N° d'ordre :

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

---

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline : Électronique, Microélectronique, Photonique
Spécialité : Physique et technologie des composants

par

Stéphanie PAROLA

Synthèse et caractérisations de matériaux composites à base de nanocristaux de Ge pour des applications optroniques

Soutenue publiquement le 27 Septembre 2012

Membres du jury :

Président du jury : M. Jean-Luc REHSPRINGER, Directeur de recherche, CNRS, Strasbourg
Rapporteur : M. Daniel BELLET, Professeur, Grenoble INP, Grenoble
Rapporteur : M. Hervé RINNERT, Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Examinateur : M. Bruno GRANDIDIER, Directeur de recherche, CNRS, Lille
Membre invité : M. Yvonnick DURAND, Ingénieur R&D, ADEME
Directeur de thèse : M. Abdelilah SLAOUI, Diecteur de recherche, CNRS, Strasbourg
Co-directeur de thèse : M. Etienne QUESNEL, Ingénieur de recherche, CEA, Grenoble

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble, au sein du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux (LITEN), dans le Département des Technologies des Nanomatériaux (DTNM) et dans le Laboratoire des Composants pour la Conversion de l'Energie (L2CE) dirigé successivement par Guillaume Ravel et Marc Plissonnier. Je les remercie pour m'avoir accueillie au L2CE.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour avoir accepté et pris le temps d'évaluer ce travail. Une attention particulière pour mes rapporteurs - Daniel Bellet de Grenoble INP et Hervé Rinnert de l'Université de Lorraine - qui ont eu la patience de lire ce manuscrit et pour leurs remarques pertinentes. Merci au président du jury Jean-Luc Rehspringer du CRNS de Strasbourg, ainsi qu'à Bruno Grandidier du CNRS de Lille et Yvonnick Durand de l'ADEME.

Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à mon co-directeur de thèse, Etienne Quesnel, pour m'avoir soutenue et conseillée pendant ces trois années et qui a su m'initier et me convertir au monde de la recherche. Je souhaite lui témoigner toute ma reconnaissance pour son encadrement de qualité, l'intérêt qu'il a porté à mon travail mais aussi pour nos nombreuses discussions enrichissantes.

J'exprime toute ma reconnaissance à Adbelilah Slaoui, mon directeur de thèse, pour son implication tout au long de ma thèse, pour nos discussions et son regard original sur mon travail.

Un grand merci à Nathalie Baclet pour son implication dans la recherche d'un financement pour cette thèse. Je remercie également mes co-financeurs : l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et le CEA - INSTN (Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires), sans qui ce travail de thèse n'aurait pas vu le jour.

Merci à Viviane Muffato, sans qui rien n'aurait pu être possible. Viviane, c'était un vrai bonheur de travailler avec toi, tu as toujours été présente pour m'aider lors des dépôts de nanoparticules et tu arrivais à me redonner espoir pour faire fonctionner la capricieuse source à agrégats ! Je pense à présent à Emmanuelle Pauliac-Vaujour et Rita Najjar qui m'ont beaucoup appris et en particulier leur méthode de travail.

Un grand merci à toutes les personnes qui ont travaillé avec moi : Laure Guetaz, Xie Ling et Klaus Leifer pour les observations TEM, Jérémy Bartringer pour les caractérisations de photoluminescence et de spectroscopie Raman, Olivier Raccurt également pour les mesures de photoluminescence, Guy Schmerber pour l'effet Hall en température, Claude Chabrol pour sa gentillesse et les caractérisations DRX, Lucien Notin pour son aide avec les caractérisations par AFM, Adeline Fournier pour les recuits, Christelle Anglade pour des observations MEB, Fabrice Emieux pour les mesures I(V), Géraldine Lorin et Wilfrid Schwartz pour leur aide avec les caractérisations optiques et optoélectroniques, Helga Szambolics pour les simulations sur Comsol et pour avoir transformé notre ancien bureau en salon de thé et Matthieu Gillet pour les simulations sur AFORS-HET et le Paquito (? !). Je pense également à Claude Gaillard et Clément Delmas de la société GAME Ingénierie, deux personnes extrêmement sympathiques et compétentes, qui m'ont subie pendant trois ans pour des pannes et autres maintenances de la source à agrégats. Merci à mon ancien stagiaire Nhat Tai Nguyen qui m'a beaucoup aidée et qui a su me transmettre sa bonne humeur et sa façon de relativiser ! Je ne t'oublie pas Toz - Olivier Tosoni - pour nos discussions passionnantes (mais pas que scientifiques). Toz, si tu n'es plus attiré par le monde de la recherche, je pense que tu peux te reconvertir en psychologue ! !

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance aux personnes côtoyées au cours de cette thèse : Jérémy Tillier, Alexandre Pereira, Cédric Ducros, Henri Boucher, Françoise Geffraye, Maryse Reymermier, Christophe Dubarry, Stephan Aubert, Sébastien Donet, Nicolas Belanger, Christophe Secouard, Nicolas Baron, Loïc Dargent, Sylvain Garrier, Pamela Barreca, Michel Jouve, Thierry Krebs, Christophe Pin, André Dione et Bilel Louahem M'Sabah.

Je n'oublie pas tous ceux qui m'ont soutenue tout au long de ces trois ans et en particulier pendant la rédaction. Merci à Miryam Elouneg, Rhoullie - Juliana Jaramillo - pour nos pauses thé et nos soirées détentes ;-) , Tibo - Thibault Catelain - pour sa capacité d'écoute , Vincent Brissonneau pour son aide avec Latex... Merci à ma famille et en particulier à ma maman pour ses encouragements et son soutien inébranlable !

Table des matières

Remerciements **3**

Liste des abréviations **9**

Constantes **11**

Introduction **13**

1 Du concept des boîtes quantiques aux dispositifs de cellules photovoltaïques **17**

1.1 Propriétés des boîtes quantiques 17

1.1.1 Confinement quantique d'une boîte quantique isolée 17

1.1.2 Confinement quantique d'une boîte quantique dans une matrice 20

1.2 Les nanocristaux semi-conducteurs au service du photovoltaïque 27

1.2.1 Mécanismes de perte dans les cellules photovoltaïques 27

1.2.2 Concepts de cellules photovoltaïques à base de boîtes quantiques 31

1.3 Choix et stratégie adoptés 36

1.3.1 Choix du matériau confiné 36

1.3.2 Synthèse des boîtes quantiques 37

1.3.3 Choix du dispositif étudié 37

1.4 Résumé du chapitre 38

2 Synthèse de nanoparticules de Ge **39**

2.1 Etat de l'art sur la synthèse de nanocristaux de Ge 39

2.1.1 La synthèse en voie liquide 40

2.1.2 La synthèse en voie solide 40

2.1.3 La synthèse en voie gazeuse 45

2.1.4 Discussion sur les différentes méthodes de synthèse 47
2.2 Technique de synthèse de nanoparticules par une source à agrégats 49
2.2.1 Synthèse de nanoparticules 49
2.2.2 Mesure de la distribution de la taille des nanoparticules 51
2.2.3 Encapsulation des nanoparticules - Formation de nanocomposites 51
2.3 Etude des conditions de nucléation dans la source à agrégats 52
2.3.1 La théorie de la nucléation 53
2.3.2 Etude des conditions expérimentales de nucléation 55
2.4 Performances de la source à agrégats 60
2.4.1 Comparaison des distributions de taille des nanoparticules mesurées in-situ et après dépôt 61
2.4.2 Contrôle de la distribution de la taille des nanoparticules 62
2.4.3 Contrôle de la densité surfacique 65
2.5 Résumé du chapitre 67

3 Caractérisations microstructurales des nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats 69

3.1 Echantillons analysés 70
3.2 Cristallinité des nanoparticules de Ge 71
3.3 Etude de la stabilité en température des nanoparticules de Ge 74
3.3.1 Résultats 74
3.3.2 Estimation de la cinétique d'oxydation 77
3.3.3 Estimation de l'épaisseur de la coquille de Ge amorphe 78
3.4 Mesures par spectroscopie Raman 78
3.4.1 Principe 79
3.4.2 Etat de l'art 79
3.4.3 Résultats des caractérisations Raman des nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats 82
3.5 Discussion 85
3.6 Résumé du chapitre 89

4 Propriétés optiques des nanocristaux de Ge encapsulés dans des matrices oxydes et semi-conductrices 91

4.1 Echantillons analysés . . . 92
4.2 Photoluminescence des nanocristaux de Ge synthétisés avec la source à agrégats . . . 93
4.2.1 Etat de l'art sur les caractérisations par photoluminescence de nanocristaux de Ge . . . 94
4.2.2 Mesures de photoluminescence des nanocristaux de Ge synthétisés par la source à agrégats . . . 96
4.3 Propriétés d'absorption des nanocristaux de Ge synthétisés avec la source à agrégats . 100
4.3.1 Absorption des nanocristaux de Ge . . . 101
4.3.2 Interprétation des spectres d'absorption des nanocristaux de Ge . . . 102
4.3.3 Effet de la taille des nanocristaux et de la matrice d'encapsulation . . . 109
4.3.4 Discussion . . . 111
4.4 Résumé du chapitre . . . 112

5 Propriétés optoélectroniques des nanocristaux de Ge 115

5.1 Etat de l'art sur les propriétés électriques et optoélectroniques de nanocristaux de Ge ou de Si . . . 115
5.1.1 Etat de l'art sur les dispositifs photovoltaïques étudiés composés de nanocristaux de Si . . . 116
5.1.2 Conductivité électrique de matériaux composés de nanocristaux de Ge . . . 119
5.1.3 Propriétés optoélectroniques de matériaux composés de nanocristaux de Ge . . 120
5.2 Structure multicouche à base de nanocristaux de Ge . . . 121
5.2.1 Echantillons analysés . . . 122
5.2.2 Etude du transport électrique . . . 123
5.2.3 Caractérisations optoélectroniques . . . 127
5.2.4 Conclusion . . . 129
5.3 Structure bicouche à base de nanocristaux de Ge . . . 130
5.3.1 Echantillons analysés . . . 130
5.3.2 Caractérisations optoélectroniques . . . 131
5.3.3 Réponse spectrale . . . 139
5.3.4 Performances photovoltaïques . . . 144
5.3.5 Conclusion . . . 147
5.4 Résumé du chapitre . . . 148

Conclusion et perspectives **151**

A Mesures du champ magnétique des aimants des deux magnétrons **155**

B Estimation de la distribution de taille des nanoparticules par AFM **157**

C Notions de cristallographie sur le Ge **159**

D Caractérisations microstructurales complémentaires par EFTEM (Energy Filtred Transmission Electron Microscopy) **161**

E Mesures de photoluminescence à basse énergie **165**

F Caractérisations DRX de l'échantillon mutlicouche **167**

Bibliographie **169**

Liste des publications **179**

Communications orales **180**

Résumé **182**

Liste des abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Diffraction des Rayons X
EFTEM	Energy Filtred Transmission Electron Microscopy
MEB	Microscope Electronique à Balayage
NCs	Nanocristaux
NPs	Nanoparticules
SP	Spectrophotométrie
PL	Photoluminescence
TEM	Transmission Electron Microscopy

Constantes

Constante de Planck h=6,626.10^{-34} J.s

Constante de Planck réduite $\hbar$=6,582.10^{-16} eV.s

Charge de l'électron e=1,6.10^{-19} C

Permittivité diélectrique du vide ϵ_0=8,854.10^{-12} $m^{-3}.kg^{-1}.s^4$

Masse de l'électron dans le vide m_0=9,109.10^{-31} kg

Constante de Boltzmann k=1,38.10^{-23} $J.K^{-1}$

Vitesse de la lumière dans le vide c=3.10^8 $m.s^{-1}$

Introduction

Les considérables progrès scientifiques et techniques, réalisés au $20^{ème}$ siècle, permettent désormais de synthétiser et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique. Depuis, le domaine des nanoparticules connaît un fort engouement. En effet, la réduction des dimensions d'un matériau affecte considérablement ses propriétés. Le rapport surface sur volume devenant élevé, la surface des nanoparticules est alors très réactive. C'est pourquoi les nanoparticules sont utilisées pour la catalyse ou pour la détection de gaz. A titre d'exemple, des nanocristaux de PbS permettent de détecter de l'ammoniac et du dioxyde d'azote [1].

