constate l'apparition d'un épaulement à  $\approx 1050$  cm<sup>-1</sup>. L'amplitude de l'épaulement augmente avec l'excès de silicium présent dans les matrices. Les spectres FTIR contenant un excès de silicium inférieur à 29 %at. ne présentent pas d'épaulement. La présence de cet épaulement a déjà été signalée par G. Scardera et al. Ces auteurs ont récemment publié une étude FTIR sur les couches NSRS obtenues par PECVD en fonction de la température de recuit [16]. Dans ce travail, ils ont mis en avant la présence récurrente d'une bande d'absorption IR qui s'apparente à un épaulement entre 1000 et 1100 cm<sup>-1</sup> pour les couches SiN<sub>x</sub> contenant des Si-ncs. Ils ont suggéré la possible corrélation entre les modifications structurales observées (apparition de l'épaulement) et la croissance de nanocristaux. En effet, d'autres travaux ont reporté la présence de cet épaulement [17],[18],[19] dans des couches recuites à hautes

températures dans lesquelles la présence de Si-ncs est soit assumée soit confirmée par spectroscopie Raman.

Dans leur étude, G. Scardera et al. ont suivi l'évolution de la large bande d'absorption attribuée au Si-N entre  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  pour un film NSRS en fonction de la température. Pour cela, ils ont déconvolué cette bande par l'intermédiaire de 3 distributions gaussiennes attribuées à :

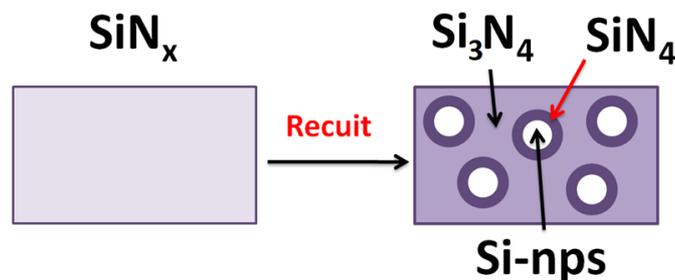
- (i)  $\text{Si}_3\text{-Si-N}$  pour une absorption comprise entre  $750$  et  $850\text{ cm}^{-1}$
- (ii) Si-N pour une absorption comprise entre  $820$  et  $920\text{ cm}^{-1}$
- (iii)  $\text{N}_3\text{-(Si-N)-Si}_2$ , i.e.  $\text{SiN}_4$ , pour une absorption comprise entre  $920$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$ .

Les résultats de cette analyse ont montré des tendances consistantes avec le réarrangement de films de NSRS :

- le déplacement en énergie des bandes d'absorption (i) et (ii) associées avec l'élongation asymétrique de la liaison Si-N
- l'apparition et le décalage en énergie d'un épaulement entre  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  associés avec le mode (iii).
- l'augmentation de l'intensité du mode d'élongation symétrique avec l'évolution de la température de recuit.

Ces tendances sont généralement observées pour des films dont la composition en azote augmente. Comme la composition en azote ne change pas, les auteurs associent ces tendances avec la précipitation de Si-ncs. Tout particulièrement l'augmentation du nombre de liaisons  $\text{SiN}_4$  est associée avec l'augmentation de la précipitation de Si-ncs, car cet épaulement apparaît seulement pour les films dont la présence de Si-ncs a été confirmée par MET et GIXRD.

Pour mettre en relief cette proposition les auteurs ont corrélé les mesures GIXRD avec la position du pic du mode (iii). Cette démarche suggère que lorsque la taille moyenne des nanocristaux augmente, la quantité d'azote lié aux liaisons  $\text{SiN}_n$  augmente, i.e. lorsque la précipitation de nanocristaux de silicium induit une apparente augmentation de la composition d'azote dans la matrice. Ainsi l'apparition après recuit d'un épaulement entre  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres FTIR des couches NSRS serait attribuée à la précipitation de silicium permettant la vérification indirecte de la formation de Si-ncs. Une illustration de ce modèle est reportée figure 3.15.



**Figure 3.15** Illustration du modèle de séparation de phase suggérant la formation d'une phase  $\text{SiN}_4$  sous stœchiométrie autour des Si-ncs lors de leur nucléation. Contrairement aux Si-ncs, la phase  $\text{SiN}_4$  est détectable par FTIR.

Nous observons le même comportement des spectres FTIR pour nos films NSRS recuits présentés sur la figure 3.14, que dans l'étude décrite ci-dessus. Nos résultats suggèrent que pour un excès de silicium inférieur à 29 %at. il n'y a pas de formation de nanoparticules de silicium lors d'un recuit à 1100°C/30 min. Pour un excès de silicium supérieur ou égal à 29 %at., la présence de l'épaulement traduit indirectement la formation de Si-nps. L'augmentation de l'amplitude de l'épaulement observé lorsque l'excès de silicium augmente pourrait être associée avec l'augmentation de la densité de nanoparticules.

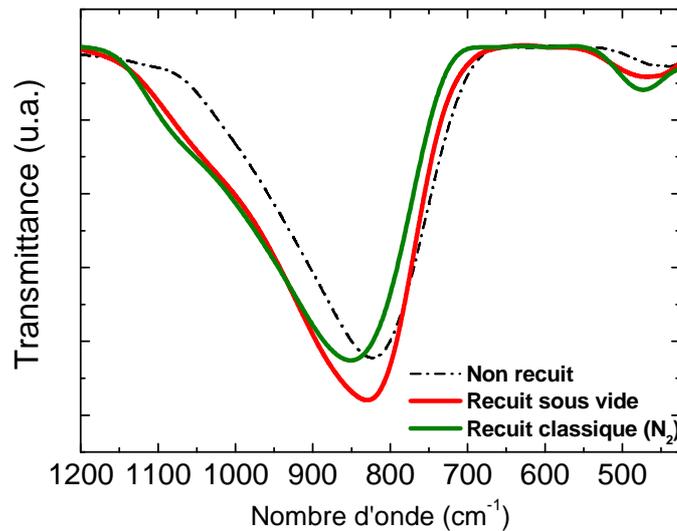
Nous préférons utiliser le terme « nanoparticule » car l'information indirecte ne permet pas de déterminer le caractère amorphe ou cristallin des nanoparticules de silicium. En effet, la formation d'agglomérats de silicium amorphe engendrerait le même comportement au niveau du FTIR que la formation de cristallites.

Si l'apparition de cet épaulement est réellement liée à la précipitation de nanoparticules, cela signifie qu'il est possible de détecter, grâce à une mesure optique rapide, l'excès de silicium minimum nécessaire à la séparation de phase.

### 3.4.3.3. Effet de l'ambiance de recuit

Pour éliminer le rôle d'une possible oxydation lors du recuit expliquant l'épaulement observé, nous avons entrepris un recuit des couches NSRS sous vide dynamique. La température et le temps de recuit sont maintenus à 1100°C/30min pour comparaison. Ce type de recuit est contraignant puisqu'il faut placer l'échantillon sous vide avant de pouvoir réaliser le recuit. Cependant, cela permet de réduire très fortement la probabilité d'avoir une oxydation non intentionnelle lors du recuit. Effectivement l'échantillon est placé sous un vide de 10<sup>-7</sup> mbar à température ambiante dans un tube en quartz. Ce tube n'est pas solidaire du four, il est donc possible d'introduire le tube dans le four préchauffé à 1100°C. Nous avons pu conserver la même procédure de chargement que pour le recuit classique à 1100°C sous flux d'azote. Après le recuit, l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante dans son tube de quartz sous vide.

Nous avons choisi un échantillon de NSRS comportant un excès de silicium de 37 %at. sur lequel nous avons constaté l'apparition d'un épaulement lors d'un recuit classique à 1100°C/30 min sous azote. La comparaison des spectres FTIR obtenus après recuit classique ou après recuit sous vide dynamique est reportée sur la figure 3.16. Pour rappel, le spectre de l'échantillon non recuit est également présenté.



**Figure 3.16** Spectres de transmittance IR d'une couche NSRS (37 %at. de Si en excès) avant recuit, après recuit à 1100°C/30 min sous N<sub>2</sub> et après recuit sous vide dynamique à 1100°C/30 min.

Avant recuit, comme nous l'avons déjà précisé dans le paragraphe précédent, nous pouvons observer les bandes d'absorption liées à la présence de liaisons hydrogène dans les couches NSRS non recuites. Nous allons particulièrement nous intéresser aux bandes d'absorption induites par les liaisons Si-N, c'est pourquoi les spectres sont représentés entre 1200 et 450 cm<sup>-1</sup>.

Au niveau de la bande d'absorption associée au mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-N, nous constatons que l'épaulement entre 1000 et 1100 cm<sup>-1</sup> présent pour l'échantillon ayant subi un recuit classique est également observable pour l'échantillon recuit sous vide dynamique. Pour ce dernier cas, nous avons pris les précautions nécessaires pour éviter toute oxydation non-intentionnelle. Cet épaulement ne peut donc pas être attribué à une bande d'absorption du mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-O. Cette contribution est donc attribuée à l'augmentation du nombre de liaisons SiN<sub>4</sub>, induite par la précipitation de nanoparticules de silicium.

Cependant l'amplitude de l'épaulement est légèrement plus faible pour l'échantillon recuit sous vide par rapport à l'échantillon recuit classiquement. Cette diminution d'amplitude est également observable sur la bande d'absorption apparente entre 450 et 500 cm<sup>-1</sup>.

L'épaulement observé lors d'un recuit classique est probablement lié à la fois à la présence de liaisons SiN<sub>4</sub> et à une légère oxydation de surface faisant apparaître le mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-O (à 1085 cm<sup>-1</sup>) et le mode de déformation de Si-O (entre 440 et 470 cm<sup>-1</sup>)

En résumé, les mesures confirment la présence d'une légère oxydation en surface dans le cadre du recuit classique. Cependant l'épaulement est diminué mais non éliminé après recuit sous vide dynamique. Les échantillons présentant un épaulement après recuit sont donc fortement pressentis pour contenir des Si-nps. Plus cet épaulement est important, plus la quantité de nanoparticules devrait être importante.

Dans la suite, nous nous sommes focalisés sur les échantillons comprenant des excès de 44, 37, 33 et 29 %at. de silicium présentant la signature en spectroscopie FTIR d'une séparation de phase.

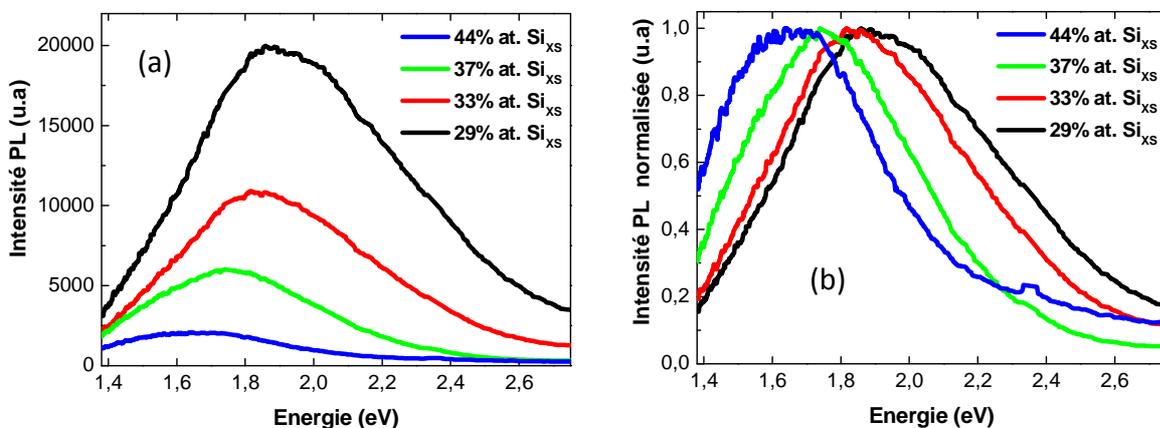
### 3.4.4. Analyses des couches NSRS par photoluminescence

La spectrométrie de photoluminescence (PL) est une technique particulièrement intéressante car elle est non destructive et ne requiert aucune préparation particulière de l'échantillon. Les informations obtenues grâce à ces mesures indiqueront si nos échantillons sont exploitables pour la conversion photonique. Le principe de cette technique est d'exciter des électrons de la bande de valence pour les faire passer dans la bande de conduction. Après un certain temps, ces électrons vont se relaxer et lors de la recombinaison ils émettront des photons, phonons ou électrons Auger. La spectrométrie PL s'intéresse aux photons émis.

Dans notre système, l'excitation de l'échantillon se fait grâce à un laser YAG de classe 4 triplé émettant à 355 nm. Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est filtré par un filtre en plexiglas afin d'atténuer la diffusion du laser à 355 nm. Le rayonnement est ensuite focalisé à l'aide d'une lentille convergente sur le cœur d'une fibre optique reliée au spectromètre. Le détecteur est composé d'une barrette CCD et d'une partie électronique pour traiter le signal. Sa résolution en longueur d'onde est de 5 nm. Le détecteur n'étant pas refroidi, on constate que le rapport signal/bruit est assez sensible à la température de la salle.

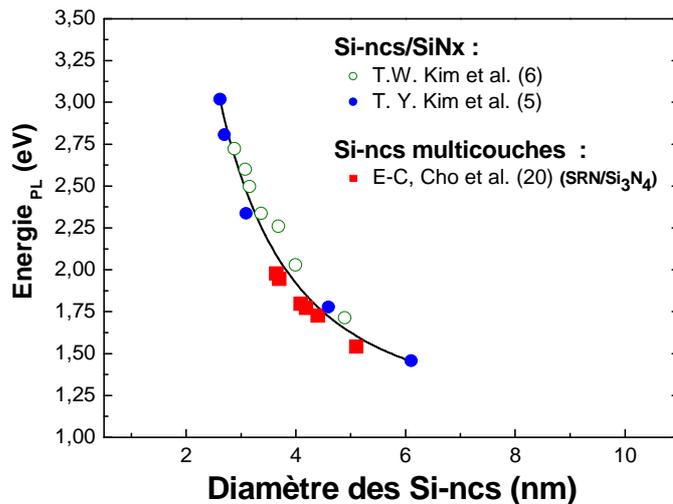
#### 3.4.4.1. PL des couches NSRS après dépôt

Les spectres de photoluminescence des couches de NSRS sélectionnées par FTIR ont été réalisés avant traitement thermique. Les spectres PL en fonction de l'excès de silicium dans les couches sont reportés sur la figure 3.17.



**Figure 3.17** Spectres PL des couches NSRS non recuites selon l'excès de silicium qu'elles contiennent (a) pour un même temps d'intégration et (b) pour une intensité normalisée.

Lorsque l'excès de silicium diminue, le pic du signal PL est décalé vers les énergies plus grandes et l'intensité PL augmente (cf. figure 3.17(a)). La figure 3.17(b) reporte les spectres PL normalisés permettant d'apprécier le décalage en énergie de la PL en fonction de l'excès de silicium dans les couches NSRS. Ce comportement est souvent attribué à l'effet du confinement quantique. En fait, le décalage vers le bleu de la PL serait dû à la réduction de taille des nanoparticules. L'augmentation de rendement radiatif proviendrait d'un commencement de comportement de semi-conducteur direct [20][6][7]. Ceci est illustré sur la figure 3.18 qui reporte l'énergie des pics de luminescence associée aux tailles des nanocristaux de silicium estimées dans le nitrure de silicium.



**Figure 3.18** Energie de luminescence de Si-ncs (présupposés sphériques) enfouis dans une matrice de nitrure de silicium d'après [6] [7] [21]. La courbe correspond à la simulation mathématique de l'ensemble de ces résultats selon l'expression  $E \text{ (eV)} = 1,11 + 13,1/d^2$ .

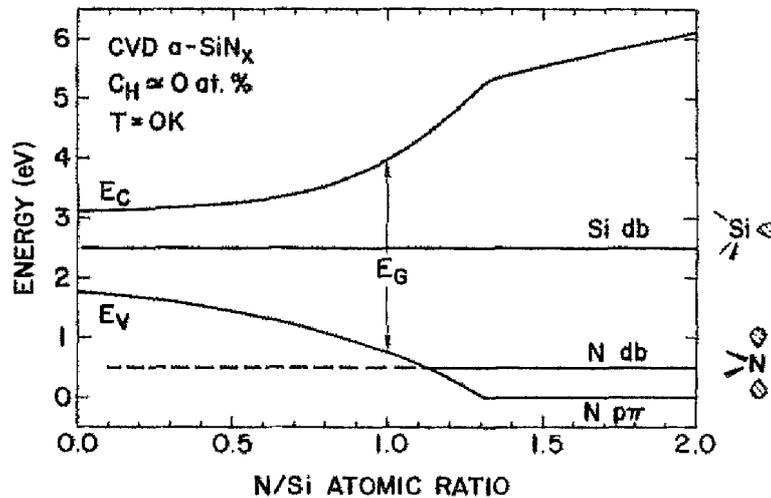
En supposant que la luminescence soit due à la présence de Si-ncs, nous pouvons déduire les tailles des Si-ncs d'après les résultats reportés précédemment. Le tableau 3.k présente les estimations basées sur l'énergie PL pour nos couches de NSRS.

Excès de Si (%at.)	29	33	37	44
Energie de PL (eV)	1,9	1,85	1,75	1,65
Diamètre Si-ncs (nm)	4 ± 0,5	4,2 ± 0,5	4,5 ± 0,5	4,9 ± 0,5

**Tableau 3.k** Tailles des Si-ncs hypothétiquement contenus dans les couches NSRS selon l'expression  $E \text{ (eV)} = 1,11 + 13,1/d^2$  déduite de la figure 3.18.

Les énergies PL de nos couches NSRS avant recuit sont comprises entre 1,9 eV et 1,65 eV pour les excès de silicium compris entre 29 et 44 %at.. Notre signal PL correspondrait à des tailles moyennes de Si-ncs comprises entre 4 et 5 nm.

Néanmoins, Warren et al. ont montré [22] par des calculs basés sur le modèle de liaisons fortes que l'énergie de gap d'un nitrure de silicium de type  $\text{SiN}_x$  varie en fonction de sa composition en azote. La figure 3.19 reporte schématiquement les résultats de ces calculs.



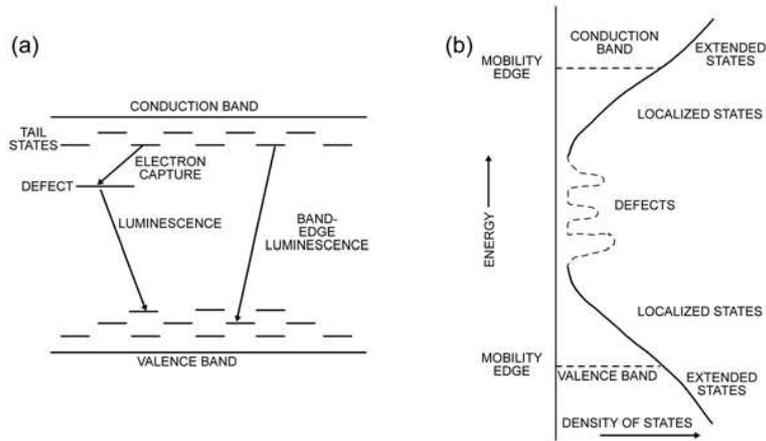
**Figure 3.19** Diagramme de bande schématisé d'un nitrure de silicium ( $\alpha\text{-SiN}_x$ ) déposé par CVD. La variation des bords de bandes et des niveaux des défauts calculés est présentée en fonction de la stœchiométrie du film  $\text{SiN}_x$  [22].

Ces calculs ont été réalisés pour des nitrures de silicium non hydrogénés. Les niveaux liés à la présence de liaisons pendantes d'azote ou de silicium sont représentés. Dans notre cas, les couches NSRS sont composées en partie d'atomes d'hydrogène permettant de passiver ces défauts. Nous pouvons donc négliger ces niveaux. Les résultats des calculs montrent que l'énergie de gap augmente lorsque le rapport N/Si augmente. En d'autres termes l'énergie de gap de la couche NSRS diminue lorsque l'excès de silicium augmente. Nous observons le même comportement dans nos couches NSRS (cf. figure 3.17b).

Dans le cas du silicium amorphe, Street et al. [23] ont montré que le manque d'ordre à longue distance dans un semi-conducteur amorphe entraîne la formation d'états situés en-dessous du bord de la bande de conduction et au-dessus du bord de la bande de valence. Ces états sont responsables de la présence de queues de bandes qui s'étendent dans la bande interdite du semi-conducteur (cf. figure 3.20).

Si l'on utilise la même approche pour le  $\text{SiN}_x$  [24], le décalage de la photoluminescence vers le bleu lorsque le rapport N/Si augmente serait lié au rétrécissement des queues de bandes. De plus, l'élargissement du spectre de photoluminescence lorsque le rapport N/Si augmente est dû à l'élargissement des queues de bandes. L'augmentation de l'intensité est également liée à la forme de la densité d'état dans les queues de bandes.

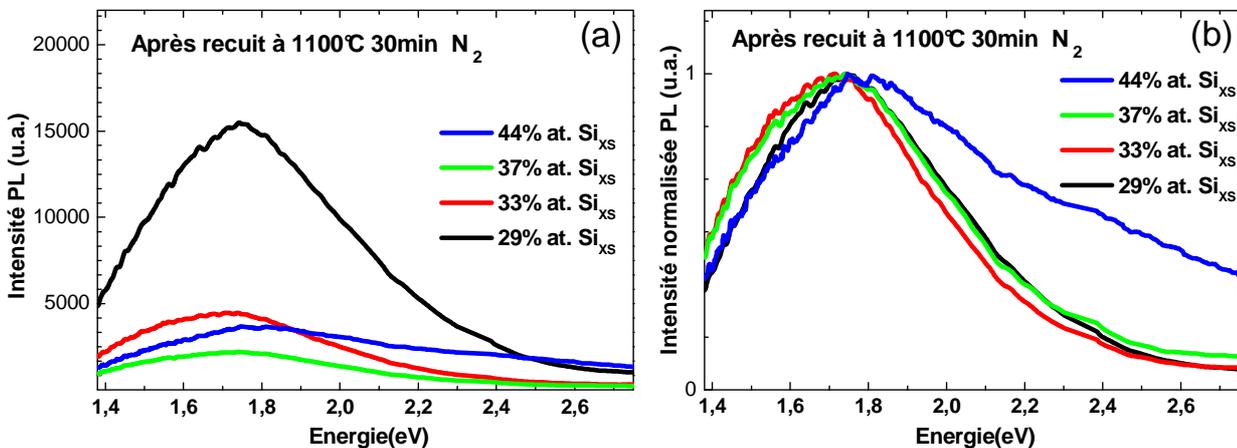
Cette explication est également cohérente avec les données PL observées dans nos couches de NSRS. Des caractérisations structurales complémentaires sur nos couches NSRS sont nécessaires pour vérifier la présence de Si-nps dans nos couches NSRS avant recuit.



**Figure 3.20** (a) Diagramme d'énergie représentant l'introduction d'états proches de bord de bandes induits par le désordre ; (b) Densités d'états associés [23].

### 3.4.4.2. PL des films NSRS après recuit

La photoluminescence a été mesurée sur des couches NSRS contenant différents excès de Si et recuites à 1100°C/30 minutes. Leurs spectres PL sont reportés sur la figure 3.21.



**Figure 3.21** Spectres PL des couches NSRS recuites à 1100°C/30min en fonction de l'excès de silicium (a) pour un même temps d'intégration et (b) pour une intensité normalisée.

Les échantillons recuits à 1100°C/30min possèdent un signal de luminescence très large avec une intensité modérée. On observe pour tous les échantillons une baisse de l'intensité de luminescence après recuit (intensités PL comparables sur les figures 3.17(a) et 3.21(a)). Cependant la luminescence de l'échantillon contenant le moins d'excès de silicium (29%at.) reste importante comparée à celle des autres échantillons. Ce signal de PL était déjà important avant recuit. Les énergies de luminescence sont maintenant resserrées entre 1,7

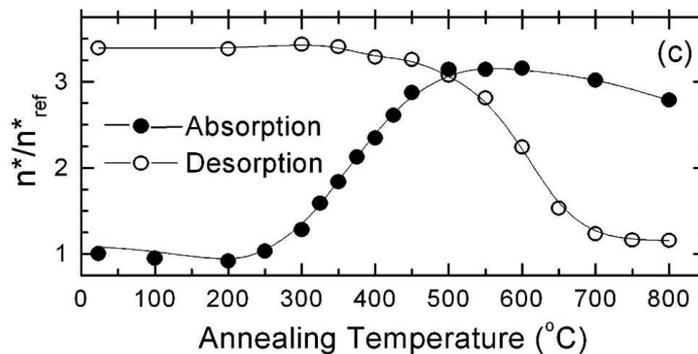
et 1,8 eV. Puisque la matrice de nitrure de silicium est elle-même luminescente, il serait à nouveau fortement spéculatif de suggérer l'origine de la PL observée dans ces échantillons.

Afin d'y voir plus clair et de limiter les effets des défauts sur la PL, nous avons entrepris de recuire les couches NSRS préalablement recuites à 1100°C/30min sous une ambiance d'hydrogène. Cela permettra de réintroduire des atomes d'hydrogènes dans nos couches pour passiver les liaisons pendantes.

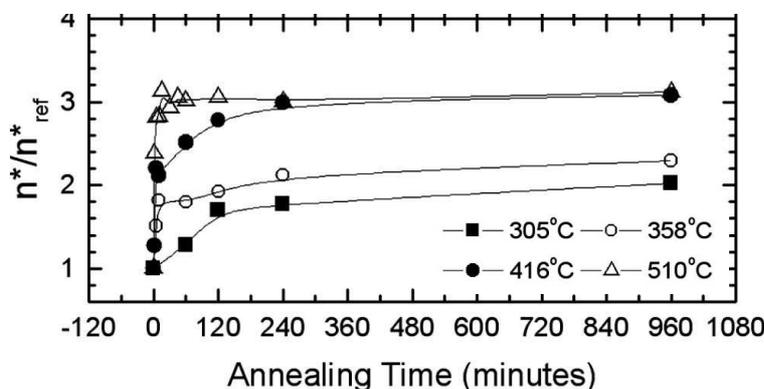
### 3.4.4.3. Optimisation des conditions de recuit sous forming gaz

Le forming gaz (FG) est un mélange de gaz étalon qui dans notre cas est composé de 10 % d'hydrogène et 90 % d'azote. L'objectif de ce recuit est la passivation des liaisons pendantes par l'intermédiaire de l'hydrogène.

Dans leurs travaux, Wilkinson et al.[14] ont étudié le rôle de la passivation hydrogène pour des systèmes Si-ncs/SiO<sub>2</sub>. Ils montrent que la température optimale pour leur système est de 510°C. Cette température est présentée comme l'équilibre entre le maximum d'absorption et le minimum de désorption pour l'hydrogène comme le montre la figure 3.22.



**Figure 3.22** Diagramme d'absorption et de désorption de l'hydrogène déduit des mesures de PL. Le rapport  $n^*/n^*_{ref}$  est extrait des mesures de PL résolues en temps:  $n^*$  et  $n^*_{ref}$  correspondent respectivement au nombre de nanocristaux luminescents du système Si-ncs/SiO<sub>2</sub> passivé et non passivé d'après Wilkinson [14].

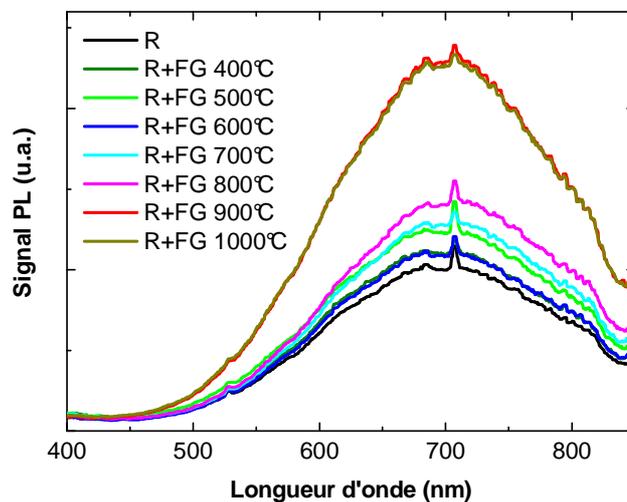


**Figure 3.23** Evolution de la PL normalisée associée aux nanocristaux de silicium en fonction du temps de recuit et de la température d'après Wilkinson [14].

Wilkinson a également étudié l'influence du temps de recuit sur le signal PL associé aux nanocristaux lors d'un recuit FG. Les résultats sont reportés sur la figure 3.23. D'après ces données, on constate qu'un recuit d'une heure à 510°C est suffisant pour obtenir la plus forte luminescence.

En se basant sur ces résultats, on opterait pour un recuit de nos couches sous FG à 510°C pendant une heure. Cependant le nitrure de silicium est une matrice différente de l'oxyde de silicium. Les processus gouvernant la diffusion sont différents. Benoit et al. [25] ont montré que la diffusion de l'hydrogène dans le nitrure de silicium dépend fortement de la densité du film. Le nitrure de silicium est même parfois utilisé comme barrière de diffusion dans des applications CMOS pour la microélectronique. Nous avons inclus des températures supérieures à 500°C dans notre étude en prévision de la difficile réincorporation des atomes d'hydrogène dans la couche de nitrure de silicium.

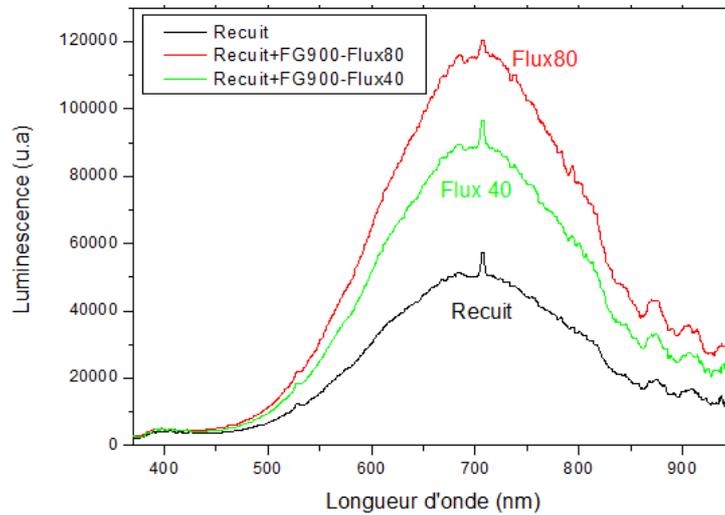
Nous nous sommes basés sur les travaux de thèse de Wilkinson [26], pour optimiser notre recuit de passivation FG. Les paramètres à optimiser sont le temps, la température et la pression (par le biais du flux). Concrètement, les recuits FG ont été réalisés dans un four classique (Carbolite). La couche de NSRS contenant 33 %at. d'excès de silicium a servi d'échantillon test pour optimiser la température et le temps du post-recuit FG. Nous avons réalisé le recuit FG à différentes températures pendant 1 heure. Un flux d'hydrogène important (80 sccm) à tout d'abord été choisi arbitrairement. Pour mesurer les effets de ces recuits FG, nous avons suivi la photoluminescence de la couche NSRS préalablement recuite (contenant à priori des Si-nps) en fonction de la température de recuit. Les résultats sont reportés sur la figure 3.24.



**Figure 3.24** Spectres PL d'une couche NSRS (33 %at. d'excès de Si) en fonction de la température du post-recuit FG. Le temps de recuit est de 1h et le flux de FG de 80 sccm. Le R dans la légende signifie que la couche a préalablement été recuite à 1100°C/30 min sous N<sub>2</sub>.

Quelque soit la température de recuit, le pic de luminescence ne se décale pas. Il reste centré à  $\approx 700$  nm. Nous constatons que l'augmentation de la température de recuit FG entre 400 et 800°C engendre une légère augmentation quasi-constante de la PL.

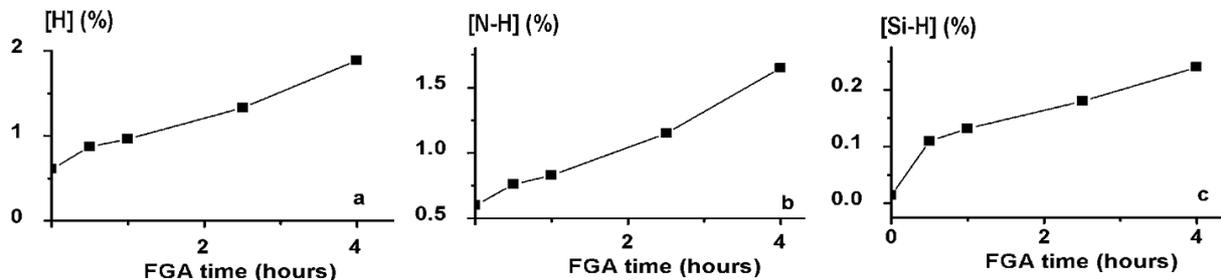
Une augmentation du signal PL plus importante apparaît ensuite pour des recuits à 900°C et 1000°C. N'ayant pas observé de différences notables dans le signal PL entre ces deux recuits, la température de 900°C a été conservée pour réaliser les recuits sous différents flux de FG. Les résultats de la PL sont reportés sur la figure 3.25.



**Figure 3.25** Spectres PL d'une couche NSRS (33 %at. d'excès de Si) en fonction du flux de FG lors du post recuit. La température du recuit est de 900°C et le temps de 1h.

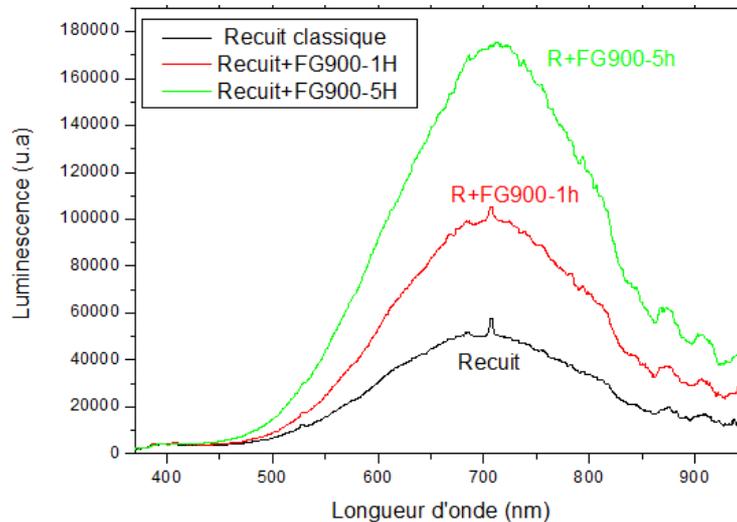
La PL observée est plus importante lors du recuit FG avec un flux de 80 sccm. La diminution du flux entraîne une diminution importante de la luminescence. Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la luminescence est liée à l'atmosphère de recuit. Le flux de 80 sccm a été conservé pour la suite de l'optimisation du recuit FG.

Un autre paramètre expérimental important est le temps de recuit FG. Celui-ci définit la quantité d'atomes d'hydrogène introduits. En effet, d'après Jin et al.[27] le nombre de liaisons hydrogène mesuré par FTIR dans une couche NSRS est influencé par la durée de recuit à 840°C, comme le montre la figure 3.26. Celle-ci reporte l'évolution totale de la concentration d'hydrogène lié en fonction du temps de recuit. Après quatre heures de recuit le nombre de liaisons est toujours en augmentation.



**Figure 3.26** Concentrations d'hydrogène lié dans un nitrure de silicium (LPCVD) suivi d'un recuit à 1000°C pendant 30 min sous azote et d'un recuit isotherme à 840°C : **(a)** concentration totale des liaisons hydrogènes, **(b)** concentration de liaisons N-H, **(c)** concentration de liaisons Si-H d'après [27].

Ainsi, nous avons choisi de réaliser un recuit de 5 h (durée maximale pour permettre de monter le four en température et le laisser refroidir en toute sécurité) dans les conditions de recuit précédentes. Les résultats sont reportés sur la figure 3.27.



**Figure 3.27** Spectres PL d'une couche NSRS (33 %at. d'excès de Si) en fonction de la durée du post recuit. La température du recuit est de 900°C et le flux est fixé à 80 sccm.

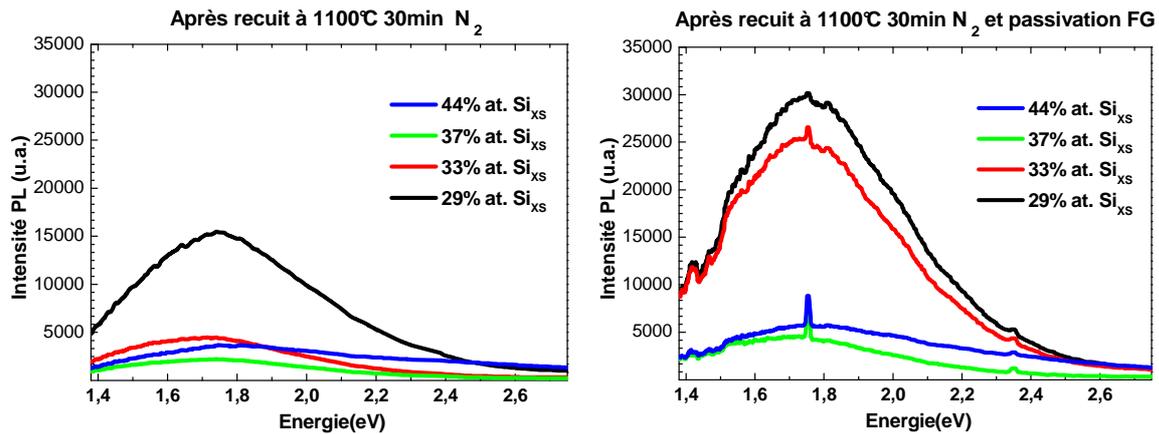
À nouveau, le pic de luminescence reste centré sur 700 nm et l'intensité de la luminescence est considérablement augmentée grâce à ce recuit FG d'une durée plus longue. Pour comparaison, l'étude de l'influence du temps a également été réalisée sur l'échantillon recuit FG à 500°C. Les mesures de PL ne montrent aucune différence significative entre un recuit de 5 heures et un recuit de 1 heure. La température de 500°C n'est donc pas suffisante pour permettre la diffusion de l'hydrogène.

Une température de 900°C, une durée de 5 h et un flux de 80 sccm ont été conservés pour réaliser les recuits sous FG.

En résumé, nous avons réalisé un plan d'expérience pour définir les paramètres du recuit FG optimisé. Une température supérieure à 800°C a été nécessaire pour activer le processus de diffusion de manière efficace. Une durée de 5 heures et un flux de 80 sccm ont permis de multiplier par  $\approx 4$  le signal de luminescence. Pendant ce recuit le signal de luminescence ne s'est pas décalé, seule son intensité a augmenté.

### 3.4.4.4. PL des couches NSRS après recuit FG optimisé

Le recuit FG optimisé a été utilisé après le recuit classique à 1100°C/30min sur les échantillons supposés contenir des Si-nps. Par la suite, nous avons étudié les PL des couches NSRS ainsi obtenues. Les mesures sont reportées sur la figure 3.28. Pour comparaison, les mesures de PL avant recuit sous FG sont reportées. Les intensités des deux graphiques sont comparables.



**Figure 3.28** Spectre PL des couches NSRS (a) après recuit à 1100°C/30min (b) après recuit haute température suivi du recuit FG optimisé.

La comparaison des graphes montre une augmentation significative de la luminescence de tous les échantillons après le recuit FG. Cependant les positions des maxima de luminescence restent inchangées. Le recuit FG permet d'éliminer une partie des recombinaisons non radiatives au profit de recombinaisons radiatives, ce qui explique l'augmentation importante de luminescence. D'après ces résultats, nous pouvons également supposer que la structure des couches NSRS n'évolue pas pendant le recuit FG étant donné la stabilité de l'énergie de luminescence.

Bien que les PL de toutes les couches NSRS étudiées augmentent, nous remarquons que cette augmentation n'est pas constante pour tous les échantillons. La luminescence des films NSRS avec 29, 37 et 44 %at. de Si en excès est moyennement améliorée (x 2), tandis que la luminescence du film NSRS avec 33 %at. d'excès de silicium est considérablement rehaussée (x 5).