Les nanoparticules métalliques (Au, Ag...) trouvent de nombreuses applications grâce à leur résonance plasmon (oscillation collective des électrons libres dans les nanoparticules) qui induit un renforcement du champ électrique en périphérie des nanoparticules. Elles sont utilisées pour cette propriété dans le domaine du biomédical ou dans celui de l'énergie [2, 3].

Les nanoparticules semi-conductrices se comportent, quant à elles, commes des boîtes quantiques lorsque leurs dimensions sont inférieures au rayon de Bohr ($\sim$ 10 nm). Elles sont un cas extrême où le confinement du matériau a lieu dans les trois dimensions de l'espace. Les boîtes quantiques sont réalisées à partir de nanoparticules ou nanocristaux semi-conducteurs composés d'éléments de la colonne IV (Si, Ge, SiC...), de composés III-V (GaSb, GaAs...) ou II-VI (CdS, CdSe, CdTe...). Les propriétés d'absorption et d'émission de lumière de boîtes quantiques dépendent de leur taille. La figure 1 illustre par exemple la luminescence de nanoparticules de CdSe/ZnS de différentes tailles. Pour une taille donnée de nanoparticules, l'émission de lumière a lieu pour une longueur d'onde précise. Ces nanoparticules peuvent, par exemple, servir de marqueurs biologiques photoluminescents permettant de suivre le déplacement de molécules [5, 6], Cf. figure 2. On peut réaliser, à partir de boîtes quantiques,

des LEDs de couleur ajustable (Cf. figure 3) [7], des milieux amplificateurs de gain pour des lasers [8], des photo-détecteurs [9] ou des cellules photovoltaïques [10].

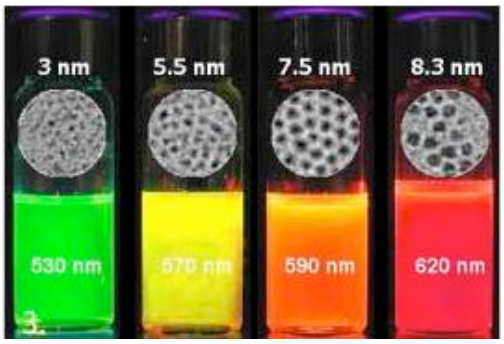


FIGURE 1 – Illustration de la luminescence de boîtes quantiques de CdSe /ZnS (séléniure de cadmium et de sulfure de zinc) de différentes tailles comprises. En modifiant la taille des ces boîtes quantiques, entre 3 et 8,3 nm, on fait varier leur longueur d'onde de luminescence entre 530 et 620 nm [4].

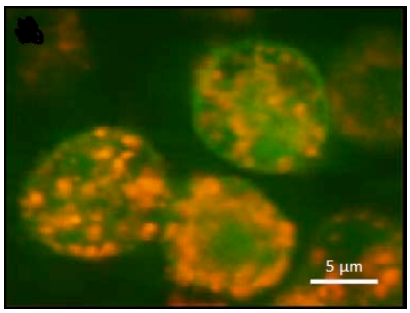


FIGURE 2 – Illustration de nanocristaux semi-conducteurs servant de marqueurs luminescents (en rouge) greffés sur des molécules (en vert) [5]

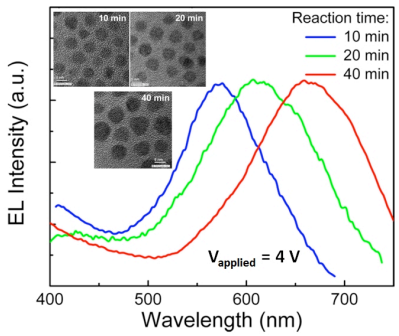


FIGURE 3 – Courbes d'électroluminescence de boîtes quantiques de Cu:ZnS/$Zn_{1-X}Cd_XS$ de différentes tailles [7]

Dans le domaine des cellules photovoltaïques, l'utilisation des propriétés particulières des boîtes quantiques dans de nouveaux concepts est au cœur des préoccupations des chercheurs. En particulier, l'utilisation de nanocristaux offre la possibilité d'ajuster l'absorption du matériau actif (et en particulier son énergie de gap) au spectre solaire à l'aide de la taille des nanocristaux. Ceci permet alors de réaliser des absorbeurs à énergie de gap variable pour une faible quantité de matière et ainsi à faible coût [11].

Actuellement, les matériaux absorbeurs à base de boîtes quantiques, pour des cellules solaires en couche mince, sont réalisés à partir de nanocristaux de CdTe, Cu_2S, $Cu(In_{1-X}Ga_X)(Se_{1-Y}S_Y)_2$,

$CuInSe_2$ ou Si [12], [13]. La voie utilisant des nanocristaux de Si est souvent privilégiée en raison de l'abondance et de la non toxicité du Si. La synthèse de matériaux contenant des nanocristaux de Si est typiquement réalisée à partir de plusieurs empilements de bicouches, silice pure et silice enrichie en Si [14]. La formation de nanocristaux de Si nécessite ensuite un recuit à très haute température ($\sim$ 1000°C). Les nanocristaux de Si sont généralement enrobés dans différentes matrices : silice, nitrure de silicium, carbure de silicium [14] et plus rarement dans de l'oxyde de zinc [15]. Les traitements thermiques, nécessaires à la formation des nanocristaux, représentent un véritable verrou technologique. Ils sont non seulement énergivores mais peuvent également endommager les couches inférieures de la cellule solaire. C'est pourquoi, depuis quelques années, les recherches s'orientent vers des nanocristaux de Ge nécessitant une plus faible température de recuit pour leur formation. Les nanocristaux de Ge sont étudiés dans des matrices de silice, de Si, d'alumine ou d'oxyde de Ge [16, 17, 18].

Dans le but de réduire le budget thermique nécessaire à la synthèse de nanocristaux semi-conducteurs, nous avons étudié un procédé de synthèse original : une source à agrégats. Ce dispositif permet notamment de produire indépendamment des nanoparticules et la matrice d'encapsulation. Les avantages attendus de cette technique sont :

- la réduction de la température de formation des nanocristaux grâce à une synthèse en phase gazeuse ;
- une distribution de taille des nanocristaux étroite et dont la taille moyenne est contrôlable (afin de réaliser un matériau à énergie de gap variable) ;
- la maîtrise de l'état de surface des nanocristaux ;
- un plus grand choix de matrices d'encapsulation.

Ce travail comporte plusieurs aspects :

- la synthèse de nanoparticules semi-conductrices ;
- la démonstration de leur comportement de boîte quantique ;
- l'élaboration d'un dispositif photovoltaïque à l'aide de ces nanoparticules.

Le chapitre 1 présente les principales propriétés des boîtes quantiques. Nous verrons de quelle

manière les boîtes quantiques peuvent être mises à contribution pour limiter les pertes dans les cellules solaires et ainsi améliorer leur rendement de conversion.

Le chapitre 2 est consacré à la synthèse de nanoparticules de Ge. Nous allons présenter une description détaillée du fonctionnement de la source à agrégats et de ses possibilités.

Pour des applications optoélectroniques, les propriétés microstructurales des nanoparticules, et en particulier la nature cristalline des nanoparticules, sont cruciales. Des caractérisations microstructurales sont également mises en œuvre afin de mieux cerner la nature de l'interface nanoparticule / matrice. Ces caractérisations font l'objet du chapitre 3.

Le chapitre 4 vise à mettre en évidence le comportement de boîte quantique des nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats, à l'aide de caractérisations optiques.

Pour finir, le chapitre 5 présente les caractérisations optoélectroniques de deux types de dispositifs à base de nanocristaux de Ge. Ces mesures visent à mettre en évidence la génération et la collecte d'un courant de porteurs photogénérés dans les cristaux par absorption de lumière.

Chapitre 1

Du concept des boîtes quantiques aux dispositifs de cellules photovoltaïques

Cette partie a pour but de décrire les propriétés élémentaires des boîtes quantiques et d'identifier leurs caractérisatiques afin d'élaborer une stratégie adaptée à la mise en œuvre de ce type de matériau dans des applications photovoltaïques.

Nous expliquerons ensuite quelles sont les principales pertes limitant le rendement de conversion dans les cellules photovoltaïques. De nouveaux concepts de cellules solaires à base de boîtes quantiques sont présentés comme des solutions permettant, en théorie, d'améliorer leur rendement.

1.1 Propriétés des boîtes quantiques

1.1.1 Confinement quantique d'une boîte quantique isolée

Considérons un matériau ayant une faible énergie de gap, inséré dans un matériau de grande énergie de gap. Lorsque l'on réduit les dimensions du matériau de faible gap, les porteurs de charge sont confinés spatialement dans ce matériau par des barrières de potentiel. Le confinement quantique induit des modifications sur les densités d'états électroniques et notamment la création d'états énergétiques discrets dans le puits (par rapport au continuum d'énergie dans un matériau massif) [19]. Les porteurs

de charges peuvent être confinés selon une, deux ou trois dimensions. Ces trois types de confinement sont réalisés respectivement par des structures d'empilement de couches minces, des nanofils ou des nanocristaux. La figure 1.1 illustre ces trois types de confinement ainsi que l'allure de leurs densités d'états électroniques.

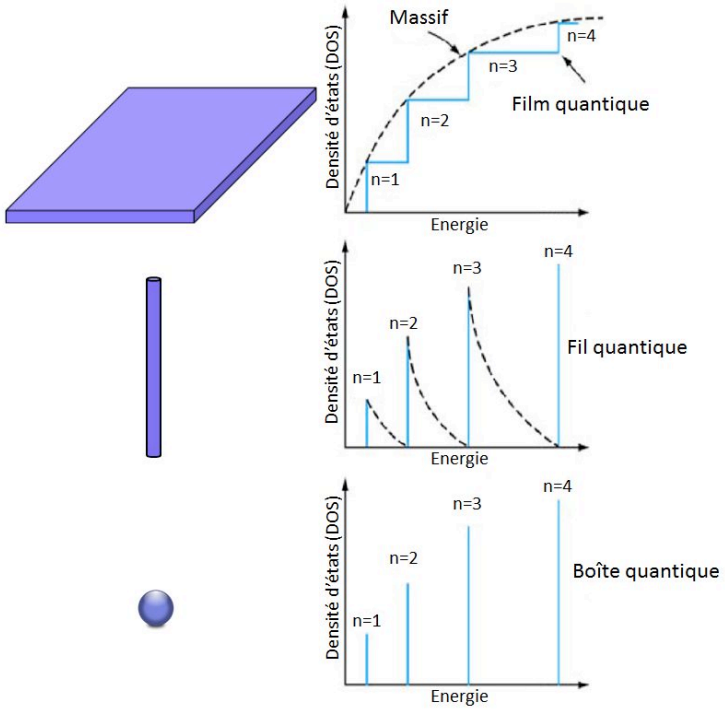


FIGURE 1.1 – Illustration des densités d'états électroniques pour un film quantique, un fil quantique et une boîte quantique [19].

Un matériau semi-conducteur commence à subir des effets de confinement quantique quand ses dimensions deviennent inférieures au rayon de Bohr de l'exciton. Le rayon de Bohr de l'exciton (paire électron - trou) est calculé à partir de la formule suivante :

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

avec $\hbar$ la constante de Planck réduite, e la charge de l'électron, ϵ_r la constante diélectrique relative, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, μ la masse réduite de l'exciton dans le matériau confiné :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

où m_e^* est la masse effective des électrons, m_h^* est la masse effective des trous [20].

Le tableau 1.1 donne les valeurs nécessaires au calcul du rayon de Bohr de l'exciton dans le Si et dans le Ge. Le rayon de Bohr du Si est de l'ordre de 4 à 5 nm, celui du Ge est de l'ordre 25 à 30 nm. Par conséquent, dans le cas du Si, on obtient des effets de confinement quantique pour des tailles de boîtes quantiques inférieures. Le Ge présente donc l'avantage de conserver ses propriétés de confinement pour des tailles de boîtes quantiques plus grandes.

Matériau	$m^*{}_e$	$m^*{}_h$	μ	ϵ_r	Rayon de Bohr de l'exciton
Si	0,26 m_0	0,36 m_0	0,15 m_0	11,9	$\sim$ 4,2 nm
Ge	0,082 m_0	0,043 m_0	0,028 m_0	15,8	$\sim$ 29,8 nm

TABLEAU 1.1 – Données nécessaires au calcul du rayon et du diamètre de Bohr, pour le Si et le Ge [20, 21]. m_0 est la masse de l'électron dans le vide.

Une représentation des niveaux énergétiques dans un puits quantique est présentée sur la figure 1.2. Sur cette figure, l'énergie de gap du matériau barrière, celui du matériau confiné, ainsi que les barrières de potentiel pour les électrons et pour les trous sont représentés. Les niveaux énergétiques permis pour les électrons et pour les trous sont illustrés en pointillé. Le gap du matériau confiné est la différence entre le plus bas niveau d'énergie pour les électrons et le plus haut niveau pour les trous. Les énergies de ces niveaux peuvent être calculées en résolvant l'équation de Schrödinger. Pour le système bien connu d'une particule dans un puits quantique à barrière infinie, les niveaux d'énergie confinés s'expriment ainsi [14, 22] :

$$E_n = 3 \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} \times n^2$$

où E_n est l'énergie du nième niveau confiné, $\hbar$ est la constante de Planck réduite, m^* est la masse effective des porteurs considérés et a est la taille du puits (le diamètre du nano-cristal dans notre cas).

L'énergie de gap du matériau confiné est la somme de l'énergie de gap du matériau massif E_G^{massif} et de l'énergie du premier niveau confiné :

$$E_G^{confiné} = E_G^{massif} + E_1 = E_G^{massif} + 3 \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} \tag{1.1}$$

Cette formule permet de mettre en évidence le principal intérêt des boîtes quantiques qui est la dépendance entre l'énergie de gap du matériau confiné et la taille des boîtes quantiques. Cependant, cette relation est un peu trop simplifiée car elle ne prend pas en compte le confinement tridimensionnel

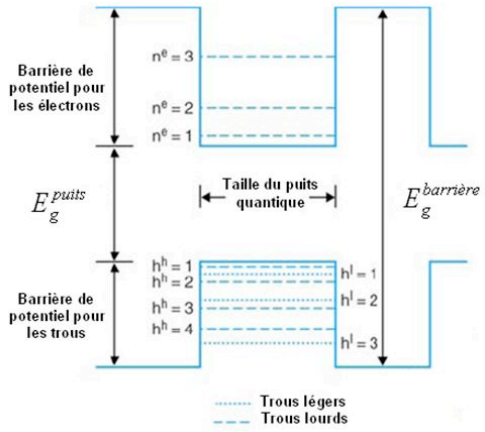


FIGURE 1.2 – Illustration de la discrétisation des niveaux énergétiques dans un puits quantique [19]. Les trous lourds et légers n'ayant pas la même masse effective, leurs niveaux d'énergies sont décalés.

des excitons, ni la forme des boîtes quantiques ou encore les hauteurs des barrières de potentiel pour les électrons et les trous.

1.1.2 Confinement quantique d'une boîte quantique dans une matrice

Dans une boîte quantique, l'exciton est confiné spatialement, les charges se trouvent donc à proximité de l'interface avec le milieu extérieur et doivent donc être affectées par la hauteur des barrières de potentiel. Ne pas prendre en compte ces barrières, c'est-à-dire les considérer comme infinies, doit induire des erreurs sur la position des niveaux d'énergies.

On trouve dans la littérature, différents modèles permettant de déterminer la courbe de confinement (énergie du gap en fonction de la taille des cristaux). Ces modèles peuvent être classés en deux catégories [23]. Dans la première, les modèles sont basés sur une approche "cluster". Cette méthode est principalement adaptée pour des cristaux de très peites tailles (< 2 nm). Les effets du milieu environnant le nanocristal sont complètement négligés. Parmi ces modèles, on peut citer par exemple le modèle TB (tight binding) de Niquet et Allan [24, 25]. La seconde catégorie de modèles détermine les niveaux d'énergie confinés par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Ces modèles sont plus adaptées pour de plus gros cristaux (entre 2 et 20 nm). Les premiers modèles, souvent cités dans la littérature, sont ceux de Brus [26] et de Takagahara [27]. Ils négligent cependant l'influence du milieu extérieur. Récemment, un modèle établi par Kaganovich et Kupchak, prend en compte des barrières

de potentiel finies et la structure de bandes des matériaux considérés [28, 29]. Ils ont notamment publié des courbes de confinement théoriques pour des nanocristaux de Ge dans différences matrices : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) et l'oxyde de Ge (GeO_2). La figure 1.3 illustre l'influence de la hauteur des barrières de potentiel dans le cas de nanocristaux de Ge. On remarque que les différentes courbes de confinement obtenues ont toutes la même forme mais sont plus ou moins décalées vers les hautes énergies. On constate également que les matrices Al_2O_3 et de SiO_2 provoquent des effets de confinement quantique plus importants que pour la matrice de GeO_2.

Les courbes de confinement quantique dans le cas de nanocristaux de Ge établies à partir des modèles de Takagahara et Niquet, pour des barrières de potentiel infinies ; et de Kupchak, pour une matrice d'Al_2O_3, sont comparés sur la figure 1.4. L'Al_2O_3 ayant une grande énergie de gap, les barrières de potentiel entre les cristaux et la matrice sont très grandes, ce qui justifie la comparaison du modèle de Kupchak aux deux autres modèles de confinement. On remarque que le modèle de Takagahara surestime considérablement le gap des cristaux de petites tailles. Par contre, les courbes de confinement de Niquet et Kupchak sont assez proches. Une importante dispersion est observée entre les courbes de confinement obtenues avec les différents modèles, d'où l'importance de choisir le bon modèle pour la comparaison avec les données expérimentales.

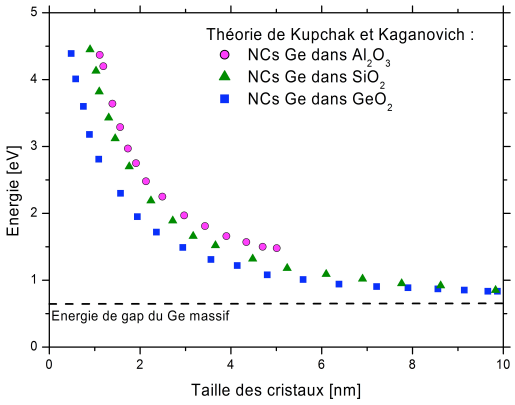


FIGURE 1.3 – Courbes de confinement quantique établies par Kaganovich et Kupchak pour des nanocristaux (NCs) de Ge dans différentes matrices [28, 29].

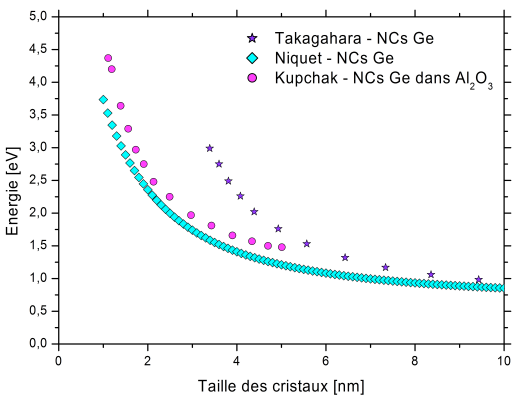


FIGURE 1.4 – Comparaisons entre les courbes de confinement quantique pour des nanocristaux de Ge établies par trois modèles différents [27, 25, 29].

1.1.2.1 Influence des barrières de potentiel sur la courbe de confinement

Afin de comprendre l'influence de la hauteur des barrières de potentiel sur le confinement du matériau, nous allons estimer les hauteurs des barrières dans le cas de nanocristaux de Ge dans les différentes matrices utilisées dans la suite de ce travail : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de Ge (GeO_2), le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al).

Pour déterminer les barrières de potentiel perçues par les électrons et les trous, il faut considérer l'alignement des bandes entre le matériau confiné et le matériau barrière. La hauteur des barrières correspond aux décalages des bandes entre les deux matériaux. L'alignement des bandes entre deux semi-conducteurs est un sujet assez controversé dans la littérature. Van de Walle et Neugebauer ont publié, en 2003, l'alignement "universel" des bandes entre plusieurs semi-conducteurs [30]. Pour cela, des calculs numériques sont réalisés pour déterminer l'alignement des niveaux de transitions électroniques de l'hydrogène dans différents semi-conducteurs. Nous préférons utiliser ici, la méthode classique d'alignement des bandes : le modèle des affinités électroniques proposé par Anderson en 1962 [31]. L'alignement des bandes se base sur l'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux. Cette méthode a l'avantage de pouvoir prendre en compte les caractéristiques propres aux matériaux utilisés. En connaissant des données expérimentales telles que l'énergie du gap, le dopage des matériaux et le travail de sortie, on peut connaître la position exacte du niveau de Fermi.

Sur la figure 1.5, on définit pour chaque semi-conducteur, le niveau de la bande de conduction E_C, le niveau de la bande de valence E_V, le niveau de Fermi E_F, l'énergie du gap E_G, l'affinité électronique χ et le travail de sortie φ , par rapport au niveau du vide. Quand les deux semi-conducteurs ne sont pas en contact, il existe une différence entre les niveaux de Fermi de ces deux matériaux, cette différence est représentée par qV_{bi}.

Quand ces deux semi-conducteurs sont en contact, le niveau du vide se courbe jusqu'à atteindre l'équilibre quand les niveaux de Fermi s'alignent (Cf. figure 1.6), on dit que les bandes s'alignent. Il apparaît une différence de potentiel interne V_{bi} égale à la différence des travaux de sortie des deux semi-conducteurs :

$$-qV_{bi} = \Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$$

Des discontinuités apparaissent alors entre les bandes de conduction et de valence des deux matériaux.