Pour comparer avec les résultats des autres groupes, on peut à nouveau observer la figure 3.18 qui reporte l'énergie des pics de luminescence associée à la taille des Si-ncs enfouis dans le nitrure de silicium. Les estimations de tailles basées sur les énergies PL sont présentées dans le tableau 3.I.

Excès de Si (%at.)	29	33	37	44
Energie de PL (eV)	1,75	1,71	1,74	1,8
Diamètre Si-ncs (nm)	4,5 ± 0,5	4,3 ± 0,5	4,5 ± 0,5	4,7 ± 0,5

**Tableau 3.I** Tailles des Si-ncs hypothétiquement contenus dans les couches NSRS après 1100°C/30min sous N<sub>2</sub> et recuit FG optimisé selon l'expression  $E \text{ (eV)} = 1,11 + 13,1/d^2$ .

Nos énergies de luminescence sont resserrées entre 1,7 eV et 1,8 eV pour les échantillons. Cela correspond à des tailles moyennes de Si-ncs centrées autour de 4,5 nm. D'après ces résultats, l'excès de silicium aurait un faible impact sur la taille des Si-ncs.

Cependant, malgré toutes ces données, nous ne pouvons pas attribuer de manière définitive le signal PL observé à la réponse des Si-nps, étant donné que la matrice de nitrure est elle-même luminescente dans le visible. D'autres caractérisations seront nécessaires pour obtenir la confirmation de la présence de Si-nps dans le nitrure de silicium.

### 3.5. Résumé du chapitre

Pour obtenir des Si-nps dans une matrice SiN<sub>x</sub>, il est nécessaire de déposer des couches SiN<sub>x</sub> riches en Si, i.e. SiN<sub>x<1.33</sub>. Pour cela, des couches SiN<sub>x</sub> ont été fabriquées par RF/MW-PECVD et par MW-PECVD.

Dans ces deux modes, les compositions chimiques des couches NSRS, et plus particulièrement leurs excès de silicium, sont contrôlés par le rapport des flux de gaz R=NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>. Les vitesses de dépôt moyennes observées sont de 12 nm/min pour les dépôts RF/MW-CVD et de 7 nm/min pour les dépôts MW-PECVD.

L'excès de silicium contenu dans la matrice de nitrure de silicium semble être un paramètre clé pour déterminer la densité et la taille des Si-nps. Le mode MW-PECVD a été préféré au mode RF/MW-PECVD pour réaliser le dépôt des couches NSRS épaisses (≈ 120nm) car un contrôle plus fin de l'excès de silicium (x 2) est permis par ce mode de dépôt.

D'après l'étude bibliographique réalisée dans le chapitre 2, certains auteurs reportent la formation de Si-nps avant recuit et d'autres montrent qu'il est nécessaire de réaliser un recuit à haute température. Nous avons alors entrepris de réaliser une étude comparative entre les propriétés structurales et optiques des couches NSRS juste après leur dépôt à 300°C et celles recuites à 1100°C pendant 30min.

L'analyse des couches NSRS par FTIR a permis de mettre évidence la phase amorphe du nitrure de silicium et de confirmer la présence d'hydrogène avant recuit. Une étude poussée des couches NSRS par la technique FTIR suggère qu'un minimum d'excès de silicium est requis pour observer après recuit la séparation de phase entre le silicium pur et le nitrure de silicium. La présence des Si-nps n'est pas directement identifiable à partir des spectres FTIR mais l'apparition après recuit d'un épaulement entre 1000 et 1100 cm<sup>-1</sup> a pu suggérer la formation de Si-nps pour un excès de silicium supérieur ou égal à 29 %at. Les échantillons présentant cet épaulement ont été sélectionnés pour l'étude de photoluminescence.

L'étude PL des couches NSRS avant recuit a révélé un décalage de l'énergie de luminescence de 1,9 eV à 1,65eV lorsque l'excès de Si augmente de 29 à 44 %at. Ce comportement est consistant avec le modèle du confinement quantique. Ces énergies PL correspondent à des tailles moyennes de Si-ncs comprises entre 4 et 5 nm selon la littérature. Cependant ce comportement peut également être attribué à d'autres mécanismes de recombinaisons radiatifs (effet d'alliage, recombinaison dans les queues de bandes).

Après recuit, l'intensité PL de ces couches NSRS est nettement plus faible qu'avant recuit. Cette diminution du rendement PL a été attribuée à la présence de liaisons pendantes, sources de recombinaisons non radiatives. Un recuit FG optimisé a été appliqué à ces couches NSRS afin de les passiver. Après passivation, le rendement radiatif des couches NSRS est augmenté et permet de mettre en évidence des comportements de luminescence différents en fonction de l'excès de Si contenu dans les couches NSRS. Les énergies PL sont resserrées entre 1,7 eV et 1,8 eV, correspondantes à des tailles moyennes de Si-ncs de 4,5 nm. Ces résultats suggèrent que l'excès de silicium et le recuit à 1100°C/30min aurait un faible impact sur la taille des Si-ncs.

Cependant, nous n'avons pas pu attribuer de manière non ambiguë la photoluminescence observée aux Si-nps, car la matrice de nitrure est elle-même luminescente dans le visible. Des caractérisations structurales supplémentaires s'avèrent nécessaires pour permettre d'obtenir des informations certaines sur la présence de Si-nps dans le nitrure de silicium.

Dans le chapitre 4, des mesures de spectroscopie Raman et de microscopie électronique seront réalisées sur ces échantillons. Plus particulièrement la technique d'imagerie par filtrée en énergie (MET-FE) sera employée pour l'observation directe des Si-nps.

## Références du chapitre 3

- [1] H. Caquineau, "Reactor modeling for radio frequency plasma deposition of SiN<sub>x</sub>H<sub>y</sub>: Comparison between two reactor designs," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, 1996, 2071.
- [2] H. Charifi, "Structure et propriétés optiques et électriques de nitrure de silicium obtenu par CVD assistée par plasma : Application à la passivation des cellules photovoltaïques en silicium," Thèse, Université Louis Pasteur (Strasbourg I), 2008.
- [3] E. Bustarret, M. Bensouda, M. Habrard, J. Bruyère, S. Poulin, et S. Gujrathi, "Configurational statistics in a-SixNyHz alloys: A quantitative bonding analysis," *Physical Review B*, vol. 38, 1988, p. 8171-8184.
- [4] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids II*, Academic press, 1991.
- [5] M. Lapeyrade, M.P. Besland, C. Meva'a, A. Sibai, et G. Hollinger, "Silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, 1999, p. 433-444.
- [6] T.Y. Kim, N.M. Park, K.H. Kim, G.Y. Sung, Y.W. Ok, T.Y. Seong, et C.J. Choi, "Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films," *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004, 5355.
- [7] T.W. Kim, C.H. Cho, B.H. Kim, et S.J. Park, "Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH and NH," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006, 123102.
- [8] N.M. Park, C.J. Choi, T.Y. Seong, et S.J. Park, "Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride," *Physical Review Letters*, vol. 86, 2001, p. 1355-1357.
- [9] G. Scardera, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, et G. Conibeer, "The effects of annealing temperature on the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, 2008, p. 3680-3684.
- [10] I. Jonak-Auer, R. Meisels, et F. Kuchar, "Determination of the hydrogen concentration of silicon nitride layers by Fourier transform infrared spectroscopy," *Infrared Physics and Technology*, vol. 38, 1997, p. 223-226.
- [11] S. Dreer et P. Wilhartitz, "Critical evaluation of the state of the art of the analysis of light elements in thin films demonstrated using the examples of SiOXNY and AlOXNY films (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, 2004, p. 1161-1213.
- [12] D.V. Tsu, G. Lucovsky, et M.J. Mantini, "Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition," *Physical Review B*, vol. 33, 1986, p. 7069-7076.
- [13] F. Giorgis, C.F. Pirri, et E. Tresso, "Structural properties of a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>: H films grown by plasma enhanced chemical vapour deposition by SiH<sub>4</sub>+ NH<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub> gas mixtures," *Thin Solid Films*, vol. 307, 1997, p. 298-305.
- [14] A.R. Wilkinson et R.G. Elliman, "Kinetics of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>," *Physical Review B*, vol. 68, Oct. 2003, 155302.
- [15] C. Boehme et G. Lucovsky, "Dissociation reactions of hydrogen in remote plasma-enhanced chemical-vapor-deposition silicon nitride," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 19, 2001, p. 2622-2628.
- [16] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, et M.A. Green, "Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, 2008, 104310.
- [17] M. Molinari, H. Rinnert, et M. Vergnat, "Visible photoluminescence in amorphous SiN thin films prepared by reactive evaporation," *Applied Physics Letters*, vol. 77, 2000, p. 3499-3501.

- [18] A. Benami, G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, J.C. Alonso, J. Fandino, J. Aguilar-Hernandez, et G. Contreras-Puente, "Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 38, 2007, p. 148–151.
- [19] Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M.J. Williams, et G. Lucovsky, "Fourier transform infrared study of rapid thermal annealing of a-Si:N:H(D) films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 13, 1995, p. 607-613.
- [20] N. Park, T. Kim, et S. Park, "Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 78, 2001, p. 2575.
- [21] E.C. Cho, M.A. Green, G. Conibeer, D. Song, Y.H. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X.J. Hao, Y. Huang, et others, "Silicon quantum dots in a dielectric matrix for all-silicon tandem solar cells," *Advances in OptoElectronics*, vol. 2007, 2007, 69578.
- [22] W.L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, et P.M. Lenahan, "Energy level of the nitrogen dangling bond in amorphous silicon nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 59, 1991, p. 1699.
- [23] R.A. Street, "Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon," *Advances in Physics*, vol. 30, 1981, p. 593.
- [24] G. Scardera, "Correlating Structural and Optical Properties of Silicon Nanocrystals Embedded in Silicon Nitride : An Experimental Study of Quantum Confinement for Photovoltaic Applications," Thesis, University of New South Wales, 2008.
- [25] D. Benoit, J. Regolini, et P. Morin, "Hydrogen desorption and diffusion in PECVD silicon nitride. Application to passivation of CMOS active pixel sensors," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, 2007, p. 2169–2172.
- [26] A.R. Wilkinson, "The Optical Properties of Silicon Nanocrystals and the Role of Hydrogen Passivation," Thesis, Australian National University, 2006.
- [27] H. Jin, K.J. Weber, P.N.K. Deenapanray, et A.W. Blakers, "Hydrogen Reintroduction by Forming Gas Annealing to LPCVD Silicon Nitride Coated Structures," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, 2006, p. G750-G754.

# Chapitre 4: Caractérisation structurale des couches NSRS

Comme nous l'avons déjà mentionné, des informations précises et fiables sur les Si-nps sont des pré-requis nécessaires à toutes les études portant sur les effets quantiques. Dans le chapitre précédent, des couches NSRS contenant différents excès de silicium ont été élaborées par le procédé MW-PECVD. Les échantillons non-recuits et recuits à 1100°C/30min ont été étudiés par les méthodes FTIR et PL. Les mesures PL sont difficilement exploitables à cause de la luminescence parasite de la matrice de nitrure de silicium hôte. Cependant les analyses FTIR ont permis de sélectionner les échantillons susceptibles de contenir des Si-nps. En effet les couches NSRS avec un taux d'excès de Si supérieur à 29 %at. ont révélé la formation d'agglomérats de silicium susceptibles de contenir des Si-nps.

Dans ce chapitre les couches NSRS avec un excès de Si supérieur à 29 %at. ont été caractérisées par l'intermédiaire de la spectroscopie Raman. Ces analyses ont été complétées par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, afin d'extraire les propriétés optiques et dimensionnelles des Si-nps, notamment le gap optique et la taille des nanoparticules. Ce dernier travail a été effectué en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD) situé à Metz. Ces analyses ont été complétées par des observations en microscopie électronique en transmission, seule technique permettant d'obtenir des données structurales fiables. Ces différentes analyses optiques et structurales nous ont ensuite offert l'opportunité d'approfondir les analyses de luminescence. Enfin, nous avons effectué des tests préliminaires d'implémentation des couches NSRS sur des jonctions NP pour apprécier l'effet de leur photoluminescence sur la réponse spectrale des cellules photovoltaïques.

## 4.1. Spectroscopie Raman des couches NSRS

### 4.1.1. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse rapide et commode pour les études structurales et vibrationnelles. Cette technique est sensible aux arrangements locaux et aux vibrations. Elle se base sur la diffusion inélastique d'un photon par un milieu. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y ait un échange d'énergie entre le photon incident et le milieu via la création ou l'annihilation d'un phonon.

On distingue deux cas :

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

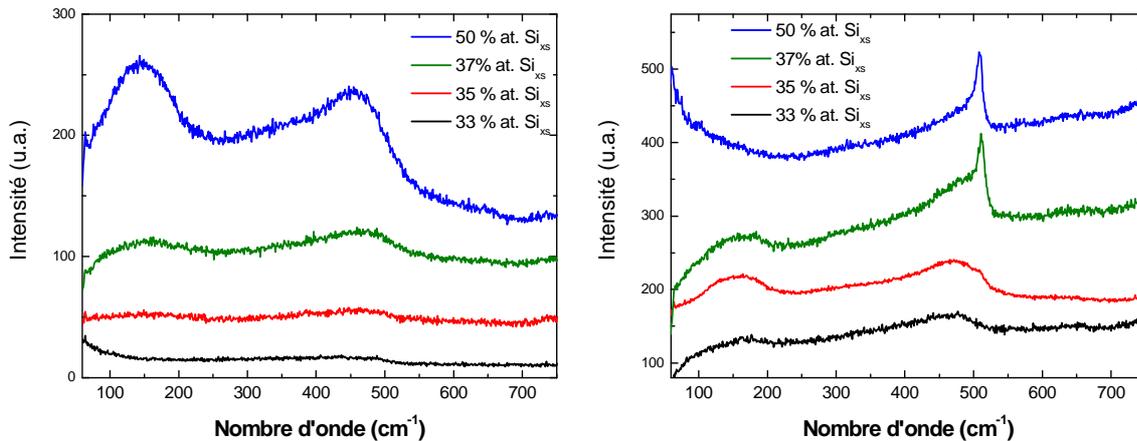
Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu. La mesure de ce décalage permet de déduire certaines propriétés du milieu. Nous nous focaliserons sur le décalage de Stokes car sa probabilité d'apparition est plus importante que le décalage anti-Stokes,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

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour analyser la cristallinité éventuelle du silicium inséré dans les couches NSRS. Lorsque l'échantillon à étudier est illuminé avec un laser, certains photons vont exciter des vibrations de liaisons. Ainsi les photons réémis auront une énergie inférieure à l'énergie incidente. Cette différence en énergie est spécifique aux phonons dans le cas du silicium.

Les analyses ont été réalisées à température ambiante avec un système micro-Raman Horiba Scientific utilisant la raie d'excitation d'un laser Argon émettant à 514 nm. Un objectif ( $\times 100$ ) est utilisé pour la caractérisation des échantillons dans une configuration de rétrodiffusion. La lumière rétrodiffusée dans le microscope est acheminée vers le spectromètre permettant de détecter le décalage Raman. Avant de réaliser les mesures sur nos échantillons, le système est calibré avec la bande transversale optique (TO) à  $520 \text{ cm}^{-1}$  d'un échantillon Si monocristallin (c-Si). La puissance laser au niveau de l'échantillon est de 5 mW.

### 4.1.2. Analyses Raman des couches NSRS avant et après recuit

Les premières mesures Raman ont été effectuées sur les couches NSRS déposées sur un substrat de silicium. Le signal du substrat était très intense en comparaison du signal des couches NSRS. Ainsi le détecteur était saturé avec la bande TO du c-Si à  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Cela rendait difficile la détection d'un signal lié à la formation d'agrégats de silicium dans nos couches NSRS. Pour cette raison, les couches NSRS ont été déposées sur des substrats de quartz. En effet, le quartz résiste à des températures de  $1100^\circ\text{C}$  et ne possède aucune caractéristique Raman spécifique dans les gammes de fréquences analysées. Cela a permis de minimiser les contributions du substrat dans les spectres obtenus. Les spectres Raman des couches NSRS non-recuites contenant différents excès de silicium sont reportés sur la figure 4.1(a). La figure 4.1(b) reporte les spectres obtenus après recuit à  $1100^\circ\text{C}/30\text{min}$ .



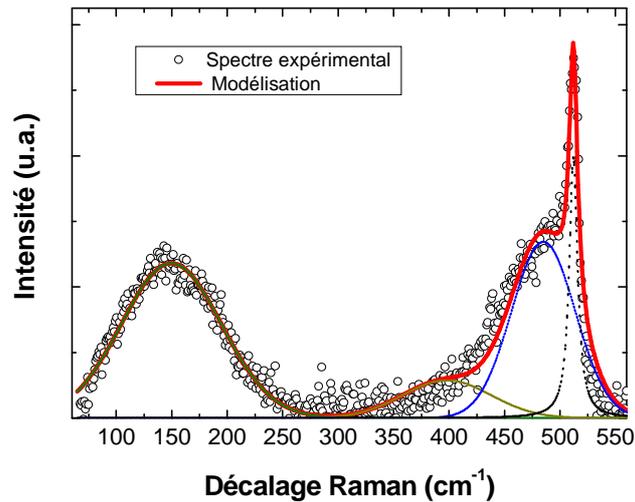
**Figure 4.1** Spectres Raman des couches NSRS **(a)** avant recuit et **(b)** après recuit à 1100°C/30min, en fonction de l'excès de Si qu'elles contiennent.

Avant recuit, lorsque l'excès de Si est égal ou supérieur à 35 %at., on observe l'apparition d'une bande à 150 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'à 450 cm<sup>-1</sup> qui sont caractéristiques respectivement des vibrations transversales acoustiques (TA) et transversales optiques (TO) du silicium amorphe (a-Si). La bande observée à 380-400 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode longitudinal optique (LO) de l'a-Si. L'apparition de ces bandes démontre la présence d'atomes de silicium agglomérés dès que les couches présentent un excès de Si supérieur à 35 %at. Néanmoins la séparation de phase entre les agglomérats de silicium amorphes et le nitrure de silicium n'est que partielle (cf. après recuit) et probablement engendrée par l'excès considérable de Si incorporé dans ces couches.

Après recuit, on constate à nouveau la présence des bandes TA et TO du a-Si à 150 et 480 cm<sup>-1</sup> pour les échantillons présentant 33 et 35 %at. d'excès de Si. Le recuit a permis de réaliser la démixtion totale des phases de nitrure de silicium et de Si. Pour l'échantillon à 35 %at. d'excès de silicium on voit apparaître une légère contribution aux alentours de 510 cm<sup>-1</sup>. Ce pic, associé à la bande TO du c-Si, s'amplifie considérablement lorsque l'excès de silicium augmente. L'apparition du pic entre 500 et 520 cm<sup>-1</sup> témoigne de la présence d'agglomérats d'atomes de silicium organisés de manière cristalline. Pour l'échantillon comportant 50 %at. d'excès de silicium, la bande TA associée à l'a-Si disparaît complètement. Le silicium pur présent dans cet échantillon se trouve entièrement sous forme cristalline.

### 4.1.3. Estimation de la taille des Si-ncs par le modèle du confinement de phonons

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'échantillon avec 37 %at. d'excès de silicium qui a montré clairement la présence d'agglomérats de silicium cristallin. Le spectre Raman de cet échantillon est présenté sur la figure 4.2.

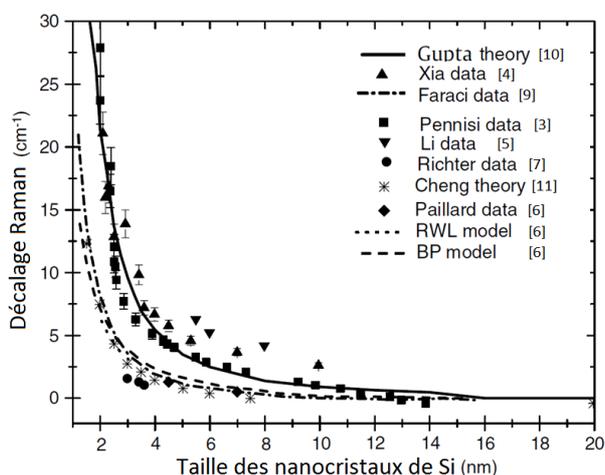


**Figure 4.2** Spectre Raman expérimental de la couche NSRS (37 %at. excès de Si) recuite à 1100°C/30 min (cercle ouvert), Spectre Raman calculé (ligne solide) avec 3 distributions de type gaussienne et une distribution de type lorentzienne (lignes en pointillées).

Ce spectre expérimental peut être décomposé en quatre bandes. Comme précédemment, les bandes Raman observées à 150, 395, 485  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement au mode de vibration TA, LO, TO du silicium amorphe. Ces bandes ont déjà été interprétées comme des signatures de la présence de nanoparticules de silicium amorphe [1][2]. La bande étroite centrée à 512,3  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée au mode de vibration TO du silicium cristallin. Ceci indique clairement que des agglomérats de silicium sont présents et arrangés de manière cristalline. La largeur à mi-hauteur de cette bande est de 9  $\text{cm}^{-1}$ , qui est supérieure à la largeur à mi-hauteur généralement déterminée pour le silicium monocristallin (3  $\text{cm}^{-1}$ ). Cet élargissement de la bande peut être dû à l'absence d'ordre à longue distance dans le réseau cristallin engendré par la taille nanométrique des cristaux de silicium.

De plus, la bande TO associée aux vibrations dans le silicium cristallin est décalée de 7,8  $\text{cm}^{-1}$  par rapport au pic TO observé du silicium monocristallin. Plusieurs résultats expérimentaux de la littérature avaient déjà mis en évidence le décalage en fréquence de la bande TO pour des échantillons contenant des nanocristaux [3][4][5][6]. De manière générale, plus le décalage est important plus la taille des nanoparticules reportées est petite. Ce décalage pourrait être lié au confinement des phonons dans les nanocristaux. La relation entre le décalage Raman du pic TO pour des Si-ncs et leurs tailles a été décrite par plusieurs modèles théoriques tels que le modèle du fort confinement de phonons adapté pour des tailles supérieures à 6 nm [4], le modèle à un phonon confiné [7], le modèle des liaisons polarisées

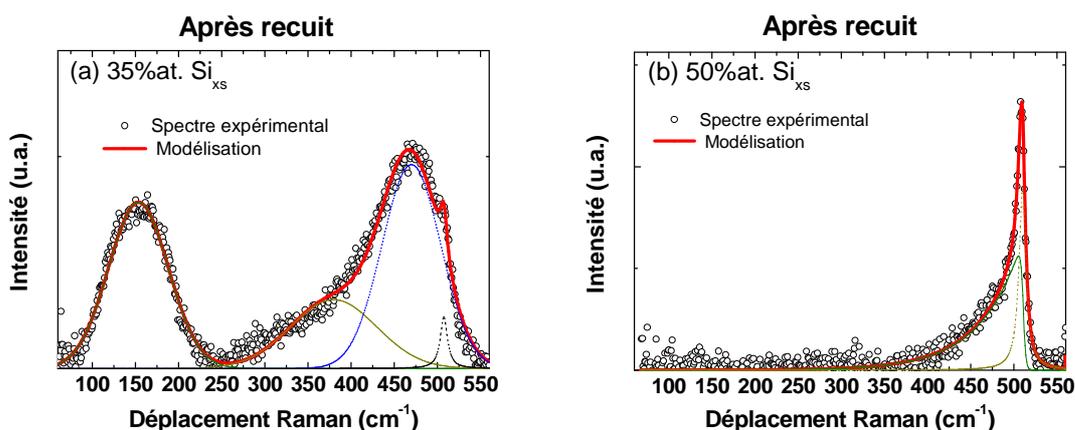
[8], le modèle modifié du phonon confiné [9] permettant d'intégrer en plus du décalage l'élargissement des bandes et la variation de leurs intensités. Plus récemment une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux a été obtenue par Gupta et al. [10] dans un nouveau modèle modifié du confinement de phonons prenant en compte une distribution de taille log-normale pour les Si-ncs. La figure 4.3 reporte un bilan des différents modèles et résultats expérimentaux observés dans la littérature.



**Figure 4.3** Relation entre le décalage Raman du pic TO associé aux Si-ncs par rapport au pic TO du c-Si en fonction de la taille moyenne des Si-ncs observés ou calculés [10][4][9][3][5][7][11][6]. Les différents symboles indiquent les divers modèles théoriques et les données expérimentales.

En utilisant la modèle développé par Gupta et al., la taille moyenne des Si-ncs contenus dans nos films NSRS peut être déduite. Pour un excès de silicium de 37 %at., la taille moyenne des Si-ncs contenus dans la couche NSRS recuite est estimée à  $3,2 \pm 0,5$  nm.

La même approche a été appliquée pour les autres couches NSRS recuites et présentant un pic TO entre 500 et 520  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats des modélisations sont présentés sur la figure 4.4.



**Figure 4.4** Spectres Raman expérimentaux et modélisés des couches NSRS recuites à 1100°C/30min (a) pour 35 %at. d'excès de Si, (b) pour 50 %at. d'excès de Si. Spectres Raman calculés (ligne solide) avec 3 distributions de type gaussienne et une distribution de type lorentzienne (lignes en pointillées).

Pour la couche NSRS à 35%at. d'excès de Si, (figure 4.4a), les bandes TA, LO et TO du silicium amorphe apparaissent et le pic TO associé au c-Si se situe à  $507 \text{ cm}^{-1}$ . Cela correspond à une taille de  $2,7 \pm 0,5 \text{ nm}$  d'après le modèle théorique de Gupta et al. [10].

Pour la couche NSRS à 50 %at. d'excès de Si (figure 4.4b), les bandes TA, LO et TO du silicium amorphe n'apparaissent pas. Cependant, un élargissement asymétrique de la bande TO associé au c-Si est conservé. Une distribution asymétrique et lorentzienne ont permis d'obtenir la meilleure modélisation. Le pic se situe à  $509 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à une taille moyenne de Si-ncs de  $3 \pm 0,5 \text{ nm}$  d'après [10].

Un récapitulatif des tailles de Si-ncs déduites du modèle de confinement de phonons est reporté dans le tableau 4.a.

<b>Excès de Si (%at.)</b>	<b>33</b>	<b>35</b>	<b>37</b>	<b>50</b>
Position du pic TO ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	507	512,2	509
Décalage ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	13	7,8	11
Diamètre moyen des Si-ncs (nm)	-	<b><math>2,7 \pm 0,5</math></b>	<b><math>3,2 \pm 0,5</math></b>	<b><math>3 \pm 0,5</math></b>

**Tableau 4.a** Position des pics TO associés aux Si-ncs ; décalages observés par rapport au pic TO du c-Si, estimations de la taille moyenne des Si-ncs d'après le modèle du confinement de phonons [10].

Des tailles moyennes de Si-ncs de 2,7 ; 3,2 et 3 nm sont associées aux films NSRS comportant respectivement 35, 37 et 50 %at. d'excès de Si après recuit à  $1100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ . L'excès de silicium, à supposer qu'il soit suffisamment élevé, ne semble pas influencer sérieusement la taille des nanoparticules.

#### 4.1.4. Résumé

Grâce à l'étude structurale réalisée par spectroscopie Raman sur les couches NSRS déposées sur quartz non recuites, la présence d'agglomérats d'atomes de silicium non ordonnés a été mise en évidence pour un excès supérieur à 35 %at. de Si. La présence de ces atomes de Si agglomérés est ensuite de plus en plus marquée au fur et à mesure de l'augmentation de l'excès de silicium dans les couches NSRS déposées. Néanmoins la séparation de phase entre les agglomérats de silicium amorphes et le nitrure de silicium n'est que partielle et probablement engendrée par l'excès considérable de Si incorporé dans ces couches.

Après un recuit à  $1100^\circ\text{C}/30\text{min}$ , permettant d'engendrer une séparation de phase complète, nous avons remarqué qu'un excès de 33 %at. de Si est nécessaire pour obtenir la formation d'agglomérats de silicium amorphe dans les films NSRS. À partir de 35 %at. d'excès de silicium, on constate l'apparition d'une phase cristalline de silicium. D'après le modèle du confinement de phonons, la taille des cristallites peut être estimée entre 2 et 4 nm de diamètre pour des excès de silicium compris entre 35 et 50 %at.

## 4.2. Ellipsométrie spectroscopique des couches NSRS

Pour appréhender les propriétés des nanoparticules, il est essentiel de comprendre l'interaction entre la matrice hôte et les Si-nps. Il est également nécessaire de connaître les paramètres structuraux des nanoparticules telles que leurs fractions volumiques, leurs phases, leurs tailles, leurs densités et leurs propriétés optiques. Dans le cadre d'une collaboration avec le LPMD de Metz, nous avons entrepris de poursuivre la caractérisation des couches NSRS avant et après recuit par ellipsométrie spectroscopique. Avec cette étude, nous avons la prétention d'extraire des données fondamentales des nanoparticules, telles que l'énergie du gap optique (essentiel pour l'optoélectronique) et la taille des Si-nps, par de simples analyses des paramètres optiques déduits des mesures d'ellipsométrie spectroscopique. Cela permettrait d'une part de mieux comprendre les mesures de photoluminescence de ces structures, et d'autre part, de limiter les analyses TEM longues, fastidieuses et onéreuses.

Concernant l'aspect optique, nous avons montré précédemment la difficulté à caractériser les propriétés PL des Si-nps enfouies dans le nitrure de silicium et cela à cause de la nature luminescente de la matrice SiN elle-même. Jusqu'à présent, les propriétés optiques des Si-nps dans un oxyde de silicium ou dans le nitrure de silicium ont été principalement étudiées par des mesures PL et dans une moindre mesure par ellipsométrie spectroscopique (ES). Les études de la littérature réalisées dans les systèmes Si-nps-SiO<sub>2</sub> ont plus ou moins corroboré les prévisions théoriques et les résultats de photoluminescence. Ces études montrent une évolution des points critiques E1 (3,4 eV) et E2 (4,3 eV) associés aux transitions optiques directes du silicium cristallin. En effet pour les systèmes Si-SiO<sub>2</sub> le point critique E1 semble disparaître pour des tailles de Si-nps inférieures à 3 nm, tandis que la contribution E2 à la fonction diélectrique reste inchangée [12][13].

A contrario, très peu de publications traitent des études des systèmes Si-nps-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par ES. Certaines révèlent que les fonctions diélectriques des Si-nps dans la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suivent la même évolution que dans le SiO<sub>2</sub>. Aucun effet de la matrice n'a été observé jusqu'à maintenant [14][15].

Dans cette étude nous avons réalisé des mesures d'ES sur des couches NSRS en fonction de l'excès de silicium qu'elles contiennent. Nous avons utilisé la loi de dispersion de Tauc-Lorentz (TL) pour déduire les paramètres optiques (indices optiques) globaux des couches NSRS et extraire à posteriori ceux des nanoparticules Si qui y sont enfouies. Bien que le modèle optique de TL soit originellement développé pour les matériaux massifs et homogènes, nous montrerons qu'il peut être valide lorsqu'il est appliqué à nos films hétérogènes et contenant des nanoparticules.

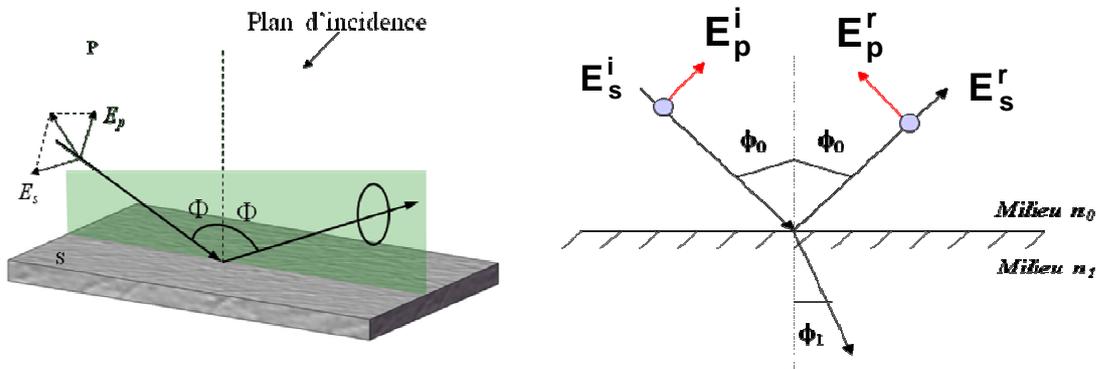
Dans un premier temps nous allons décrire la technique d'ES, les modèles géométriques utilisés. Ensuite nous analyserons les résultats expérimentaux et de simulation.

### 4.2.1. Ellipsométrie spectroscopique - Théorie et dispositif

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle est utilisée dans la caractérisation des couches minces (épaisseur, composition, propriétés optiques, etc...). Les mesures d'ellipsométrie ont l'avantage d'être non destructrices, non perturbatrices et rapides.

#### 4.2.1.1. Principe de l'ellipsométrie spectroscopique

Considérons une onde plane monochromatique arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, l'autre partie est réfléchi (cf. figure 4.5).



**Figure 4.5** Réflexions des différents axes de polarisation sur l'échantillon. Les composantes parallèles et perpendiculaires ne sont pas réfléchies de la même façon.

La polarisation du champ électrique de l'onde incidente peut être décomposée suivant deux vecteurs de base :

- $E_p$ , parallèle au plan d'incidence et associé au coefficient de réflexion complexe  $\tilde{r}_p$
- $E_s$ , perpendiculaire au plan d'incidence et associé au coefficient de réflexion complexe  $\tilde{r}_s$

Le changement de polarisation du champ électrique après réflexion ne se fait pas de manière identique pour les deux composantes, le comportement de la réflexion est donné par les deux coefficients de Fresnel déduits par la continuité des champs électrique et magnétique à l'interface entre les deux milieux [16] d'après les formules suivantes :

$$r_{01}^p = \frac{n_1 \cos(\Phi_0) - n_0 \cos(\Phi_1)}{n_1 \cos(\Phi_0) + n_0 \cos(\Phi_1)} = |r_{01}^p| e^{j\delta_p} \quad (4.1)$$

$$r_{01}^s = \frac{n_0 \cos(\Phi_0) - n_1 \cos(\Phi_1)}{n_0 \cos(\Phi_0) + n_1 \cos(\Phi_1)} = |r_{01}^s| e^{j\delta_s} \quad (4.2)$$

Les modules des deux coefficients  $\tilde{r}_p$  et  $\tilde{r}_s$  (respectivement  $|\tilde{r}_p|$  et  $|\tilde{r}_s|$ ) représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leurs phases,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , servent à caractériser la différence de phase introduite par la réflexion sur la couche mince que l'on cherche à caractériser. En ellipsométrie, les données utilisées ne sont pas les coefficients précédents mais les angles  $\psi$  et  $\Delta$  définis par l'équation (4.3).

$$\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (4.3)$$

Avec  $\tan \psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}$  le rapport des amplitudes complexes.

Et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  la différence de phase introduite par la réflexion.

#### 4.2.1.2. Dispositif de mesure

Les caractérisations ont été réalisées à l'InESS avec un ellipsomètre à modulation de phase UVISEL de marque HORIBA Jobin Yvon (figure 4.6). Les avantages de l'ellipsomètre à modulation de phase par rapport à l'ellipsomètre à modulation par éléments tournants sont la rapidité de modulation et l'absence de bruit « mécanique » induit par les optiques en rotation. Un descriptif détaillé de l'acquisition des données est reporté dans l'annexe C.

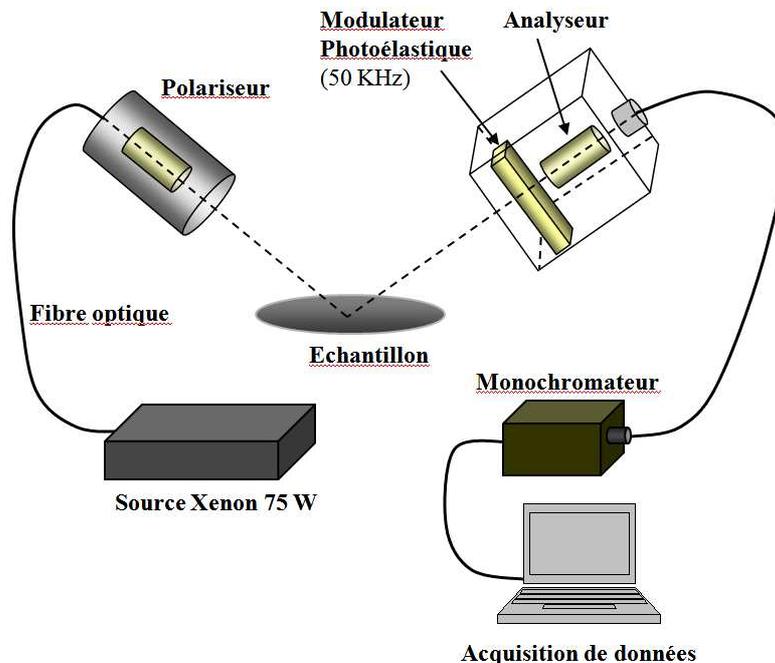


Figure 4.6 Schéma de principe de l'ellipsomètre à modulation de phase

Notre ellipsomètre mesure  $I_s$ ,  $I_c$  et  $I_n$  qui sont liées à  $(\psi, \Delta)$  par les équations suivantes :

$$I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \quad (4.4)$$

$$I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (4.5)$$

$$I_n = \cos 2\psi \quad (4.6)$$

Les mesures sont réalisées sur la gamme d'énergie 1.5 – 5.9 eV sous un angle d'incidence de 70° à température ambiante.

Nous avons remarqué pour tous les échantillons que :

$$I_n^2 + I_c^2 + I_s^2 = 1 \quad (4.7)$$

Ceci suggère qu'il n'y a pas de dépolarisation due à une éventuelle irrégularité d'épaisseur sous le faisceau lumineux.

Avec ces expressions, les angles  $\psi$  et  $\Delta$  sont déterminés. Les données brutes des mesures d'ellipsométrie ne sont pas directement exploitables. Un modèle de dispersion est utilisé pour remonter aux caractéristiques de la couche déposée en ajustant les paramètres adéquats. Nous avons utilisé le modèle de Tauc-Lorentz [17] pour déterminer l'épaisseur, l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  d'une couche diélectrique sur un silicium par exemple, pour un spectre allant de 210 nm jusqu'à 880 nm. La caractérisation donne donc accès à l'indice optique complexe  $\tilde{N}$  défini par l'expression suivante :

$$\tilde{N} = n + ik \quad (4.8)$$

Dans ces modèles, les paramètres calculés ( $I_c^{cal}$ ,  $I_s^{cal}$ ) sont ajustés aux mesures brutes ( $I_c^{exp}$ ,  $I_s^{exp}$ ) par l'intermédiaire de l'algorithme Levenberg-Marquardt [18]. La qualité de la modélisation est donnée par la valeur du  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = (2N - M - 1)^{-1} \cdot \sum_{i=1}^N \left[ \left( I_{s,i}^{exp} - I_{s,i}^{cal} / \sigma_{I_s} \right)^2 + \left( I_{c,i}^{exp} - I_{c,i}^{cal} / \sigma_{I_c} \right)^2 \right] \quad (4.9)$$

Où  $N$  est le nombre de données,  $\sigma$  leurs erreurs correspondantes et  $M$  le nombre de paramètres inconnus. Cependant, le  $\chi^2$  est simplement un critère mathématique. Il est très important de prendre également en compte le sens physique des résultats de simulation.

#### 4.2.1.3. Le modèle optique appliqué aux couches NSRS

Les études ellipsométriques des propriétés optiques ont été réalisées par l'intermédiaire de la loi de dispersion utilisant les fonctions diélectriques décrites par le modèle de TL. Les formules de dispersion sont des expressions mathématiques qui décrivent la dépendance en énergie des fonctions diélectriques ( $\epsilon_r, \epsilon_i$ ) ou des paramètres optiques ( $n, k$ ). Les relations mathématiques permettant de passer de l'un à l'autre sont rappelées ci-dessous :

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_i = 2 \cdot n \cdot k \quad (4.12)$$

La loi de dispersion du modèle de TL [17][19][20] est définie comme suit :

- La partie imaginaire de la fonction diélectrique combine l'expression empirique de Tauc pour le commencement du bord de bande avec l'élargissement classique d'un oscillateur de Lorentz :

$$\varepsilon_i(E) = \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \Theta(E - E_g) \quad (4.13)$$

Avec  $\Theta(E - E_g)$  la distribution de Heaviside qui vaut zéro lorsque  $E < E_g$  et 1 lorsque  $E > E_g$ .