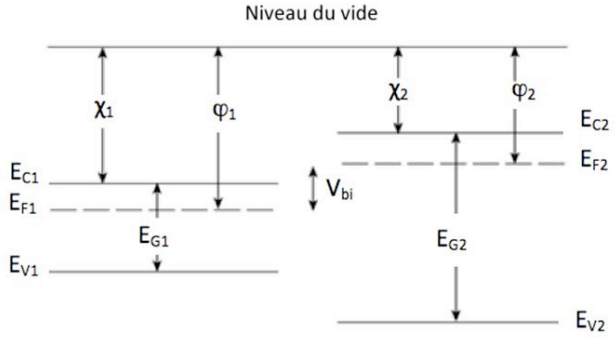


FIGURE 1.5 – Structures de bandes de deux semi-conducteurs cristallins séparés [32].

Ces décalages de bandes ne sont pas les mêmes à l'interface entre les deux matériaux (ΔE_{C0} entre les bandes de conduction et ΔE_{V0} entre les bandes de valence) et loin de l'interface (respectivement ΔE_{Cn} et ΔE_{Vn}), Cf. figure 1.6. A l'interface, la discontinuité de la bande de conduction, ΔE_{C0}, est définie comme la différence entre les affinités électroniques des deux matériaux :

$$\Delta E_{C0} = \Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$$

et celle de la bande de valance, ΔE_{V0}, s'écrit :

$$\Delta E_{V0} = E_{G2} - E_{G1} - \Delta E_{C0}$$

Ces deux décalages de bandes constituent des barrières de potentiel pour les porteurs de charges : respectivement ΔE_{C0} pour les électrons et ΔE_{V0} pour les trous.

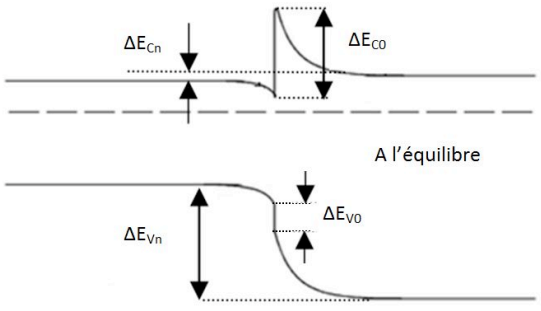


FIGURE 1.6 – Illustration de l'alignement des bandes pour deux semiconducteurs en contact et à l'équilibre [32].

Ainsi, les hauteurs des barrières de potentiel peuvent facilement être calculées à l'aide des valeurs de l'énergie de gap et de l'affinité électronique des matériaux barrière et confiné.

Revenons à présent au cas de nanocristaux de Ge encapsulés dans différentes matrices. Pour certaines matrices et en particulier pour la matrice de ZnO:Al, l'affinité électronique dépend considérablement de la technique de dépôt utilisée, nous avons donc déterminé expérimentalement sa valeur. L'affinité électronique peut s'exprimer en fonction du travail de sortie :

$$\chi = \varphi - (E_F - E_C)$$

Le ZnO:Al étant un semi-conducteur dégénéré, $E_F - E_C$ s'exprime en fonction du dopage :

$$E_F - E_C \approx kT \left[ln\left(\frac{N}{N_C}\right) + 2^{-3/2} \times \frac{N}{N_C} \right]$$

avec N_C la densité d'états de la bande de conduction :

$$N_C = 2\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

où m^* est la masse effective du ZnO:Al, m^*=0,298m_0. Le travail de sortie a été mesuré par KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) : $\varphi_{ZnO:Al}$ = 4,57 eV ± 0,05 eV et le dopage a été mesuré par effet Hall, N=1,76.10^{19} cm^{-3}. On détermine alors N_C=4,08.10^{18} cm^{-3} à 300 K et $\chi_{ZnO:Al}$ = 4,61 eV.

L'alignement théorique des bandes a été déterminé pour des nanocristaux de Ge dans différentes matrices : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de Ge (GeO_2), le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al). Le tableau 1.2 donne les valeurs des hauteurs des barrières de potentiel calculées pour les cinq couples Ge/matrice considérés.

On remarque également que les matrices Al_2O_3 et SiO_2 ont des barrières de potentiel plus élevées que pour la matrice de GeO_2. Ce qui explique pourquoi, sur la figure 1.3, le confinement quantique est plus important, pour une taille de cristal donnée, dans les matrices de Al_2O_3 et SiO_2 que dans celle de GeO_2. Par conséquent, plus les barrières de potentiel sont élevées et plus les effets de confinement quantique sont importants dans les nanocristaux.

1.1.2.2 Influence des barrières de potentiel sur le type de confinement

Il est important de considérer l'alignement des bandes pour chaque couple de matériaux utilisé (NC/matrice) car la structure du puits peut avoir une influence sur le comportement des charges photogénérées. Il existe deux principaux types de puits quantiques : les puits de type I et ceux de type II, Cf. figure 1.7. Dans un puits de type I, les électrons et les trous sont piégés dans le matériau

	E_G	χ	ΔE_{C0}	ΔE_{V0}
Ge	0,67 eV	4,13 eV	-	-
Al_2O_3	6,5 eV	0,5 eV	3,63 eV	2,20 eV
SiO_2	9,0 eV	0,95 eV	3,18 eV	5,15 eV
GeO_2	5,5 eV	2,24 eV	1,89 eV	2,94 eV
a-Si:H	1,7 eV*	4,0 eV	0,13 eV	0,90 eV
ZnO:Al	3,2 eV*	4,61 eV*	-0,48 eV	3,01 eV

TABLEAU 1.2 – Energie de gap et affinité électronique des matériaux utilisés. Les barrières de potentiel des électrons et des trous sont données pour les couples de matériaux Ge/matrice (Al_2O_3, SiO_2, GeO_2, a-Si:H et ZnO:Al). Les étoiles représentent les données déterminées expérimentalement, les autres valeurs sont issues de la littérature. La méthode de détermination expérimentale de l'énergie de gap est détaillée dans le chapitre 4.

confiné par des barrières de potentiel. Dans la structure de puits de type II, les porteurs de charge sont confinés dans les deux matériaux différents. Ainsi, dans l'exemple de la figure 1.7, les électrons sont confinés à l'extérieur du puits alors que les trous eux, sont piégés à l'intérieur du puits.

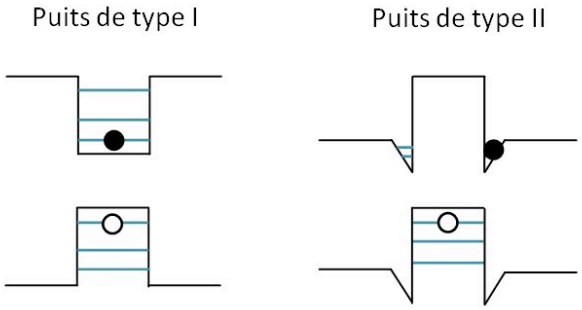


FIGURE 1.7 – Illustration du confinement de charges dans des puits quantiques de type I et de type II [32].

On observe dans le tableau 1.2 que les valeurs des barrières de potentiel sont toutes positives sauf celle des électrons dans le cas de la matrice de ZnO:Al. Par conséquent, pour les couples Ge/Al_2O_3, Ge/SiO_2, Ge/GeO_2 et Ge/a-Si:H, les puits ont une structure en type I alors que pour le couple Ge/ZnO:Al, le puits est de type II.

Pour une structure de puits de type I, le transport des charges ne peut s'effectuer que par effet

tunnel : les charges se déplacent d'un puits à l'autre. Ce phénomène peut se produire car la fonction d'onde d'une particule est principalement localisée dans le matériau confiné mais s'étale légèrement dans le matériau barrière. Pour cela, il faut que deux puits quantiques ne soient séparés que par une faible épaisseur de matériau barrière et soient suffisamment proches pour que la fonction d'onde de la charge, localisée dans le premier puits, ne soit pas nulle dans le deuxième. Dans ce cas, la probabilité pour que la charge se déplace d'un puits à l'autre n'est pas nulle. Ce mécanisme de transport électrique de puits quantique à puits quantique est appelé effet tunnel car les charges se déplacent sans franchir les barrières de potentiel.

Lorsqu'une paire électron-trou est créée dans le matériau, les charges se relaxent et se positionnent sur le niveau de plus faible énergie. Par conséquent, pour une boîte quantique de type II, comme celle illustrée sur la figure 1.7, les électrons vont naturellement dans les niveaux d'énergies confinés dans le matériau extérieur et les trous restent dans le puits. La séparation des charges dans les deux matériaux est uniquement induite par l'alignement des bandes entre les deux matériaux. Bien que les porteurs soient séparés dans deux matériaux différents, les deux charges restent liées par l'attraction coulombienne. Pour extraire les charges, il faut fournir une énergie supérieure à cette attraction. Le potentiel d'attraction coulombien suit la relation :

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \tag{1.2}$$

avec e la charge de l'électron, ϵ_r la permittivité diélectrique relative au matériau extérieur, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et r la distance entre l'électron et le trou (soit dans notre cas, la taille de la boîte quantique). Cette énergie dépend du matériau barrière et est typiquement comprise entre 100 et 500 meV.

A l'aide de la formule 1.2, on estime l'énergie de l'interaction coulombienne pour le couple Ge/ZnO:Al à environ 35 meV. Cette énergie est comparable à l'agitation thermique à température ambiante ($kT =$ 25 meV). Ce couple de matériaux semble particulièrement intéressant à étudier car on peut considérer qu'à température ambiante, l'électron et le trou ne sont plus liés. L'électron est libre de se déplacer dans la matrice de ZnO:Al, qui est un bon conducteur. Le trou, quant à lui, reste piégé dans la boîte quantique (nanocristal de Ge). Il ne peut se déplacer que par effet tunnel, à condition qu'une faible épaisseur ($\leq$ 2 nm) de matrice de ZnO:Al sépare les boîtes quantiques.

En conclusion, nous avons expliqué que le confinement spatial des paires électron - trou dans les

boîtes quantiques entraîne la discrétisation des niveaux d'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence. Nous avons également montré que la position de ces niveaux et donc de l'énergie de gap des boîtes quantiques dépend de leur taille et de la hauteur des barrières de potentiel. Nous avons également présenté des courbes de confinement quantique pour des nanocristaux de Ge dans différentes matrices.

Les nanocristaux semi-conducteurs enfouis dans une matrice sont donc des matériaux à gap ajustable. Nous allons à présent voir comment les boîtes quantiques peuvent être mises au service des cellules solaires afin d'améliorer leur rendement de conversion.

1.2 Les nanocristaux semi-conducteurs au service du photovoltaïque

1.2.1 Mécanismes de perte dans les cellules photovoltaïques

Les premières cellules photovoltaïques, dites de première génération, sont élaborées à partir de substrats de silicium. Ces cellules, actuellement commercialisées, offrent de bons rendements, de l'ordre de 20 à 25 %. Ces cellules ont atteint une bonne maturité technologique au moment où le coût du silicium a considérablement augmenté. Ce problème de coût a permis l'essor des cellules de deuxième génération. Contrairement aux précédentes, les études menées sur ces cellules ont pour objectif principal la réduction des coûts de revient. Le matériau actif n'est plus le silicium massif mais le silicium en couche mince sous forme amorphe ou polycristalline ou d'autres types de matériaux comme le CIGS (diséléniure de cuivre gallium indium), le CdTe (tellurure de cadmium) ou encore un nouveau matériau assez prometteur le CZTS (mélange de cuivre, zinc, étain et soufre). Cependant, à cause notamment de la réduction des épaisseurs des matériaux, les rendements de ces cellules (entre 5 et 20 %) ne parviennent pas à concurrencer les cellules de première génération. Pour compenser l'utilisation d'une faible quantité de matière, des études sur le piégeage optique ont été entreprises. Pour parvenir à de plus hauts rendements tout en conservant un faible coût de fabrication, de nouveaux concepts de cellules sont étudiés, ce sont les cellules dites de troisième génération.