- La partie réelle est obtenue en réalisant l'intégration de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon^\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} d\xi \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} \quad (4.14)$$

Avec P la valeur principale de Cauchy,  $\varepsilon^\infty$  la constante diélectrique pour les hautes énergies.

Dans le modèle de TL, cinq paramètres sont utilisés pour réaliser la simulation. A (eV) représente la force d'oscillation,  $E_0$  (eV) représente l'énergie du pic d'absorption, C (eV) représente le paramètre d'élargissement associé au pic d'absorption,  $E_g$  (eV) est l'énergie de gap,  $\varepsilon^\infty$  est la constante diélectrique pour les hautes énergies. Pour exemple, les paramètres généralement obtenus pour décrire les fonctions diélectriques du nitrure de silicium stœchiométrique a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et du silicium amorphe a-Si par l'intermédiaire du modèle de TL sont reportés dans le tableau 4.b.

Matériau	A(eV)	E <sub>0</sub> (eV)	C(eV)	E <sub>g</sub> (eV)	ε <sup>∞</sup>
a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	59,2 ± 7,9	6,78 ± 0,18	0,49 ± 0,14	4,50 ± 0,06	3,10 ± 0,17
a-Si	169 ± 2	3,58 ± 0,01	2,15 ± 0,03	1,39 ± 0,01	0,74 ± 0,20

**Tableau 4.b** Paramètres du modèle de Tauc-Lorentz (TL) associé au nitrure de silicium et au silicium amorphe [17]

Dans le cas des Si-nps, l'énergie de gap associée aux Si-nps pourra directement être extraite des paramètres de TL appliqués aux Si-nps. Une autre possibilité sera de déduire cette énergie de gap par l'intermédiaire de la représentation de Tauc. Dans ce dernier cas le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être déduit de l'expression des fonctions diélectriques associées aux Si-nps par l'intermédiaire de la formule suivante :

$$\alpha = (4 \cdot \pi / \lambda) \cdot \left( \frac{(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} - \epsilon_r}{2} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

Il est ensuite possible d'extrapoler le domaine linéaire de  $(\alpha \cdot E)^{1/2}$  en utilisant la représentation de Tauc :

$$(\alpha \cdot E)^{1/2} = B \cdot (E - E_g^{Tauc}) \quad (4.16)$$

Où B est le coefficient de régression linéaire de la droite et  $E_g^{Tauc}$  l'énergie de gap de Tauc.

#### 4.2.1.4. Théorie des milieux effectifs - Bruggeman

Pour analyser un matériau composite telles que nos couches NSRS, les théories des milieux effectifs (TME) sont d'une grande utilité. En effet, avec les TME il est possible de déterminer soit la présence d'une rugosité de surface soit la fraction volumique d'une inclusion dans un matériau hôte.

Nous avons utilisé l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman qui décrit les propriétés optiques du milieu composite dans lequel les inclusions et la matrice hôte possèdent des rôles équivalents. Ainsi la fonction diélectrique du matériau hôte, en l'occurrence la couche NSRS contenant les Si-nps, est définie comme suit :

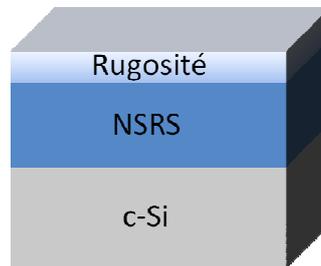
$$f_{Si_3N_4} \cdot \frac{\epsilon_{Si_3N_4} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Si_3N_4} + 2 \cdot \epsilon_{eff}} + f_{Si-nps} \cdot \frac{\epsilon_{Si-nps} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Si-nps} + 2 \cdot \epsilon_{eff}} = 0 \quad (4.17)$$

Où  $f_{Si_3N_4}$  et  $f_{Si-nps}$  sont respectivement les fractions volumiques du nitrure de silicium stœchiométrique et des nanoparticules de silicium ;  $\epsilon_{Si_3N_4}$ ,  $\epsilon_{Si-nps}$  et  $\epsilon_{eff}$  sont respectivement les fonctions diélectriques du nitrure de silicium, des Si-nps et du milieu effectif.

#### 4.2.2. Extraction des paramètres optiques des films NSRS

Nous avons tout d'abord considéré notre structure à analyser comme une succession de plusieurs éléments: substrat / film de NSRS / rugosité / air, en considérant le film NSRS comme une couche homogène (cf. figure 4.7). Cette représentation géométrique suppose la présence d'une interface nette entre le substrat de silicium monocristallin et les couches NSRS. Comme la présence de rugosités est généralement observée dans les couches  $SiN_x$  déposées par PECVD [21], nous avons défini celle-ci comme un milieu effectif de Bruggeman

équivalent à 50 %vol. de nitrure de silicium et 50 %vol. de vide [18]. Ce modèle géométrique est utilisé pour caractériser aussi bien les couches NSRS après dépôt que celles après recuit de formation à 1100°C/30 min sous azote.



**Figure 4.7** Représentation géométrique utilisée pour caractériser les couches NSRS comme des films homogènes

Nous avons tout d’abord extrait les données géométriques de nos échantillons NSRS à partir des spectres ES dans le domaine du visible [1.5 – 3.5 eV]. Dans ce domaine d’énergie, le coefficient d’extinction du nitrure de silicium est nul ou proche de zéro. Les épaisseurs des films et les rugosités déterminées sur nos couches sont rassemblées dans le tableau 4.c en fonction de l’excès de silicium.

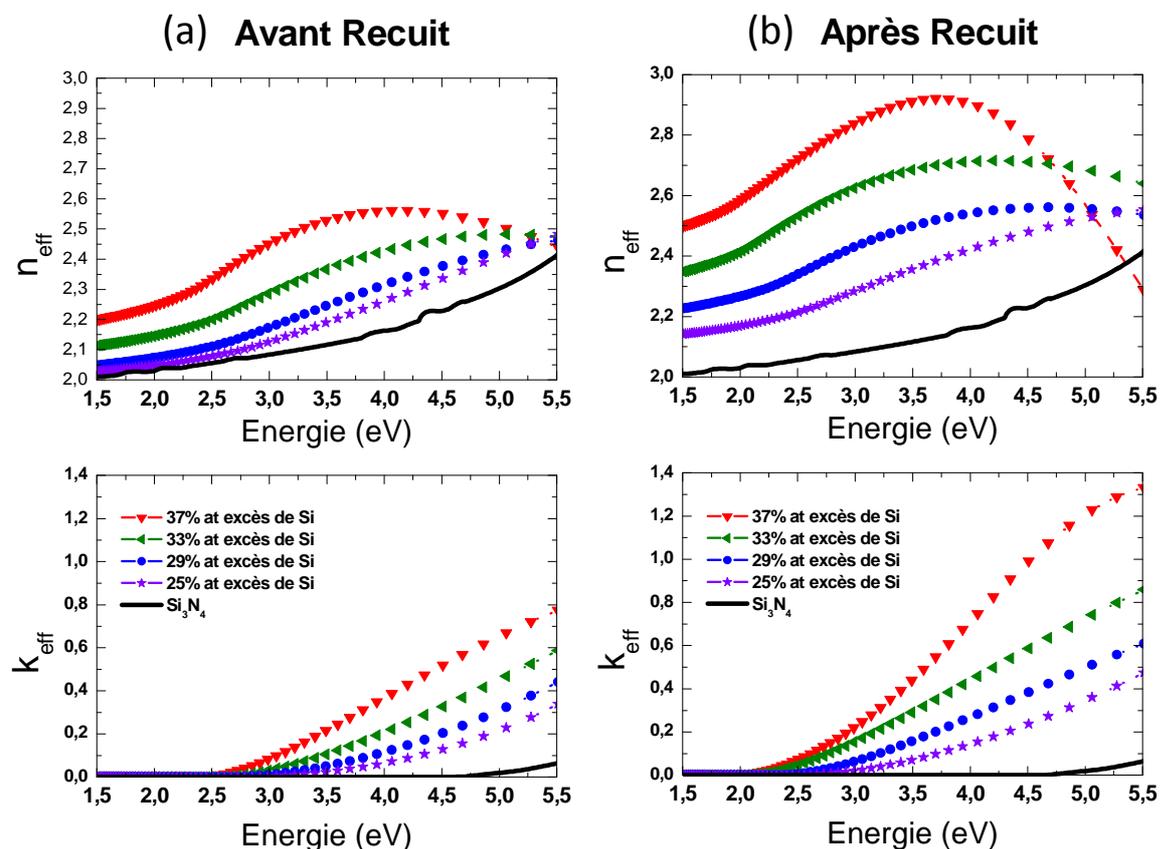
NSRS Excès de Si		Epaisseur (nm)			$\chi^2$
		Couche NSRS	Couche de rugosité	Totale du film	
37%at.	Non recuit	122.7 ± 0.3	3.1 ± 0.1	125.8	2.13
33%at.	Non recuit	123.3 ± 0.2	2.7 ± 0.1	126.0	0.98
29%at.	Non recuit	133.5 ± 0.2	2.4 ± 0.1	135.9	1.05
25%at.	Non recuit	138.4 ± 0.1	2.1 ± 0.1	140.6	0.35
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
37%at.	Recuit	99.0 ± 0.5	7.2 ± 0.3	106.2	9.45
33%at.	Recuit	102.2 ± 0.4	5.8 ± 0.2	108.0	5.00
29%at.	Recuit	114.0 ± 0.3	4.1 ± 0.2	118.2	3.54
25%at.	Recuit	123.4 ± 0.2	3.8 ± 0.1	127.3	1.28

**Tableau 4.c** Epaisseurs des couches NSRS avant et après recuit, déduites par l’intermédiaire du modèle de Tauc-Lorentz en fonction de l’excès de silicium qu’elles contiennent.

Les valeurs du  $\chi^2$  relativement faibles (inférieures à 10) confirment l’idée que le modèle géométrique utilisé décrit correctement la structure des échantillons. Comme attendu, la rugosité de surface augmente lorsque l’excès de silicium croît dans les couches NSRS. L’épaisseur des couches NSRS augmente légèrement lorsque le rapport de gaz augmente. Après recuit, on observe une contraction des couches NSRS associée à une légère augmentation de la rugosité de surface des couches. Cette observation est associée à la

réorganisation structurale (densification) des couches rendue possible par la désorption de l'hydrogène et la diffusion des atomes de Si et N lors du recuit thermique.

Les paramètres optiques effectifs des couches NSRS avec différents taux d'excès de Si ont pu être obtenus par l'intermédiaire de la simulation. Les résultats sont reportés sur la figure 4.8. Les indices optiques du nitrure de silicium stœchiométrique sont également reportés pour comparaison.



**Figure 4.8** Paramètres optiques des NSRS obtenus **(a)** avant recuit et **(b)** après recuit

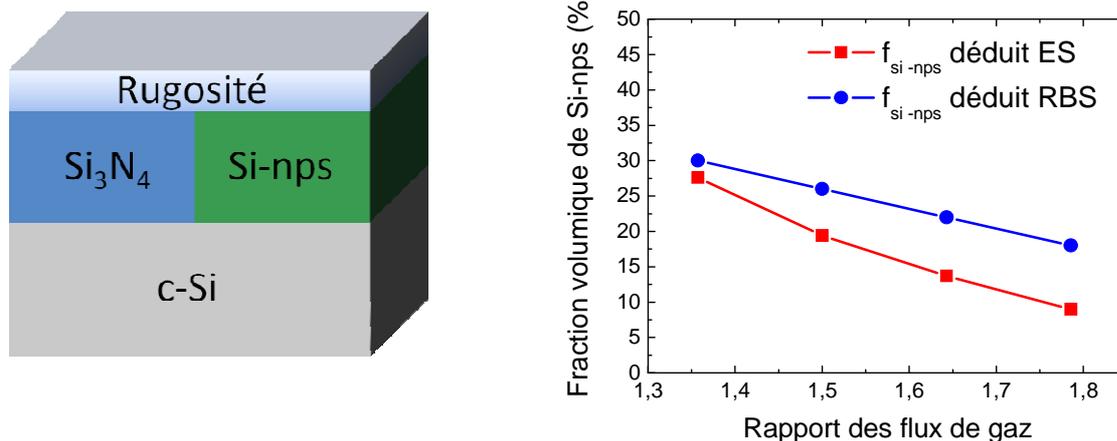
On remarque que les indices effectifs des films NSRS avant et après recuit sont bien supérieurs aux indices optiques du nitrure de silicium stœchiométrique. De plus lorsque l'excès de Si inclus dans la couche NSRS augmente, les paramètres optiques ont tendance à croître également pour se rapprocher de ceux du silicium amorphe. Après recuit, les indices optiques sont également légèrement rehaussés pour un même excès de silicium contenu dans un film NSRS avant recuit.

Sur la figure 4.8, comme nous l'avons déjà remarqué dans le chapitre 3, lorsque l'excès de Si augmente, les coefficients d'extinction des couches augmentent. Les coefficients d'extinction sont directement liés aux coefficients d'absorption par la formule (3.2). L'absorption entre 1,5 et 3 eV (visible) de plus en plus marquée avec l'excès de Si qui augmente sera problématique dans le cadre d'applications de type décalage spectral dans les cellules photovoltaïques. En effet, bien qu'une forte absorption dans l'UV soit nécessaire pour le down shifting (DS), l'absorption dans le visible ne serait que préjudiciable au rendement de la cellule photovoltaïque.

### 4.2.3. Extraction des paramètres optiques des Si-nps des couches NSRS

Maintenant que nous avons extrait les paramètres géométriques de nos couches (épaisseur, rugosité), nous appliquons un autre modèle géométrique à la couche NSRS recuite et qui tient compte de la séparation de phase entre les Si-nps de silicium et le nitrure de silicium. Ce modèle considère la structure suivante : substrat / Si-nps + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / rugosité / air comme l'illustre la figure 4.9(a). Dans ce modèle nous avons supposé que la distribution de Si-nps est uniforme dans la couche NSRS après recuit. Les paramètres structuraux (épaisseur, rugosité) sont fixés grâce aux valeurs déterminées précédemment.

Pour déterminer la fraction volumique (Fv) de silicium contenue dans les couches NSRS après recuit, la loi de mélange de Bruggeman est utilisée entre les propriétés optiques référencées du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a-Si and c-Si. Ces constantes optiques sont tirées de la littérature. Les données de Fv déduites des mesures ES sont reportées sur la figure 4.9(b). Elles sont comparées à celles extraites des analyses RBS présentées précédemment.

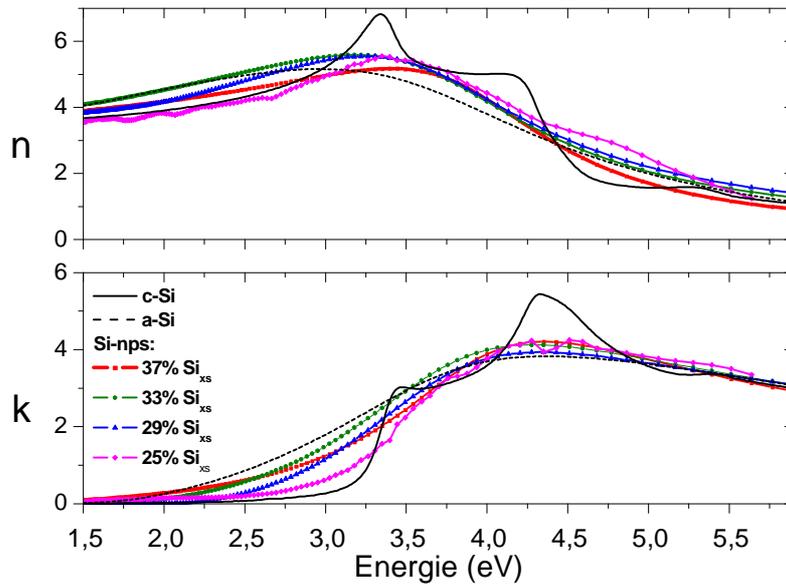


**Figure 4.9 (a)** Modèle géométrique utilisé pour caractériser les propriétés optiques des couches NSRS comme des films composites ; **(b)** Evolution de la fraction volumique occupée par les Si-nps en fonction du rapport des flux de gaz R.

La fraction volumique de silicium contenue dans les couches diminue lorsque R augmente. Cette tendance confirme que le modèle « composite » décrit convenablement la structure, puisqu'elle corrobore les mesures RBS. Le désaccord est probablement dû aux différentes erreurs accumulées lors des différentes extractions et simulations. On peut remarquer que cet écart est d'autant plus important que la fraction volumique est faible, donc difficile à extraire.

Dans la suite des analyses, nous avons fixé tous les paramètres géométriques (épaisseur, rugosité) et structuraux (fraction volumique des Si-nps) et simulé la fonction diélectrique des particules de silicium par l'intermédiaire de la loi de dispersion de TL. Les meilleures corrélations sont obtenues lorsqu'un seul oscillateur est utilisé dans la formule de TL.

Les paramètres optiques  $n$  et  $k$  exclusivement des particules Si sont reportés sur la figure 4.10. En effet, la matrice n'est plus considérée ici.



**Figure 4.10** Propriétés optiques des Si-nps extraites de la modélisation ES en fonction de l'excès de silicium contenu dans les couches NSRS.

Les paramètres optiques des particules de silicium ont globalement des amplitudes intermédiaires entre le silicium amorphe et le silicium cristallin. Plus l'excès de silicium contenu dans les couches NSRS recuites augmente, plus les paramètres optiques des Si-nps se rapprochent de ceux du matériau a-Si. On peut remarquer que les pics associés aux points critiques E1 et E2, généralement observés dans le spectre du silicium cristallin, diminuent et fusionnent pour ne donner qu'une seule bande d'absorption dans les Si-nps observées. Cette diminution pourrait être interprétée comme la disparition des effets excitoniques dans la transition E1. Ce pic est également élargi de manière analogue au silicium amorphe. Ce type de comportement a déjà été observé par d'autres groupes [12] [15] pour des tailles de nanoparticules Si de l'ordre de 3 nm.

Grâce à la modélisation, l'énergie de gap des particules Si est directement donnée par l'intermédiaire des paramètres TL. Ces énergies de gap sont reportées dans le tableau 4.c. Il est également possible de déduire  $E_g$  des Si-nps par la représentation de  $T_{auc}$  décrite précédemment. Ces données sont également reportées dans le tableau 4.d.

Excès de silicium (%at.)	25	29	33	37
$E_{g_{Tauc}}$ (eV)	2,1	2,0	1,62	1,1
$E_{g_{TL}}$ (eV)	2,07	1,98	1,57	0,9
Diamètre des Si-ncs (nm)	$2,8 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$	$5 \pm 0,5$	n.a.

**Tableau 4.d** Energies de gap des Si-nps extraites des analyses ES sur les couches NSRS et estimation de la taille moyenne des Si-nps d'après la formule (4.18).

Les énergies de gap déduites par la représentation de Tauc ou directement déduite du modèle TL sont très proches. Elles varient de 1,1 à 2,1eV lorsque l'excès de Si dans la couche NSRS varie de 37 à 25 %at..

Selon la littérature, l'énergie de gap des Si-nps peut être reliée à leurs tailles moyennes (cf. chap 2). Cependant ces relations sont déduites des mesures PL, et ne prennent donc pas en compte l'existence éventuelle d'un décalage de Stokes entre la luminescence et l'absorption optique des Si-nps. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser la formule de Zunger et al. [22] déduite de la méthode de calcul semi-empirique des pseudo-potentiels :

$$E_g^{conf}(d) = 1,167 + \frac{88,34}{d^{1,37}} \quad (4.18)$$

Avec  $E_g^{conf}$  l'énergie de gap des Si-nps (eV) et d le diamètre des nanoparticules (angströms).

Pour aller au bout de notre démarche, les tailles moyennes des Si-nps contenues dans les couches NSRS ont été déduites par l'intermédiaire de la formule (4.18). Les valeurs extraites sont présentées dans le tableau 4d. Des tailles de 3 à 5 nm sont déduites pour les échantillons présentant un taux d'excès inférieur ou égal à 33 %at. Les ordres de grandeur de ces valeurs sont cohérents avec les valeurs déduites des mesures Raman.

### 4.2.4. Résumé

L'ellipsométrie spectroscopique a été utilisée pour caractériser les films NSRS. Deux représentations géométriques ont été nécessaires pour décrire correctement nos structures composites.

Le premier modèle a permis de déterminer les paramètres géométriques des couches NSRS (épaisseurs, rugosité) et par la suite de déduire les paramètres optiques (indice de refraction et coefficient d'extinction) effectifs des couches de NSRS en fonction de l'excès de silicium qu'elles contiennent. Nous avons constaté que les constantes optiques des films NSRS augmentent lorsque l'excès de silicium croît.

Le second modèle a permis d'estimer la fraction volumique de Si-nps contenues dans nos couches NSRS. Comme attendu, la fraction volumique de Si décroît lorsque le rapport des flux de gaz utilisés pour déposer les couches NSRS augmente. Ceci est en accord avec les excès de Si déduits des mesures RBS. La modélisation des paramètres optiques des nanostructures obtenues par le modèle de TL est une bande large similaire à celle du silicium amorphe. L'évolution de l'énergie de gap extraite est cohérente avec une diminution de l'excès de Si présent dans les couches NSRS. Une estimation de la taille des Si-nps a pu être donnée, et des valeurs de 3 à 5 nm ont été déduites.

L'ellipsométrie spectroscopique semble donc être une méthode intéressante pour la caractérisation des nanoparticules enfouies dans une matrice diélectrique. Cependant, un développement très rigoureux des modèles optiques à appliquer à ces structures composites doit être poursuivi (cf. thèse en cours : Al-Saleh Keita, LPMD de Metz).

### 4.3. Microscopie électronique en transmission des couches NSRS

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil d'imagerie particulièrement puissant car il permet d'observer les matériaux à l'échelle nanométrique. Le principe de la MET est rappelé brièvement dans l'annexe D. Pour nos travaux, compte-tenu de la disponibilité de cet équipement et de la minutie nécessaire à la préparation des échantillons, la MET n'a pas pu être utilisée de manière routinière. Pour autant, c'est la MET et ses différentes techniques d'imagerie (MET en champ clair, MET en champ sombre, MET en haute résolution, MET filtrée en énergie, etc...) qui permettent d'apporter des informations fiables sur la présence de Si-nps, leurs formes et leurs densités.

Pour la préparation de nos échantillons, nous avons utilisé une méthode standard incluant un polissage mécanique et un bombardement ionique (voir annexe E). La mesure des paramètres caractéristiques de la population de nanocristaux réalisée sur des échantillons amincis en vue de coupe a posé un grand nombre de difficultés. En effet, la différence entre les numéros atomiques et les densités atomiques du Si et du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  étant faible, il a été impossible d'imager individuellement des nanocristaux de Si enfouis dans du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par l'observation MET en champ clair de l'échantillon. Il en a été de même par les techniques de contraste de Fresnel. Deux autres techniques couramment utilisées par les microscopistes ont été testées pour mesurer ces paramètres : la MET-HR et la MET en champ sombre (cf. annexe D). Ces deux techniques ont déjà été explorées pour permettre la visualisation des Si-nps dans une matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cependant, bien que pertinentes, elles ne permettent pas une analyse complète de la population de nanoparticules. Pour s'affranchir de cette difficulté, la MET filtrée en énergie (MET-FE) a été mise en œuvre avec succès. Nous allons dans la suite exposer les avantages et les inconvénients des différentes méthodes MET lorsqu'elles sont appliquées aux structures que nous étudions: les Si-nps enfouies dans la matrice de nitrure de silicium.

#### 4.3.1. Limitations des techniques MET pour l'observation de Si-nps

##### 4.3.1.1. MET en haute résolution

Pour observer correctement un cristal en haute résolution, il faut que les plans cristallins soient en condition de diffraction de Bragg par rapport au faisceau incident. Cette condition majeure rend « l'observation » des cristallites difficiles. Nous n'observons concrètement qu'une petite proportion de la population de nanocristaux, de surcroît difficilement évaluable. La mesure de densité surfacique des nanocristaux de silicium dans le SiN est alors clairement impossible sur de telles images. Un exemple concret de ces propos sera détaillé par la suite.

Par ailleurs, dans les régions très minces de l'échantillon étudié, la probabilité d'observer les interférences liées aux plans cristallins augmente lorsque la taille du nanocristal diminue. Ce phénomène est dû à un effet dit « de potentiel ouvert » [23]. En revanche, lorsque l'épaisseur de la région observée augmente, le contraste dû aux très petits nanocristaux est

plus facilement perdu dans le bruit de fond [24]. Ainsi des nanocristaux de tailles différentes n'ont pas la même probabilité d'être aperçus et cette probabilité est également fonction de l'épaisseur de l'échantillon examiné. Finalement, la couche superficielle des nanocristaux est trop mince pour être imagée comme une colonne atomique : la taille des nanocristaux ainsi déterminée ne peut donc être considérée que comme une limite inférieure de la taille réelle.

En résumé, la MET-HR s'est avérée être une technique fastidieuse, longue et surtout sélective pour notre système (Si-nps/SiN<sub>x</sub>). Les mesures sont peu reproductibles et sous-estiment la taille des nanocristaux. Il est important de rappeler que dans la littérature la majorité des études sur les nanocristaux de silicium est basée sur les images MET-HR. En effet, la MET-FE est une technique relativement récente et les groupes de recherche disposant de cette méthode de manière systématique sont peu nombreux. Cela signifie que d'importantes erreurs et artefacts ont été publiés dans le passé mais aussi actuellement, lorsqu'elles sont basées exclusivement sur les mesures MET-HR.

### 4.3.1.2. MET en champ sombre

La MET en champ sombre permet également d'observer les nanocristaux de Si enfouis dans le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dans ce type d'images, le contraste est dû aux électrons diffractés par les nanocristaux dont une famille de plans est en condition de Bragg par rapport au faisceau incident. Dans ce type d'imagerie, la probabilité d'observation d'un nanocristal est indépendante de sa taille et le contraste dû aux nanocristaux est important même pour de petits nanocristaux (jusqu'à 1 nm de diamètre). De plus, les observations en champ sombre sont moins dépendantes de l'épaisseur de la région observée par rapport à celles réalisées en MET-HR.

Le principal avantage de cette technique est la possibilité d'observation des nanocristaux à un grandissement beaucoup plus faible qu'en MET-HR ( $\approx 10$  fois inférieur). Un plus grand nombre de particules pourra alors être observé dans la matrice. Ceci permet d'améliorer la statistique des histogrammes de distribution de tailles. Cependant, comme c'est le cas en MET-HR, la MET en champ sombre est dépendante de l'orientation des nanocristaux. Les nanocristaux imagés représentent seulement une faible fraction de la population présente dans la région observée.

### 4.3.1.3. MET filtrée en énergie

L'imagerie filtrée en énergie n'est plus une image de l'objet formée par tous les électrons transmis dans le faisceau direct comme pour une image en champ clair, mais une image formée avec seulement une partie de ces électrons transmis qui ont été sélectionnés en fonction de la perte en énergie qu'ils ont subie. Techniquement, ceci peut être réalisé en formant directement l'image associée à une famille d'électrons sélectionnés en fonction de leur énergie à la sortie du spectromètre EELS (electron energy loss spectroscopy). Lorsqu'elle est menée dans le domaine des faibles pertes d'énergie, cette méthode permet de réaliser une cartographie chimique qui est sélective par rapport à la structure électronique de la phase. Dans notre cas, la signature plasmon de la phase, qui rend compte de la population

des électrons de valence, est utilisée pour réaliser la cartographie EELS. Cette méthode permet une observation et une analyse rapide des échantillons. Le gain en temps est alors considérable par rapport à la MET-HR. De plus, cette technique faisant intervenir les chocs inélastiques des électrons avec la matière est indépendante de la nature (amorphe ou cristalline) dans le cas des nanoparticules de silicium [25]. Cette méthode est généralement appelée MET-FE et peut être réalisée avec une source cohérente d'électrons (source à émission de champs), un spectromètre ayant une détection en 2D et équipé à sa sortie dans le plan de dispersion spectrale d'une fente de sélection en énergie des électrons.

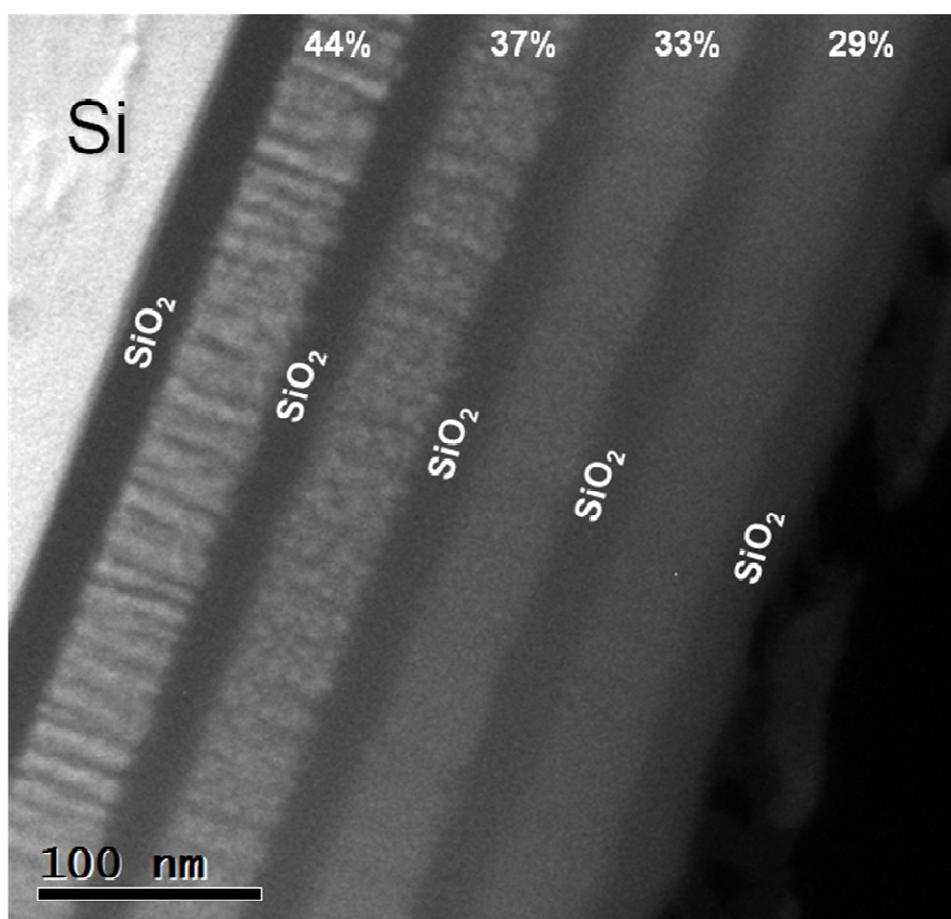
Dans notre cas, nous avons utilisé ce système avec le filtre en énergie dernière génération (GIF TRIDIEM) attaché en bas de la colonne du microscope JEOL 2100FCs fonctionnant à 200 keV et installé au laboratoire IPCMS en 2009. C'est l'unique technique d'imagerie qui nous a permis d'observer l'intégralité des nanoparticules de silicium dans une matrice de nitrure de silicium, c'est-à-dire toutes les particules présentes sur la zone observée, et ce indépendamment de leur état (cristallin ou amorphe) et de leur orientation.

Cependant, cette méthode a également ses limites, comme la résolution spatiale, l'élargissement du faisceau au sein de l'échantillon et les artefacts d'irradiation. En effet, la résolution spatiale d'une image MET-FE dépend de nombreux paramètres, comme la stabilité électrique et mécanique de l'instrumentation, le design des optiques électroniques, et la source d'électrons. Si tous ces paramètres sont optimisés, des limites plus fondamentales deviennent prépondérantes. Par exemple la diffusion élastique dans l'échantillon entraîne la dispersion du faisceau, surtout dans les échantillons épais, ce qui limite la résolution spatiale du signal inélastique. La largeur du potentiel d'interaction associé à la diffusion inélastique impose également une limite de résolution spatiale. On parle de délocalisation de la diffusion inélastique [26]. Les valeurs théoriques que l'on peut calculer dans le cas d'une interaction vers 17 eV sont encore controversées selon les formules de calcul utilisées et peuvent conduire à des valeurs diverses. Récemment, Egerton [27] a estimé, au regard des travaux reportés dans la littérature, la résolution spatiale dans le cas de plasmon de silicium dans une matrice d'oxyde de silicium à environ 1,5 nm.

Également, dans les échantillons sensibles au faisceau d'électrons, ce dernier peut induire de façon temporaire ou permanente des modifications de la structure en surface ou dans le volume de l'échantillon. Lors d'interactions inélastiques, on peut observer des déplacements d'atomes, des changements de structures, ou une perte de masse de l'échantillon. Dans certaines configurations, on voit également apparaître de la matière carbonée susceptible de détériorer l'image TEM. Ainsi, plusieurs travaux ont mis en évidence l'apparition de nanoparticules de silicium au sein de films de silices après irradiation par un faisceau de 200 keV [28],[25]. Ces expériences ont montré que les temps d'acquisition doivent être inférieurs à la minute avec une dose inférieure à  $10^8 \text{C/m}^2$  pour éviter tout problème de nucléation induite par le faisceau d'électrons. Pour nos analyses MET-FE, nous nous sommes placés dans ces conditions pour éviter tout artefact d'irradiation sous faisceau.

### 4.3.2. Analyse TEM des couches NSRS en fonction de leur excès de silicium

Afin d'optimiser la laborieuse préparation des échantillons pour les observations MET, nous avons opté pour la préparation de 4 couches superposées de films  $\text{SiN}_x$  avec différents excès de silicium (44 %at., 37%at., 33%at., 29%at.) sur un même substrat. L'échantillon est ainsi composé de quatre couches de 50 nm de nitrure de silicium de stœchiométries différentes séparées par des couches barrières de 20 nm d'oxyde de silicium. Après dépôt par MW-PECVD, l'ensemble a été recuit à 1100°C/30min sous  $\text{N}_2$ . L'image MET-FE de cet échantillon est présentée sur la figure 4.11.



**Figure 4.11** Image MET-FE d'un échantillon recuit à 1100°C/30 min sous  $\text{N}_2$  composé de 4 couches NSRS de 50 nm chacune. Ces couches de NSRS comportent des excès de silicium de 44 %at., 37 %at., 33 %at., 29 %at. et sont séparées par des couches barrières d'oxyde de silicium de 20 nm.

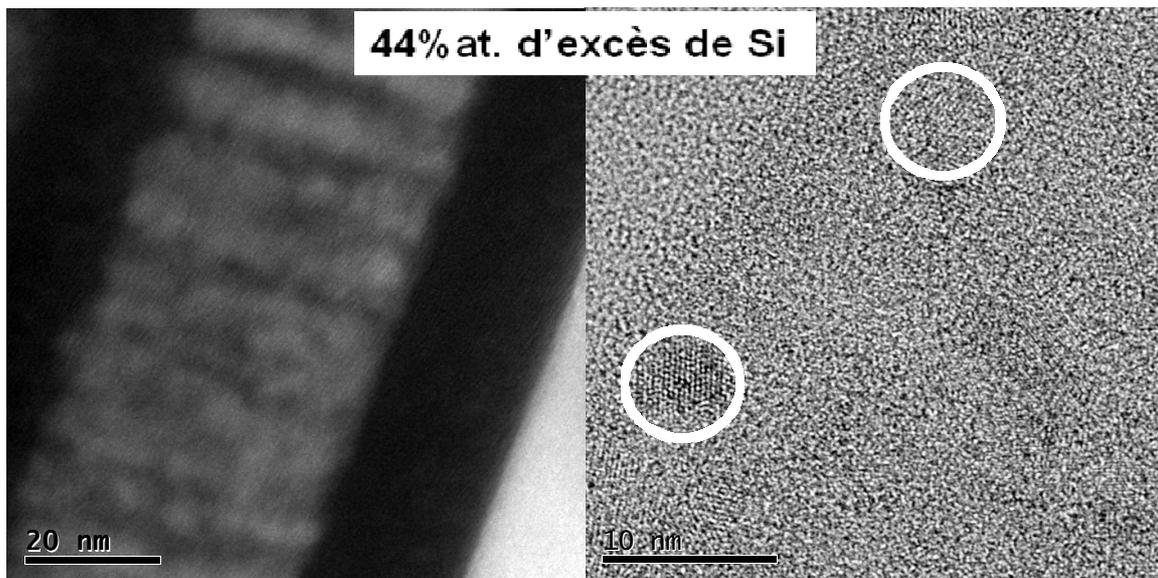
La méthode MET-FE permet une observation directe de toutes les particules de silicium. Les images correspondent à des distributions d'intensité de gris : les zones les plus lumineuses correspondent à des régions faites d'agrégats d'atomes de silicium et les zones les plus sombres correspondent à la matrice  $\text{SiN}_x$  ou  $\text{SiO}_2$ . Cette image donne une puissante vue d'ensemble des arrangements de silicium en fonction de l'excès de silicium contenu dans les couches NSRS.

On constate à première vue pour les couches NSRS avec les excès de silicium de 44 et 37 %at. la présence d'agrégats de silicium à l'intérieur des couches. Pour le film NSRS comportant le plus de silicium (44 %at.), on observe plus particulièrement des arrangements colonnaires. Dans les deux couches NSRS avec le plus faible excès de silicium (29 %at.), il est difficile de distinguer d'éventuelles nano-structurations. Nous avons entrepris d'analyser chaque couche individuellement.

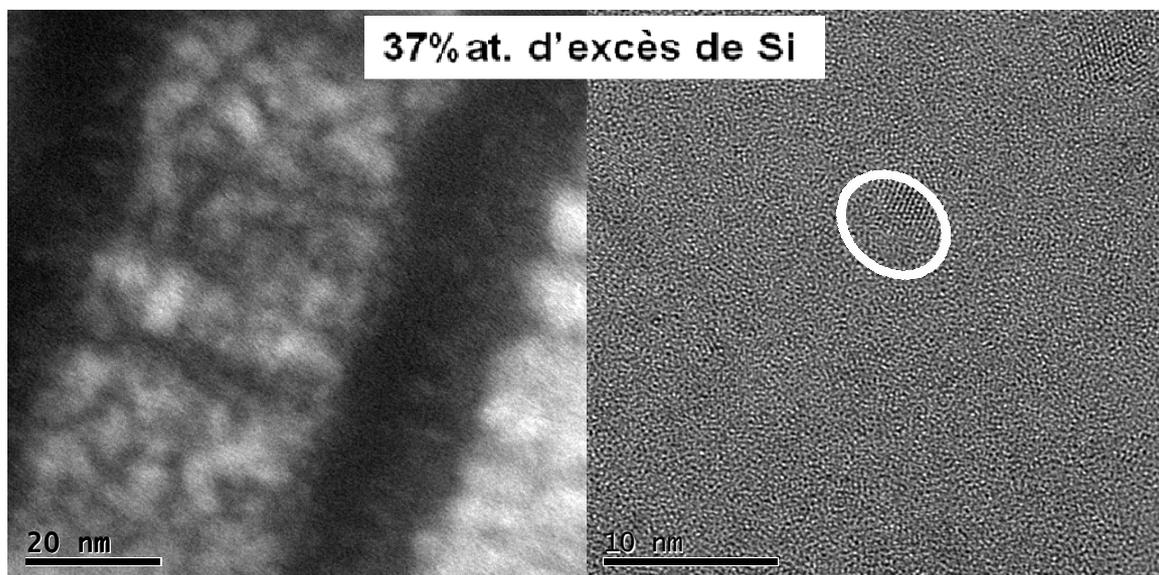
La figure 4.12 donne les images en MET-FE et en MET-HR de la couche mince NSRS comportant un excès de silicium de 44 %at. après recuit. Cette couche dévoile un arrangement de silicium colonnaire perpendiculaire au substrat. Ces colonnes ont un diamètre allant de 5 à 10 nm sur une longueur équivalente à l'épaisseur de la couche ( $\approx 50$  nm). L'observation en MET-HR met en évidence la structuration cristalline de ces colonnes. Cependant elle ne nous aurait pas permis de déterminer la structure colonnaire à elle seule. Nous pouvions nous attendre à ce comportement pour un fort excès de silicium dans une matrice étrangère. Effectivement, il a été démontré par Müller et al. [29] par l'intermédiaire d'une simulation Monte Carlo que pour un large excès de Si dans une matrice le mécanisme de séparation de phase était la décomposition spinodale tandis que pour des excès moins importants le mécanisme suivi était celui de la nucléation et croissance. La décomposition spinodale est un processus par lequel un mélange de deux constituants ou plus peut se séparer en régions distinctes de par leurs compositions et leurs propriétés. Elle diffère de la nucléation en ce que la séparation de phase due à la décomposition spinodale se produit à travers tout le matériau, et non uniquement au niveau de sites de nucléation. On peut noter que l'arrangement directionnel de la structure observée peut en partie être expliqué par la contrainte induite dans la couche lors du traitement thermique à haute température. Il faut ajouter que cette couche est très légèrement poreuse d'après les observations réalisées en champ clair (les images ne sont pas montrées ici).