Une analyse des pertes dans les cellules solaires est présentée pour comprendre quels sont les moyens permettant d'obtenir de meilleurs rendements. La figure 1.8 illustre les pertes dans une cellule solaire standard en Si. L'énergie de gap du Si est de 1,1 eV, par conséquent, seuls les photons d'énergie

supérieure à 1,1 eV sont absorbés. Les autres sont perdus par transmission (perte (1)). Les photons qui ont une énergie très supérieure à l'énergie de gap, perdent leur excédent d'énergie par thermalisation (perte (2)). D'autres pertes sont présentes au niveau de la jonction (perte (3)) ou des contacts (perte (4)). On trouve également des pertes par recombinaison (perte (5)), généralement localisées au niveau des défauts du matériau (joints de grain par exemple) [14]. La figure 1.9 illustre la proportion du spectre solaire absorbée (et donc convertible) par une cellule solaire en Si (environ un tiers), ainsi que les proportions des pertes par transmission et thermalisation (représentant les deux autres tiers du spectre solaire).

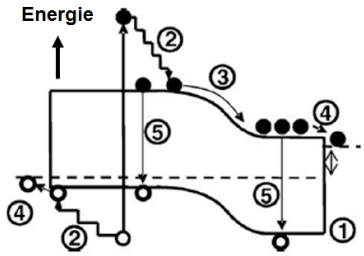


FIGURE 1.8 – Illustration des différentes pertes dans une cellule à une jonction. (1) : Pertes par transmission. (2) : Pertes par thermalisation. (3) et (4) : Pertes au niveau de la jonction et aux contacts. (5) : Pertes par recombinaison [14].

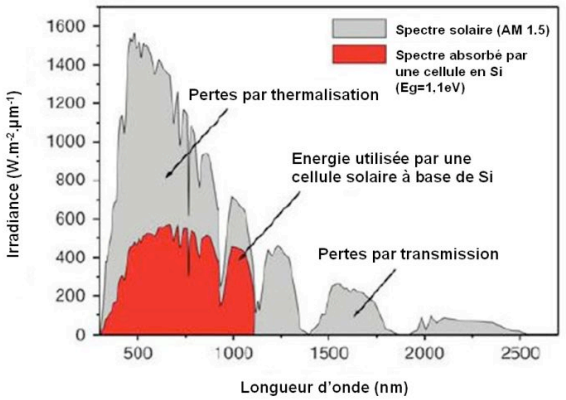


FIGURE 1.9 – Illustration de la proportion d'énergie du spectre solaire convertible par une cellule en Si (en rouge) ainsi que les proportions des pertes par transmission et par thermalisation [33].

En 1961, Shockley et Queisser publient une méthode permettant de calculer le rendement théorique d'une cellule solaire à une jonction, basée sur des considérations thermodynamiques [34]. Ils sont les premiers à exprimer le rendement théorique en fonction de l'énergie de son gap. Ils mettent notamment en évidence que le rendement théorique maximum d'une cellule à une jonction en Si est de 31 %.

Henry propose en 1980 une méthode graphique pour estimer le rendement théorique de cellules solaires à une ou plusieurs jonctions [35] (Cf. figure 1.10). Pour cela, il faut considérer les deux types de pertes intrinsèques aux cellules solaires : les pertes par transmission et thermalisation et les pertes dûes aux recombinaisons radiatives. En effet, tout matériau absorbant un rayonnement, en réémet une

partie.

Avec la méthode de Henry, le calcul du rendement théorique maximal est basé sur le principe suivant. On considère que chaque photon absorbé crée une paire électron-trou qui sera collectée. Connaissant l'énergie de gap de l'absorbeur de la cellule, on détermine alors le nombre de photons absorbés (n_{ph}). En prenant en compte les pertes dues aux recombinaisons radiatives, on évalue le travail maximum (W) pour le nombre de photons absorbés. La puissance fournie par une cellule correspond au produit du nombre de photons absorbés (n_{ph}) par l'énergie délivrée par chacun de ces photons (W). La partie convertible du spectre solaire pour une cellule en Si correspond donc à la partie hachurée en bleue sur la figure 1.10. La proportion de cette zone par rapport à l'intégrale du flux solaire absorbé correspond au rendement théorique maximum que peut délivrer cette cellule. On identifie également sur cette figure, la zone I qui correspond aux pertes par transmission ($h\nu < E_G$), la zone II aux pertes par thermalisation ($h\nu > E_G$) et la zone III aux pertes dues aux recombinaisons radiatives. Pour une cellule en Si, on trouve que le rendement théorique maximum est de 30,3 %. Le résultat obtenu avec la méthode de Henry est proche de celui trouvé par Shockley et Queisser.

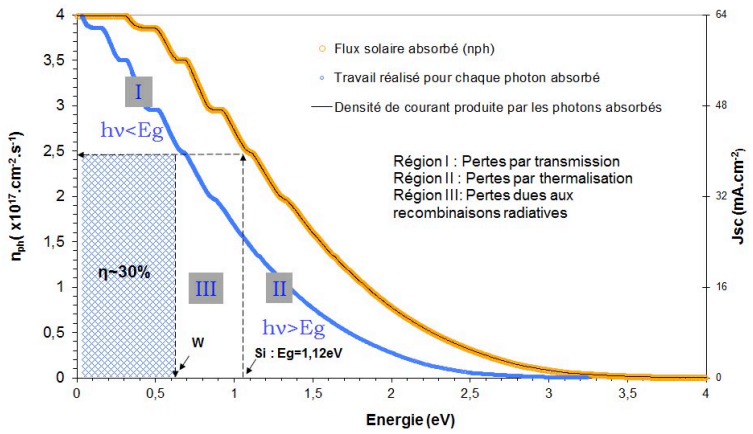


FIGURE 1.10 – Méthode graphique permettant de calculer le rendement d'une cellule à une jonction [35].

Actuellement les cellules en silicium cristallin optimisées atteignent des rendements de 25 % [36]. Dans ce type de cellule, la marge de progression est très faible par rapport au rendement théorique maximum (∼ 30 - 31 %). L'augmentation du rendement théorique passe nécessairement par la réduction des pertes par transmission et par thermalisation. En effet, ces pertes représentent une quantité importante d'énergie perdue, respectivement 21 % et 30 %. L'utilisation de cellules multi-jonctions, constituées de matériaux présentant des énergies de gap différentes, permet d'absorber plusieurs parties

du spectre solaire et ainsi de réduire ces deux principales pertes. Dans le cas d'une cellule tri-jonctions, les photons ayant une grande énergie sont absorbés par la cellule du dessus à grand gap, ceux ayant une énergie moyenne sont absorbés par la cellule du milieu et ceux de faible énergie sont absorbés par la cellule du dessous à petit gap. La figure 1.11 illustre la quantité d'énergie du spectre solaire absorbée dans chaque jonction d'une telle cellule. La méthode de calcul du rendement théorique de Henry a été appliquée sur cette cellule, Cf. figure 1.12. Le rendement théorique maximum de cette cellule tri-jonctions est de 47 %. On remarque que les pertes théoriques par transmission et par thermalisation ont été considérablement réduites.

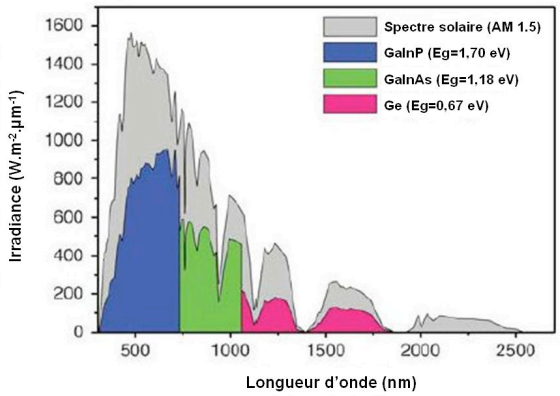


FIGURE 1.11 – Illustration de la proportion du spectre solaire convertible dans chaque absorbeur d'une cellule tri-jonctions en GaInP, GaInAs et Ge [33].

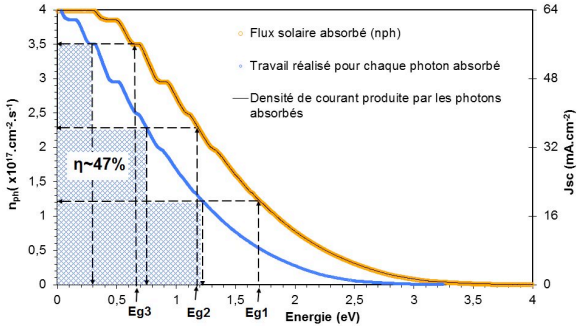


FIGURE 1.12 – Méthode graphique permettant de calculer le rendement d'une cellule tri-jonctions (GaInP, GaInAs,et Ge) [35].

Nous venons de démontrer l'intérêt d'utiliser des cellules multi-jonctions pour augmenter le rendement théorique d'une cellule photovoltaïque. Afin d'optimiser la réduction des pertes dans ces cellules, chaque absorbeur doit avoir une énergie de gap adaptée. Prenons l'exemple d'une cellule tri-jonctions. A partir d'un substrat de Ge, les énergies de gap optimales pour les deux autres jonctions sont 1,5 et 2,1 eV. La cellule tri-jonctions en Ge, GaInAs (E_G=1,18 eV) et GaInP (E_G=1,70 eV) n'est donc pas optimisée. L'utilisation de matériaux absorbeurs à gap ajustable permettrait justement la réalisation d'un dispositif optimisé.

Les cellules multi-jonctions sont par conséquent un exemple d'application de boîtes quantiques au service du photovoltaïque. Nous allons présenter les principales applications potentielles des boîtes quantiques dans de nouveaux concepts de cellules photovoltaïques.

1.2.2 Concepts de cellules photovoltaïques à base de boîtes quantiques

Grâce à leur énergie de gap ajustable, les boîtes quantiques sont au cœur des concepts de cellules photovoltaïques à haut rendement. Ces concepts peuvent être classés en deux catégories. Dans la première, la couche de boîtes quantiques a un rôle passif, en tant que convertisseur spectral ou de collecteur des porteurs. Dans la seconde catégorie, les boîtes quantiques sont insérées dans la couche active d'une cellule et doivent contribuer à la conversion photovoltaïque.