La figure 4.13 montre les images MET-FE et MET-HR de la couche mince NSRS comportant un excès de silicium de 37 %at. après recuit à 1100°C/30min. L'image MET-FE dévoile une structure percolée d'agrégats de silicium. L'ordre cristallin de cette structure est confirmé par les mesures réalisées en MET-HR. Cette observation confirme les analyses  $\mu$ -Raman précédentes qui avait prédit le caractère cristallin de certaines nanoparticules de silicium. Il faut noter que la mesure MET-HR ne nous aurait pas permis d'identifier la nature percolée des agrégats de silicium cristallin, puisqu'elle nous révèle plutôt une faible densité de Si-ncs de  $\approx 5$  nm de diamètre, ce qui ne correspond pas à la réalité. L'image MET-FE a été essentielle pour ce type d'observation.

La forme et la dispersion des nanocristaux Si pour cet échantillon semblent indiquer que le mécanisme de séparation de phase est probablement la nucléation et croissance de nanocristaux de silicium jusqu'à leur coalescence induite par leurs fortes densités. Cependant la décomposition spinodale est aussi un mécanisme envisageable. De plus amples études doivent être réalisées pour élucider les cinétiques de séparation de phase.



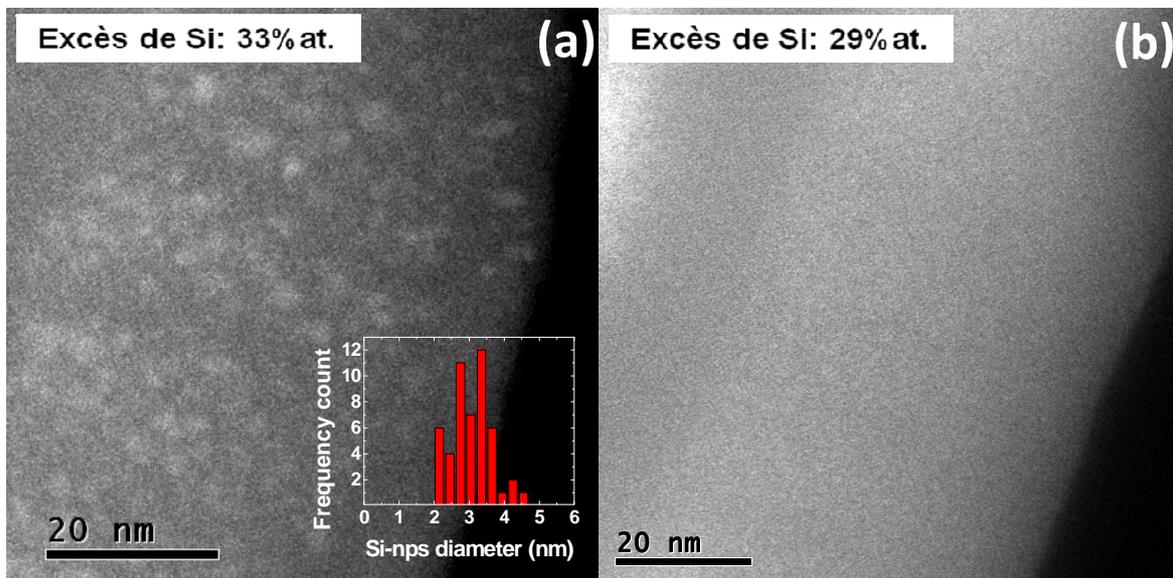
**Figure 4.12** Image MET filtrée énergie (à gauche) et en haute résolution (à droite) d'une couche NSRS comportant un excès de silicium de 44 %at. recuite à 1100°C/30min sous N<sub>2</sub>.



**Figure 4.13** Image MET filtrée énergie (à gauche) et en haute résolution (à droite) d'une couche NSRS comportant un excès de silicium de 37 %at. recuite à 1100°C/30min sous N<sub>2</sub>.

La figure 4.14(a) reporte l'observation en MET-FE de la couche mince NSRS comportant un excès de silicium de 33 %at. après recuit à 1100°C/30min. Cette couche contient une forte densité de nanoparticules de silicium ( $\approx 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) bien séparées les unes des autres. Aucune figure d'interférence liée aux plans cristallins n'a pu être observée en MET-HR, suggérant que les Si-nps sont principalement amorphes. Cette observation est en très bon accord avec les analyses  $\mu$ -Raman réalisées précédemment. La distribution de taille observée est centrée à 3 nm avec une déviation standard de 0,6 nm, comme le montre l'encart de la figure 4.14(a).

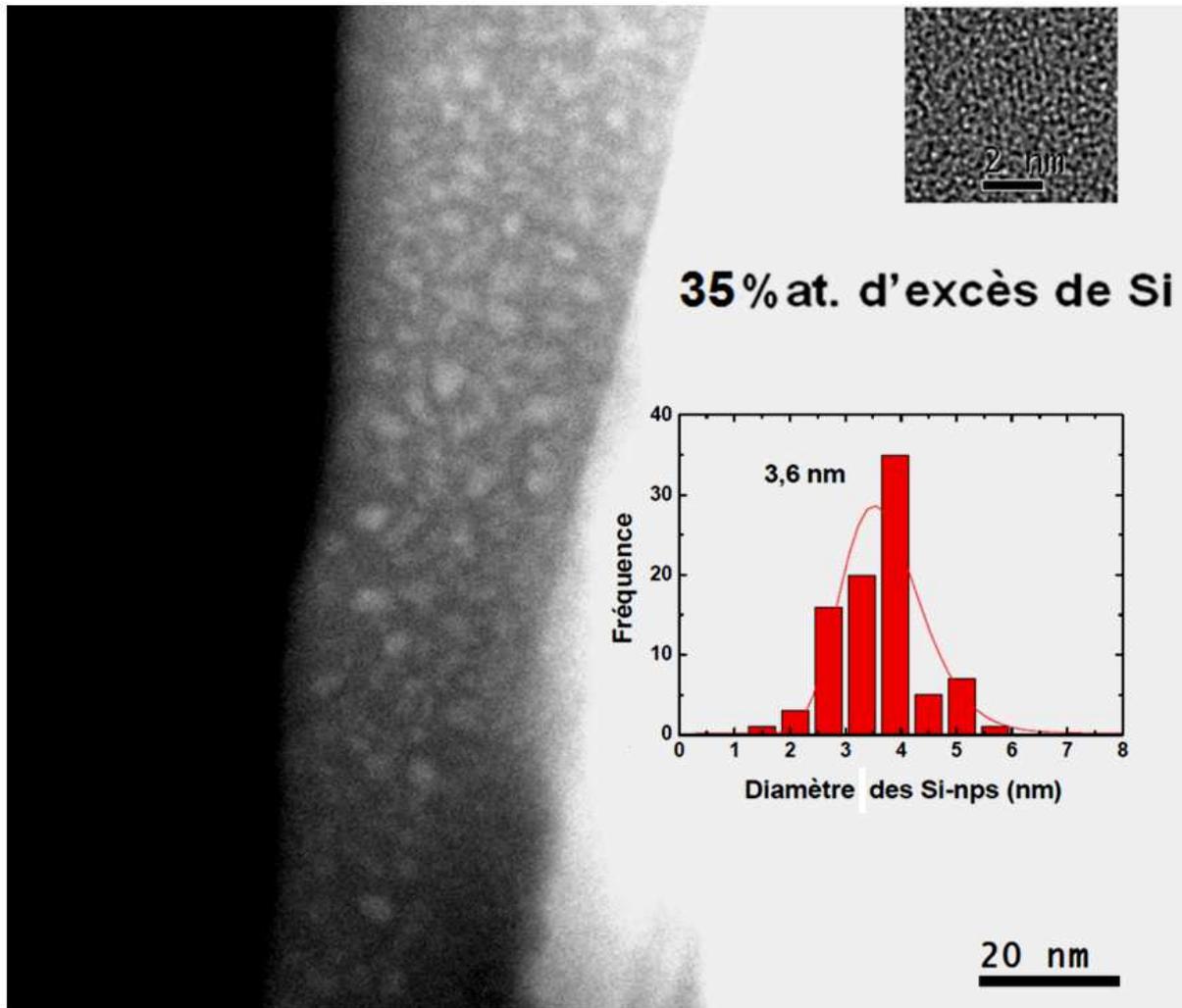
Enfin, la figure 4.14(b) reporte l'image MET-FE de la couche mince NSRS comportant un excès de silicium de 29 %at. après recuit à 1100°C/30min. L'image est homogène et aucune Si-nps n'est visible. Néanmoins, la taille de ces nanoparticules pourrait être inférieure à la limite de détection de la mesure MET-FE ( $\approx 2 \text{ nm}$ ), limitée par le contraste faible dans le cas du système Si-nps/SiN<sub>x</sub>.



**Figure 4.14 (a)** Image MET-FE d'une couche NSRS comportant un excès de silicium de 33 %at. recuite à 1100°C/30min sous N<sub>2</sub>. L'encart représente l'histogramme de distribution de tailles. **(b)** Image MET-FE d'une couche NSRS comportant un excès de silicium de 29 %at. recuite à 1100°C/30min sous N<sub>2</sub>.

Grâce à ces observations nous avons pu identifier les conditions expérimentales optimales pour réaliser une couche NSRS composée de Si-nps de 3 nm de diamètre en moyenne. Pour compléter notre étude nous avons analysé la couche NSRS avec un excès de silicium de 35 %at. En effet une structure intermédiaire entre les nanoparticules percolées et les nanoparticules isolées est attendue. Cette couche à 35 %at. d'excès de Si a été déposée seule sur un substrat de silicium, et non en multicouche comme les cas précédents.

La figure 4.15 reporte l'observation en MET-FE de cette couche NSRS mince à 35 %at. de Si recuite à 1100°C/30min.



**Figure 4.15** Image MET-FE d'une couche NSRS comportant un excès de silicium de 35 %at. recuite à 1100°C/30min sous N<sub>2</sub>. L'encart représente l'histogramme de distribution de tailles.

Cette couche contient bien une forte densité de Si-nps séparées les unes des autres. L'observation en MET-HR (reportée dans l'encart) a permis d'observer la présence de phases cristallines, confirmée également par analyse  $\mu$ -Raman. La distribution de taille observée est centrée à 3,6 nm comme le montre l'encart de la figure 4.15. La densité des Si-nps observées est estimée à  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Les données déduites sur la forme, la taille et la distribution des nanoparticules Si trouvées dans cette couche NSRS avec 35 %at. de Si en excès valident les observations MET de l'approche « multi »-couche précédente puisque les résultats obtenus correspondent aux prévisions avancées.

## 4.4. Comparaison des analyses structurales déduites des différentes méthodes

Nous avons poussé l'utilisation des techniques de spectroscopie Raman et d'ellipsométrie spectroscopique jusqu'à la déduction des tailles moyennes des Si-ncs lorsque cela a été possible. Le tableau 4.e récapitule les estimations déduites de l'interprétation de ces mesures optiques. Avec les observations réalisées en MET-FE nous avons maintenant une connaissance solide des nanostructures composant nos couches NSRS. Nous pouvons ainsi revenir sur ces estimations. Les informations déduites des observations MET sont également reportées dans le tableau 4.e pour permettre la comparaison.

<b>Diamètre moyen des Si ncs (en nm) déduit par :</b>			
<b>Excès de Si</b>	<b>RAMAN</b>	<b>ES</b>	<b>MET-FE</b>
<b>50 %at.</b>	3 ± 0,5	-	-
<b>44 %at.</b>	-	-	L=50nm /l= 5 à 10 nm
<b>37 %at.</b>	3,2 ± 0,5	n.a	~10
<b>35 %at.</b>	2,7 ± 0,5	-	3,6 ± 0,5
<b>33 %at.</b>	n.a.	5	3 ± 0,5
<b>29 %at.</b>	n.a.	3	<2 ?
<b>25 %at.</b>	n.a.	2,84	-

**Tableau 4.e** Récapitulatif des estimations de taille des Si-nps réalisées par l'interprétation des mesures de spectroscopie Raman et d'ellipsométrie spectroscopique. Les résultats extraits des analyses MET sont également reportés pour comparaison.

Les analyses Raman basées sur le modèle de confinement de phonons ne sont possibles qu'en présence du pic TO associé au silicium cristallin. A cet égard, comme nous l'avons déjà mentionné, les informations déduites de l'observation HR-MET et du Raman sont en bon accord. Aucun nanocristal n'est détecté par l'analyse Raman en-deçà d'un excès de Si de 35 %at.

Pour les excès supérieurs à 35 %at., les tailles de Si-ncs estimées par le modèle du confinement de phonons sont toutes proches de 3 nm. Pourtant, l'analyse MET-FE a permis de mettre en exergue des différences structurelles majeures entre ces différentes couches NSRS. Ces constatations montrent que le modèle de confinement de phonons corrélant le décalage Raman (TO / c-Si) avec la taille des Si-ncs est à utiliser avec précaution.

Par exemple, pour un excès de 37 %at., la taille de Si-ncs estimée par Raman à 3,2 nm ne concorde pas avec la structure percolée présentant des agglomérats de 10 nm observés par MET. Ce fort désaccord est lié à une utilisation non rigoureuse du modèle de Gupta et al. Effectivement dans le modèle les Si-ncs sont supposées sphériques, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas ici. Malgré l'absence de caractérisations MET pour un excès de 50 %at. de Si, nous pouvons supposer que la même remarque est valable.

Pour la couche NSRS à 35 %at. d'excès de Si, l'estimation (2,7 nm) est assez proche de celle

déduite des mesures MET-FE (3,6 nm). Cependant les nanoparticules les plus probablement cristallines sont les Si-nps de grandes tailles  $\approx 5$  nm i.e. situées en bord de la distribution. Cette divergence peut être expliquée, comme le suggère G. Faraci et al.[9] [30], par le fait que le décalage Raman observé peut être également lié à plusieurs autres raisons que le confinement de phonons par la réduction de taille des arrangements cristallins. Ils avancent par exemple les effets des formes aléatoires, des liaisons contraintes.

En résumé, la spectroscopie Raman permet de déterminer avec une grande sensibilité la présence de cristallite de Si à l'intérieur des couches NSRS. En présence du pic TO le modèle de confinement de phonons peut alors être appliqué. Cependant une connaissance intime de la structure est nécessaire pour appliquer ce modèle, au risque de réaliser de fausses estimations.

Concernant les analyses par ellipsométrie spectroscopique, la modélisation permet d'estimer l'énergie de gap des Si-nps contenues dans les couches NSRS. La formule de Zunger a été appliquée pour déterminer les tailles des Si-ncs. Cette formule admet la nature cristalline des Si-nps. Pour la couche NSRS de 37 %at., l'énergie de gap de 1,1 eV déterminée par ES ne permet pas d'appliquer la formule de Zunger. Néanmoins, cette valeur -similaire à l'Eg du silicium massif laisse supposer qu'il n'y a pas d'effet de confinement. Les tailles de nanostructures attendues sont supérieures au rayon de Bohr du silicium ( $a_0 > 4,9$  nm). D'après la MET-FE les nanostructures observées sont effectivement de l'ordre de 10 nm.

Pour les autres cas (i.e. 33, 29 et 25 %at.) les nanostructures observées par MET-FE sont amorphes. La formule de Zunger n'est donc simplement pas applicable. Il faudrait utiliser un modèle permettant d'estimer le confinement quantique dans des Si-nps amorphes. Cependant très peu de modèles sont disponibles dans la littérature [31][32], et la divergence de leurs conclusions suggère de la retenue quant à leurs utilisations. Néanmoins, l'augmentation de l'énergie de gap des nanostructures pour une diminution de l'excès de silicium contenu dans les couches est en bon accord avec le modèle du confinement quantique.

En résumé, la technique d'ellipsométrie spectroscopique ne s'est pas montrée sensible à la nature amorphe ou cristalline des nanostructures présentes dans les couches NSRS. Elle a permis cependant de mettre en relief l'augmentation de l'énergie de gap des nanostructures de Si présentes dans les couches NSRS lorsque la taille des nanostructures observées dans les couches NSRS devenait compatible avec le modèle du confinement quantique.

Bien que les techniques Raman et ES aient apporté des résultats très intéressants, leurs utilisations de manière isolée n'est pas suffisante pour caractériser des Si-nps. Leurs associations avec l'imagerie MET-FE est essentielle pour l'analyse des Si-nps dans le nitrure de silicium.

Finalement, nous avons étudié l'influence de l'excès de silicium dans les couches NSRS après recuit par l'intermédiaire de la technique MET-FE. C'est à notre connaissance la première fois que cette technique récente est utilisée pour caractériser des systèmes (Si-nps/SiN<sub>x</sub>). Un résumé des observations est présenté dans le tableau 4.f.

Pour des excès inférieurs à 29 %at. de silicium, aucune Si-nps n'a été observée par MET-FE. Pour un excès de 33 %at. la présence de Si-nps amorphes ( $3 \text{ nm} - \approx 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) a été

observée. En augmentant l'excès de silicium à 35 %at. nous avons observé une légère augmentation de la taille moyenne des Si-nps (3,6 nm) et de leur densité ( $\approx 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). L'augmentation de taille des nanoparticules coïncide avec l'observation de Si-nps cristallines. En augmentant à nouveau l'excès de silicium, une structure percolée cristalline de silicium a été obtenue. L'augmentation de l'excès de silicium engendre la formation de structures colonnaires issues de la décomposition spinodale des phases de silicium et de nitrure de silicium.

Excès de Si	Mécanisme de séparation de phases	Structure	Présence de cristallites	Taille	Densité
44 %at.	Décomposition spinodale	Colonnaire	oui	L = 50 nm L = 5 à 10 nm	-
37 %at.	Décomposition spinodale / Nucléation croissance	Percolée	oui	$\approx 10$ nm (aléatoire)	-
35 %at.	Nucléation croissance	Nanoparticules séparées	oui	$\approx 3,6$ nm	$\approx 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
33 %at.	Nucléation croissance	Nanoparticules séparées	non	$\approx 3$ nm	$\approx 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
29 %at.	-	-	non	<2 nm ?	-

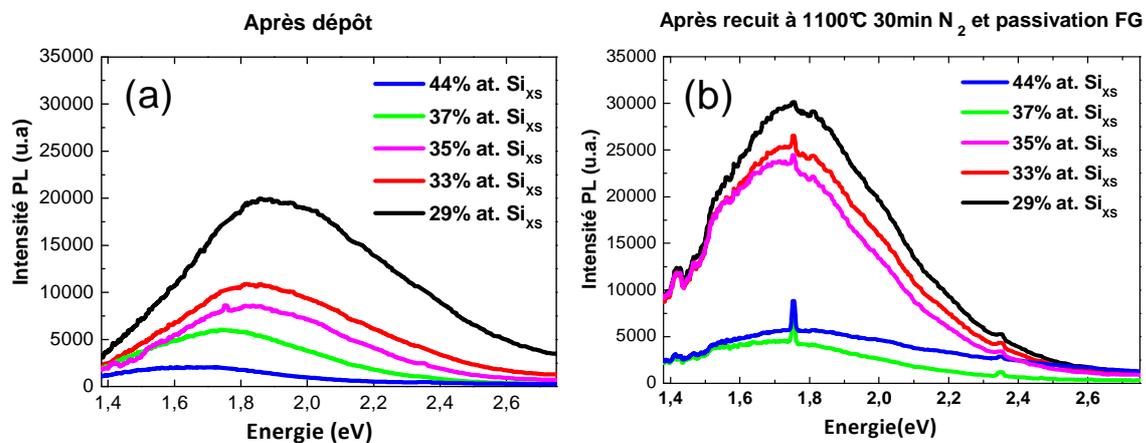
**Tableau 4.f** Résumé des informations concernant les Si-nps contenues dans les couches NSRS déduites des analyses MET (FE & HR).

Lors de cette étude nous avons utilisé la technique MET-FE et MET-HR. Il est important d'insister sur le fait que l'observation des couches NSRS en MET-HR n'a permis de déterminer ni la taille réelle, ni la distribution spatiale des Si-nps dans le nitrure de silicium, mais simplement le caractère cristallin des nanostructures. Nous avons d'ailleurs constaté une très bonne corrélation entre les mesures brutes des spectres Raman et les observations en MET-HR. La technique MET-FE a permis quant à elle de déterminer la structure des agglomérats nanométriques de silicium, et quand cela a été possible la taille et la densité des Si-nps. La technique MET-FE amène en ce sens énormément pour la compréhension des phénomènes quantiques. Cependant, la MET-FE ne fournit aucune indication sur la nature (amorphe/cristalline) des nanoparticules. Les techniques MET-FE & MET-HR sont complémentaires.

## 4.5. Corrélation entre les propriétés structurales et la luminescence des couches NSRS

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3, la matrice de nitrure de silicium est elle-même luminescente, il aurait été fortement spéculatif de suggérer l'origine de la luminescence observée dans ces échantillons. Grâce aux caractérisations  $\mu$ -Raman - MET-FE, nous avons acquis une connaissance intime de l'arrangement des nanostructures dans nos couches NSRS avant et après recuit à 1100°C/30min. De plus, les mesures d'ellipsométrie nous ont apporté des informations complémentaires sur les propriétés optiques des Si-nps.

La figure 4.16 rappelle les spectres PL avant et après recuit de formation et de passivation FG dans les films NSRS comportant différents excès de silicium.



**Figure 4.16** Spectres PL des couches NSRS (a) après dépôt, (b) après recuit de formation et recuit FG.

Avant recuit, les analyses  $\mu$ -Raman ont permis de révéler la présence d'agglomérats de silicium pour des excès de silicium supérieurs ou égaux à 35 %at. Aucun agglomérat n'a été détecté pour les échantillons comportant 29 et 33 %at. de silicium. Il est donc manifestement difficile d'attribuer la luminescence de ces deux échantillons au confinement quantique dans des nanoparticules amorphes. Pour les excès de 35, 37 et 44 %at., il serait envisageable d'attribuer la luminescence aux agglomérats de silicium de plus en plus importants. Cependant si l'on regarde le comportement global de tous les échantillons, il apparaît que leurs luminescences suivent une même tendance. Il serait dès lors maladroit de dissocier les causes de la luminescence pour les différents excès. D'après nos différentes observations, nous attribuons la luminescence des films NSRS avant recuit au mécanisme de recombinaison dans les queues de bandes explicité dans le chapitre 3. D'autres groupes de recherche ont déjà observé un comportement similaire à celui observé pour nos couches NSRS [33]. Des mesures complémentaires de durées de vie radiatives et de dépendances en température menées par ces groupes tendent à confirmer cette explication théorique.

La figure 4.16(b) reporte les mesures PL des couches NSRS après recuit de formation et recuit sous FG. Pour un excès de silicium important (44 %at.), les études  $\mu$ -Raman et MET-FE ont permis de mettre en évidence une structure mixte composée de colonnes de silicium cristallin et de nitrure de silicium. La luminescence de cet échantillon est très faible et très large. Cette structure colonnaire est très intéressante ; cependant elle ne semble absolument pas adaptée à des applications de luminescence.

Pour un excès de silicium de 37 %at., les études  $\mu$ -Raman et MET-FE ont permis de mettre en évidence une structure mixte composée d'un réseau de silicium cristallin percolé et de nitrure de silicium. La luminescence de cet échantillon est également très faible et très large. L'excès de silicium est ici trop important pour obtenir un confinement quantique efficace.

En résumé pour les échantillons avec respectivement 44 et 37 %at. d'excès de silicium, les PL observées sont d'intensités très faibles et les bandes de luminescence sont également très larges. Les analyses MET-FE ont confirmé la présence de nanostructures de silicium allant d'un arrangement colonnaire à un réseau de silicium percolé cristallin. Une combinaison de plusieurs mécanismes (confinement quantique, états d'interfaces ou défauts) pourrait vraisemblablement expliquer cette luminescence. Etant donné la faiblesse du signal, nous pouvons surtout suggérer que la majorité des recombinaisons se font de manière non-radiative.

Pour les luminescences des échantillons contenant moins d'excès de silicium (35, 33 et 29 %at.), on observe après recuit un maximum de luminescence légèrement décalé en fonction de l'excès de silicium présent dans les couches. La présence de nanoparticules de 3,6 nm et 3 nm respectivement pour les excès de Si de 35 %at. et 33 %at. a été observée par MET-FE. Nous pouvons donc attribuer la luminescence aux Si-nps. L'énergie de luminescence est augmentée, et l'intensité également, lorsque la taille des Si-nps diminue.

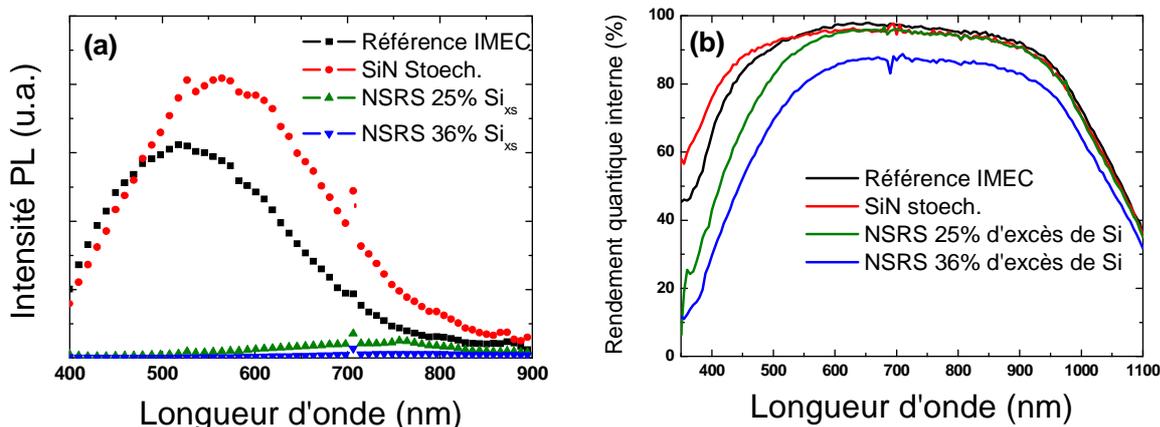
Pour l'échantillon à 29 %at d'excès, aucune particule n'a été observée par TEM, suggérant soit leur absence, soit une taille de nanoparticules inférieure à la résolution spatiale de la mesure MET-FE (2 nm). Le maximum d'intensité observé pour cet échantillon se situe à  $\approx 1,75$  eV, l'origine de cette luminescence pourrait être liée aux Si-nps de tailles inférieures à 2nm, en accord avec le comportement PL des couches NSRS comportant 33 %at. et 35%at. d'excès de Si.

### 4.6. Test des couches NSRS sur cellules PV

Dans le cadre d'essais réalisés sur des cellules solaires réelles, nous avons réalisé des dépôts de couches NSRS sur des jonctions N<sup>+</sup>P en vue de les tester en tant que couche antireflet - et éventuellement comme « convertisseur de photons ». Les cellules ont été réalisées à l'IMEC selon un procédé standardisé avec une couche antireflet de nitrure de silicium de référence pour comparaison. Les couches SiN<sub>x</sub> étaient soit stœchiométriques ou contenaient 25 ou 36%at. d'excès de Si. Ces couches SiN<sub>x</sub> déposées ont été traitées thermiquement à 700°C pendant trente minutes sous forming gaz. Les conditions utilisées ne sont pas optimisées car

ces tests de cellules ont été réalisés antérieurement à l'optimisation, mais cependant quelques tendances apparaissent.

Bien que la photoluminescence des couches NSRS avec 25 et 36 %at. soit faible, comme le montre la figure 4.17(a), et donc qu'aucune amélioration ne soit attendue, les mesures de rendement quantique interne des cellules réalisées sont intéressantes.



**Figure 4.17 (a)** Spectres PL des différentes couches  $\text{SiN}_x$ ; **(b)** Rendements quantiques internes des cellules PV utilisant les couches  $\text{SiN}_x$  contenant différents teneurs en Si.

La figure 4.17(b) montre que le rendement quantique interne (IQE) est globalement réduit lorsque l'excès de silicium dans la couche est trop important (36 %at.). Ceci est probablement dû à l'absorption d'une partie du spectre solaire dans la couche NSRS, comme nous avons pu le constater par les mesures d'ellipsométrie spectroscopique sur les couches épaisses (cf. Chapitre 3). Etant donné le faible rendement de luminescence, l'énergie absorbée dans la couche NSRS est une perte nette pour la conversion de photons en charges électriques.

Lorsque l'excès de silicium diminue, l'IQE est diminué simplement dans le domaine spectral allant de 350 à 600 nm. Pour un excès de 25 %at., aucune séparation de phase n'a été observée. Cependant l'incorporation de silicium dans la matrice de silicium entraîne l'absorption dans la couche NSRS pour des longueurs d'onde inférieures à 600 nm. Le rayonnement absorbé dans la couche NSRS est également une perte nette.

Lorsque le film  $\text{SiN}_x$  utilisé est stœchiométrique, comme nous l'avons prévu cette couche donne une réponse identique à la cellule standard, sauf dans le domaine UV où sa réponse est légèrement améliorée. Cette couche a l'avantage de ne pas absorber le spectre solaire au-delà de 500 nm, ce qui ne pénalise pas l'IQE. De plus, elle possède une luminescence beaucoup plus importante que celles obtenues avec les couches NSRS après recuit. Le nitrure de silicium lui-même luminescent est déjà probablement à l'origine de la bonne réponse dans l'UV des cellules solaires passivées par le  $\text{SiN}_x$ . Une des perspectives de ce travail serait d'utiliser simplement la luminescence des nitrures de silicium, pour jouer le rôle

de convertisseur de photons puisque, comme nous l'avons montré, la luminescence des Si-nps est faible, ce qui entraîne irrémédiablement plus de pertes que de gains.

### 4.7. Résumé

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de l'excès de silicium dans les couches NSRS avant et après recuit à 1100°C/30min. Pour cela, les techniques de spectroscopie Raman, d'ellipsométrie spectroscopique et de microscopie électronique à transmission ont été utilisées. C'est à notre connaissance la première fois que la technique MET-FE est utilisée pour caractériser des systèmes (Si-nps/SiN<sub>x</sub>).

Une bonne corrélation entre les analyses Raman et les analyses MET-HR a été obtenue concernant la phase des agglomérats de silicium. Les techniques de pointe complémentaires que sont la MET-FE pour la distribution spatiale et le  $\mu$ -Raman pour la phase sont, d'après notre étude, le meilleur couple pour sonder convenablement la présence de Si-nps dans le nitrure de silicium.

Avant recuit la présence d'agglomérats de silicium a été détectée par Raman pour des excès de silicium  $\geq 35$  %at. Cependant la luminescence des échantillons présentant des agglomérats de silicium et de ceux n'en contenant pas suit une même tendance. D'après nos différentes observations, nous attribuons la luminescence des films NSRS avant recuit au mécanisme de recombinaisons dans les queues de bandes

Après recuit l'excès de silicium contenu dans les couches NSRS possède un fort impact sur la formation des nanostructures de silicium dans la matrice SiN<sub>x</sub> :

- Pour un excès de Si de 44 %at., le mécanisme de séparation de phases est de type décomposition spinodale. Cela engendre la formation de structures colonnaires cristallines. Ces structures sont très peu luminescentes même après recuit de passivation FG.
- Pour un excès de Si de 37 %at., le mécanisme de séparation de phases est de type nucléation croissance. Le résultat est la formation de nanostructures cristallines percolées. La taille des agglomérats est importante ( $\approx 10$  nm), les mesures d'ellipsométrie suggèrent qu'il n'y a pas de confinement dans ces structures. La PL après recuit FG est également très faible.
- Pour un excès de Si de 35 %at., le mécanisme de séparation de phases est celui de la nucléation croissance. Les Si-nps observées ont une taille moyenne de 3,6 nm pour une densité surfacique importante estimée à  $3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Les analyses MET-HR confirment la présence de nanocristaux de Si ; cependant les analyses Raman révèlent la cohabitation entre les phases amorphes et cristallines. Nous suggérons que la faible proportion de cristallites observées concerne les particules de grandes tailles ( $> 5$  nm en bord de distribution). Ce résultat montre qu'il sera difficile

d'obtenir des nanocristaux de silicium séparés de très petite taille dans une matrice de nitrure de silicium.

- Pour un excès de 33 %at. de silicium, le mécanisme de séparation de phase est celui de la nucléation croissance. En effet, les Si-nps observées sont amorphes. Elles ont une taille moyenne de 3 nm et leur densité surfacique ( $\approx 2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ) est légèrement plus faible que précédemment. Ce résultat confirme l'hypothèse précédente selon laquelle il sera difficile d'obtenir des nanocristaux de taille inférieure à 5 nm dans une matrice de nitrure de silicium. Les analyses d'ES suggèrent qu'il y a un confinement quantique dans ces structures. La PL observée dans cette couche à une énergie de 1,73 eV a été attribuée aux Si-nps bien que la luminescence des défauts ne peut pas être totalement exclue.
- Pour un excès de Si de 29 %at., aucune Si-nps n'a été observée. Leurs tailles peuvent être inférieures à 2 nm (limite de détection), ou bien l'excès de Si est insuffisant pour permettre la précipitation des nanoparticules. L'ES suggère qu'il y a du confinement, la luminescence observée à 1,75eV peut être attribuée à des Si-nps de taille inférieure à 2 nm, cependant cela reste une suggestion.

Finalement, des tests préliminaires des couches NSRS non optimisées sur les cellules PV ont permis d'éclaircir quelques points fondamentaux. La présence de Si-nps dans une couche NSRS nécessite un minimum de  $\approx 30$  %at. d'excès de silicium. L'incorporation de silicium dans la couche engendre un décalage de son absorption dans le visible. Cette absorption est problématique étant donné la très faible luminescence des Si-nps. De nouveaux essais utilisant des structures optimisées NSRS et réalisées dans des conditions compatibles avec le procédé des cellules devront être effectués afin de valider ou invalider le concept du décalage optique.

Dans la suite, l'approche multicouche sera mise en œuvre en vue de la réalisation de super-réseaux de Si-nps de tailles contrôlées. En effet, nous avons vu dans ce chapitre 4 que l'approche simple couche aboutissait à des distributions de tailles importantes non compatibles avec le contrôle des propriétés optiques.

## Références du chapitre 4

- [1] M. Xu, S. Xu, J.W. Chai, J.D. Long, et Y.C. Ee, "Enhancement of visible photoluminescence in the SiN<sub>x</sub> films by SiO<sub>2</sub> buffer and annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 89, 2006, 251904.
- [2] H.L. Hao, L.K. Wu, W.Z. Shen, et H.F.W. Dekkers, "Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, 201922.
- [3] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A.R. Pennisi, G. Compagnini, S. Battiato, R. Puglisi, et S. La Rosa, "Si/SiO<sub>2</sub> core shell clusters probed by Raman spectroscopy," *The European Physical Journal B*, vol. 46, 2005, p. 457-461.
- [4] H. Xia, Y.L. He, L.C. Wang, W. Zhang, X.N. Liu, X.K. Zhang, D. Feng, et H.E. Jackson, "Phonon mode study of Si nanocrystals using micro-Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, 1995, 6705.
- [5] B. Li, D. Yu, et S.L. Zhang, "Raman spectral study of silicon nanowires," *Physical Review B*, vol. 59, 1999, p. 1645-1648.
- [6] V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, et F. Huisken, "Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, 1999, 1921.
- [7] H. Richter, Z.P. Wang, et L. Ley, "The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon," *Solid State Communications*, vol. 39, 1981, p. 625-629.
- [8] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, et X. Xie, "Raman shifts in Si nanocrystals," *Applied Physics Letters*, vol. 69, 1996, p. 200-202.
- [9] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. Pennisi, et S. La Rosa, "Modified Raman confinement model for Si nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 73, 2006, 033307.
- [10] S.K. Gupta et P.K. Jha, "Modified phonon confinement model for size dependent Raman shift and linewidth of silicon nanocrystals," *Solid State Communications*, vol. 149, 2009, p. 1989-1992.
- [11] W. Cheng et S. Ren, "Calculations on the size effects of Raman intensities of silicon quantum dots," *Physical Review B*, vol. 65, 2002, 205305.
- [12] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, et R. Rizk, "Spectroscopic ellipsometry analyses of sputtered Si/SiO<sub>2</sub> nanostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, 1999, 4032.
- [13] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, P. Capezuto, G. Bruno, M.F. Cerqueira, E. Alves, et M. Stepikhova, "Dielectric function of nanocrystalline silicon with few nanometers (<3 nm) grain size," *Applied Physics Letters*, vol. 82, 2003, 2993.
- [14] P. Basa, P. Petrik, M. Fried, L. Dobos, B. Pécz, et L. Tóth, "Si nanocrystals in silicon nitride: An ellipsometric study using parametric semiconductor models," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 38, 2007, p. 76-79.
- [15] Z.H. Cen, T.P. Chen, L. Ding, Y. Liu, M. Yang, J.I. Wong, Z. Liu, Y.C. Liu, et S. Fung, "Annealing effect on the optical properties of implanted silicon in a silicon nitride matrix," *Applied Physics Letters*, vol. 93, 2008, 023122.
- [16] Defranoux, J. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J. Stehlé, J. Lecat, et B. Castellon, "Ellipsométrie-Théorie," *Techniques de l'ingénieur, R 6490*, 2003.
- [17] G.E. Jellison et F.A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Applied Physics Letters*, vol. 69, 1996, 371.
- [18] H.G. Tompkins et E.A. Irene, *Handbook of ellipsometry*, Springer Science & Business, 2003.
- [19] G.E. Jellison et F.A. Modine, "Erratum: "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region" [Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996)]," *Applied Physics Letters*, vol. 69, 1996, 2137.
- [20] G.E. Jellison, V.I. Merkulov, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, G. Eres, D.H. Lowndes, et J.B. Caughman, "Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 377-378, 2000, p. 68-73.