1.2.2.1 Utilisation de boîtes quantiques dans des couches passives

a) Conversion spectrale

Pour réduire les pertes par thermalisation, on peut placer un convertisseur spectral sur la face avant d'une cellule solaire [37]. Ce matériau converti un photon ayant une énergie élevée en deux photons de plus faible énergie, on parle "down conversion". Ce convertisseur peut être réalisé à l'aide de boîtes quantiques en exploitant leurs propriétés de photoluminescence. Pour que cette conversion soit efficace, il est préférable d'utiliser un matériau dont la probabilité de recombinaison radiative est élevée et une structure de boîte quantique de type I [38]. La conversion de photons ultra-violets permet également d'éviter la dégradation des matériaux de la cellule.

b) Contacts à énergie sélective

Le principe des contacts à énergie sélective consiste à collecter les porteurs chauds avant leur thermalisation. L'extraction de ces porteurs permet d'atteindre des tensions de circuit ouvert de cellule plus importantes et donc de meilleurs rendements [11, 37]. En utilisant des contacts métalliques, les porteurs chauds peuvent aisément se thermaliser à cause du grand nombre d'états électroniques disponibles. Afin d'éviter cela, des contacts permettant une extraction très sélective en énergie sont requis pour collecter les porteurs chauds indépendamment des porteurs froids (sans excédent d'énergie). Un semi-conducteur, de grande énergie de gap et ayant des bandes de conduction et de valence très étroite, peut convenir à cette application. L'utilisation de l'effet tunnel résonnant dans les boîtes quantiques semble être la piste de recherche actuellement suivie. Ce concept a été démontré avec des nanocristaux

de Si [39].

1.2.2.2 Utilisation de boîtes quantiques dans la couche active

a) Cellules multi-jonctions à base de boîtes quantiques

L'intérêt des cellules multi-jonctions, par rapport aux cellules uni-jonction, a précédemment été mis en évidence. L'absorption d'une plus grande partie du spectre permet d'atteindre des rendements plus élevés. On peut, par exemple, envisager d'améliorer une cellule simple jonction en Si en ajoutant une autre jonction dont l'absorbeur est composé de boîtes quantiques. L'adaptation de l'énergie de gap de cet absorbeur est réalisée à l'aide de la taille des nanocristaux.

Le concept de cellules multi-jonctions à base de boîtes quantiques a été proposé par les chercheurs de l'UNSW (Université de New South Wales, Australie) [14, 40]. La cellule tandem "all-Si" est composée d'une cellule à base de multi-couches de nanocristaux de Si dans une matrice de SiO_2 et d'une cellule classique à une jonction en Si, Cf. figures 1.13 et 1.14. La cellule à base de boîtes quantiques est placée en face avant et doit avoir une énergie de gap entre 1,7 et 1,8 eV pour compléter judicieusement l'absorption de la cellule en Si (E_G(Si)=1,1 eV). Cependant, le principal problème de ce type de cellules est de collecter les porteurs photogénérés. En effet, le matériau absorbeur composé de boîtes quantiques est inséré dans une jonction p-n afin de profiter du champ électrique induit par la jonction, pour collecter les charges. Les cristaux sont également dopés pour les rendre plus conducteurs. En général, l'augmentation du courant photogénéré n'est pas suffisante pour améliorer le rendement de la cellule complète. Il faut que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule à boîtes quantiques soit au moins égale à celui de la cellule en Si.

A l'heure actuelle, les recherches sur ce type de dispositifs visent à démontrer la faisabilité de l'extraction et de la collecte de porteurs photogénérés. On trouve dans la littérature des dispositifs possédant des rendements de conversion supérieurs à 10 % mais dont la majorité du courant photogénéré ne provient pas des nanocristaux de Si [41]. Un état de l'art plus détaillé sur ces cellules est présenté dans la chapitre 5.

En exploitant au maximum ce concept, on peut imaginer une cellule solaire entièrement composée

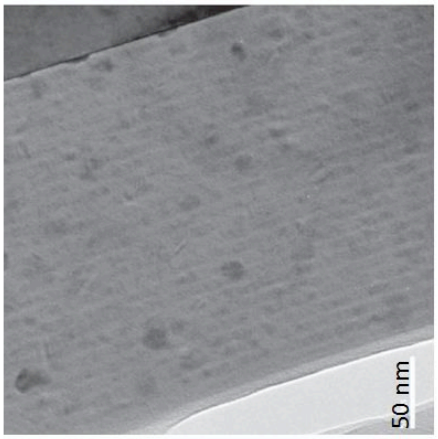


FIGURE 1.13 – Observation TEM d'un dépôt multi-couches de nanocristaux de Si dans une matrice de SiO_2 [40].

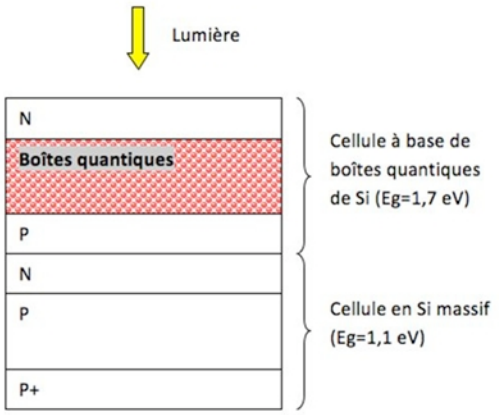


FIGURE 1.14 – Schéma d'une cellule solaire tandem "all-Si" [14].

de boîtes quantiques. Un gradient de taille des cristaux permet l'absorption d'une large gamme du spectre solaire (Cf. figure 1.15). Sur le même principe que les cellules multi-jonctions, l'absorption des photons bleus se fait dans les premiers nanomètres avec des petites boîtes quantiques. Puis, dans les derniers nanomètres du matériau, les photons proches infra-rouge sont absorbés par des boîtes quantiques de grande taille.

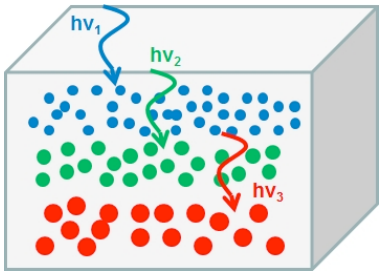


FIGURE 1.15 – Schéma d'un absorbeur composé d'un gradient de taille de boîtes quantiques, avec $h\nu_1 > h\nu_2 > h\nu_3$ [10].

b) Concept de la bande intermédiaire

Le principe des cellules à bande intermédiaire est d'ajouter des niveaux d'absorption supplémen-

taires. Pour cela, on insère un matériau à l'intérieur d'une jonction p-n. On crée ainsi une densité d'états étroite dans le gap du semi-conducteur formant la jonction, Cf. figure 1.16. La tension de circuit ouvert V_{oc} est conservée tout en améliorant le courant photogénéré. Cela conduit alors à un meilleur rendement de conversion [37, 42, 43]. Des calculs théoriques ont montré qu'une cellule à bande intermédiaire à base de nanocristaux de Ge dans une matrice de Si permettrait d'augmenter le photocourant produit ainsi que le rendement de 25 % [42]. La figure 1.17 illustre l'élargissement du domaine spectral convertible à l'aide de boîtes quantiques en GaAs.

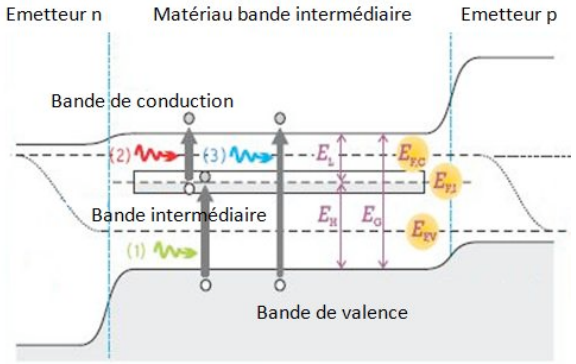


FIGURE 1.16 – Illustration du principe de fonctionnement de cellules à bande intermédiaire [44].

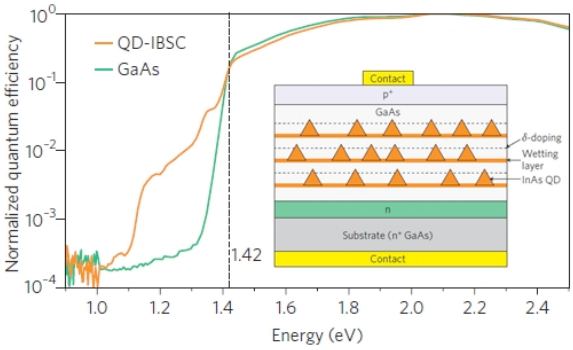


FIGURE 1.17 – Comparaison entre les courbes de rendement quantique d'un dispositif à base de boîtes quantiques de GaAs (QD-IB-SC, voir schéma) et d'un dispositif de référence (GaAs, sans boîte quantique) [43].

Trois niveaux d'absorption sont possibles : les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, celles entre la bande de valence et la bande intermédiaire et celles entre la bande intermédiaire et la bande de conduction. Ces trois processus d'absorption permettent la création de trois quasi-niveaux de Fermi qui correspondent à la population de trous dans la bande de valence, d'électrons et de trous dans la bande intermédiaire et d'électrons dans la bande de conduction. L'utilisation de boîtes quantiques, comme matériau de la bande intermédiaire, crée des états électroniques confinés. Une structure de puits de type I n'est pas idéale car les électrons et les trous sont confinés dans le même matériau et ont ainsi une probabilité de recombinaison élevée. Au contraire, pour un alignement en type II, les porteurs étant séparés spatialement, le processus de recombinaison est alors plus long. Ce qui permet aux porteurs excités dans les niveaux confinés d'avoir suffisamment de temps pour bénéficier de l'énergie de nouveaux photons pour atteindre la bande de conduction pour les électrons (ou la bande de valence pour les trous).

c) Génération multiple d'excitons

Les photons d'énergie très supérieure au gap de l'absorbeur créent des paires électron-trou avec une énergie excédentaire, on parle de porteurs chauds. Dans une cellule classique, cet excédent d'énergie est perdu par thermalisation et est transmis à la matrice à l'aide de phonons. Le principe de la génération multiple d'excitons consiste à exploiter le surplus d'énergie des porteurs chauds pour créer une ou plusieurs paires électron-trou supplémentaires. Ceci peut se produire par un phénomène d'ionisation par impact. Lors de collisions, l'énergie excédentaire va être transmise à un ou plusieurs électrons de la bande de valence et le(s) ioniser, Cf. figure 1.18. Pour cela, il faut que la vitesse de séparation des paires électron-trou et de transport des porteurs soit plus élevée que la vitesse de refroidissement des porteurs chauds. La probabilité de cet événement est trop faible dans les semi-conducteurs massifs. Dans les systèmes quantiques et notamment ceux de type II, la discrétisation de la densité d'états affecte considérablement la relaxation des porteurs photogénérés et réduit leur vitesse de refroidissement [37, 45]. Ce phénomène de génération multiple d'excitons a été observé pour des boîtes quantiques de Si, InAs, PbSe ou PbS. La figure 1.19 présente les résultats de plusieurs équipes travaillant avec des boîtes quantiques de PbSe. On observe que le rendement quantique dépasse 100 % et illustre par conséquent la présence du phénomène de génération multiple d'excitons pour des énergies au moins supérieures à deux fois celle du gap des nanocristaux [46].

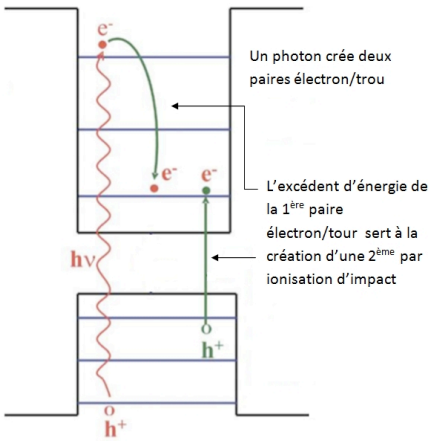


FIGURE 1.18 – Illustration du principe de la génération multiple d'excitons [45].