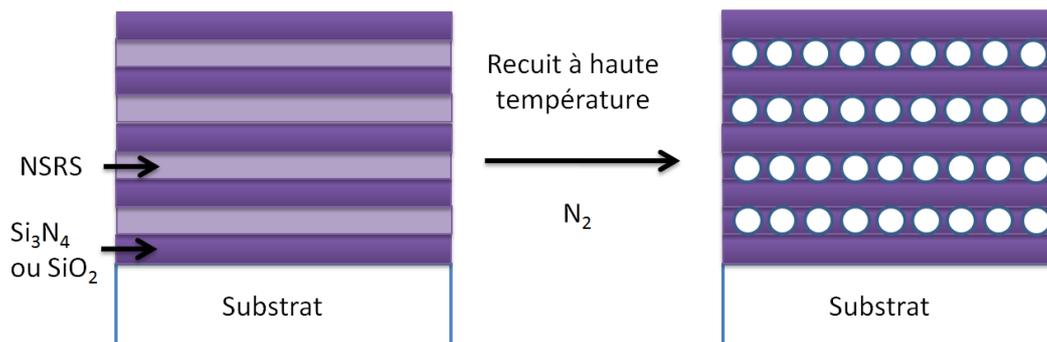
- [21] D.N. Wright, E.S. Marstein, A. Rognmo, et A. Holt, "Plasma-enhanced chemical vapour-deposited silicon nitride films; The effect of annealing on optical properties and etch rates," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, 2008, p. 1091-1098.
- [22] A. Zunger et L.W. Wang, "Theory of silicon nanostructures," *Applied Surface Science*, vol. 102, 1996, p. 350–359.
- [23] J.O. Malm et M.A. O'Keefe, "Deceptive "lattice spacings" in high-resolution micrographs of metal nanoparticles," *Ultramicroscopy*, vol. 68, 1997, p. 13-23.
- [24] C. Bonafos, B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, Y. Kihn, G. Ben Assayag, et A. Claverie, "An electron microscopy study of the growth of Ge nanoparticles in SiO<sub>2</sub>," *Applied Physics Letters*, vol. 76, 2000, 3962.
- [25] H. Coffin, "Etude de l'oxydation de nanocristaux de Si fabriqués par implantation ionique à basse énergie dans des couches minces de SiO<sub>2</sub>. Application aux mémoires non volatiles à base de nanocristaux," Thèse, Université Paul Sabatier (Toulouse III), 2005.
- [26] R. Egerton, "Limits to the spatial, energy and momentum resolution of electron energy-loss spectroscopy," *Ultramicroscopy*, vol. 107, 2007, p. 575-586.
- [27] R.F. Egerton, "Electron energy-loss spectroscopy in the TEM," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, 2009, 016502.
- [28] X. Du, B. Wang, N. Zhao, et K. Furuya, "Structure evolution of silicon nanocrystals under electron irradiation," *Scripta Materialia*, vol. 53, 2005, p. 899-903.
- [29] T. Müller, K.H. Heinig, et W. Möller, "Nanocrystal formation in Si implanted thin SiO<sub>2</sub> layers under the influence of an absorbing interface," *Materials Science & Engineering B*, vol. 101, 2003, p. 49–54.
- [30] G. Faraci, S. Gibilisco, et A.R. Pennisi, "Quantum confinement and thermal effects on the Raman spectra of Si nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 80, Nov. 2009, 193410.
- [31] G. Allan, C. Delerue, et M. Lannoo, "Electronic Structure of Amorphous Silicon Nanoclusters," *Physical Review Letters*, vol. 78, Avr. 1997, p. 3161.
- [32] M.J. Estes et G. Moddel, "A model of size-dependent photoluminescence in amorphous silicon nanostructures: Comparison with observations of porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 68, 1996, p. 1814.
- [33] F. Giorgis, C. Vinegoni, et L. Pavesi, "Optical absorption and photoluminescence properties of a-Si(1-x)N<sub>x</sub>:H films deposited by plasma-enhanced CVD," *Physical Review B*, vol. 61, 2000, p. 4693–4698.



## Chapitre 5: Synthèse et caractérisation de multicouches à base de $\text{SiN}_x$ contenant des nanoparticules de Si : vers la cellule tandem

Dans la perspective de réalisation de cellules tandems à base de silicium, une structure en super-réseau composée de multicouches est envisagée. L'objectif de la structure est de créer un nouveau matériau d'énergie de gap contrôlable par l'intermédiaire de la taille des nanocristaux. Une distribution de tailles très étroite des Si-ncs est requise pour obtenir ce type de matériau. De plus, les Si-ncs doivent être séparés les uns des autres pour préserver les effets quantiques, tout en restant suffisamment proches pour permettre la circulation des électrons dans ces matériaux. Jiang et al.[1] estiment que pour obtenir des propriétés de conduction suffisantes la distance entre deux nanoparticules doit être au maximum de 1 à 2 nm pour le  $\text{SiO}_2$ , tandis que pour le  $\text{SiN}_x$  la distance pourrait être comprise entre 2 et 4 nm. Ils suggèrent également que les fluctuations de taille ont un impact plus important sur les mobilités de Bloch calculées que l'espacement entre les Si-ncs. Le contrôle de la taille des Si-ncs est donc essentiel pour la maîtrise des propriétés optiques et électroniques.

Nous avons vu précédemment que la distribution de tailles obtenue lors du dépôt d'une simple et seule couche est trop large. De plus, la distance entre les différents Si-ncs est difficilement contrôlable. Dans le chapitre 2, nous avons vu que la méthode la plus avancée pour contrôler la taille et l'arrangement des Si-ncs est l'approche multicouche. Une illustration est reportée figure 5.1.



**Figure 5.1** Illustration de la formation de Si-nps par l'intermédiaire de l'approche multicouche. L'excès de silicium dans le NSRS précipite à hautes températures pour former des Si-nps isolées. Le nitrure de silicium ou l'oxyde de silicium stœchiométrique sont utilisés comme barrières de diffusion. La taille des Si-nps est contrôlée par l'épaisseur du film NSRS.

Le confinement spatial des nanocristaux à l'intérieur de couches ultrafines permet de contrôler au moins dans une direction la dimension des Si-nps.

Dans ce chapitre nous allons chercher à réaliser des structures permettant d'obtenir un super-réseau de Si-ncs insérés dans des couches  $\text{SiN}_x$ . Nous avons d'abord cherché à réaliser les multicouches par dépôt des couches NSRS par RF/MW-PECVD. Dans un deuxième temps, nous avons élaboré les multicouches exclusivement en régime MW-PECVD

## 5.1. Multicouches NSRS/ $\text{SiO}_2$ déposées par RF/MW-PECVD

Les couches minces NSRS déposées dans cette partie utilisent le mode couplé RF/MW-PECVD : les excitations RF et MW sont utilisées pour générer le plasma. Il faut noter que les études sur les simples couches décrites précédemment et sur les multicouches ont été menées parallèlement.

### 5.1.1. Synthèse et caractérisation des films individuels de NSRS et de $\text{SiO}_2$ pour multicouches

Dans un premier temps, des couches individuelles de NSRS et de  $\text{SiO}_2$  ont été déposées sur des substrats de silicium monocristallin pour être finement analysées. Ces couches serviront de modèle pour la formation des multicouches.

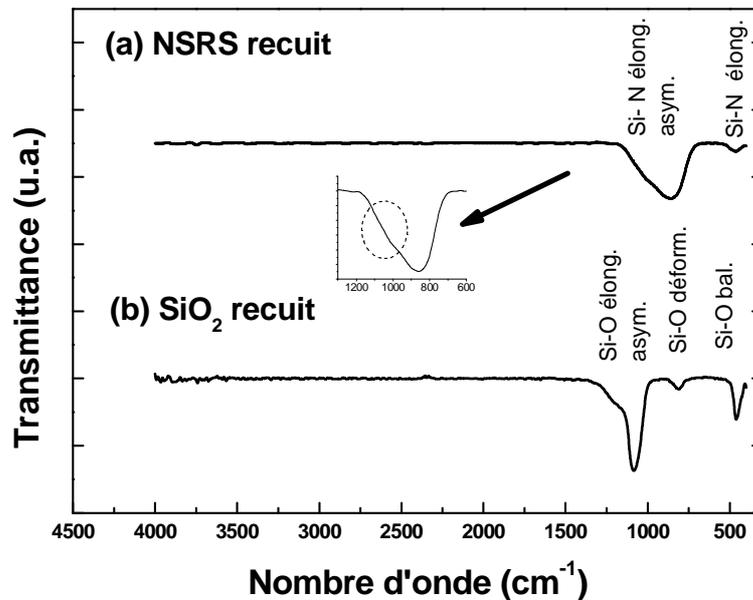
Du silane et du protoxyde d'azote ont été utilisés pour déposer la couche d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  par RF/MW-PECVD à  $300^\circ\text{C}$ . La composition atomique de la couche a été déterminée par RBS et ERDA. La couche d'oxyde de silicium est stœchiométrique et contient 4 % d'hydrogène avant recuit.

Du silane et de l'ammoniac ont été utilisés pour déposer la couche NSRS par RF/MW-PECVD à  $300^\circ\text{C}$ . Les paramètres utilisés pour le film NSRS sont ceux des études précédentes (cf. Chapitre 3). Les paramètres de dépôt sont reportés dans le tableau 5.a. Dans ce cas, le film NSRS utilisé contient un excès de 43 %at. de silicium par rapport au composé défini  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , et 19 % d'hydrogène.

Type	Débit de $\text{NH}_3$ (sccm)	Débit de $\text{SiH}_4$ (sccm)	Débit de $\text{N}_2\text{O}$ (sccm)	RF bias (V)	ECR (W)	Temps de dépôt (min)
NSRS	14	14	0	70	500	12
$\text{SiO}_2$	0	8	40	70	500	30

**Tableau 5.a** Paramètres de dépôt utilisés pour les couches individuelles NSRS et  $\text{SiO}_2$ .

Ces films individuels NSRS de 150nm et SiO<sub>2</sub> de 600nm ont ensuite été traités thermiquement à 1100°C/30 min dans un four classique sous azote. Lors de ce recuit, l'hydrogène exo-diffuse, ainsi aucune trace d'hydrogène n'a pu être détectée par ERDA dans les couches recuites. La figure 5.2 reporte les analyses FTIR réalisées sur ces films NSRS et SiO<sub>2</sub>.



**Figure 5.2 (a)** Spectre FTIR du film NSRS (43 %at. d'excès Si) après recuit 1100°C/30 min ; **(b)** Spectre FTIR du film SiO<sub>2</sub> après recuit 1100°C/30 min (les spectres ont été décalés pour une meilleure lisibilité).

La figure 5.2(a) montre le spectre du film NSRS après recuit. Une large bande d'absorption à 850 cm<sup>-1</sup> est observée. Celle-ci est attribuée au mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-N (cf. Chapitre 4). L'absorption du mode d'élongation symétrique de la liaison Si-N apparaît à 475 cm<sup>-1</sup>. En accord avec les mesures réalisées par ERDA, les bandes d'absorption engendrées par les liaisons Si-H et N-H n'apparaissent pas. Aucune trace d'hydrogène n'est détectée après recuit. Un épaulement apparaît entre 1000 et 1100 cm<sup>-1</sup>. Cet épaulement est en partie induit par la nano-structuration de silicium dans la matrice de nitrure de silicium contenant ce taux élevé de Si en excès (43 %at.) (cf. Chapitre 4).

Le spectre de l'oxyde de silicium est reporté sur la figure 5.2(b). Les bandes d'absorption centrées à 460, 810 et 1085 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux modes de balancement, de déformation et d'élongation asymétrique de la liaison Si-O. Ces caractéristiques sont typiques d'un oxyde de silicium stœchiométrique, en accord avec les mesures RBS réalisées.

## 5.1.2. Synthèse et caractérisation de multicouches NSRS/SiO<sub>2</sub>

### 5.1.2.1. Vitesse de dépôt des films ultra-minces

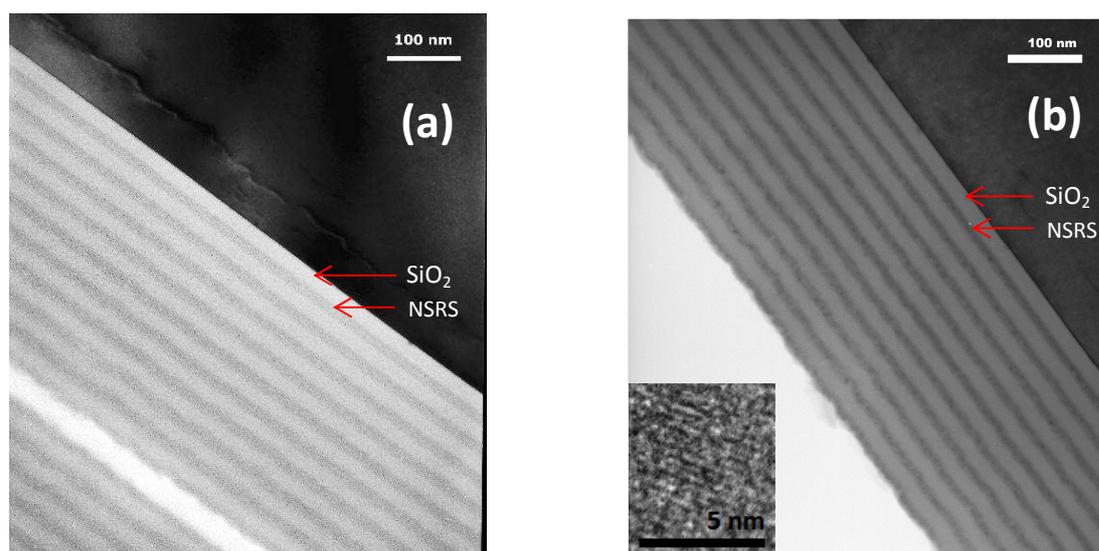
Les vitesses de dépôt des films NSRS et SiO<sub>2</sub> cités ci-dessus ont été extraites des épaisseurs mesurées par ellipsométrie. Elles sont de l'ordre de  $\approx 12,6$  nm/min pour le NSRS et de  $\approx 20$  nm/min pour le SiO<sub>2</sub>. Rappelons que ces données sont celles déduites pour des films épais ( $> 80$  nm) déposés pendant des temps longs ( $> 5$  min). Nous nous sommes néanmoins basés sur ces valeurs pour fabriquer nos premières multicouches NSRS/SiO<sub>2</sub>.

Nous avons préparé deux super-réseaux, nommés M1 et M2, en déposant alternativement 10 couches de SiO<sub>2</sub> et 10 couches de NSRS (43 %at. de Si en excès) sur un substrat de silicium monocristallin. Les paramètres de dépôt des couches sont les mêmes que pour les couches épaisses. Nous avons gardé l'épaisseur du film SiO<sub>2</sub> fixe et varié l'épaisseur du film NSRS via le temps de dépôt court ( $< 30$  s). Le tableau 5.b donne les épaisseurs (estimées à partir des temps de dépôt) des couches pour les échantillons M1 et M2.

Echantillons	Épaisseur estimée des couches SiO <sub>2</sub>	Épaisseur estimée des couches NSRS	Temps de dépôt de NSRS
M1	10 nm	6,3 nm	30 s
M2	10 nm	3,7 nm	15 s

**Tableau 5.b** Epaisseurs estimées avant recuit pour les échantillons M1 et M2.

Les échantillons M1 et M2 ont ensuite été traités dans un four classique à 1100°C/30 min pour former les Si-nps. Les images MET de l'échantillon M1 avant et après recuit sont montrées sur la figure 5.3.



**Figure 5.3** Vue en coupe de la multicouche M1 (SiO<sub>2</sub>/NSRS) x 10 par MET (a) avant recuit et (b) après recuit. L'encart montre un Si-ncs observé en MET-HR.

Les images MET avant et après recuit révèlent que les épaisseurs des films NSRS et SiO<sub>2</sub> sont reproductibles d'une monocouche à l'autre pendant le même dépôt. C'est une condition indispensable à la poursuite de l'étude multicouche. Plus intéressant et aussi plus inquiétant, les images MET montrent que les épaisseurs de couches sont beaucoup plus importantes que celles attendues simplement en considérant la vitesse de dépôt et le temps de dépôt. Pour comparaison, les épaisseurs moyennes des monocouches SiO<sub>2</sub> et NSRS sont reportées sur le tableau 5.c.

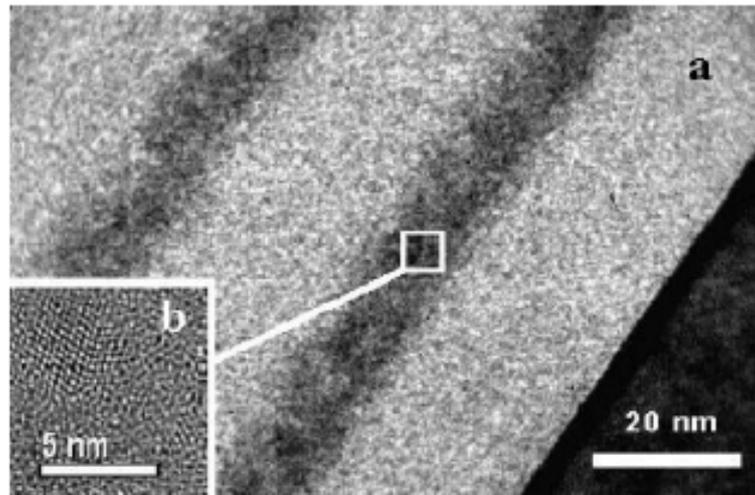
Monocouche M1	Épaisseur (ES) attendue	Épaisseur (MET) avant recuit	Vitesse de dépôt	Épaisseur (MET) après recuit	Contraction lors du recuit
SiO <sub>2</sub>	10 nm	24 ±1 nm	48 nm/min	19 ±1 nm	21 %
NSRS	6,3 nm	15 ±1 nm	30 nm/min	13 ±1 nm	13 %

**Tableau 5.c** Epaisseurs moyennes et vitesses de dépôt des films ultra-minces contenus dans la multicouche M1.

Il apparaît que les épaisseurs réelles (MET) sont  $\approx 2,4$  fois supérieures aux épaisseurs prédites. Les épaisseurs attendues ont été déduites en supposant des vitesses de dépôt constantes. Il est évident que ce ne fut pas le cas. Pour les très faibles épaisseurs, les écarts sont importants. La déviation observée peut en partie s'expliquer par une contrainte technologique liée à l'utilisation couplée des sources MW et RF. En effet, un désagrément notable de ce couplage pour le dépôt de couches ultraminces vient du fait que la source d'excitation MW s'allume 15 secondes avant la mise en route du générateur RF. L'allumage du générateur RF correspond au top départ du chronomètre ( $t=0$ ). Cette période d'initiation du plasma de 15 s peut être négligée lors du dépôt de couches épaisses, ce qui ne peut manifestement pas l'être lors du dépôt de couches ultraminces.

Rappelons que l'objectif de cette étude est de limiter la croissance des Si-nps par l'intermédiaire de l'épaisseur ( $< 5$  nm) de la couche de nitrure de silicium. Une couche NSRS d'épaisseur trop importante ( $> 10$  nm) ne serait d'aucune utilité.

Pour répondre à cet impératif, nous avons réduit le temps de dépôt de la couche NSRS de 30 à 15 secondes afin de réduire son épaisseur. L'échantillon correspondant est noté M2 dans le tableau 5.b. Ce temps de 15 s est en tout cas la durée minimale de dépôt que nous pouvons utiliser pour obtenir un régime de plasma stable et répétable dans le cas du dépôt sous régime RF/MW. En conséquence l'épaisseur des couches NSRS qui sera obtenue correspond à l'épaisseur minimale que nous pouvons obtenir en utilisant ce régime couplé. La figure 5.4 reporte l'image MET de l'échantillon M2 après recuit. Notons que, comme pour l'échantillon M1, les couches NSRS et SiO<sub>2</sub> sont d'épaisseurs reproductibles d'une monocouche à l'autre.



**Figure 5.4** Vue en coupe de l'échantillon M2 ( $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$ ) x 10 par MET (a) en champs clair et (b) en haute résolution.

### 5.1.2.2. Caractérisation structurale des multicouches

Les images MET-HR des super-réseaux M1 et M2 fournissent des informations importantes sur l'éventuelle présence de nanocristaux de Si dans les couches NSRS.

- Pour l'échantillon M1, aucun Si-ncs n'est observé juste après dépôt (sans recuit). Après recuit, l'observation MET-HR de la figure 5.3(b) signale la présence de Si-ncs dans la couche NSRS épaisse de 13 nm. La taille du Si-ncs observé est de 6 nm, ce qui correspond à la limite inférieure de la taille réelle, la couche superficielle des nanocristaux est trop mince pour être imagée comme une colonne atomique.

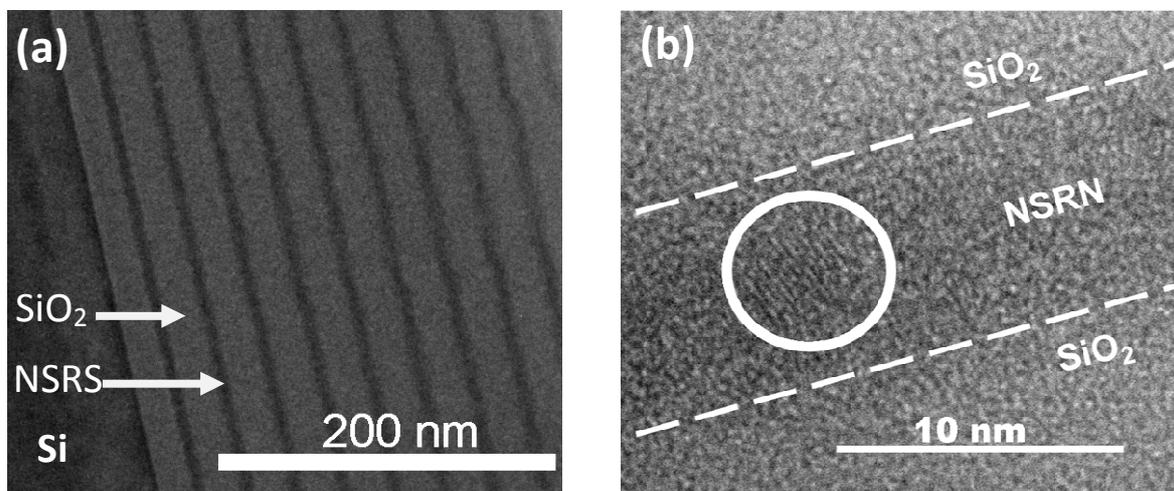
- Pour l'échantillon M2, l'image MET-HR de la figure 5.4 montre la présence de Si-ncs dans les films ultraminces NSRS ( $\approx 8$  nm d'épaisseur) après recuit à  $1100^\circ\text{C}$ . La taille du Si-ncs observé est de 4 nm (limite inférieure). L'épaisseur de ces couches NSRS est a priori encore trop importante pour limiter la taille des Si-ncs dans un régime de fort confinement.

Néanmoins, pour compléter les investigations, nous avons étudié l'influence de l'excès de silicium sur les monocouches NSRS de 8 nm d'épaisseur. Nous avons diminué à 36 %at. l'excès de silicium des couches NSRS par l'intermédiaire du rapport de flux de gaz. Nous avons conservé les mêmes conditions de dépôt pour les films  $\text{SiO}_2$ . Ainsi les mêmes paramètres de dépôt que M2 ont été utilisés pour l'élaboration de l'échantillon que l'on nommera M3. Pour plus de clarté, un récapitulatif des caractéristiques des échantillons M1, M2 et M3 est reporté dans le tableau 5.d.

Echantillons	Épaisseur (MET) des couches SiO <sub>2</sub>	Épaisseur (MET) des couches NSRS	Excès de Si dans NSRS (%at.)
<b>M1</b>	19 ± 1 nm	13 ± 1 nm	43
<b>M2</b>	19 ± 1 nm	8 ± 1 nm	43
<b>M3</b>	19 ± 1 nm	8 ± 1 nm	36

**Tableau 5.d** Caractéristiques des multicouches M1, M2 et M3 ; les épaisseurs sont déduites des mesures MET; les excès de silicium sont estimés à partir des compositions chimiques des simples couches mesurées par RBS.

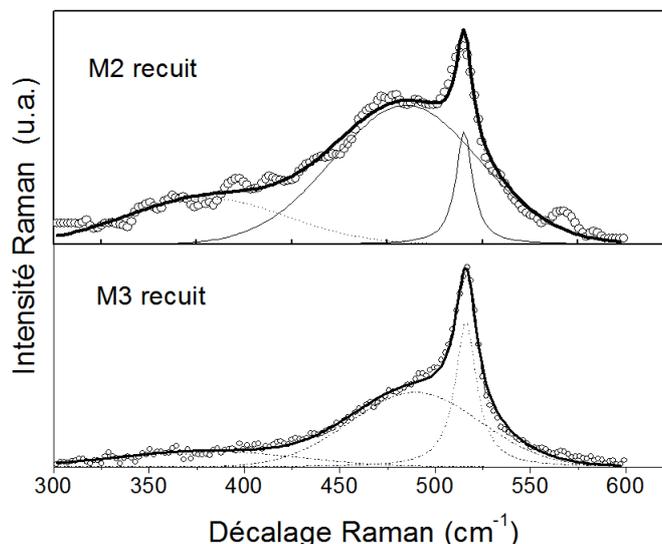
La figure 5.5(a) montre l'image MET de l'échantillon M3 après recuit à 1100°C/30 min. Les épaisseurs observées sont équivalentes à celles de l'échantillon M2 signifiant que ce changement d'excès de Si n'influence pas l'épaisseur donc la vitesse de dépôt. La présence de Si-ncs n'a pas pu être mise en évidence de manière claire par MET-HR. Rappelons que l'observation de faibles densités de Si-ncs par MET-HR est critique et ce à cause de la faible probabilité d'observation des Si-ncs. En effet l'imagerie par MET-HR est dépendante de l'orientation cristalline des Si-ncs, et ne permet d'imager qu'une faible proportion ( $\approx 10\%$ ) des Si-ncs en même temps dans la zone observée. Pour illustrer ce propos, la figure 5.5(b) montre l'image MET-HR d'une couche NSRS de l'échantillon M2 où l'on ne distingue qu'un seul nanocristal de Si alors qu'on s'attend à en observer plus. La taille du Si-ncs observé est de 4 nm (limite inférieure).



**Figure 5.5 (a)** Image MET du multicouche M3 recuit à 1100°C/30 min ; **(b)** Image MET-HR d'une couche NSRS de la multicouche M2, le cercle permet de guider l'œil sur le Si-ncs.

Comme nous avons établi précédemment la complémentarité des analyses par spectroscopie Raman par rapport aux observations MET, nous avons appliqué cette technique aux super-réseaux M2 et M3 se différenciant par le taux d'excès de Si contenu dans les couches NSRS. Pour ces analyses Raman, les structures en multicouches ont été déposées sur des substrats de quartz. Cela permet d'éliminer le signal du substrat silicium et de visualiser les éventuelles contributions des agglomérats de silicium présents dans les nombreuses couches NSRS ultraminces de la structure. Le système Raman est préalablement

calibré grâce à la bande TO d'un échantillon de silicium monocristallin. La figure 5.6 montre les spectres  $\mu$ -Raman obtenus sur les super-réseaux M2 et M3 déposés sur quartz.



**Figure 5.6** Spectres Raman expérimentaux (cercles) et simulés (lignes solides) avec deux bandes d'émission gaussiennes et une lorentzienne (lignes discontinues). Les corrections de lignes de base et le décalage des spectres sont appliquées pour une meilleure lisibilité.

Les spectres Raman peuvent être décomposés en trois bandes. Les bandes Raman apparaissant à  $\approx 385 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes de vibrations LO du silicium amorphe. Les bandes situées aux alentours de  $490 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes TO du silicium amorphe. Ces deux bandes ont déjà été interprétées comme étant la signature de nanoparticules de silicium sous forme amorphe [2][3].

Les bandes fines aux alentours de  $516 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au mode TO du silicium cristallin. Ces bandes indiquent clairement la présence d'agglomérats de silicium sous forme cristalline dans les deux multicouches, respectivement M2 et M3. Le décalage de ces bandes TO par rapport à celle du silicium monocristallin de référence est de  $4 \text{ cm}^{-1}$  pour M2 et de  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour M3. En utilisant la relation entre le décalage Raman pour des nanocristaux de silicium et leurs tailles décrite par Gupta et al.[4] (cf. Chapitre 4), le diamètre moyen des Si-ncs peut être estimé. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.e.

Multicouche	M2	M3
Excès de Si (%at.)	43	36
Position du pic TO ( $\text{cm}^{-1}$ )	516	515
Décalage ( $\text{cm}^{-1}$ )	4	5
Diamètre moyen des Si-ncs (nm)	$5 \pm 0,5 \text{ nm}$	$4 \pm 0,5 \text{ nm}$

**Tableau 5.e** Positions des pics TO associés aux Si-ncs ; décalages observés par rapport au pic TO du c-Si ; estimations de la taille moyenne des Si-ncs d'après le modèle du confinement de phonons dans les multicouches M2 et M3 d'après [4].

La taille moyenne des Si-ncs serait de 5 nm pour M2 et de 4 nm pour M3. Nous avons vu dans le cadre de l'étude sur les monocouches épaisses que le décalage Raman observé n'était pas proprement corrélé avec la taille des Si-ncs. Dans le cas des multicouches, les hypothèses utilisées, tels que des nanocristaux sphériques séparés, sont potentiellement plus viables. Même si, comme le suggèrent Faraci et al.[5], le décalage observé peut être également lié à différentes raisons autres que le confinement de phonons (des formes aléatoires et/ou des liaisons contraintes). Les tailles déduites par le décalage Raman du pic TO sont en accord avec la diminution de l'excès de silicium contenu dans les couches NSRS des super-réseaux M3 par rapport à M2.

Par ailleurs, la présence de Si-ncs dans les échantillons M1 et M2 a été confirmée par MET en haute résolution. Pour l'échantillon M3, aucun Si-ncs n'a pu être clairement observé par MET-HR ; cependant l'analyse par spectroscopie  $\mu$ -Raman montre distinctement la présence de Si-ncs dans sa structure. Ceci peut être dû soit à une taille de Si-ncs plus faible et donc plus difficilement détectable, soit à une faible densité de Si-ncs. L'interprétation des spectres  $\mu$ -Raman suggère que la taille des Si-ncs est légèrement plus faible dans l'échantillon M3 que dans l'échantillon M2. Les tailles de Si-ncs estimées par MET-HR et  $\mu$ -Raman sont en bon accord. Le tableau 5.f résume les observations et estimations réalisées dans cette partie.

<b>Multicouche</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>
Excès de Si (%at.)	43	43	36
Épaisseur des couches NSRS	13 nm	8 nm	8 nm
Présence de Si-ncs	oui	oui	oui
Taille minimale des Si-ncs (MET)	<b>6</b>	<b>4</b>	-
Taille estimée des Si-ncs (Raman)	-	<b>5</b>	<b>4</b>

**Tableau 5.f** Résumé des observations structurales réalisées par MET et spectroscopie Raman dans les multicouches M1, M2 et M3.

Pour résumer, nous avons montré au cours de cette étude qu'il est possible de former des nanocristaux de Si dans les couches NSRS, déposées par RF/MW-PECVD et composant les super-réseaux SiO<sub>2</sub>/NSRS. L'épaisseur du film NSRS recuit reste assez élevée pour espérer un effet de confinement important. Néanmoins les tailles des nanocristaux estimées par MET-HR et  $\mu$ -Raman sont compatibles dans les couches M2 et M3 avec des régimes de fort confinement quantique. Pour compléter la caractérisation de ces multicouches, il est intéressant d'étudier leur propriétés optiques.

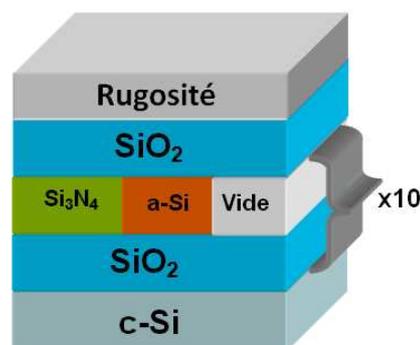
### 5.1.2.3. Ellipsométrie spectroscopique appliquée aux multicouches contenant des Si-ncs

Les propriétés optiques des super-réseaux M2 et M3 ont été étudiées par ellipsométrie spectroscopique (ES) en utilisant l'équipement UVISSEL (Horiba Scientific). Comme nous l'avons développé dans le chapitre 4, l'ES est basée sur le changement relatif de polarisation d'une lumière après réflexion en incidence oblique sur la surface d'un échantillon. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur la gamme d'énergie [1,5 - 5 eV] avec un pas de 0,03 eV. Pour des analyses plus précises sur les échantillons multicouches, des mesures ES à angle variable ont été accomplies pour trois angles 65°, 70° et 75°. Une fois les mesures accomplies, les simulations numériques des données ES ont été effectuées avec le logiciel Delta Psi 2. La fonction erreur entre les données expérimentales et les calculs est donnée par le  $\chi^2$ . Nous avons utilisé l'algorithme de Levenberg-Marquardt [6] pour minimiser le  $\chi^2$  et déterminer les paramètres telles que les épaisseurs, la rugosité, les fractions volumiques et les fonctions optiques des Si-ncs.

#### a) Modèle géométrique des multicouches

Les multicouches M2 et M3 ont été analysées par ES. Une stratégie similaire à celle adoptée pour les couches simples (cf. Chapitre 4) a été mise en place. L'ellipsométrie à angle variable est recommandée dans le cadre d'analyses sur des multicouches. En effet, étant donné que le nombre d'inconnues augmente, le nombre d'équations permettant de les calculer doit également augmenter.

Nous avons décrit les multicouches avec un modèle à six phases (substrat/SiO<sub>2</sub>/film/SiO<sub>2</sub>/rugosité/air). La double-couche (SiO<sub>2</sub>/NSRS) est répétée 10 fois comme le montre la figure 5.7. Les épaisseurs des monocouches et les fractions volumiques contenues dans les films ultraminces NSRS ont été déterminées par la loi de mélange de Bruggeman entre les propriétés optiques référencées du silicium amorphe (a-Si), du vide et d'un nitrure de silicium stœchiométrique (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [7] dans le domaine visible [1,5 - 3 eV]. Le vide permet d'introduire du désordre dans la matrice amorphe comme le proposent Losurdo et al.[8].



**Figure 5.7** Schéma du modèle optique utilisé pour déterminer les propriétés structurales des multicouches dans le domaine visible [1,5 – 3 eV].

Les paramètres structuraux extraits des simulations numériques sont reportés dans la table 5.g. Les valeurs faibles de  $\chi^2$  ( $\leq 5$ ) suggèrent que le modèle décrit convenablement nos échantillons dans le domaine visible [1,5 – 3 eV].

Echantillon	$e_{\text{NSRN}}$ (nm)	$e_{\text{SiO}_2}$ (nm)	$e_{\text{rugosité}}$ (nm)	$f_{\text{Si-nps}}$ (%vol.)	$f_{\text{vide}}$ (%vol.)	$\chi^2$
M2	6.8	22.1	10.1	21.7	21.7	4.41
M3	3.9	22.3	0	7.8	17.4	1.49

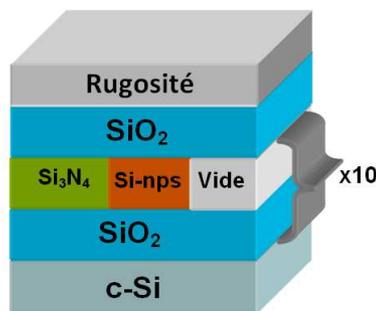
**Table 5.g** Caractéristiques structurales des multicouches extraites de la modélisation des données ES dans le domaine visible [1,5 – 3 eV].

Cependant, les valeurs des épaisseurs des monocouches estimées par ES ne sont pas exactement corrélées avec les épaisseurs estimées par MET, qui étaient de 19 nm et 8 nm respectivement pour  $\text{SiO}_2$  et NSRS. Bellandi et al. ont réalisé une étude des problèmes de métrologie sur les empilements ONO (oxyde de silicium/nitrure de silicium/oxyde de silicium) [9]. Cette étude nous informe que les mesures d'épaisseurs dans ce type de structure peuvent être affectées par la présence de larges interfaces. Les auteurs montrent que ces larges interfaces peuvent engendrer des différences entre les épaisseurs déduites par les techniques de ES et MET.

Nous pouvons également remarquer qu'une couche de rugosité pour l'échantillon M3 n'a pas été nécessaire pour obtenir une valeur de  $\chi^2$  faible. Rappelons que dans l'étude ES d'une simple couche NSRS, nous avons observé que la rugosité diminuait lorsque l'excès de silicium dans les couches NSRS était réduit. Le même comportement est observé ici. La rugosité des films NSRS diminue lorsque l'excès de silicium diminue.

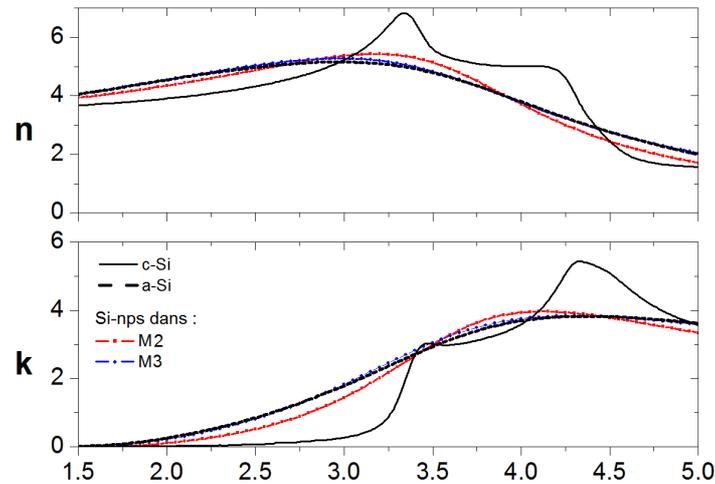
### b) Paramètres optiques des Si-nps contenues dans les multicouches NSRS

La représentation géométrique définie pour décrire optiquement les multicouches est reportée sur la figure 5.8. La loi de mélange de Bruggeman est utilisée pour décrire les mélanges entre les Si-ncs, le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le vide. La loi de dispersion de Tauc-Lorentz à un oscillateur dans le domaine spectral [1,5 – 5 eV] a été employée pour décrire le comportement optique des Si-ncs. Les propriétés optiques du  $\text{SiO}_2$  sont celles de la référence [7].



**Figure 5.8** Schéma de la représentation géométrique utilisée pour extraire les propriétés optiques des Si-nps.

Les épaisseurs de films et les fractions volumiques sont maintenues égales à celles reportées précédemment dans le tableau 5.g. La figure 5.9 reporte les propriétés optiques obtenues pour les multicouches M2 et M3.



**Figure 5.9** Propriétés optiques des Si-nps dans les couches NSRS des multicouches M2 et M3 par l'intermédiaire de la loi de dispersion de TL. Les propriétés optiques du silicium massif sous forme amorphe (a-Si) ou cristalline (c-Si) sont ajoutées sur la figure pour permettre une comparaison visuelle.

Le pic associé à la transition  $E_2$  (à 4,25 eV) dans le silicium monocristallin a diminué et fusionné avec le pic associé à la transition  $E_1$  (à 3,43eV) pour former un seul et unique pic large similaire à celui observé dans le silicium amorphe. Cette tendance a déjà été mise en évidence dans des travaux antérieurs [8][10][11]. Nous avons également observé des résultats similaires dans le cadre de l'étude sur les simples couches NSRS (cf. Chapitre 4).

Les énergies de gap des Si-ncs peuvent être déduites des paramètres optiques par la représentation de  $T_{auc}$ . Les tailles moyennes des Si-ncs sont alors estimées en utilisant la formule donnée par Zunger [12].

$$(d) \approx 26,34 \cdot (E_g^{T_{auc}} - 1,167)^{-0,73} \quad (5.1)$$

Les résultats de ces estimations sont reportés dans le tableau 5.h.

Echantillons	$f_{Si-nps}(\% \text{ vol.})$	$E_g^{T_{auc}} \text{ (eV)}$	$d_{zunger}(\text{nm})$
M2	21,7	2,25	$2,5 \pm 0,5$
M3	7,83	2	$3 \pm 0,5$

**Tableau 5.h** Estimation de l'énergie de gap et de la taille des Si-nps à partir de la modélisation des mesures ES.

La fraction volumique des Si-nps insérés dans les couches NSRS est plus importante dans M2 (43 %at. Si) que dans M3 (36 %at. Si). Ce résultat est en accord avec les estimations d'excès de silicium déduites des mesures par RBS dans les simples couches.

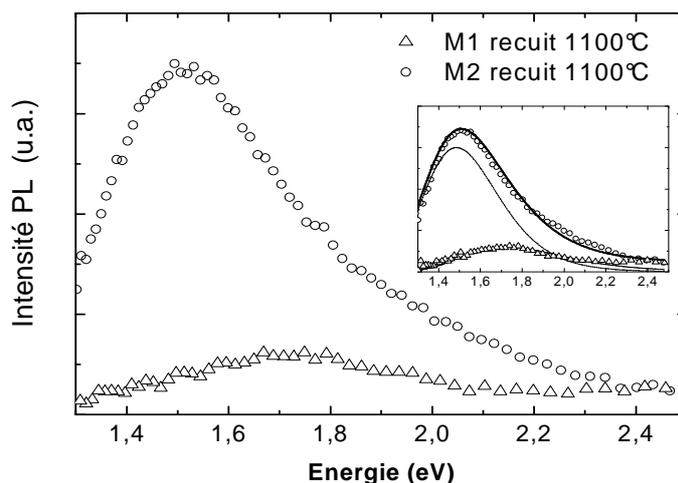
L'énergie de gap déduite pour les Si-ncs enfouis dans M2 semble plus importante que celle obtenue pour M3. Ce résultat est en contradiction avec les observations habituelles qui associent de plus petites nanoparticules de Si pour des excès de silicium moins importants. Une explication plausible peut être l'atteinte des limites de sensibilité de la méthode, pour en extraire des informations si précises, comme la taille des Si-nps à partir d'analyses ES dans les multicouches.