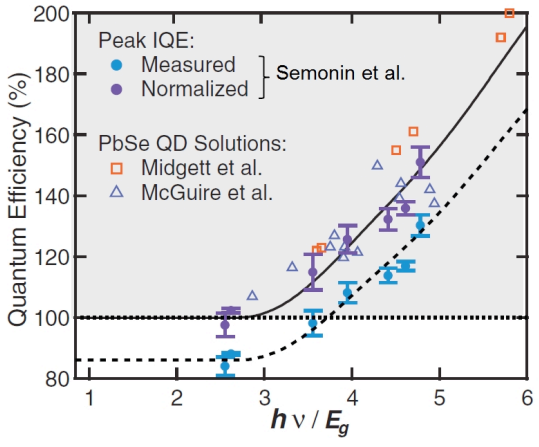


FIGURE 1.19 – Résultats expérimentaux de mesures de rendement quantique d'échantillons à base de nanocristaux de PbSe [46].

1.3 Choix et stratégie adoptés

1.3.1 Choix du matériau confiné

Le Si est le matériau le plus utilisé en tant qu'absorbeur dans les concepts de dispositifs photovoltaïques à base de boîtes quantiques, en raison de son abondance et d'une bonne connaissance des propriétés du Si massif (amplement étudiées en microélectronique).

Le Ge, placé dans la même colonne du tableau périodique des éléments, possède les mêmes propriétés générales que le Si, tout en présentant des avantages particulièrement intéressants.

Afin de réaliser un absorbeur solaire à base de nanocristaux et d'envisager l'industrialisation du procédé, les nanocristaux doivent être produits en quantité suffisante (la densité surfacique de nanocristaux doit être supérieure ou égale à 10^{13} particules.cm^{-2}). Dans le but de synthétiser des nanoparticules avec un système de pulvérisation, le taux de pulvérisation des matériaux doit être pris en compte. Ce taux est à peu près deux fois plus élevé pour le Ge (1,22) que pour le Si (0,53). Le taux de synthèse de nanocristaux de Ge sera donc deux fois plus élevé que celui de nanocristaux de Si.

Le rayon de Bohr du Ge est plus grand que celui du Si. Ainsi, les effets de confinement quantique apparaissent pour de plus grandes tailles de nanocristaux dans le cas de Ge. Une bonne maîtrise de la synthèse de nanocristaux de taille inférieure à 4 nm est technologiquement plus difficile à réaliser. En utilisant le Ge comme matériau confiné, la contrainte sur la taille des cristaux est relâchée.

Par ailleurs, l'énergie de gap du Ge massif (0,67 eV) est plus faible que celle du Si (1,1 eV). L'utilisation du Ge sous forme de nanocristaux offre donc une plus large gamme d'énergies de gap disponibles. Elle permet notamment l'absorption de photons dans le proche infra-rouge (1000 - 1800 nm). Ainsi, on obtient un meilleur recouvrement du spectre solaire avec des matériaux composés de nanocristaux de Ge.

Finalement, le bilan thermique peut également être réduit en utilisant du Ge, qui cristallise à une plus faible température que le Si ($\sim$ 800°C pour le Ge contre $\sim$ 1100°C pour le Si).

Toutes ces raisons justifient l'étude du Ge sous forme de boîtes quantiques.

1.3.2 Synthèse des boîtes quantiques

Dans le but de réaliser un matériau à énergie de gap variable, le contrôle de la taille des nanocristaux est indispensable. C'est pourquoi, nous allons étudier une méthode originale de dépôt sous vide par pulvérisation magnétron pour synthétiser des nanocristaux de Ge. Cette technique permet de synthétiser séparemment les nanoparticules et la matrice d'encapsulation et donc de pouvoir, en théorie, maîtriser la taille des nanoparticules synthétisées.

Nous allons dans un second temps, essayer de mettre en évidence des effets de confinement quantique dans les nanocristaux de Ge et de maîtriser ces effets à l'aide de leur taille et des hauteurs des barrières de potentiel.

1.3.3 Choix du dispositif étudié

Le travail de cette thèse consiste à montrer la faisabilité de réaliser un matériau absorbeur à énergie de gap ajustable pour des cellules solaires de troisième génération à base de boîtes quantiques. L'élaboration de ce matériau constitue la première étape de la réalisation d'une cellule solaire multi-jonctions à base de boîtes quantiques.

Ce matériau doit donc avoir les propriétés suivantes :
- avoir une forte absorption pour permettre la génération d'un maximum de paires électron - trou ;
- séparer efficacement les charges afin d'éviter les recombinaisons, pour cela la matrice de ZnO:Al nous paraît particulièrement intéressante à étudier ;
- l'extraction et la collecte des charges photogénérées. Pour cela, il faut appliquer un champ électrique suffisant (supérieur à l'attraction coulombienne) pour que les paires électron - trou ne soient plus liées par aucune force afin d'entraîner les porteurs vers les électrodes. La matrice de ZnO:Al est un bon conducteur et doit permettre une bonne collecte des électrons.

On peut alors envisager deux dispositifs tests pour :
- la mise en évidence d'un effet photoconducteur de nanocristaux de Ge dans une matrice de ZnO:Al. Dans ce cas, on applique un champ électrique externe pour extraire et collecter les porteurs photogénérés ;

– la mise en évidence d'un effet photovoltaïque, où la couche de nanocristaux de Ge est insérée dans une jonction p-i-n en tant que couche intrinsèque. Dans ce cas, on compte sur le champ interne de la jonction pour l'extraction et la collecte des porteurs.

1.4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, la notion de confinement quantique a été présentée et a pour principale conséquence la discrétisation des niveaux énergétiques des porteurs de charge dans ce matériau. La position de ces niveaux dépend en particulier de deux paramètres : la taille des boîtes quantiques et la hauteur des barrières de potentiel. Il est alors possible de modifier les effets de confinement quantique et donc d'ajuster l'énergie de gap en faisant varier ces deux paramètres.

Puis, nous avons vu l'intérêt d'utiliser des boîtes quantiques dans les dispositifs photovoltaïques. Les nanocristaux semiconducteurs présentent des solutions nouvelles permettant d'améliorer le rendement et de réduire les pertes dans les cellules solaires.

Pour réaliser un matériau absorbeur à base de boîtes quantiques, le Ge, utilisé comme matériau confiné, est un bon candidat pour l'application. Nous allons par conséquent, nous intéresser à la synthèse et à la caractérisation de nanocristaux de Ge dans les chapitres suivants. L'objectif est de tester le potentiel de la source à agrégats pour synthétiser un matériau à base de nanocristaux semiconducteurs pour des applications photovoltaïques.

Chapitre 2

Synthèse de nanoparticules de Ge

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la synthèse de nanoparticules de Ge. Un état de l'art présente les principales techniques de synthèse de nanocristaux de Ge. Leurs avantages et leurs inconvénients seront discutés. Nous décrirons ensuite notre technique de synthèse de nanoparticules : une source à agrégats. Une approche thermodynamique est proposée pour comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules. Enfin, nous étudierons les performances de la source à agrégats concernant le contrôle de la distribution de taille des nanoparticules et de leur densité surfacique.

2.1 Etat de l'art sur la synthèse de nanocristaux de Ge

Dans la littérature, différentes voies de synthèse de nanocristaux de Ge ont été étudiées. On peut classer ces techniques en trois catégories : la synthèse en voie liquide, solide ou gazeuse [47]. Selon la méthode de synthèse choisie, les nanocristaux sont formés soit seuls - en solution ou sous forme de poudre -, soit enrobés dans une matrice. Si les nanocristaux sont synthétisés seuls, il peuvent, dans un deuxième temps, être intégrés dans une matrice. Les principales techniques de chaque catégorie de synthèse sont présentées et comparées.

2.1.1 La synthèse en voie liquide

La croissance de nanocristaux de Ge par voie liquide est en général basée sur la réduction de $GeCl_4$ ou de GeI_2 à l'aide d'un agent réducteur du type $LiAlH_4$. La synthèse s'opère à une température comprise entre 300 et 400°C pendant plusieurs heures ou jours [48, 49, 50, 51]. La taille des nanocristaux synthétisés est généralement comprise entre 3 et 30 nm. La figure 2.1 présente des observations TEM (Transmission Electron Microscopy) de nanocristaux de Ge synthétisés par voie liquide. Le contrôle de la taille moyenne des nanocristaux peut, par exemple, être réalisé à l'aide de la quantité de GeI_2 introduite pendant la synthèse chimique [48], Cf. figure 2.2.

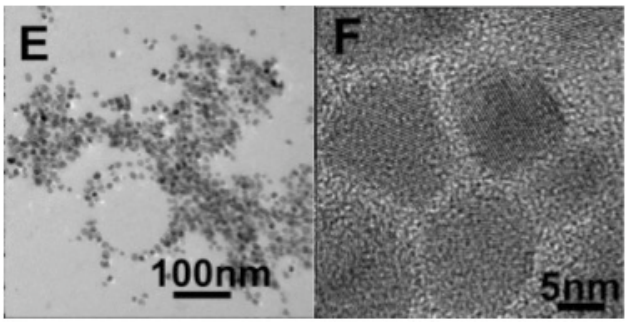


FIGURE 2.1 – Observations TEM de nanocristaux de Ge synthétisés par voie liquide [48].

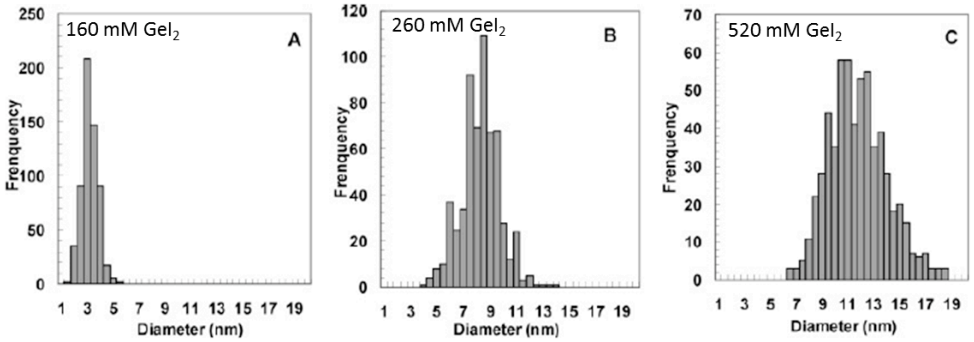


FIGURE 2.2 – Illustration du contrôle de la distribution de taille des nanocristaux de Ge, synthétisés par voie liquide, à l'aide de la quantité de GeI_2 [48].

2.1.2 La synthèse en voie solide

La synthèse en voie solide consiste en général à réaliser le dépôt d'une matrice d'encapsulation (typiquement de la silice SiO_2) en y incorporant une faible quantité de Ge. Différentes techniques

peuvent être utilisées pour réaliser ce dépôt : la co-pulvérisation, l'implantation ionique, l'ablation laser... Ces techniques seront détaillées par la suite. On réalise ensuite un recuit à haute température (entre 400 et 1100°C) qui précipite les nanocristaux de Ge dans la matrice. Les températures de recuit peuvent être légèrement supérieures à la température de fusion du Ge (938 °C) mais toujours inférieures à la température de fusion de la matrice ($\sim$ 1650°C pour la silice SiO_2), la synthèse s'opère donc par diffusion à l'état solide.