#### 5.1.2.4. Photoluminescence des multicouches déposées par RF/MW-PECVD

Pour ces mesures PL, l'excitation a été obtenue au moyen d'une lampe à arc (Mercure) utilisant les lignes à 313 et 334 nm. Le signal PL est détecté par un monochromateur équipé d'un maillage de 150 canaux/mm et une caméra CCD refroidie à 140K.

Pour commencer, des monocouches de SiO<sub>2</sub> et NSRS (43 %at. Si en excès) recuites ont été analysées par PL pour estimer leur réponse individuelle. Aucun signal n'a été mesuré sur ces monocouches. Puisque l'échantillon de SiO<sub>2</sub> est stœchiométrique, il était attendu qu'aucun signal de luminescence ne soit détecté. Pour la monocouche NSRS avec 43 %at. Si, l'excès initial de silicium résulte en la formation d'une structure percolée de Si-ncs non passivée inhibant la PL.

La photoluminescence des super-réseaux M1 et M2 recuits à 1100°C/30min a été réalisée à température ambiante. La figure 5.10 reporte les spectres de luminescence obtenus.



**Figure 5.10** Spectres PL des échantillons M1 et M2 après recuit à 1100°C/30 min sous Ar. L'encart reporte la simulation des spectres ; les courbes solides sont les résultats globaux de la simulation utilisant des pics gaussiens.

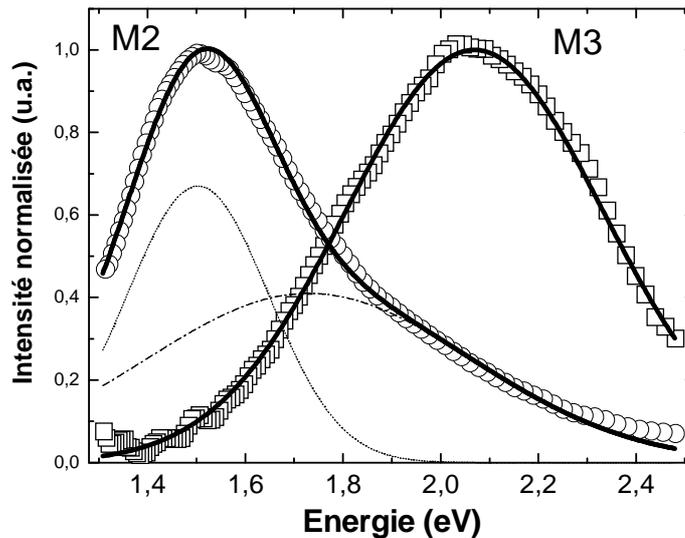
De larges spectres de luminescence sont observés pour les deux échantillons. Pour M1, la bande est centrée à 1,7 eV, alors que pour M2 la bande est centrée sur 1,5 eV. L'intensité de luminescence de l'échantillon M2 est  $\approx 5$  fois plus élevée que pour l'échantillon M1. Nous avons déconvolué les spectres PL en 1 et 2 distributions gaussiennes pour les échantillons M1 et M2 respectivement. Nous suggérons que la contribution à 1,7 eV du signal PL de l'échantillon M1 soit la même que pour l'échantillon M2, en accord avec les résultats de la déconvolution (cf. encart figure 5.4). En conséquence la seconde contribution de luminescence pour l'échantillon M2 est légèrement décalée à 1,48 eV.

L'origine de la photoluminescence observée pour ces multicouches peut être attribuée à la présence de défauts dans les couches, aux interfaces  $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$ , à des phénomènes de recombinaisons dans les queues de bandes et/ou au confinement quantique des nanocristaux de silicium.

Étant donné qu'aucune luminescence n'a été détectée dans la monocouche NSRS ni dans  $\text{SiO}_2$  après recuit, la luminescence peut difficilement être attribuée aux défauts dans le NSRS ou  $\text{SiO}_2$ , ou à des recombinaisons dans les queues de bandes. Par ailleurs, les multicouches M1 et M2 ont a priori la même densité d'interface entre les couches, et ne diffèrent que par l'épaisseur des monocouches NSRS. En conséquence, nous suggérons que la faible contribution à 1,7 eV identifiée dans les deux échantillons M1 et M2 a pour origine la présence d'états localisés entre les Si-ncs et le  $\text{SiO}_2$  [13]. La largeur importante de ce pic à mi-hauteur peut être induite par la rugosité d'interface et/ou par les fluctuations spatiales des terminaisons oxygène [14].

Après cela nous pouvons raisonnablement attribuer la luminescence centrée à 1,48 eV à un effet de taille, i.e. au confinement spatial des Si-ncs dans les couches ultrafines de NSRS. En effet, si l'on suppose que la taille des Si-ncs est limitée par la couche NSRS dans laquelle ils sont enfouis, il est difficile d'attribuer cette luminescence à un pur effet de confinement quantique, puisque les couches NSRS sont plus épaisses que 5 nm (8 nm pour l'échantillon M2). D'un autre côté, il est raisonnable de penser que réduire l'épaisseur des couches puisse engendrer un certain nombre de nanostructures de tailles compatibles avec l'effet de confinement quantique.

La luminescence du super-réseau M2 a ensuite été comparée à la luminescence du super-réseau M3. Rappelons que la différence entre les structures M2 et M3 est la quantité d'excès de silicium contenue dans les monocouches NSRS intégrées dans les super-réseaux. La figure 5.11 reporte les spectres PL de ces multicouches M2 et M3.



**Figure 5.11** Spectres PL des multicouches M2 (cercles) et M3 (carrés) après recuit à 1100°C/30 min sous Ar. Les lignes continues sont les résultats de la modélisation à partir de gaussiennes (lignes discontinues).

Pour l'échantillon M2, le spectre PL a été déconvolué en deux gaussiennes. Une faible mais large luminescence est observée à 1,7 eV, que nous avons déjà attribué à la présence d'états localisés entre les Si-ncs et le SiO<sub>2</sub> [13],[14]. La deuxième bande, centrée à 1,48 eV, a été corrélée à l'effet de confinement quantique dans les Si-ncs. En effet, l'image MET en haute résolution montre la présence de Si-ncs de tailles supérieures à 4 nm.

Pour l'échantillon M3, la luminescence observée peut être décrite par une seule contribution de type gaussienne. La large bande est centrée à 2,1 eV. Nous supposons dans ce cas que seule une faible partie de Si-ncs est en contact avec SiO<sub>2</sub>, si bien que les Si-ncs sont principalement passivés par le nitrure de silicium. Ceci peut expliquer la disparition de la large bande à 1,7 eV. Ainsi, la bande avec le pic à 2,1 eV peut être attribuée au confinement quantique dans les Si-ncs de taille moyenne 4 nm, comme nous l'avons estimé d'après les mesures  $\mu$ -Raman.

### 5.1.3. Résumé

A partir de nos études sur les couches NSRS épaisses, nous avons choisi de réaliser trois super-réseaux, nommés M1, M2 et M3 en déposant par RF/MW-PECVD alternativement 10 couches SiO<sub>2</sub> et 10 couches NSRS sur un substrat de silicium monocristallin. Les super-réseaux se différencient par l'épaisseur de la couche NSRS et par le taux d'excès de Si dans la couche. Pour plus de clarté, un tableau récapitulatif des données et résultats est présenté 5.i.

<b>Multicouche</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>
Excès de Si (NSRS)	43 %at.	43 %at.	36 %at.
Épaisseur des couches NSRS	13 nm	8nm	8nm
Présence de Si-ncs	oui	oui	oui
Taille minimale des Si-ncs (MET)	<b>6</b>	<b>4</b>	-
Taille estimée des Si-ncs (Raman)	-	<b>5</b>	<b>4</b>
Taille estimée des Si-ncs (ES)	-	<b>2,5</b>	<b>3</b>
Énergie PL attribuée aux Si-ncs	-	<b>1,5</b>	<b>2,1</b>

**Tableau 5.i** Résumé des observations structurales et optiques des multicouches M1, M2 et M3 et de leurs Si-ncs.

Pour résumer, la vitesse de dépôt des couches NSRS et SiO<sub>2</sub> n'est pas linéaire, ce qui a engendré un écart très important entre les épaisseurs estimées et celles réalisées lorsque les films souhaités sont ultra-minces. Ces épaisseurs sont trop importantes pour permettre de contrôler la croissance des Si-ncs à des tailles inférieures à 5 nm requises pour l'établissement d'un régime de fort confinement quantique.

Néanmoins, nos analyses montrent que la diminution de l'épaisseur des couches NSRS de 13 à 8 nm engendre la modification des propriétés optiques des multicouches. Nous attribuons cet effet à la présence de nanostructures de taille compatible avec l'effet de confinement quantique. En effet la présence de Si-ncs a été démontrée dans ces couches par MET-HR et  $\mu$ -Raman. Les spectres PL révèlent un décalage de la luminescence vers le bleu lorsque l'excès silicium dans les couches NSRS décroît. Ce décalage peut être attribué à la diminution de la taille des Si-ncs. L'épaisseur de couche trop importante ne limite pas la taille des Si-ncs, c'est l'excès de silicium lui-même qui limite la croissance des Si-ncs.

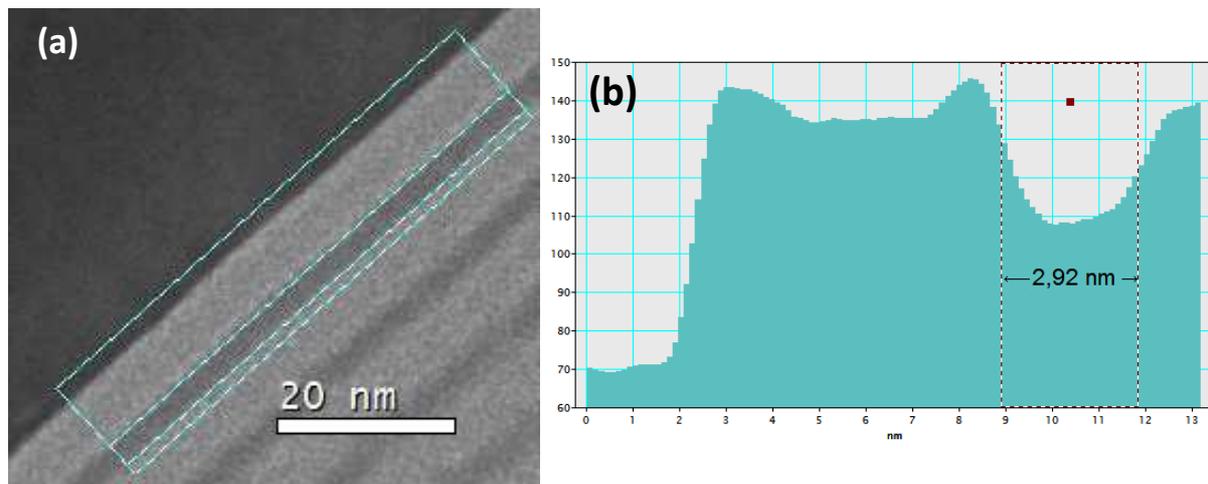
Les couches NSRS les plus minces que nous puissions réaliser avec les paramètres RF/MW-PECVD sont de 8 nm. Dans la suite nous allons nous focaliser sur la diminution des épaisseurs de couches NSRS pour contrôler la taille exacte des nanoparticules. Pour cela nous allons utiliser uniquement le mode MW-PECVD. Rappelons en effet que les vitesses de dépôt mesurées sur couches épaisses sont quasiment 2 fois plus faibles avec ce régime de dépôt, ce qui facilite le contrôle. Également, l'utilisation exclusive de la source MW permet d'éliminer les 15 secondes d'initiation du plasma, celui-ci étant directement dans les conditions de dépôts à l'allumage.

## 5.2. Multicouches NSRS/SiO<sub>2</sub> déposées par MW-PECVD

Les couches minces NSRS déposées dans cette partie utilisent le mode MW-PECVD.

### 5.2.1. Contrôle de l'épaisseur des monocouches NSRS déposées par MW-PECVD

Pour optimiser l'épaisseur du film NSRS dans le super-réseau par dépôt MW-PECVD, nous avons effectué des dépôts de multicouches SiO<sub>2</sub>/NSRS en variant le temps de dépôt des couches NSRS de 5 à 25 secondes. L'excès de Si contenu dans les couches NSRS fixé à 33 %at. est celui pour lequel nous avons obtenu une large distribution de taille des Si-nps centrée sur 3 nm. L'objectif est de resserrer cette distribution. Des analyses MET-HR ont été effectuées sur ces structures afin d'apprécier l'uniformité et la conformité des dépôts aussi bien que pour déterminer l'épaisseur des monocouches NSRS. La mesure des épaisseurs a été réalisée grâce au logiciel Digital Micrograph, qui permet d'obtenir un profil des niveaux de gris intégré sur une surface. La figure 5.12(a) montre l'image MET de la multicouche SiO<sub>2</sub>/NSRS avec un temps de dépôt de 15 s pour les films NSRS. La figure 5.12(b) donne le profil des intensités en niveaux de gris intégrés de la surface définie sur l'image (a).



**Figure 5.12** Illustration de la mesure d'épaisseur déduite grâce au profil des intensités en niveaux de gris : **(a)** Image MET d'un multicouche SiO<sub>2</sub>/NSRS, le temps de dépôt du NSRS (33 %at. d'excès de Si) est de 15 s ; **(b)** Profil des intensités en niveaux de gris intégrées sur la surface définie sur l'image (a).

Le tableau 5.j donne les épaisseurs de la couche NSRS (33 %at. d'excès de Si) par MW-PECVD, déduites des mesures MET pour différents temps de dépôt, et les compare aux épaisseurs attendues en considérant la vitesse de dépôt des films épais.

Temps de dépôt	5 s	15 s	25 s
Épaisseur attendue	0,4 nm	1,25 nm	2,6 nm
Épaisseur (MET)	0,9 ± 1 nm	3,1 ± 1 nm	3,8 ± 1 nm
Vitesse de dépôt (MET)	11 nm/min	12 nm/min	9 nm/min

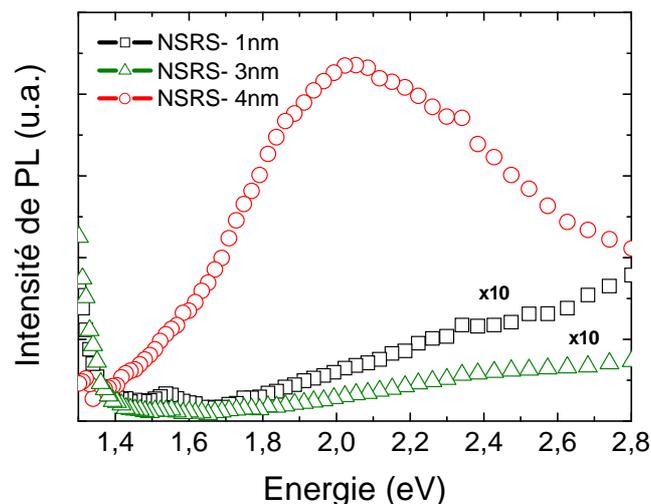
**Table 5.j** Evolution des épaisseurs de la couche NSRS (33 %at. excès de Si) après recuit à 1100°C/30 min en fonction du temps de dépôt.

Pour de très faibles épaisseurs, la vitesse de dépôt est plus importante que celle déterminée précédemment pour des couches NSRS épaisses de 100 nm. En effet, la vitesse de dépôt était de 5 nm/min pour cette couche NSRS déposée par MW-PECVD en incluant la contraction de la couche. Une nouvelle fois, nous observons que la vitesse de dépôt est plus importante pour les très faibles épaisseurs. La vitesse de dépôt obtenue ici est proche de 10 nm/min pour les premiers nanomètres de dépôts. Toutefois, de cette étude il apparaît que des temps de dépôt des monocouches NSRS de 5, 15 ou 25 s permettront de réaliser des épaisseurs ultrafines compatibles avec le confinement quantique. Les épaisseurs de couches sont reproductibles et contrôlables pour ces films ultramincés.

## 5.2.2. Etude de la photoluminescence

### 5.2.2.1. Influence de l'épaisseur des films de NSRS

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur les structures à multicouches précédemment élaborées avec des temps différents. Les épaisseurs des couches NSRS (33 %at. excès de Si) sont de 1, 3 ou 4 nm après recuit à 1100°C/30min. Pour faciliter la description, l'épaisseur des couches NSRS pour chaque multicouche est utilisée comme label pour différencier les trois échantillons. Les spectres de photoluminescence sont reportés sur la figure 5.13.



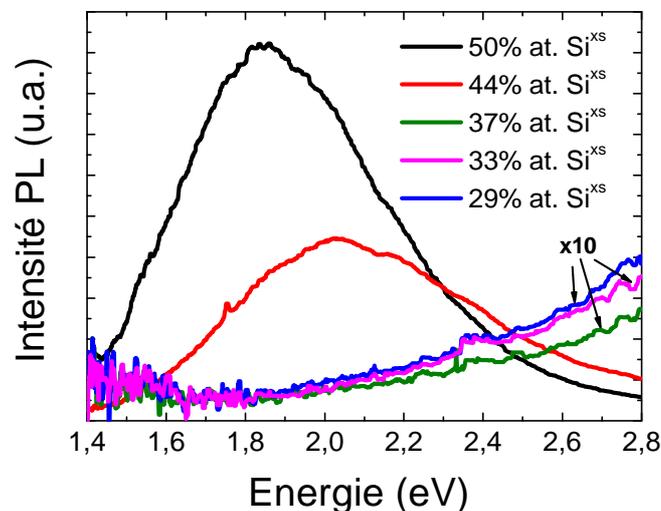
**Figure 5.13** Spectres PL des super-réseaux SiO<sub>2</sub>/NSRS, recuits à 1100°C/30 min, pour différents cas d'épaisseur des couches NSRS. Les spectres des échantillons 1 et 3 nm ont été amplifiés 10 fois.

Aucune photoluminescence n'est observée pour les multicouches comportant des couches de NSRS de 1 nm et 3 nm. Pour la multicouche comportant des films NSRS de 4 nm d'épaisseur, une large bande de luminescence centrée à  $\approx 2,05$  eV apparaît.

La présence de luminescence pour ce seul super-réseau peut difficilement être attribuée aux défauts dans le NSRS ou à l'interface puisque si c'était le cas les autres échantillons devraient au moins présenter une luminescence de plus faible intensité. Ainsi, le signal de luminescence observé pourrait être associé à la présence de Si-ncs dans les monocouches NSRS de 4 nm d'épaisseur. En fait, la diminution de l'épaisseur du film NSRS exige une augmentation importante de la température de cristallisation requise dans le système. Ce comportement a déjà été observé dans plusieurs matériaux [15], notamment dans le cas des structures de Si-ncs/SiO<sub>2</sub> [16].

### 5.2.2.2. Influence de l'excès de silicium des films NSRS

Pour compléter l'étude ci-dessus et comprendre la part de chaque paramètre, nous avons élaboré une série d'échantillons avec une épaisseur de monocouche NSRS de 3nm (i.e. un temps de dépôt de 15 s), mais en variant l'excès de silicium dans la couche NSRS de 29 à 50 %at. La figure 5.14 présente les spectres de photoluminescence des échantillons analysés après recuit à 1100°C.



**Figure 5.14** Spectres PL des multicouches SiO<sub>2</sub>/NSRS recuites à 1100°C/30 min comportant différents excès de silicium dans les couches de NSRS.

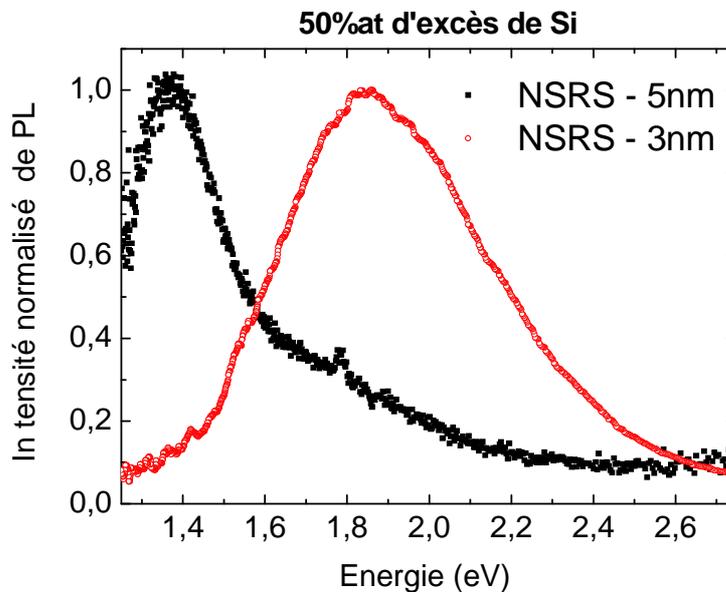
Il s'avère qu'aucun signal de luminescence n'est détecté pour la multicouche comportant un excès de silicium de 33 %at., et c'est également le cas pour les multicouches comportant 29 et 37 %at. d'excès de Si dans les monocouches NSRS. Toutefois, de la luminescence est observée pour les super-réseaux comportant des excès de silicium supérieurs à 40 %at. En effet l'échantillon contenant un excès de silicium de 44 %at. présente une large bande de

luminescence centrée à 2,05 eV. L'échantillon contenant un excès de silicium de 50 %at. montre une luminescence centrée à 1,85 eV.

Il semble donc qu'un excès de silicium seuil dans les couches  $\text{SiN}_x$  est nécessaire pour obtenir un signal de luminescence. Ce résultat est typique d'un comportement de séparation de phases qui nécessite un excès de silicium minimum pour permettre la précipitation des nanoparticules de silicium.

### 5.2.2.3. Corrélation entre les propriétés optiques et structurales

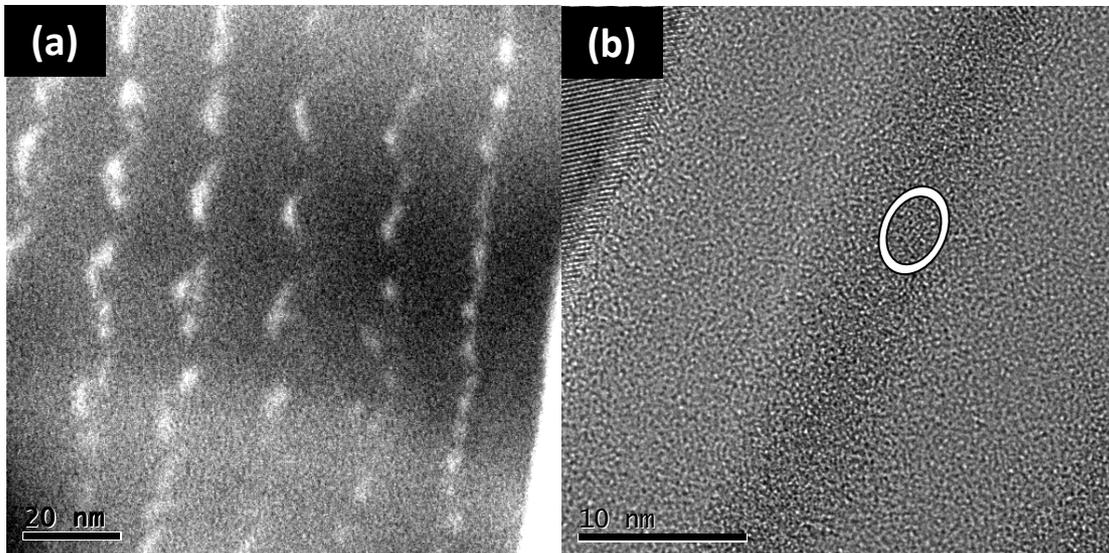
Pour compléter notre étude de luminescence, nous avons élaboré de nouvelles structures multicouches composées de films NSRS de différentes épaisseurs mais comportant un très fort excès de silicium. La figure 5.15 compare les spectres de luminescences obtenues sur des super-réseaux avec des épaisseurs de monocouches NSRS de 3 et 5 nm et un excès Si de 50 %at.



**Figure 5.15** Spectres PL des multicouches  $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$  recuites à  $1100^\circ\text{C}/30$  min comportant des épaisseurs de couches NSRS de 3 nm et 5 nm pour un excès de Si de 50 %at.

Comme nous l'avons décrit précédemment, pour le super-réseau comportant des films NSRS de 3 nm d'épaisseur, un pic de luminescence large est observé à 1,85 eV. Lorsque l'épaisseur de la couche NSRS est augmentée à 5 nm, un pic de luminescence plus fin est observé à 1,37 eV. Les luminescences associées aux défauts dans le nitrure de silicium ont toutes été identifiées avec des énergies supérieures à 1,7 eV. La luminescence centrée à 1,37 eV ne peut donc pas être associée aux recombinaisons radiatives engendrées par les défauts. La différence de l'énergie de luminescence pour les cas 3 et 5 nm en énergie du pic de luminescence pourrait être liée à la diminution de la taille des nanoparticules engendrées par le contrôle de l'épaisseur.

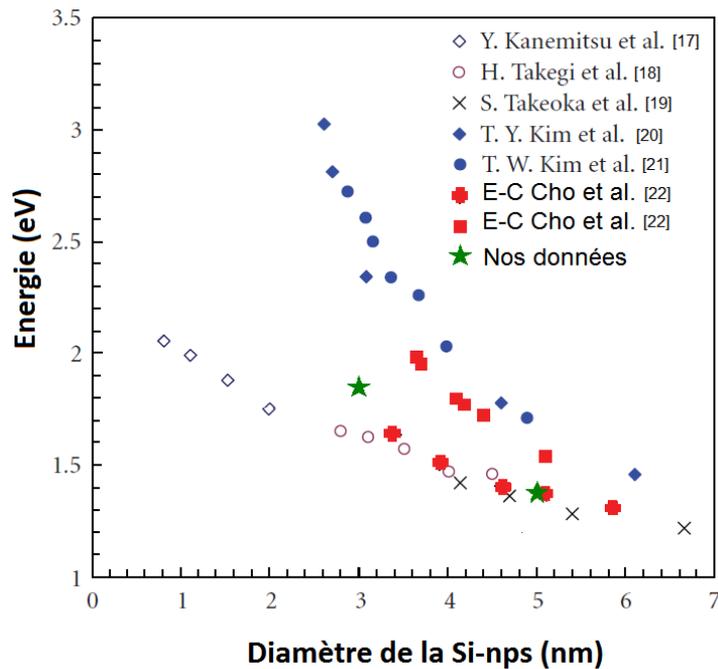
L'échantillon avec la monocouche de 5 nm a été analysé par microscopie MET pour mieux appréhender sa structure. La figure 5.16 présente les analyses réalisées en imagerie filtrée en énergie (MET-FE) et en haute résolution (MET-HR).



**Figure 5.16** (a) Image MET-FE; (b) Image MET-HR d'une multicouche ( $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$  (5 nm)) comportant un excès de silicium de 50 %at. recuite à  $1100^\circ\text{C}/30\text{min}$  sous  $\text{N}_2$ .

Nous devons rappeler que la MET-FE permet une observation directe de toutes les particules de silicium. Les images correspondent à des distributions d'intensité de gris. Les zones les plus lumineuses correspondent à des régions composées d'agrégats d'atomes de silicium et les zones les plus sombres correspondent aux films  $\text{SiN}_x$  ou  $\text{SiO}_2$ . Cette image donne une puissante vue d'ensemble des arrangements de silicium dans les monocouches de 5 nm de NSRS contenant un excès silicium de 50 %at.

La figure 5.16(a) illustre clairement la présence d'une forte densité de nanoparticules de silicium (Si-nps) séparées. La dimension des structures est effectivement confinée selon l'épaisseur des couches NSRS. La forme en demi-lune des nanoparticules lorsque l'on s'écarte du substrat de silicium est très probablement engendrée par des contraintes lors de l'amincissement de l'échantillon. L'image MET-HR reportée figure 5.16(b) confirme la présence de nanocristaux de Si dans la matrice. Cette observation est en accord avec les tendances de luminescence observées précédemment. Les Si-nps ont des tailles de l'ordre de 5 nm. Le confinement dans une direction est assuré par les couches de  $\text{SiO}_2$  qui jouent leur rôle de barrière de diffusion. Nous attribuons sans équivoque la luminescence observée à 1,37 eV à la présence de Si-ncs dans la multicouche  $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$ . Le décalage de la luminescence vers le bleu en fonction de l'épaisseur des couches NSRS est alors attribué à l'effet de confinement dans les Si-ncs de silicium. Pour comparaison, ces résultats sont reportés avec ceux présents dans la littérature dans la figure 5.17.



**Figure 5.17** Energie de luminescence de Si-ncs (présupposés sphériques) enfouis dans une matrice de nitrure de silicium ou d'oxyde de silicium d'après [17][18][19][20][21][22].

Les données PL obtenues pour des Si-ncs contenus dans les matrices d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium sont reportées sur la figure 5.17. Nos données sont cohérentes avec ces résultats. Lorsque la taille des Si-ncs diminue, l'énergie de luminescence augmente. Cependant nos énergies de luminescence sont plus proches des résultats obtenus pour les Si-ncs confinés dans une matrice d'oxyde de silicium que des Si-ncs dans une matrice de nitrure. Effectivement, dans nos multicouches, bien que les Si-ncs soient initialement présents dans la matrice de nitrure, ils sont également en contact avec la couche barrière de nos systèmes ( $\text{SiO}_2$ ). Le contact avec le  $\text{SiO}_2$  joue vraisemblablement un rôle important dans le mécanisme de luminescence, mais il est cependant très difficile à identifier.

### 5.2.3. Résumé

Dans cette étude sur les propriétés de photoluminescence des super-réseaux de  $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$  élaborés exclusivement par MW-PECVD, nous avons mis en évidence un certain nombre d'observations :

- Pour un excès de silicium fixé à 33 %at. dans les couches NSRS, la luminescence apparaît à partir d'une épaisseur seuil de 4 nm.
- Pour une épaisseur fixée à 3 nm, la luminescence apparaît à partir d'un excès de silicium seuil de 44 %at. dans les couches NSRS.

Ces observations sont résumées dans le tableau 5.k.

Excès de Si	29 %at.	33 %at.	37 %at.	44 %at.	50 %at.
<b>Epaisseur</b>					
1 nm	-	-	-	?	?
3 nm	-	-	-	x	x
4 nm	-	x	x	x	x
5 nm	?	x	x	x	x

**Tableau 5.k** Présence de PL (représentée par une croix) en fonction de l'épaisseur et de l'excès de Si contenu dans les couches de NSRS.

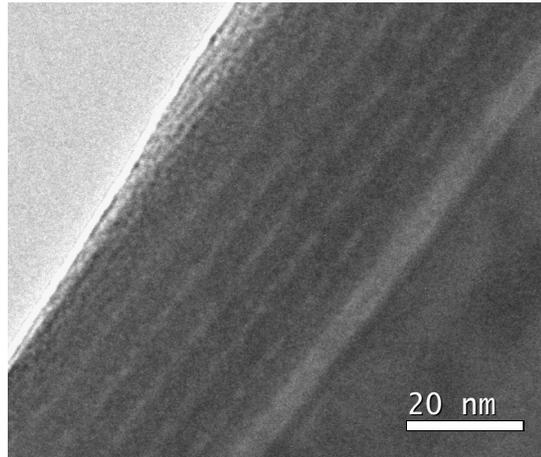
- Lorsque l'excès de silicium est suffisamment important, un décalage de la luminescence vers le bleu est observé lorsque l'épaisseur des couches diminue.
- L'observation en MET-FE de la multicouche à fort taux d'excès de Si (50 %at.) et faible épaisseur (NSRS de 5 nm) a permis de mettre en évidence très précisément la présence de Si-nps séparées et confinées par les couches de SiO<sub>2</sub>. L'observation MET en haute résolution a permis de mettre en évidence la présence de Si-ncs. La luminescence centrée à 1,37 eV de l'échantillon coïncide avec les analyses MET.

Ces comportements nous incitent à penser que la luminescence observée dans le cadre des multicouches est effectivement liée à la présence de Si-ncs confinés dans les couches de NSRS. Si nous attribuons la luminescence détectée aux Si-ncs, sachant que l'épaisseur et l'excès de silicium sont les deux paramètres clés permettant l'apparition du signal PL, nous déduisons que plus l'épaisseur des films NSRS est fine (< 3 nm), plus l'excès de silicium doit être important (> 37 %at.) pour permettre la formation des Si-nps. Si l'excès de silicium n'est pas assez important, les Si-nps n'atteindront pas la taille limite fixée par l'épaisseur. Si l'excès de silicium est trop important, le confinement ne se fera que dans une direction. D'après nos observations, l'excès de silicium doit être adapté à chaque épaisseur pour pouvoir obtenir la densité de particules maximale sans pour autant entraîner la croissance des particules dans l'épaisseur de la couche.

La comparaison de ces résultats avec la littérature laisse penser que la couche barrière (SiO<sub>2</sub>) influence les propriétés de luminescence des Si-ncs contenus dans les NSRS/SiO<sub>2</sub>. Afin d'en savoir plus, nous avons entamé une étude où la couche barrière SiO<sub>2</sub> a été remplacée par une couche barrière en SiN stœchiométrique (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

### 5.3. Multicouches NSRS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> déposées par MW-PECVD

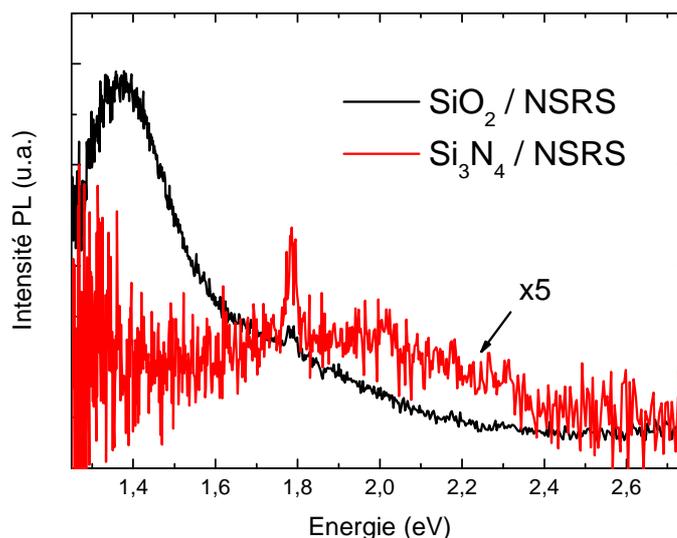
Tous les travaux précédents ont été réalisés sur des multicouches composées de films SiO<sub>2</sub> et SiN<sub>x</sub>. Nous avons voulu analyser l'effet du remplacement de la couche barrière SiO<sub>2</sub> par une couche SiN<sub>x</sub> stœchiométrique (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Nous avons donc préparé un super-réseau composé de multicouches de type NSRS/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> x 10 déposées exclusivement en régime MW. Dans cette structure, les paramètres de dépôt des couches NSRS sont identiques à ceux utilisés dans la multicouche NSRS/SiO<sub>2</sub> analysée par MET-FE précédemment. Ainsi, le film NSRS utilisé comporte un excès de 50 %at. de silicium. Le dépôt de la couche NSRS a duré 30 s. Une analyse MET est reportée sur la figure 5.18.



**Figure 5.18** Image en vue de coupe de la multicouche  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NSRS} \times 10$  observée après recuit à  $1100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$  sous  $\text{N}_2$ .

L'image MET montre la vue en coupe du super-réseau  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NSRS} \times 10$  après recuit. On observe des interfaces moins bien définies que pour les structures  $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$ , du fait de la similitude des densités électroniques des couches NSRS et des couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il semblerait toutefois que les couches NSRS soit plus minces (4 nm), comparées à 5 nm dans le cas de la structure en multicouches  $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$ . Ceci peut provenir de cinétiques de dépôt différentes en présence d'une surface  $\text{SiO}_2$  plutôt que d'une surface  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

La figure 5.19 compare les spectres de photoluminescence des super-réseaux  $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NSRS}$ . Les paramètres de dépôt pour les monocouches NSRS sont les mêmes, seul le type de couche barrière change.



**Figure 5.19** Spectres PL des multicouches ( $\text{SiO}_2/\text{NSRS}$ )  $\times 10$  et des multicouches ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NSRS}$ )  $\times 10$  recuites à  $1100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$  utilisant les mêmes paramètres de dépôt pour les couches de NSRS. L'épaisseur de la couche NSRS est de 5 nm dans les deux cas.

La figure 5.19 montre un signal de luminescence quasiment nul dans le cas de la structure multicouche  $Si_3N_4/NSRS$ , en comparaison à la bande de luminescence centrée à 1,37 eV dans le cas de la structure multicouche  $SiO_2/NSRS$ . Les mêmes paramètres de dépôt ont pourtant été utilisés pour les couches NSRS.

Au vu de ces résultats préliminaires, plusieurs hypothèses sont possibles :

- la couche de nitrure de silicium stœchiométrique ne permet pas de limiter efficacement la croissance des Si-nps. Leur taille serait alors trop importante pour montrer des propriétés de luminescence.
- la présence d'oxygène pour les super-réseaux de type  $SiO_2/NSRS$  en surface des Si-nps crée des niveaux d'interfaces permettant des recombinaisons radiatives.

Nous suggérons que l'oxygène joue un rôle très important dans les mécanismes de luminescence associés aux Si-nps.

## 5.4. Vers la cellule tandem à base de Si

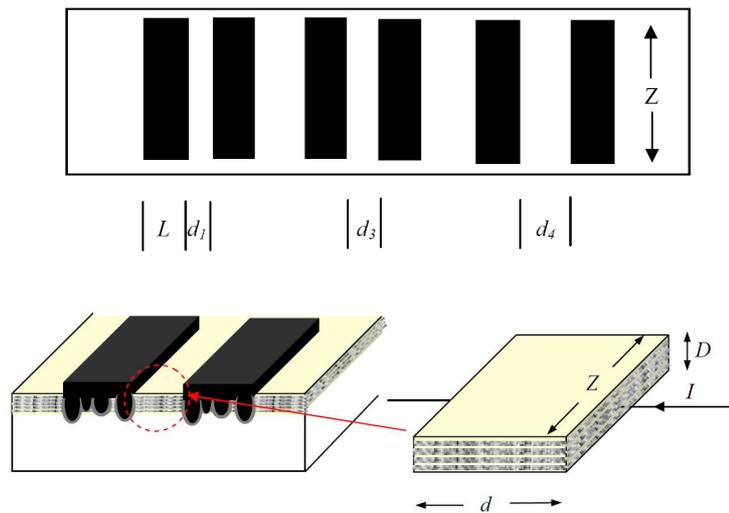
Rappelons que l'objectif technologique de cette thèse est l'implémentation des structures NSRS dans des composants photovoltaïques comme par exemple les cellules tandems. Les nanoparticules de Si contenues dans les couches NSRS confèrent des propriétés physiques nouvelles comme le confinement quantique dont nous avons discuté précédemment. Cependant leurs propriétés électriques, en particulier la conductivité ou le contrôle du dopage, sont autant de pré-requis nécessaires à la réalisation de cellules avancées. D'importants travaux de compréhension et d'élaboration restent à accomplir avant que celles-ci ne soient réellement utilisées pour une conversion photovoltaïque efficace. Nous avons entamé quelques études préliminaires dans ce sens et qui devront être complétées.

### 5.4.1. Propriétés de transports

Des essais sur les propriétés de transport ont été réalisés sur les couches simples NSRS contenant 29, 35 et 44 %at. d'excès de silicium après recuit à 1100°C par l'intermédiaire de la technique du modèle de transmission en ligne.

Cette méthode peut être utilisée sur des structures latérales pour déterminer la résistance de contact  $R_c$  et la résistivité de surface de nos couches NSRS. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'Université de New South Wales de Sydney selon le protocole décrit dans la thèse de T. Fangsuwannarak [23].

La structure test est composée de plusieurs bandes d'aluminium espacées les unes des autres par une distance  $d_i$  comme le montre la figure 5.20.



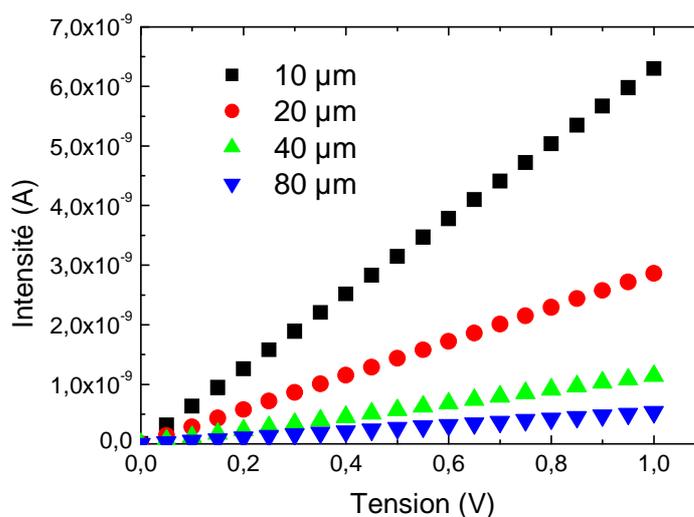
**Figure 5.20** Structure test de la méthode de transmission en ligne  $Z=1$  cm et  $L=0,33$  m ; des bandes d'aluminium sont évaporées sur les couches NSRS, les échantillons sont ensuite recuits pendant 15h à  $520^{\circ}\text{C}$  pour former des contacts ohmiques.

La résistance de contact totale  $R_T$  entre deux contacts est définie par l'équation (5.1)

$$R_T = \frac{\rho_s d_i}{Z} + 2 \cdot R_c \quad (5.1)$$

Avec  $R_c$  la résistance de contact,  $Z$  la longueur de la bande d'aluminium,  $\rho_s$  la résistivité de surface de la couche NSRS.

Les mesures  $I(V)$  réalisées sur une couche NSRS (44 %at. Si) pour différents espacements sont reportées figure 5.21.



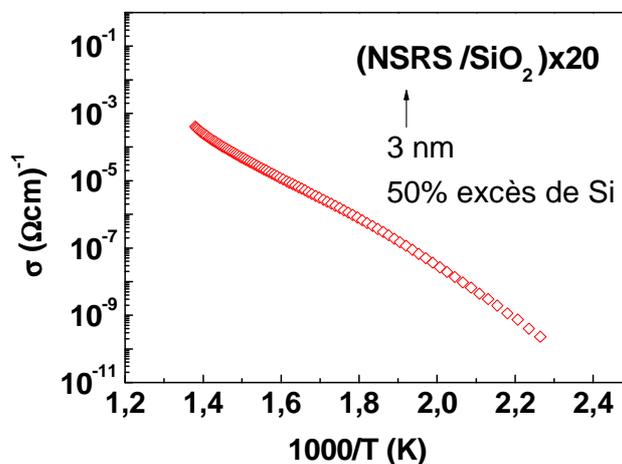
**Figure 5.21** Mesures  $I(V)$  pour plusieurs espacements  $d_i$  (10, 20, 40, 80  $\mu\text{m}$ ) réalisées sur une couche NSRS (44 %at. d'excès de Si) déposée sur quartz après recuit à  $1100^{\circ}\text{C}/30$  min.

La formule 5.1 permet ensuite de déterminer la résistivité de surface de la couche NSRS. Pour la couche NSRS comportant 44 %at. d'excès de Si, la résistance mesurée est  $\approx 6 \times 10^{10}$  ohm/sq. Cette valeur est très élevée. Il faut rappeler que cet excès correspond à une structure complètement percolée de nanostructures de silicium à l'intérieur de la matrice  $\text{SiN}_x$ . Les résistances obtenues pour des excès de silicium inférieurs sont encore plus élevées.

Pour comparaison, la résistivité obtenue pour la couche NSRS (44 %at. d'excès de Si) est de  $8,1 \times 10^5$  ohm.cm par rapport au  $2,2 \times 10^3$  ohm.cm obtenue par T.Fangsuwannarak pour des multicouches de type  $[\text{NSRS (10 nm)/Si}_3\text{N}_4] \times 20$ . La différence de 2 ordres de grandeur observée entre nos deux systèmes peut provenir du manque d'organisation des nanocristaux dans la couche épaisse.

Bien que ce type de mesure engendre de grandes incertitudes (non uniformité du contact), ces résultats illustrent clairement le problème du transport des charges électriques dans ce type de système, couches épaisses ou multicouches.

Pour continuer nos investigations, nous avons réalisé des mesures de conductivité activée thermiquement sur des multicouches NSRS/ $\text{SiO}_2$ . Les mesures de conductivité ont été réalisées sous vide en fonction de la température (entre 300 K et 725 K) en utilisant un voltmètre (Keithley mod. 617) en mode V/I en appliquant une tension constante de 1 V. Les résultats obtenus pour la multicouche NSRS/ $\text{SiO}_2$  avec un excès de 50 %at. de Si dans les couches NSRS de 3 nm d'épaisseur sont reportés sur la figure 5.22.



**Figure 5.22** Mesures de conductivité en fonction de la température pour une multicouche NSRS/ $\text{SiO}_2$  recuite à  $1100^\circ\text{C}/30\text{min}$  sous  $\text{N}_2$ .

Les mesures de conductivité montrent que le super-réseau se comporte comme un semi-conducteur. Sa conductivité augmente de 7 ordres de grandeur sur la plage de température expérimentée. La dépendance en température de la conductivité est de type Arrhenius comme en témoigne l'évolution linéaire de la conductivité en fonction de  $1/T$ . De plus amples investigations sont nécessaires pour déterminer les types de transport électrique opérant ; cependant on constate une nouvelle fois que la conductivité électrique est très

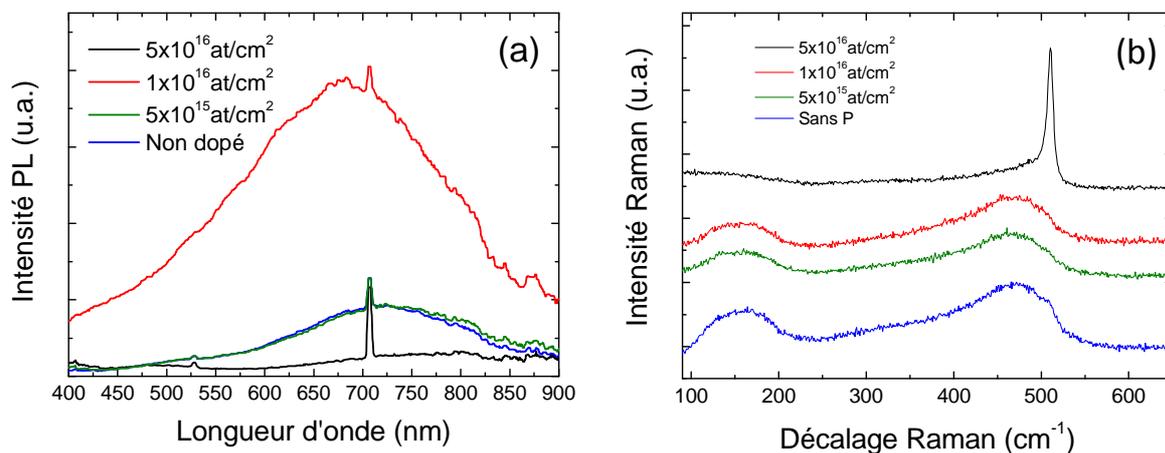
faible dans ce type de multicouche, malgré l'excès de silicium très important dans la couche NSRS.

En résumé, une des difficultés majeures pour ce type de structures est le transport de charges entre les particules et dans la matrice. Pour des applications de types cellules tandems, cette faible conductivité reste un problème de conception majeur.

### 5.4.2. "Dopage" des Si-ncs

Le concept de cellule tandem à base de silicium requiert la présence d'une jonction type PN pour la séparation des charges. Dans les semi-conducteurs massifs la jonction PN est obtenue par dopage du matériau de base. Cependant les connaissances extraites pour le dopage des semi-conducteurs massifs ne peuvent pas être simplement transférées dans le cas des nanocristaux. C'est pourquoi des recherches ont débuté sur l'influence du dopage dans les Si-ncs [24][25][26][27][28]. Certains auteurs reportent que le phénomène est très peu favorable d'un point de vue thermodynamique, notamment à cause d'un effet d'auto-purification, les dopants préférant se situer en surface des Si-ncs [29]. D'autres auteurs suggèrent des dopages effectifs [30][31]. Ceci motive de futurs travaux sur le sujet.

A titre de premiers essais, nous avons choisi d'implanter trois doses de phosphore dans des couches simples NSRS de 35 %at. excès de silicium. Après implantation les couches ont été recuites à 1100°C/30min sous N<sub>2</sub>. Les échantillons ainsi recuits ont été analysés par spectroscopie PL et  $\mu$ -Raman. Les résultats sont reportés sur la figure 5.23.



**Figure 5.23** (a) Spectres PL ; (b) Spectres Raman des couches NSRS (35 %at. excès de Si) comportant différentes doses de phosphore implanté. Après implantation les échantillons ont été recuits à 1100°C/30min sous N<sub>2</sub>.

Les données PL sont intéressantes. Elles montrent qu'une « faible » dose de phosphore ne modifie pas les propriétés de luminescence de la couche NSRS. En effet les spectres PL de la couche NSRS non dopée et celle comportant une dose de  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> sont équivalents. Ensuite, lorsque la dose de phosphore est doublée, la luminescence de la couche est

multipliée par quatre, et légèrement décalée à 685 nm par rapport à la couche non dopée. Si la dose de phosphore est encore augmentée, la luminescence disparaît totalement.

Les mesures de spectres Raman montrent également des évolutions intéressantes. Pour des doses de  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, les spectres Raman sont très proches du spectre de la couche NSRS non dopée. Au contraire, pour une dose importante de phosphore, on observe une cristallisation importante de l'excès de silicium présent dans la couche par l'intermédiaire du pic TO associé au silicium cristallin.

Ces premiers résultats révèlent que la présence de phosphore dans la matrice a un impact non négligeable sur les propriétés optiques et structurales des couches NSRS. Ces observations sont en accord avec les études réalisées par Hao et al. [32] qui montrent que la présence de phosphore peut faciliter la cristallisation des Si-ncs dans une matrice d'oxyde de silicium. Nos résultats préliminaires sont encourageants et intéressants scientifiquement parlant. Ils montrent que d'autres travaux sur le dopage des nanocristaux seront nécessaires pour réaliser des avancées dans ce sens.

Pour des raisons de temps, nous n'avons pas pu réaliser de composant final au cours de ce travail. Il faut noter que, malgré l'engouement de plusieurs groupes de recherche dans ce domaine, peu de travaux ont été publiés sur les composants PV. Il faut cependant citer le travail récent de Perez-Wurfl et al.[33] qui ont publié la fabrication d'une diode p-i-n composée de structures multicouches SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> déposées sur quartz. L'obtention d'un comportement de diode sous illumination avec une tension de circuit ouvert à 373 mV est d'après les auteurs une preuve du concept pour les cellules tandems.

## 5.5. Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des structures permettant d'obtenir des super-réseaux de couches contenant des Si-ncs. L'utilisation de la microscopie MET et de la spectroscopie Raman ont permis d'obtenir des informations structurales fiables pour optimiser nos paramètres de dépôts.

L'utilisation du mode couplé RF et MW a permis d'obtenir des structures de tailles confinées compatibles avec les effets quantiques. Cependant, l'épaisseur des couches de nitrure de silicium est trop importante dans ce cas pour permettre un contrôle fin de la taille des Si-nps.

L'utilisation exclusive de la source MW a permis de contrôler des épaisseurs de films NSRS inférieures à 5 nm de manière fiable et reproductible. Les études de photoluminescence en fonction de l'excès de silicium et de l'épaisseur des couches de NSRS ont permis de mettre en avant un phénomène de confinement quantique dans les structures SiO<sub>2</sub>/NSRS. Une corrélation entre les propriétés optiques et structurales a été possible grâce à l'utilisation de la technique MET filtrée en énergie.

La comparaison des propriétés des multicouches de type SiO<sub>2</sub>/NSRS et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NSRS suggère que la présence d'oxygène tient un rôle capital dans les mécanismes d'émission radiative

associés à l'effet de confinement quantique. De ce fait les matrices  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  seront très intéressantes à étudier pour leurs propriétés de luminescence.

Finalement en vue de la fabrication de cellules tandems, des mesures préliminaires de conductivité électrique et de dopage par implantation phosphore ont été réalisées sur les couches NSRS ou multicouches NSRS. Ces premières mesures soulignent le problème de transport de charges dans ces structures. Concernant le dopage, de nombreuses études fondamentales seront encore nécessaires avant de pouvoir saisir les mécanismes en jeu. Cependant, les résultats obtenus par Perez-Wurfl et al. [33] encouragent à poursuivre les expérimentations dans ce sens.

## Références du chapitre 5

- [1] C. Jiang et M.A. Green, "Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, 2006, 114902.
- [2] M. Xu, S. Xu, J.W. Chai, J.D. Long, et Y.C. Ee, "Enhancement of visible photoluminescence in the SiN<sub>x</sub> films by SiO<sub>2</sub> buffer and annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 89, 2006, 251904.
- [3] H.L. Hao, L.K. Wu, W.Z. Shen, et H.F.W. Dekkers, "Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007, 201922.
- [4] S.K. Gupta et P.K. Jha, "Modified phonon confinement model for size dependent Raman shift and linewidth of silicon nanocrystals," *Solid State Communications*, vol. 149, 2009, p. 1989-1992.
- [5] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A. Pennisi, et S. La Rosa, "Modified Raman confinement model for Si nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 73, 2006, 033307.
- [6] H.G. Tompkins et E.A. Irene, *Handbook of ellipsometry*, Springer Science & Business, 2003.
- [7] E.D. Palik, *Handbook of optical constants of solids II*, Academic press, 1991.
- [8] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, P. Capezuto, G. Bruno, M.F. Cerqueira, E. Alves, et M. Stepikhova, "Dielectric function of nanocrystalline silicon with few nanometers (<3 nm) grain size," *Applied Physics Letters*, vol. 82, 2003, 2993.
- [9] E. Bellandi, A. Elbaz, S. Spadoni, R. Piagge, C. Coccorese, G. Pavia, S. Ferrari, S. Banerjee, et M. Alessandri, "Metrology issues in thin ONO stacks measurements by spectroscopic ellipsometry and X-ray reflectivity," *Thin Solid Films*, vol. 450, 2004, p. 120-123.
- [10] P. Basa, P. Petrik, M. Fried, L. Dobos, B. Pécz, et L. Tóth, "Si nanocrystals in silicon nitride: An ellipsometric study using parametric semiconductor models," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 38, 2007, p. 76-79.
- [11] M. Losurdo, M. Bergmair, G. Bruno, D. Cattelan, C. Cobet, A. de Martino, K. Fleischer, Z. Dohcevic-Mitrovic, N. Esser, M. Galliet, R. Gajic, D. Hemzal, K. Hingerl, J. Humlicek, R. Ossikovski, Z. Popovic, et O. Saxl, "Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, 2009, p. 1521-1554.
- [12] A. Zunger et L.W. Wang, "Theory of silicon nanostructures," *Applied Surface Science*, vol. 102, 1996, p. 350-359.
- [13] Y. Kanemitsu, "Luminescence properties of nanometer-sized Si crystallites: Core and surface states," *Physical Review B*, vol. 49, Juin. 1994, 16845.
- [14] Y. Kanemitsu et S. Okamoto, "Photoluminescence from Si/SiO<sub>2</sub> single quantum wells by selective excitation," *Physical Review B*, vol. 56, 1997, 15561-15564.
- [15] S. Raoux, J.L. Jordan-Sweet, et A.J. Kellock, "Crystallization properties of ultrathin phase change films," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, 2008, 114310.
- [16] M. Zacharias et P. Streitenberger, "Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces," *Physical Review B*, vol. 62, 2000, 8391.
- [17] Y. Kanemitsu, "Light-emitting silicon materials," *Journal of Luminescence*, vol. 70, 1996, p. 333-342.
- [18] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, et T. Nakagiri, "Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles," *Applied Physics Letters*, vol. 56, 1990, p. 2379-2380.
- [19] S. Takeoka, M. Fujii, et S. Hayashi, "Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime," *Physical Review B*, vol. 62, 2000, p. 16820-16825.
- [20] T.Y. Kim, N.M. Park, K.H. Kim, G.Y. Sung, Y.W. Ok, T.Y. Seong, et C.J. Choi, "Quantum confinement effect of silicon nanocrystals in situ grown in silicon nitride films," *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004, p. 5355.

- [21] T.W. Kim, C.H. Cho, B.H. Kim, et S.J. Park, "Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH and NH," *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006, 123102.
- [22] E.C. Cho, M.A. Green, G. Conibeer, D. Song, Y.H. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X.J. Hao, Y. Huang, et others, "Silicon quantum dots in a dielectric matrix for all-silicon tandem solar cells," *Advances in OptoElectronics*, vol. 2007, 2007, 69578.
- [23] T. Fangsuwannarak, "Electronic and Optical Characterisations of Silicon Quantum Dots and its Applications in Solar Cells," Thesis, University of New South Wales, 2007.
- [24] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, et S. Ossicini, "First-principles study of n- and p-doped silicon nanoclusters," *Physical Review B*, vol. 72, 2005.
- [25] M. Fujii, S. Hayashi, et K. Yamamoto, "Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, 1998, 7953.
- [26] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, et K. Yamamoto, "Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films: Improvement of photoluminescence efficiency," *Applied Physics Letters*, vol. 75, 1999, 2.
- [27] X.J. Hao, E.C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, G. Conibeer, et M.A. Green, "Effects of boron doping on the structural and optical properties of silicon nanocrystals in a silicon dioxide matrix," *Nanotechnology*, vol. 19, 2008, 424019.
- [28] X.J. Hao, E.C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, S.C. Park, G. Conibeer, et M.A. Green, "Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, 2009, p. 273–279.
- [29] G.M. Dalpian et J.R. Chelikowsky, "Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 96, 2006, 226802.
- [30] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, et K. Yamamoto, "Quenching of photoluminescence from Si nanocrystals caused by boron doping," *Solid State Communications*, vol. 109, 1999, p. 561–565.
- [31] A.R. Stegner, R.N. Pereira, K. Klein, H. Wiggers, M.S. Brandt, et M. Stutzmann, "Phosphorus doping of Si nanocrystals: Interface defects and charge compensation," *Physica B: Physics of Condensed Matter*, vol. 401-402, 2007, p. 541-545.
- [32] X.J. Hao, E.C. Cho, G. Scardera, Y.S. Shen, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, G. Conibeer, et M.A. Green, "Phosphorus-doped silicon quantum dots for all-silicon quantum dot tandem solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, 2009, p. 1524-1530.
- [33] I. Perez-Wurfl, X. Hao, A. Gentle, D. Kim, G. Conibeer, et M.A. Green, "Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation solar cell applications," *Applied Physics Letters*, vol. 95, 2009, 153506.

## Conclusion & Perspectives

De nombreuses voies de recherche existent pour améliorer la compétitivité de l'énergie photovoltaïque par rapport aux énergies conventionnelles. Parmi elles, les nanocristaux de silicium (Si-ncs) enfouis dans une matrice diélectrique sont au cœur de nombreux concepts de troisième génération de photovoltaïque (décalage spectral, cellules tandems...). Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de certaines structures est maintenant possible mais leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constitue encore un défi tant sur le plan de la conception qu'au niveau du principe de fonctionnement. Ces applications requièrent l'ajustement des propriétés optiques et électriques des films minces par l'intermédiaire du confinement quantique maîtrisé par la taille des Si-ncs. Pour cela un important effort de recherche est nécessaire afin de contrôler la taille, la densité des Si-ncs et la passivation de leurs interfaces. Les Si-ncs dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  ont été fortement étudiés ces dernières années. Ces systèmes semblent cependant limités à cause du fort caractère diélectrique de la matrice  $\text{SiO}_2$ . Au contraire, les Si-ncs dans  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont été moins étudiés. Ils méritent une attention particulière notamment dans le cadre d'applications photovoltaïques car leur intégration pourrait être accélérée du fait de l'utilisation massive du nitrure de silicium dans la technologie actuelle. L'objet de ces travaux de thèse a été la maîtrise de l'élaboration des Si-nps dans une matrice  $\text{SiN}_x$ , la caractérisation extensive des couches et l'interprétation des résultats.

Des couches épaisses ( $> 100$  nm)  $\text{SiN}_x$  ont été fabriquées selon deux modes de dépôt : RF/MW-PECVD et MW-PECVD. Dans les deux cas, de l'ammoniac et du silane ont été utilisés comme gaz précurseurs. Les analyses réalisées par les techniques de faisceau d'ions (RBS et ERDA) ont montré que la composition atomique des couches  $\text{SiN}_x$  était contrôlable par l'intermédiaire du rapport de flux de gaz. L'objectif étant d'identifier les conditions permettant d'obtenir des couches  $\text{SiN}_x$  très riches en silicium (NSRS) pré-requises pour la fabrication de Si-nps dans le nitrure de silicium.

L'utilisation du mode MW-PECVD a permis d'obtenir un excès de Si contenu dans les couches  $\text{SiN}_x$  deux fois supérieur au cas de l'utilisation du mode dual RF+MW-PECVD. L'excès de silicium étant retenu comme le paramètre clé pour la maîtrise de la taille des Si-nps, le mode MW-CVD a donc été préféré au mode RF/MW-PECVD pour l'étude de la formation de Si-nps dans les couches NSRS épaisses. Les paramètres de dépôt ont été fixés à une température du substrat de  $300^\circ\text{C}$ , une puissance MW de 300W, un flux de silane de 14 sccm avec un flux d'ammoniac variable pour contrôler la stœchiométrie des couches.

L'approche choisie a été la réalisation d'une étude comparative extensive entre les couches NSRS juste après dépôt et celles recuites à  $1100^\circ\text{C}/30\text{min}$ , avec comme objectif l'identification des paramètres qui conduisent à la formation des Si-nps dans le nitrure de silicium et la compréhension du mécanisme de formation. L'analyse des couches NSRS par spectroscopie infrarouge a permis de mettre évidence la phase amorphe du nitrure de silicium et de confirmer la présence d'hydrogène avant recuit. Une étude poussée des

couches NSRS par la technique FTIR suggère qu'un minimum d'excès de silicium de 29 %at. est requis pour observer après recuit la séparation de phase entre le silicium pur et le nitrure de silicium. La présence des Si-nps n'est pas directement identifiable sur les spectres FTIR mais l'apparition après recuit d'un épaulement entre 1000 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres FTIR des NSRS a pu être attribuée à la précipitation d'agglomérats de silicium permettant la vérification indirecte de la formation des Si-nps. Les échantillons présentant cet épaulement ont été sélectionnés pour l'étude de photoluminescence.

Les spectres de photoluminescence des couches NSRS sélectionnées avant recuit ont montré un décalage en énergie de luminescence en fonction de l'excès de Si. Ce comportement est consistant avec le modèle du confinement quantique. Cependant, la luminescence des couches NSRS présentant des agglomérats de silicium (> 35 %at. d'excès de Si) détectée par spectroscopie  $\mu$ -Raman et de celles n'en contenant pas suit une même tendance. D'après nos différentes observations, la luminescence des films NSRS avant recuit a été attribuée au mécanisme de recombinaison dans les queues de bandes.

Après recuit, les intensités de luminescence observées sont plus faibles qu'avant recuit. Cette diminution du rendement de luminescence a été attribuée à la présence de liaisons pendantes, sources de recombinaisons non radiatives. Une étude détaillée de l'effet de recuit thermique additionnel sous ambiance d'hydrogène (forming gaz) a été effectuée en vue de la passivation de ces défauts. Après recuit sous forming gaz, le rendement radiatif est augmenté, ce qui a permis de mieux apprécier le comportement de luminescence en fonction de l'excès de Si contenu dans les couches NSRS. Néanmoins de plus amples caractérisations ont ensuite été nécessaires pour démontrer ou récuser la présence de Si-nps dans les couches NSRS avant et après recuit.

Les techniques de spectroscopie Raman, d'ellipsométrie spectroscopique et de microscopie électronique à transmission ont été utilisées. C'est à notre connaissance la première fois que la technique MET-FE est utilisée pour caractériser des systèmes (Si-nps/SiN<sub>x</sub>). Une bonne corrélation entre les analyses Raman et les analyses MET-HR a été obtenue concernant la phase des agglomérats de silicium. Les techniques de pointe complémentaires que sont la MET-FE pour la distribution spatiale et le  $\mu$ -Raman pour la phase sont, d'après notre étude, le meilleur couple pour sonder convenablement la présence de Si-nps dans le nitrure de silicium. Après recuit nous avons mis en évidence l'importance de l'excès de silicium contenu dans les couches NSRS sur la formation des nanostructures de silicium dans la matrice SiN<sub>x</sub> :

- Pour un excès de Si de 44 %at., le mécanisme de séparation de phase observé est de type décomposition spinodale. La structure engendrée est colonnaire et cristalline. Ces structures sont très peu luminescentes même après recuit de passivation FG.
- Pour un excès de Si de 37 %at., le mécanisme de séparation de phase observé est de type nucléation croissance. La formation de nanostructures cristallines percolées a été reportée. La taille des agglomérats est importante, les mesures d'ellipsométrie ont suggéré qu'il n'y a pas de confinement dans ces structures. La PL après recuit FG est également très faible.
- Pour un excès de Si de 35 %at., le mécanisme de séparation de phase observé est celui de la nucléation croissance. Les Si-nps détectées ont une taille moyenne de 3,6 nm pour une densité surfacique importante ( $\approx 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Les analyses MET-HR ont

confirmé la présence de nanocristaux de Si ; cependant les analyses Raman ont révélé la cohabitation entre les phases amorphes et cristallines. Nous suggérons que la faible proportion de cristallites observée concernent les particules de grandes tailles ( $> 5$  nm en bord de distribution). Ce résultat montre qu'il sera difficile d'obtenir des nanocristaux de silicium séparés de très petites tailles dans une matrice de nitrure de silicium.

- Pour un excès de 33 %at. de silicium, le mécanisme de séparation de phase observé est celui de la nucléation-croissance. En effet, les Si-nps sont amorphes. Elles ont une taille moyenne de 3 nm et leur densité surfacique ( $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) est légèrement plus faible que précédemment. Ce résultat confirme l'hypothèse précédente selon laquelle il sera difficile d'obtenir des nanocristaux de taille inférieure à 5 nm dans une matrice de nitrure de silicium. Les analyses d'ES suggèrent qu'il y a un confinement quantique dans ces structures. La PL observée dans cette couche à une énergie de 1,73 eV a été attribuée aux Si-nps, bien que la luminescence des défauts ne puisse pas être totalement exclue.
- Pour un excès de Si de 29 %at., aucune Si-nps n'a été observée. Leurs tailles peuvent être inférieures à 2 nm (limite de détection), ou bien l'excès de Si est insuffisant pour permettre la précipitation des nanoparticules. L'ES suggère qu'il y a du confinement ; la luminescence observée à 1,75 eV peut être attribuée à des Si-nps de taille inférieure à 2 nm, cependant cela reste une suggestion.

Ces recherches sur le système Si-nps/SiN<sub>x</sub> ont abouti à une étude compréhensive permettant la corrélation entre les propriétés optiques et structurales des Si-nps dans le nitrure de silicium. Elles ont mis en exergue la diversité des nanostructures pouvant être engendrées par l'excès de silicium contenu dans les couches, et la difficulté à obtenir des cristallites de taille inférieure à 5 nm.

*Il serait intéressant de compléter ces travaux par l'étude de la fabrication de nanocristaux par des techniques de recuits rapides.* En effet l'obtention de Si-nps dans une matrice diélectrique requiert des températures assez importantes. Des recuits rapides ou des recuits laser permettent de faire germer rapidement les nanoparticules. Toutefois les processus de diffusion ne sont pas complètement finalisés, et ces recuits de courtes durées devront être suivis de recuits à plus basses températures pour permettre de finaliser la croissance [1][2]. Ces travaux montrent cependant que l'intégration de nanocristaux dans un processus industriel est potentiellement viable.

Des tests préliminaires de couches NSRS non optimisées sur les cellules PV ont permis d'éclaircir quelques points fondamentaux. La présence de Si-nps dans une couche NSRS nécessite un minimum de  $\approx 30\%$ at. d'excès de silicium. L'incorporation de silicium dans la couche engendre un décalage de son absorption dans le visible. Cette absorption est clairement problématique, étant donné la très faible luminescence des Si-nps. *Une des perspectives de ce travail serait d'optimiser la luminescence des nitrures de silicium proche de la stœchiométrie, pour jouer le rôle de convertisseur de photons puisque ces couches ont l'avantage de ne pas absorber le spectre solaire au delà de 500 nm, ce qui ne pénalise pas*

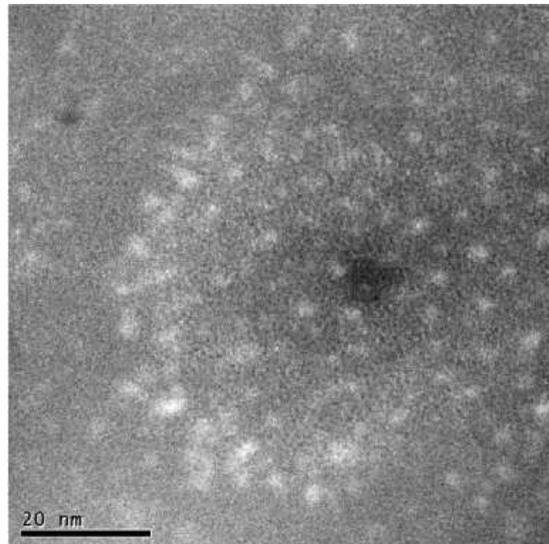
*l'IQE et possèdent de plus une luminescence beaucoup plus importante que celle obtenue avec les couches NSRS après recuit contenant des Si-nps.*

Dans une deuxième partie de la thèse, nous avons étudié les propriétés de super-réseaux à base de couches NSRS susceptibles de contenir des Si-nps. L'utilisation de la MET et de la spectroscopie Raman ont permis d'obtenir des informations structurales fiables pour optimiser nos paramètres de dépôt.

L'utilisation du mode couplé RF et MW a permis d'obtenir des structures de tailles confinées compatibles avec les effets quantiques. Cependant, l'épaisseur des couches de nitrure de silicium est trop importante dans ce cas pour permettre un contrôle fin de la taille des Si-nps.

L'utilisation exclusive de la source MW a permis de contrôler des épaisseurs de films NSRS inférieures à 5 nm de manière fiable et reproductible. Les études de photoluminescence en fonction de l'excès de silicium et de l'épaisseur des couches de NSRS ont permis de mettre en avant un phénomène de confinement quantique dans les structures SiO<sub>2</sub>/NSRS. Une corrélation entre les propriétés optiques et structurales a été possible grâce à l'utilisation de la technique MET filtrée en énergie.

La comparaison des propriétés des multicouches de types SiO<sub>2</sub>/NSRS et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NSRS suggère que la présence d'oxygène joue un rôle primordial dans l'émission radiative associée à l'effet de confinement quantique. *De ce fait les matrices SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> seront intéressantes pour leurs propriétés de luminescences. Des recherches sur ce matériau sont en cours au laboratoire, comme en témoigne l'image MET-FE obtenue pour un recuit à 1100°C.*



**Figure 6.1** Image MET-FE de Si-nps contenues dans une matrice SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> après recuit à 1100°C

*En effet La présence d'oxygène permet de faciliter la nucléation de particules grâce à la forte polarité de la liaison Si-O. Ainsi de plus petites cristallites de tailles inférieures à 4 nm seront envisageables avec potentiellement un rendement de luminescence plus important grâce au rôle primordial de l'oxygène dans le mécanisme de luminescence associé au confinement quantique.*

Finally in view of the fabrication of tandem cells, electrical conductivity and phosphorus doping measurements have been performed on NSRS or multilayer NSRS. These first measurements highlight the problem of charge transport in these structures. *Concernant le dopage, de nombreuses études fondamentales sont encore nécessaires avant de pouvoir saisir les mécanismes en jeu.*

To conclude, research on silicon nanocrystals for photovoltaic applications is still in its infancy. Many research and development efforts will be necessary to ensure a sufficient engineering of nanostructures so that they become a technological and industrial reality. It will be necessary to ensure that nanometric structures are capable at the same time of efficiently absorbing radiation and converting it into excitons, and then ensuring the extraction of charges after their separation. This is a challenge for all researchers and engineers in order to allow photovoltaics based on nanomaterials to pass from dream to reality.

### Références de « Conclusion & Perspectives »

- [1] G. Mannino, C. Spinella, C. Bongiorno, G. Nicotra, F. Mercurillo, V. Privitera, G. Franzò, A.M. Piro, M. Grimaldi, M.A. Di Stefano, et S. Di Marco, "Synthesis of crystalline Si quantum dots by millisecond laser irradiation of SiOxNy layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, 2010, 023703.
- [2] M. Carrada, A. Zerga, M. Amann, J.J. Grob, J.P. Stoquert, A. Slaoui, C. Bonafos, et S. Schamm, "Structural and optical properties of high density Si-ncs synthesized in SiNx: H by remote PECVD and annealing," *Materials Science & Engineering B*, vol. 147, 2008, p. 218–221.

## Annexes

### Annexe A : Techniques d'analyses par faisceau d'ions

Le laboratoire InESS possède un accélérateur 4 MeV de type Van de Graaf. Cet accélérateur permet d'une part d'irradier des échantillons mais offre aussi la possibilité d'accéder à des méthodes originales d'analyses de couches minces. L'analyse par faisceau d'ions est un terme générique qui comprend toutes les méthodes basées sur les interactions, aux niveaux nucléaire et atomique, d'un faisceau de particules chargées avec un échantillon-cible. Lorsqu'une particule chargée énergétique (de l'ordre du MeV) pénètre dans un matériau, elle interagit avec les électrons et les noyaux des atomes constitutifs de la cible. Il en résulte un ralentissement et une éventuelle modification de sa trajectoire, mais aussi une émission secondaire de rayonnements X,  $\gamma$  ou corpusculaire caractéristique des éléments contenus dans l'échantillon. La figure A.1 montre une photo de l'installation.



*Figure A.1* Accélérateur de particules pour applications RBS et ERDA.

#### Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Le principe de fonctionnement de la RBS est le suivant :

Lorsqu'une particule chargée énergétique (de l'ordre du MeV) pénètre dans un matériau, elle interagit avec les électrons et les noyaux des atomes constitutifs de la cible. L'énergie des particules rétrodiffusées à un angle donné dépend de deux phénomènes :

-la perte d'énergie des particules lors de leur passage dans l'échantillon (aller et retour), qui dépend du pouvoir d'arrêt du matériau

-la perte d'énergie des particules lors de la collision entre le noyau incident et l'atome du milieu qui dépend principalement des masses des atomes cibles et projectiles.

On peut calculer l'énergie de la particule ( $E$ ) après diffusion grâce à la relation suivante :

$$E = k^2 \cdot E_0 \tag{A.a}$$

Avec :

$$k = \frac{M_1 \cdot \cos \theta + \sqrt{(M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta)}}{M_1 + M_2} \tag{A.b}$$

$E_0$  : Energie de la particule incidente

$M_1$  : Masse de la particule incidente

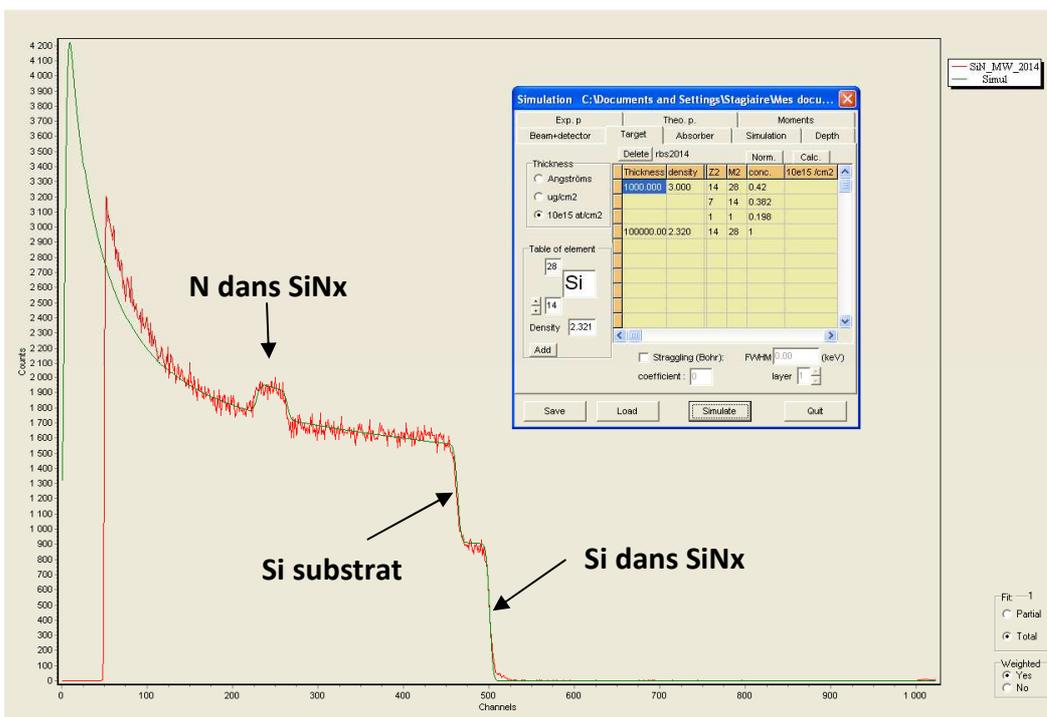
$M_2$  : Masse de l'atome cible

$\theta$  : Angle de détection

$k$  : rapport entre l'énergie du projectile avant et après la collision avec l'atome cible.

Pour un angle de détection donné,  $E$  est donc entièrement déterminée par  $E_0$ ,  $M_1$  et  $M_2$ . La mesure de  $E$  permet donc l'identification du noyau diffuseur par la détermination de  $M_2$ .

Nous bombardons nos échantillons avec des particules  $\alpha$ . À l'aide d'un détecteur adapté, nous récoltons les particules réfléchies et nous analysons leurs énergies. Un spectre RBS est décrit avec le nombre de coups en ordonnée et l'énergie en abscisse comme le reporte la figure A.2.



**Figure A.2** Spectre d'analyse RBS d'un échantillon de NSRS (rouge), simulation du spectre par l'intermédiaire du logiciel SAM (vert).

Un spectre RBS contient de l'information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible, comme le montre l'exemple de la figure A.2. Lorsqu'une rétrodiffusion se produit à la profondeur  $x$  dans la cible, la particule qui a perdu de l'énergie pour arriver jusqu'à  $x$  devra encore en perdre pour revenir vers le détecteur. Connaissant les pouvoirs d'arrêt et autres facteurs cinématiques (connus et référencés dans les logiciels de traitement de spectres), l'analyse des spectres RBS permet de retrouver la distribution des éléments de la cible. Le logiciel (SAM développé à InESS) procède par itération en prenant une composition initiale supposée de l'échantillon puis en ajustant le spectre expérimental avec celui qui est calculé.

Finalement la RBS permet de mesurer le nombre et l'énergie d'ions rétrodiffusés selon un angle donné après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des éléments constituant la cible en fonction de leurs profondeurs. La RBS est indépendante des liaisons chimiques. Elle permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) d'un matériau.

### Analyse par détection des atomes de recul (ERDA)

L'analyse par détection des atomes de recul est utilisée principalement pour le dosage d'éléments légers comme l'hydrogène. Elle a été initialement mise au point au moyen d'un faisceau d'ions incidents relativement lourds et par la suite a été optimisée afin de doser l'hydrogène à l'aide d'un faisceau d'hélium de quelques MeV.

La cinématique est la même que pour la RBS à ceci près que cette fois-ci on s'intéresse non plus aux particules rétrodiffusées mais aux atomes de recul émis aux angles avants (cf. figure A.3). Lors de la collision élastique entre une particule incidente de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$ , et d'un atome de la cible de masse  $M_2 < M_1$  initialement au repos, l'atome cible acquiert l'énergie  $E_r$  :

$$E_r = k_r^2 \cdot E_0 \quad (\text{A.c})$$

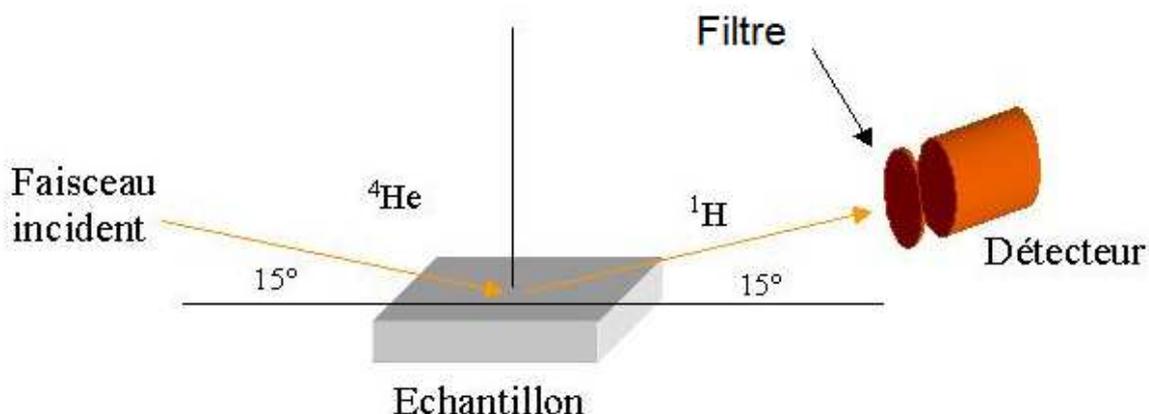
Avec :

$$k_r = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2 \cdot \cos(\varphi)^2}{M_1 + M_2} \quad (\text{A.d})$$

$\varphi$ : Angle entre la direction de recul et la direction initiale de la particule incidente  
 $E_r$  : Energie de recul de la particule cible

En choisissant une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. La géométrie la plus fréquemment utilisée pour cette technique correspond à un angle d'incidence de  $75^\circ$  par rapport à la normale à la cible (l'angle de

détection est de  $30^\circ$ ). Ces conditions expérimentales peuvent cependant être modifiées afin de jouer sur l'épaisseur analysée, la résolution en profondeur et la sensibilité.



**Figure A.3** Exemple de géométrie de l'expérience de recul élastique de particules légères (ERDA).

Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident induit des protons de recul mais aussi un nombre important de particules incidentes diffusées vers l'avant. Pour ne laisser passer que les ions hydrogène, un écran mince et homogène est interposé devant le détecteur. Dans notre cas, nous utilisons un filtre Mylar qui permet d'arrêter les particules incidentes diffusées élastiquement tout en laissant passer les protons (différence entre les pouvoirs d'arrêt dans l'écran).

Cette méthode d'analyse permet la détermination de concentrations inférieures à 1 %at. Par contre, sa résolution en profondeur est limitée par la dispersion en énergie liée à la présence d'un écran absorbant devant le détecteur. Précisons également que l'échantillon étant incliné par rapport au faisceau incident, cette technique est particulièrement sensible à la rugosité de surface qui induit généralement un élargissement du signal.

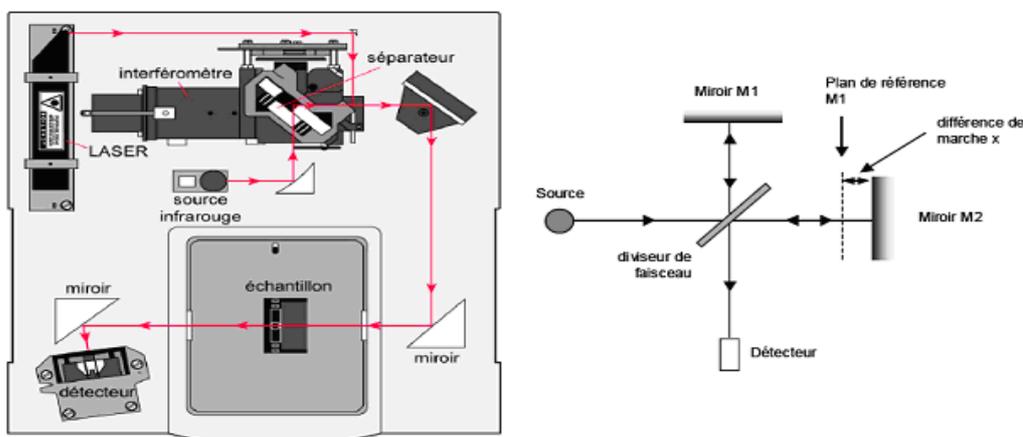
## Annexe B : Spectroscopie IR à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse non destructive permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes au sein d'un matériau. Son principe repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et la matière [1].

En première approximation, un matériau peut être considéré comme un groupe d'atomes dont les liaisons chimiques sont assurées par les électrons. Avec l'énergie présente dans le milieu environnant (énergie thermique), les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre, avec une fréquence d'oscillation donnée qui dépend de la nature de ces atomes et de la nature de la vibration. Chaque atome relié à son voisin par une liaison chimique va donc former un dipôle électrique. En soumettant un matériau à un spectre infrarouge moyen de  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspondant au domaine d'énergie de vibration de ces groupements d'atomes, l'intensité absorbée par celui-ci va varier en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent.

### Dispositif :

Les spectromètres IR à transformée de Fourier (FTIR) correspondent à un montage simple faisceau qui comporte comme pièce essentielle un interféromètre de Michelson placé entre la source et l'échantillon (figure A.4). L'interféromètre de Michelson est constitué de deux miroirs (un fixe, un mobile) et d'un diviseur de faisceau ou séparatrice. Le faisceau lumineux issu de la source est divisé en deux rayons d'intensité égale par la séparatrice : une composante est dirigée sur le miroir fixe et l'autre sur le miroir mobile. La position du miroir mobile est mesurée précisément à l'aide d'un laser par une méthode interférentielle. Le déplacement  $x$  de ce dernier permet d'introduire un déphasage entre les deux parties de l'onde, entraînant des interférences destructives ou constructives au moment où les deux faisceaux se recombinaient. L'interféromètre va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente et permettre ainsi « d'encoder » le spectre infrarouge sous forme d'interférogramme.

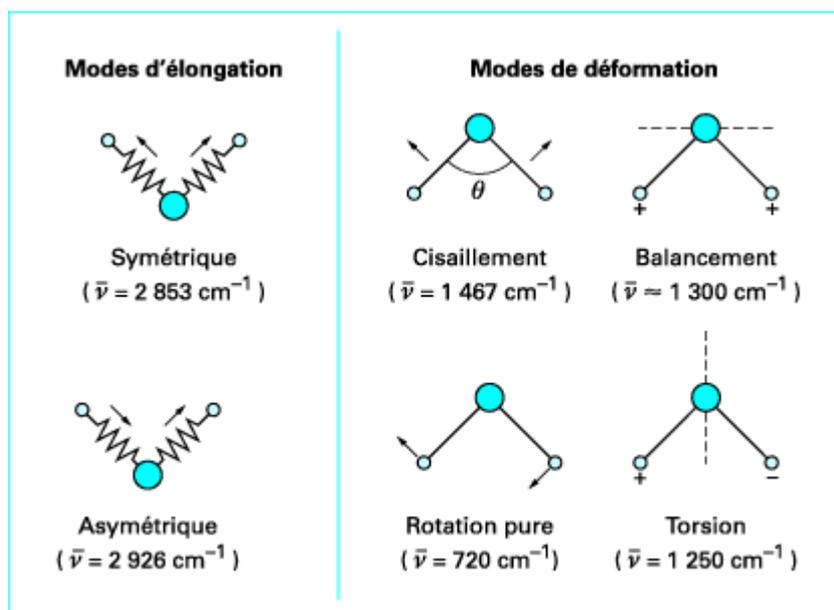


**Figure A.4** Schéma d'un dispositif FTIR (à gauche), schéma de principe de l'interféromètre de Michelson (à droite).

Le faisceau modulé est envoyé vers l'échantillon qui, en fonction de sa nature, va absorber une partie des longueurs d'onde balayées. Le détecteur transforme ce nouvel interférogramme en signal électrique. En comparant le spectre obtenu et celui de départ (mesure de référence sans échantillon), il est possible de connaître directement l'absorption spectrale de l'échantillon.

L'intensité de l'absorption à une fréquence caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique ou de la liaison responsable de l'absorption, et est aussi proportionnelle à l'épaisseur de la couche absorbante pour un même matériau, d'après la loi de Beer-Lambert.

Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés grâce à la Théorie des Groupes. Ceci permet d'attribuer une fréquence caractéristique d'absorption à un groupement chimique ou une liaison chimique. Les fréquences de vibration dépendent des masses des atomes et des forces de liaison. Il est d'usage de classer en deux groupes les vibrations moléculaires. On distingue, d'une part, les **vibrations de valence** ou d'**élongation** (symétriques ou antisymétriques) qui font intervenir une (des) variation(s) de(s) longueur(s) de liaison(s), les angles que forment ces liaisons restant constants, et, d'autre part, les **modes de déformation**, pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leur longueur, mais les angles qu'elles forment varient (cf. figure A.5).



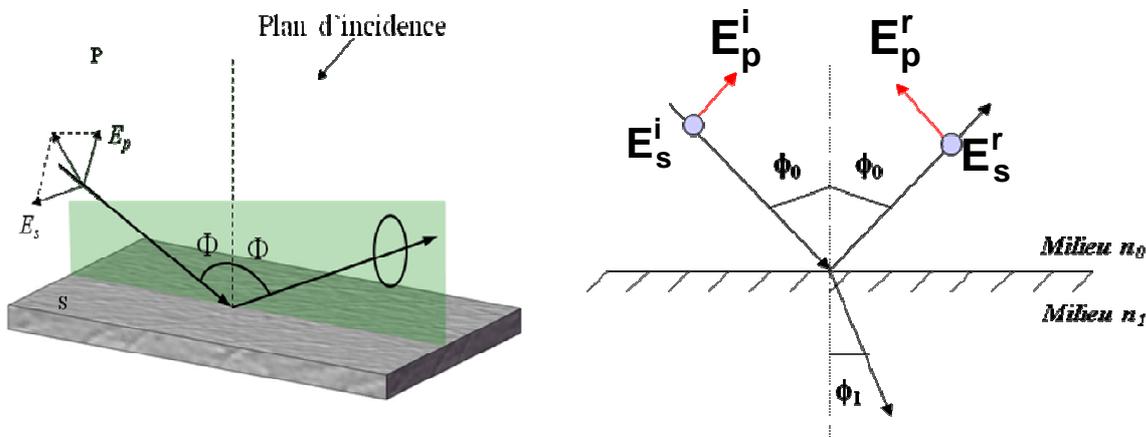
**Figure A.5** Modes de vibration : exemple des vibrations localisées du groupement CH<sub>2</sub> d'une molécule.

Le (FTIR) est une technique basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie FTIR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

## Annexe C : Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Elle est utilisée dans la caractérisation des couches minces (épaisseur, composition, paramètres optiques, etc...). Les mesures d'ellipsométrie ont l'avantage d'être non-destructrices, non-perturbatrices et rapides.

Considérons une onde plane monochromatique arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, l'autre partie est réfléchie (cf. figure A.6).



**Figure A.6** Réflexion des différents axes de polarisation sur l'échantillon. Les composantes parallèles et perpendiculaires ne sont pas réfléchies de la même façon.

La polarisation du champ électrique de l'onde incidente peut être décomposée suivant deux vecteurs de base :

- $E_p$ , parallèle au plan d'incidence associé au coefficient de réflexion complexe  $\tilde{r}_p$
- $E_s$ , perpendiculaire au plan d'incidence associé au coefficient de réflexion complexe  $\tilde{r}_s$

Le changement de polarisation du champ électrique après réflexion ne se fait pas de manière identique pour les deux composantes ; le comportement de la réflexion est donné par les deux coefficients de Fresnel déduits par la continuité des champs électrique et magnétique à l'interface entre les deux milieux [2] d'après les formules suivantes :

$$r_{01}^p = \frac{n_1 \cos(\Phi_0) - n_0 \cos(\Phi_1)}{n_1 \cos(\Phi_0) + n_0 \cos(\Phi_1)} = |r_{01}^p| e^{j\delta_p} \quad (\text{A.e})$$

$$r_{01}^s = \frac{n_0 \cos(\Phi_0) - n_1 \cos(\Phi_1)}{n_0 \cos(\Phi_0) + n_1 \cos(\Phi_1)} = |r_{01}^s| e^{j\delta_s} \quad (\text{A.f})$$

Les modules des deux coefficients  $\tilde{r}_p$  et  $\tilde{r}_s$  (respectivement  $|\tilde{r}_p|$  et  $|\tilde{r}_s|$ ) représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leurs phases,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , servent à caractériser la différence de phase introduite par la réflexion sur la couche mince que l'on cherche à caractériser. En ellipsométrie, les données récupérées ne sont pas les coefficients précédents mais les angles  $\psi$  et  $\Delta$  définis par l'équation suivante :

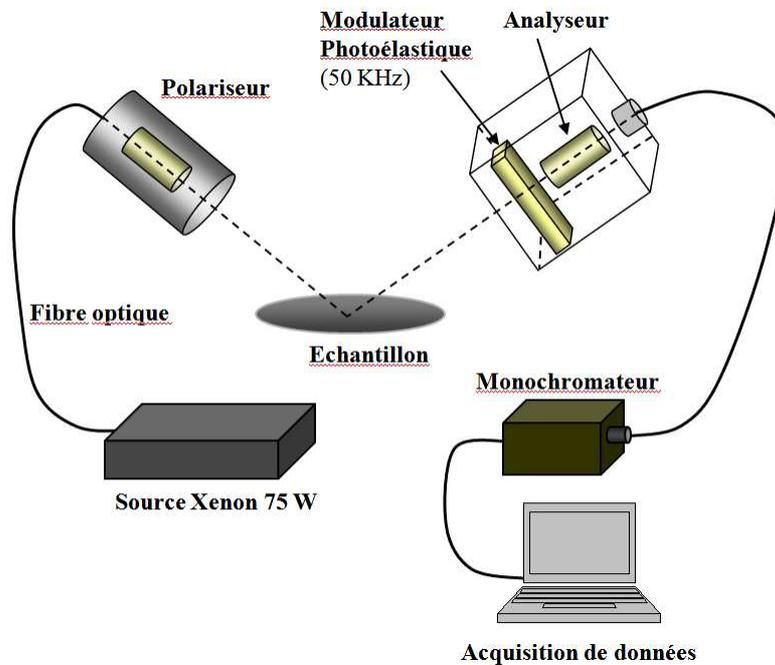
$$\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (\text{A.g})$$

Avec  $\tan \psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}$  le rapport des amplitudes complexes

Et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  la différence de phase introduite par la réflexion.

**Dispositif de mesure :**

Les caractérisations ont été réalisées à l'InESS avec un ellipsomètre à modulation de phase UVISEL de marque HORIBA Jobin Yvon (figure A.7). Les avantages de l'ellipsomètre à modulation de phase par rapport à l'ellipsomètre à modulation par éléments tournants sont la rapidité de modulation et l'absence de bruit « mécanique » induit par les optiques en rotation.



**Figure A.7** Schéma de principe de l'ellipsomètre à modulation de phase.

Selon le formalisme de Jones, le champ électrique peut être étudié à l'aide d'une matrice complexe 2x2 correspondant à la modification de polarisation de ses deux composantes  $\vec{E}_p$  et  $\vec{E}_s$  propres à l'échantillon par les éléments de la chaîne optique (base  $[\vec{p}; \vec{s}]$ ).

Au départ le champ électrique émis  $\vec{E}_i$  par la lampe est isotrope et son module vaut  $E_0$ . Le passage dans la chaîne optique va modifier son expression jusqu'au champ finalement détecté  $\vec{E}_r$ . Les matrices des éléments de la chaîne sont explicitées ci-dessous [3]:

**La matrice du polariseur et de l'analyseur :**

Dans le système des axes propres du polariseur et de l'analyseur une seule composante passe.

$$P = A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{A.h}$$

**La matrice de l'échantillon :**

Avec les deux coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire définis dans les équations A.e et A.f.

$$S = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \tag{A.i}$$

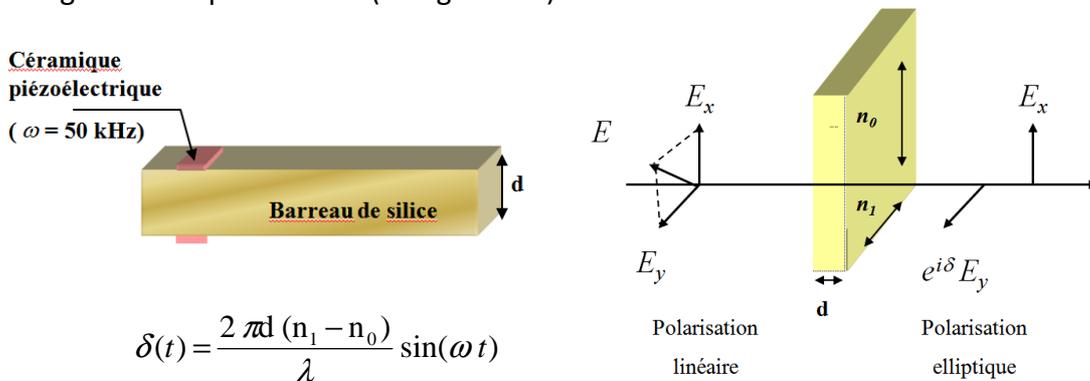
**La matrice de rotation :**

Avec  $\theta$  l'angle de rotation de l'analyseur ( $\theta=A$ ) ou du polariseur ( $\theta=P$ ).

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \tag{A.j}$$

**La matrice du modulateur photo-élastique :**

Le modulateur est l'élément clé de ce type d'ellipsomètre. Il est constitué d'un barreau de silice solidaire d'une céramique piézoélectrique qui va rendre celui-ci biréfringent. L'indice sera différent selon l'axe de polarisation du barreau, donc les composantes du champ électrique ne se propageront pas à la même vitesse, ce qui introduira un déphasage et donc un changement de polarisation (cf. figure A.8).



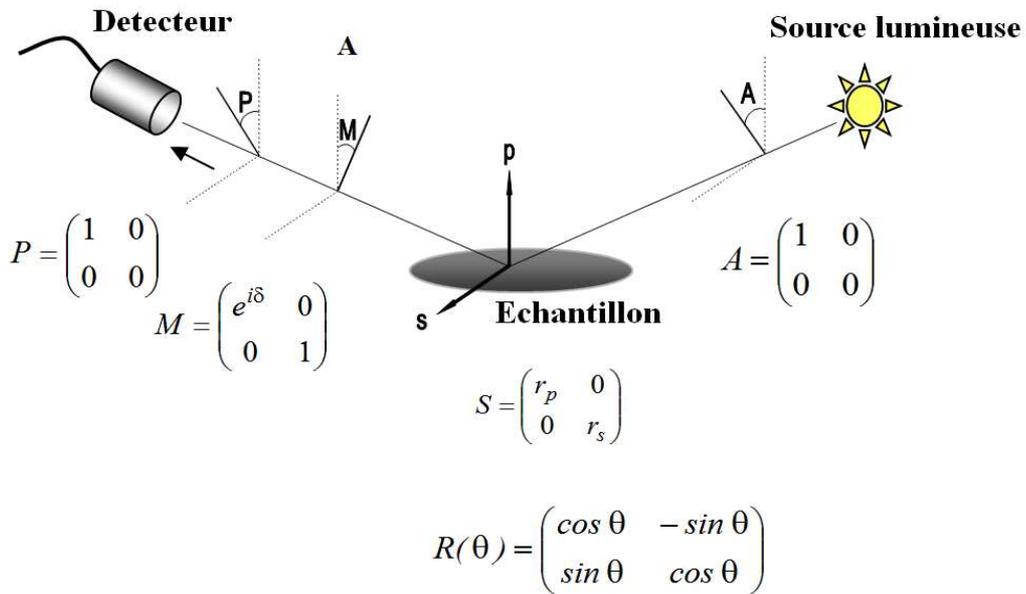
**Figure A.8** Principe de la modulation de phase par l'intermédiaire d'un modulateur photo-élastique.

La matrice associée au modulateur photo-élastique est alors :

$$M = \begin{bmatrix} e^{j\delta(t)} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.k})$$

Le champ électrique arrivant au niveau du détecteur est la combinaison des matrices des éléments de la chaîne optique comme le montre la figure A.9 selon l'expression suivante :

$$E_t = T(A R_A S R_M M R_{P-M} P) E_i \quad (\text{A.l})$$



**Figure A.9** Illustration du traitement mathématique selon le formalisme de Jones.

L'expression de l'intensité du champ électrique  $E_t$  détecté résultant de cette combinaison de matrice peut être exprimée de cette façon :

$$I(t) \propto E_t E_t^* = I [I_0 + I_s \sin\delta(t) + I_c \cos \delta(t)] \quad (\text{A.m})$$

Avec :

$$I_0 = 1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \cos(P-M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\Psi) + \cos 2(P-M) \sin 2A \sin 2M \sin 2\Psi \cos(\Delta) \quad (\text{A.n})$$

$$I_s = \sin 2(P-M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (\text{A.o})$$

$$I_c = \sin 2(P-M) [\sin 2M (\cos 2\Psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta] \quad (\text{A.p})$$

La configuration de l'ellipsomètre pendant la mesure donne les valeurs de  $(P-M)$  à  $45^\circ$ , de  $A$  à  $+45^\circ$  et du modulateur qui vaut  $M = 0^\circ$ .

Les équations A.o et A.p peuvent se simplifier :

$$I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \quad (\text{A.q})$$

$$I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (\text{A.r})$$

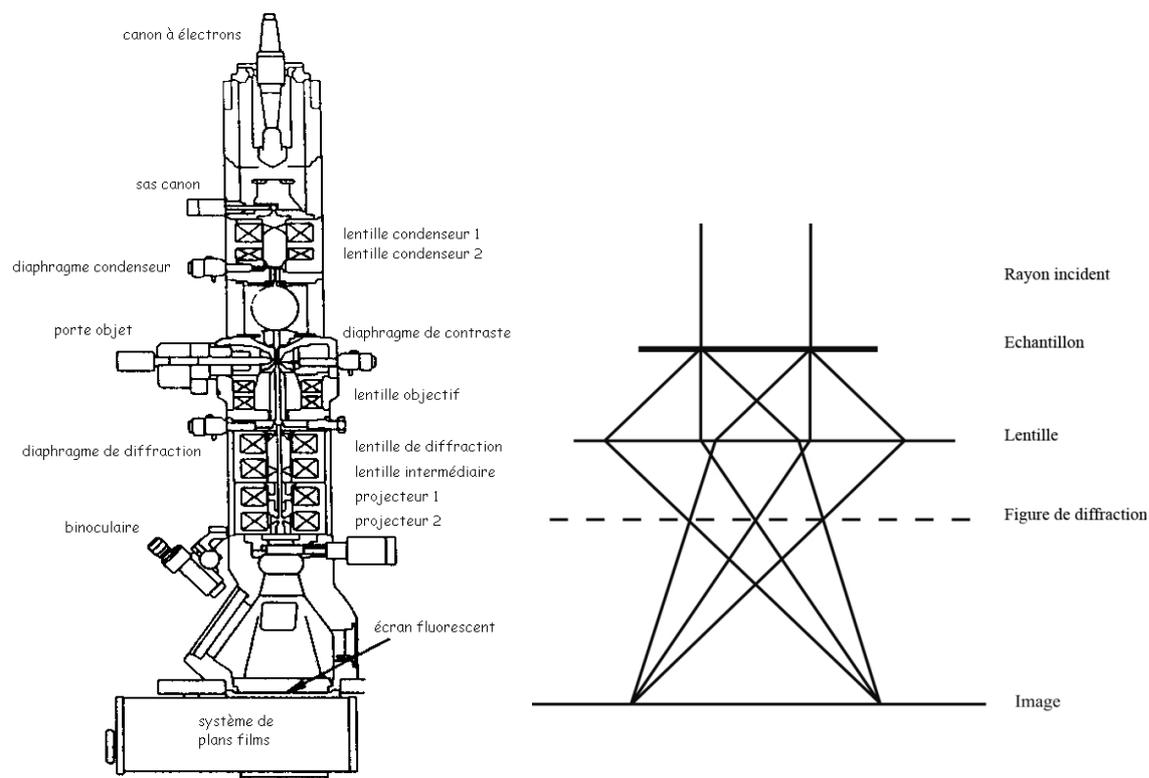
Avec ces expressions, les angles  $\psi$  et  $\Delta$  sont déterminés. Un modèle de dispersion est utilisé pour remonter aux caractéristiques de la couche déposée en ajustant les paramètres adéquats. Nous avons utilisé le modèle de Tauc-Lorentz[4] pour déterminer l'épaisseur, l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  des couches de diélectriques déposées par plasma pour un spectre allant de 210 nm jusqu'à 880 nm. La caractérisation nous donne donc accès à l'indice optique complexe  $\tilde{N}$  défini par l'expression suivante :

$$\tilde{N} = n + ik \quad (\text{A.s})$$

## Annexe D : Microscopie électronique en transmission

### Principe

Le microscope électronique en transmission (MET) fonctionne sur le même principe que le microscope optique. Les différences sont engendrées par la nature du rayonnement utilisé. Pour la MET, un faisceau d'électrons émis par une source d'électrons est accéléré par une tension de quelques centaines de kV. Ce faisceau est ensuite focalisé par des lentilles condenseurs sur l'échantillon aminci. La lentille objectif donne, à partir du faisceau d'électrons qui a traversé l'échantillon, une figure de diffraction dans son plan focal et une image dans son plan image (cf.figure A.10)



**Figure A.10:** Schéma du microscope électronique en transmission (à gauche), schéma des rayons dans le faisceau électronique (à droite).

### Techniques d'imagerie conventionnelles

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement :

#### **Mode diffraction**

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallin, il donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques. Le système de projection est mis au point sur le plan focal arrière de l'objectif ou plan de Fourier. En l'absence de diaphragme de contraste, un diagramme de diffraction est observé. Celui-ci représente une section plane du réseau réciproque de diffraction.

### **Mode image**

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée. La mise au point sur le plan image de l'objectif (également appelé Plan de Gauss) est effectuée en modifiant les courants d'excitation des lentilles projecteurs et de l'objectif. Le nombre de faisceaux diffractés contribuant à l'image est réduit en plaçant un diaphragme dans le plan focal arrière de l'objectif. L'utilisateur peut alors choisir entre des images en champ clair ou en champ sombre. Ces deux techniques d'imagerie sont obtenues suivant la position du diaphragme par rapport au diagramme de diffraction.

- Le champ clair

Le diaphragme est centré sur le faisceau direct. Dans la majorité des cas (ceux des objets cristallins), le contraste d'amplitude observé est un contraste de diffraction. En effet, les rayons transmis non diffractés contribuent alors à la formation de l'image et apparaissent en clair tandis que toutes les parties cristallisées apparaissent en sombre. Le niveau de gris des parties sombres est dépendant de l'orientation des zones des parties cristallisées.

Le champ clair défocalisé (ou « contraste de Fresnel ») est un cas particulier ; dans ce cas, en délocalisant la lentille objectif par rapport à la mise au point, on obtient un contraste de phase à travers la formation des franges de Fresnel, qui se superposent au contraste d'amplitude. Cette technique peut être utilisée pour la mesure d'épaisseur de couches empilées de potentiels internes différents [5].

- Le champ sombre

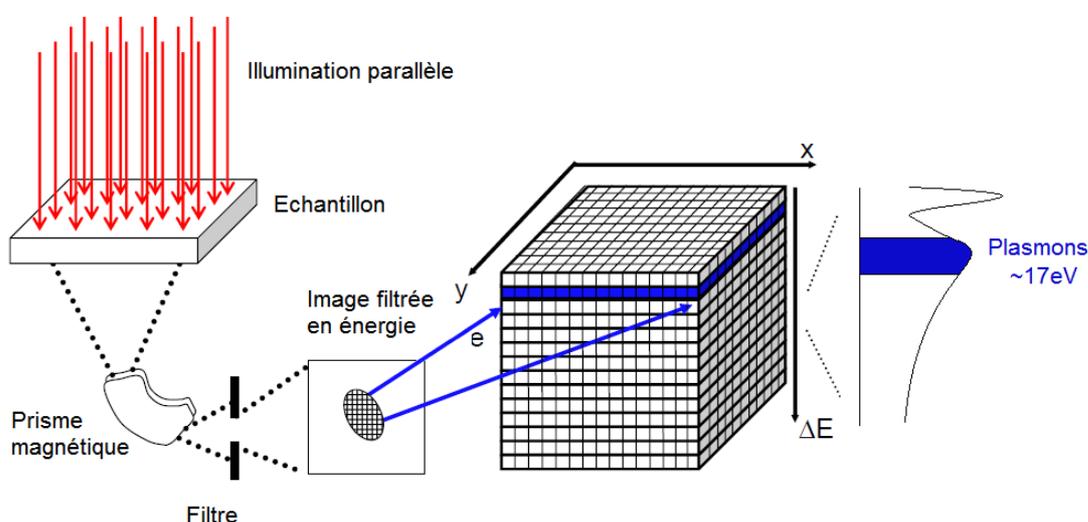
Le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté (hkl) du cristal. Seuls les rayons correspondants à la réflexion sélectionnée contribuent à la formation de l'image. Le cristal apparaît alors clair sur fond sombre.

- La haute résolution

Pour les techniques d'imagerie conventionnelle (champ clair et champ sombre), le contraste de l'image appelé contraste d'amplitude est obtenu lorsque les images sont produites à l'aide d'un seul faisceau : le faisceau transmis ou l'un des faisceaux diffractés par l'échantillon. Les relations de phase entre les différents faisceaux sont masquées. La résolution dans l'image est limitée par le diaphragme objectif utilisé pour ne sélectionner qu'un seul faisceau. En microscopie électronique à haute résolution, l'ouverture du diaphragme étant plus grande, plusieurs faisceaux participent à la formation de l'image. Leur relation de phase est alors préservée. L'image est le résultat de l'interférence du faisceau transmis avec un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'intensité recueillie en mode image est alors fonction de l'amplitude et de la phase relative des différents faisceaux. Ce mode permet d'obtenir des informations sur les périodicités du réseau cristallin. L'imagerie en contraste de phase nécessite tout de même que l'échantillon soit orienté de telle sorte que le faisceau incident, aligné sur l'axe optique du microscope, soit parallèle à un axe cristallin de haute symétrie, ou axe de zone. Le faisceau incident est alors diffracté par les plans cristallins contenant cet axe de zone. Il est alors possible, sous certaines conditions liées à l'objet et à l'expérience, d'obtenir des images représentatives du réseau cristallin projeté suivant la direction d'observation.

## L'imagerie filtrée en énergie

L'imagerie filtrée en énergie (MET-FE) est une méthode basée sur l'exploitation de l'interaction de l'électron avec la matière. Elle consiste à faire une analyse en énergie des électrons transmis diffusés inélastiquement lors de la traversée d'échantillons préalablement amincis. Lorsque les électrons du faisceau traversent le matériau, ils interagissent avec les électrons des atomes de la matière avec une modification de leur énergie. A la sortie de l'échantillon les électrons sont collectés à l'entrée du spectromètre et déviés dans le champ magnétique d'un prisme en fonction de leur énergie. Ils sont ensuite sélectionnés par un filtre puis détectés par une caméra CCD comme le reporte la figure A.11.

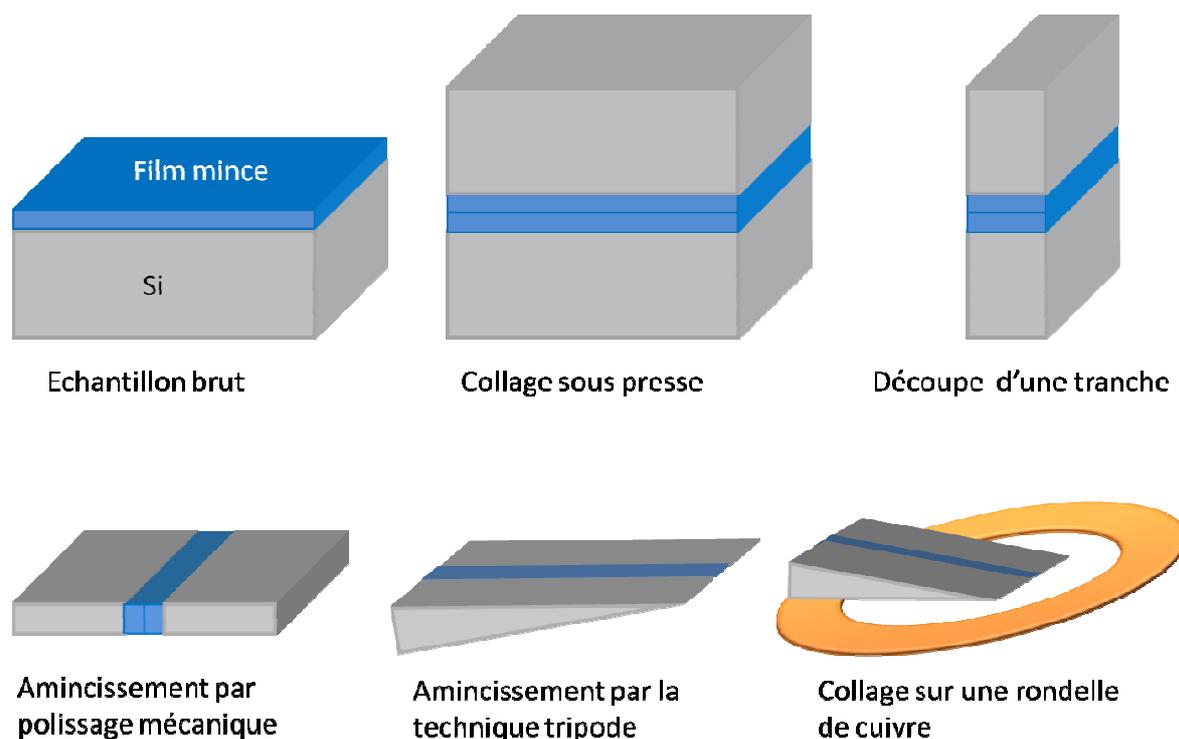


**Figure A.11** Schéma de principe de l'acquisition d'une image filtrée en énergie. Les coordonnées spatiales  $x$  et  $y$  sont parallèles au plan de l'échantillon. L'axe vertical correspond à la variation d'énergie  $\Delta E$ . L'introduction du filtre (fente) permet de sélectionner une gamme d'énergie correspondant à une région précise du spectre de pertes d'énergie ; dans notre cas cette gamme d'énergie se situera autour du plasmon du silicium vers 17 eV [6].

Une image filtrée en énergie n'est plus une image de l'échantillon formée par tous les électrons transmis dans le faisceau mais une image formée avec seulement une partie de la population des électrons transmis sélectionnés en fonction de leur énergie.

## Annexe E : Préparation des échantillons pour le MET

Pour pouvoir exploiter une image en MET, l'échantillon observé doit avoir une épaisseur typiquement inférieure à 100 nm. Cette opération est longue et délicate. Nos échantillons sont observés en section transverse. La méthode de préparation utilisée est la méthode du tripode (cf. figure A11)



**Figure A.11** Schéma des différentes étapes de préparation des échantillons pour la MET

La préparation suit la procédure décrite ci-dessous.

- Deux lamelles de 3 mm d'échantillon sont découpées.
- Les deux lamelles sont ensuite collées en face à face grâce à la colle Gatan.
- Des sandwichs d'environ 500  $\mu\text{m}$  sont ensuite découpés à la scie diamant.
- Le sandwich est ensuite poli mécaniquement sur les deux faces pour obtenir un biseau ultrafin.
- L'échantillon est collé sur une grille de cuivre qui lui servira de support.
- L'échantillon est ensuite passé à l'amincissement ionique par érosion de la surface au moyen de deux faisceaux d'ions Ar à 3 keV, l'un attaquant par-dessous, l'autre par-dessus avec des angles respectifs de 7 et 5°. L'amincissement est réalisé à température ambiante pour des durées de quelques minutes (< 10 min) pour éviter des artefacts engendrés par le bombardement ionique.

## Références des annexes

- [1] M. Dalibart et L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge," *Techniques de l'ingénieur*, P2845, 1998.
- [2] Defranoux, J. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J. Stehlé, J. Lecat, et B. Castellon, "Ellipsométrie-Théorie," *Techniques de l'ingénieur*, R 6490, 2003.
- [3] HORIBA Jobin Yvon SAS, "Mode d'emploi de l'ellipsomètre: L'ellipsométrie spectroscopique, théorie et applications," 2008.
- [4] G.E. Jellison et F.A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Applied Physics Letters*, vol. 69, 1996, 371.
- [5] H. Coffin, "Etude de l'oxydation de nanocristaux de Si fabriqués par implantation ionique à basse énergie dans des couches minces de SiO<sub>2</sub>. Application aux mémoires non volatiles à base de nanocristaux," Thèse, Université Paul Sabatier (Toulouse III), 2005.
- [6] J. Hunt, "STEM EELS and EFTEM Spectrum Imaging," *Gatan Research and Development EELS Imaging and Analysis School*, Pleasanton, CA, 2006.



# Liste des publications

## **Publications dans des revues avec comité de lecture :**

DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., GROB J.J., SLAOUI A., RINNERT H.

**The structural and optical properties of SiO<sub>2</sub>/Si rich SiN<sub>x</sub> Si-ncs**

*Nanotechnology* 20, 2009, 275608\_1-5

DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., GROB J.J., SLAOUI A.

**Properties of silicon nanoparticles embedded in SiN<sub>x</sub> deposited by microwave-PECVD**

*Nanotechnology* 20, 2009, 415608\_1-5

KEITA A.S., EN NACIRI A., DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A.

**Spectroscopic ellipsometry investigation of the optical properties of nanostructured Si/SiN<sub>x</sub> films**

*J. Appl. Phys.* 107, 093516 (2010)

## **Publications dans des revues régulières avec comité de lecture suite à des colloques :**

DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A., BONAFOS C., SCHAMM S., RINNERT H.

**Structural and optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> multilayers**

*Physica E* 41, 2009, pp. 994-997, *European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Frontiers in Silicon-Based Photonics, Strasbourg (France), May 26-30, 2008*

KEITA A.S., EN NACIRI A., DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A.

**Dielectric functions of Si nanoparticles within a silicon nitride matrix**

*Phys. Stat. Sol. (c)* 7, 2010, pp. 418-422, *12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-12), Weimar (Germany), July 5-10, 2009*

KEITA A.S., EN NACIRI A., DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A.

**Spectroscopic ellipsometry characterization of microwave CVD grown silicon nanoparticles embedded in a silicon nitride matrix**

*IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 6, 2009, 012016\_1-4, *European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Semiconductor Nanostructures Towards Electronic and Optoelectronic Device Applications II, Strasbourg (France), June 8-12, 2009*

KEITA A.S., EN NACIRI A., DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A., STCHAKOVSKY M.

**Dielectric functions of PECVD-grown silicon nanoscale inclusions within Rapid thermal annealed Silicon-rich silicon nitride films, 5th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry 23-28 May 2010 Albany, NY USA, submitted in a special issue of Thin Solid Films**

## **Publications dans des revues régulières sans comité de lecture suite à des colloques :**

DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A., KEITA A.S., EN NACIRI A., KLOUL M., GASTON J.P.

**Spectroscopic ellipsometry analysis of silicon-rich silicon nitride layers for photovoltaic applications, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (24th EU PVSEC), Hamburg (Germany), September 21-25, 2009**

**Communications orales dans des colloques**

DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A.

**Properties of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> multilayers**

Junior Euromat 2008 European Conference, Lausanne (Switzerland) July 14 - 18, 2008

DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A.

**Nanocristaux semi-conducteurs enfouis dans des diélectriques, formation et application**

2<sup>ème</sup> journée scientifique du Pôle Matériaux et nanosciences d'alsace, 18 septembre 2008

DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., AMANN M., GROB J.J., SLAOUI A., KEITA A.S., EN NACIRI A., ZAHRAMAN K., NSOULI B.

**Properties of silicon nanoparticles in SiN<sub>x</sub> deposited by microwave enhanced chemical vapor deposition**

*European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Inorganic and Nanostructured Photovoltaics, Strasbourg (France), June 8-12, 2009*

KEITA A.S., EN NACIRI A., DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A.

**Dielectric functions of Si nanoparticles within a silicon nitride matrix,**

*International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI-12), Weimar (Germany), July 5-10, 2009*

KEITA A.S., EN NACIRI A., DELACHAT F., CARRADA M., FERBLANTIER G., SLAOUI A.

**Optical properties of Si nanoparticles within SiN<sub>x</sub> thin films determined by spectroscopic ellipsometry**

*European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Silicon-based nanophotonics, Strasbourg (France), June 7-11, 2010*