Une autre technique consiste à réaliser un broyage mécanique ou une gravure chimique d'un substrat de Ge cristallin massif pour en récolter des particules de taille nanométrique.

2.1.2.1 La co-pulvérisation

Cette technique est la plus utilisée et met en jeu le plus souvent la co-pulvérisation par magnétron radio fréquence (RF). Cette méthode consiste à co-pulvériser des cibles de deux matériaux différents : une cible pour la matrice d'encapsulation (généralement de la SiO_2) sur laquelle sont placées plusieurs petites cibles de Ge. On obtient ainsi un matériau composé de SiO_2 enrichie en Ge [20, 52, 53, 54, 55, 56].

La co-pulvération peut également être réactive. Cette fois-ci, on pulvérise une cible de Si et plusieurs petites cibles de Ge sous une atmosphère composée d'argon et d'eau. On dépose ainsi une couche de $SiGeO_x$, qui après recuit formera des nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_x [57, 58].

Jusqu'à présent avec cette voie de synthèse, les chercheurs ne se sont généralement intéressés qu'à des matrices de SiO_2. A partir de 2005, on commence à trouver des études pour lesquelles les nanocristaux de Ge sont encapsulés dans du nitrure de silicium (Si_3N_4), de l'oxyde de zinc (ZnO) ou de l'ITO, mélange d'oxyde d'indium (In_20_3) dopé à l'étain [15, 18, 59]. Des structures multicouches sont également explorées. Pour cela, on réalise soit un empilement de bicouches de Ge et de matrice d'encapsulation pure, soit des bicouches de matrice pure et de matrice enrichie en Ge [18, 59]. La technique de multi-couches permet d'avoir un meilleur contrôle vertical de la distance entre les particules, paramètre important pour les propriétés électriques du composant final (Cf. figure 2.3).

Avec ces techniques de pulvérisation, les tailles de cristaux obtenues sont comprises entre 4 et 11 nm. Ces tailles sont inféreures au rayon de Bohr du Ge et permettent d'obtenir des effets de confinement

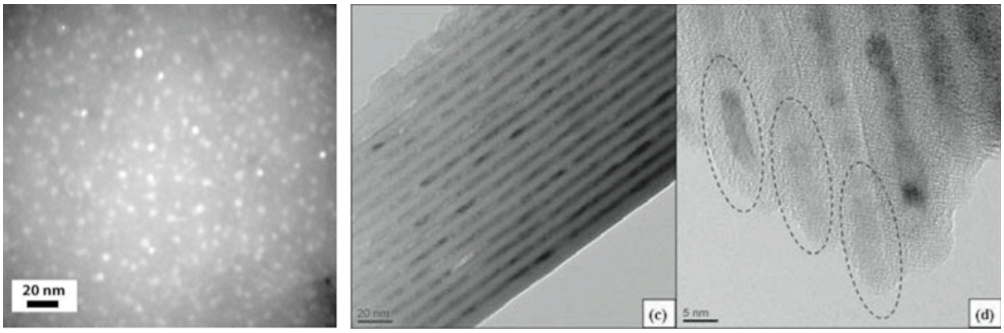


FIGURE 2.3 – Observations TEM de nanocristaux de Ge synthétisés par co-pulvérisation. A gauche, la synthèse a été réalisée à partir d'une monocouche, la répartition des cristaux est aléatoire [54]. Pour les deux images de droite, la techniques des multicouches a été utilisée [18].

quantique. Par conséquent, ces cristaux peuvent être utilisés en tant que boîtes quantiques.

Par ailleurs, la quantité de Ge incorporée dépend du nombre de cibles de Ge utilisées. La température de recuit et la quantité de Ge incorporée servent à contrôler la taille des cristaux.

2.1.2.2 L'implantation ionique

Une autre méthode consiste à implanter, à température ambiante, des ions de Ge dans une couche de SiO_2 ou de ZnO. On effectue ensuite un recuit de 20 minutes à 2 heures sous différentes atmosphères (argon, azote ou forming gaz (mélange d'azote et d'hydrogène)), à des températures comprises entre 400 et 1100°C, pour précipiter des nanocristaux de Ge dans la matrice, Cf. figure 2.4. Le contrôle de la taille des nanocristaux est réalisé à l'aide de la température de recuit et de la dose d'ions de Ge implantés [58, 60, 61, 62, 63]. On obtient des cristaux dont la taille moyenne généralement comprise entre 3 et 15 nm. Par ailleurs, les cristaux formés peuvent contenir des macles ou être le siège de contraintes compressives [60, 61]. Il a également été démontré avec des nanocristaux de Si que l'on peut facilement les doper en implantant également des atomes de dopants. Cette technique permet d'avoir un bon contrôle du dopage à l'aide de la dose de dopants implantée [64].

2.1.2.3 Autres méthodes de dépôt

On peut également réaliser un co-dépôt, par ablation laser (laser excimer pulsé à 248 nm) d'une cible pour la matrice d'encapsulation (SiO_2 ou Al_2O_3) et d'une autre cible de Ge. Dans cette étude, un

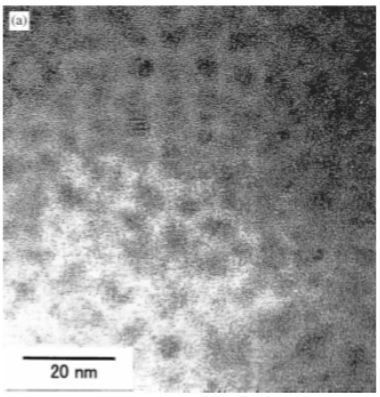


FIGURE 2.4 – Observations TEM de nanocristaux de Ge synthétisés par implantation ionique [62].

recuit de 2 min à 400°C, sous air ou azote, permet de former des nanocristaux, de 11 nm de diamètre, dans une matrice. Les nanocristaux réalisés sont composés d'un cœur de Ge cristallin et d'une coquille de GeO_2 [65, 66], Cf. figure 2.5.

Une autre technique consiste à déposer par CVD (Chemical Vapor Deposition) une couche de $Si_{1-X}Ge_X$ sur un substrat de Si préalablement oxydé à 550°C. La formation de nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_X s'effectue suite à un recuit sous forming gaz pendant 1 à 120 minutes et pour des températures comprises entre 750 et 850°C. On peut faire varier la taille des cristaux entre 6 et 13 nm, à l'aide de la température et de la durée de recuit [67], Cf. figure 2.6.

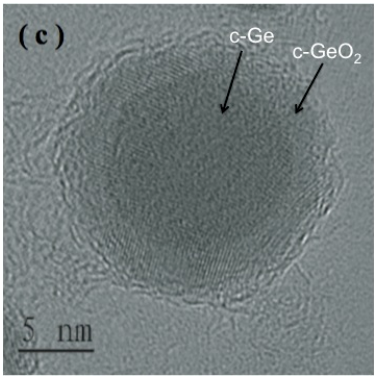


FIGURE 2.5 – Observations TEM d'une nanoparticule composée d'un cœur de Ge cristallin et d'une coquille de GeO_2 [65].

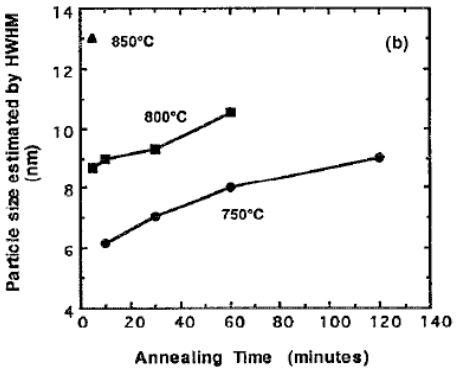


FIGURE 2.6 – Illustration de la dépendance de la taille des cristaux avec la température et la durée de recuit [67].

On trouve également une autre méthode où un dépôt par APCVD (Atmospheric Pressure Chemical

Vapor Deposition) est réalisé à partir de précurseurs liquides : TEOS (=$Si(OC_2H_5)_4$) pour le silicium de la matrice et TMG (=$Ge(OCH_3)_3$) pour le Ge. Les deux précurseurs réagissent avec de l'ozone pour former de la silice dopée au Ge. Pendant le dépôt, le substrat est maintenu à une température de 415°C. Un recuit sous azote à 700-800°C pendant 1 à 2 heures précipite des nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_2. La quantité de Ge dépend du rapport entre les différents gaz et la taille des nanocristaux dépend de la durée du recuit [68]. On obtient en général est nanocristaux de taille comprise entre 4 et 6 nm. On trouve aussi d'autres variantes de cette méthode utilisant d'autres précurseurs chimiques [69].

2.1.2.4 Le broyage mécanique

A partir d'un substrat de Ge, deux broyages mécaniques successifs permettent d'obtenir une large distribution de taille de cristaux : entre 7 et quelques centaines de nanomètres dont la taille moyenne est de l'ordre de 140 nm [70]. Seuls une faible quantité de cristaux (< 10 %) ont une taille inférieure au rayon de Bohr du Ge et permettent d'obtenir des effets de confinement quantique.

Une autre voie est l'utilisation de poudres de Ge commerciales de 150 μm, que l'on broie mécaniquement pour obtenir de plus petites tailles de particules [71]. Pour une durée de broyage supérieure à 20h, la taille moyenne des cristaux est inférieure à 20 nm.

Cette technique, par broyage mécanique, ne requière pas de traitement thermique pour obtenir des nanocristaux. Par contre, on obtient une large distribution de taille de cristaux avec une taille moyenne pas très bien contrôlée. Par ailleurs, les cristaux contiennent des contraintes en tension, Cf. figure 2.7, qui peuvent être relâchées par un recuit entre 300 et 550°C.

2.1.2.5 La gravure par laser

Des nanocristaux de Ge peuvent être élaborés à partir d'un substrat de Ge immergé dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Une irradiation laser (avec un laser argon continu à 514,5 nm) grave le substrat. La solution est ensuite rincée et séchée pour recueillir les nanocristaux de Ge (d'environ 4 nm) ainsi formés. On contrôle la taille des cristaux par la durée de gravure (entre 35 et 55 minutes) [72, 73].

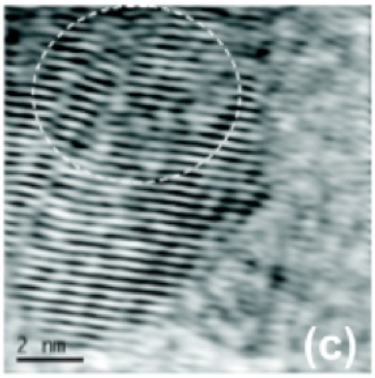


FIGURE 2.7 – Observation TEM d'un nanocristal de Ge, synthétisé par broyage mécanique, comportant des contraintes mécaniques [71].

2.1.3 La synthèse en voie gazeuse

Dans cette catégorie de synthèse, on forme une vapeur composée de Ge selon différentes méthodes : par évaporation, pulvérisation, ablation laser ou à partir de précurseurs gazeux. La vapeur est décomposée dans un plasma pour former des nanocristaux ou se condense en nanocristaux.

2.1.3.1 La CVD ou l'épitaxie

Dans un réacteur plasma, une solution de $GeCl_4$ est portée à ébullition sous un flux d'argon. La vapeur de $GeCl_4$:Ar produite est ensuite entraînée dans le réacteur avec deux autres gaz porteurs (argon et hydrogène) [47]. Dans le réacteur, un plasma est formé, l'hydrogène dissocie le $GeCl_4$ (pour s'associer avec le Cl) pour produire des nanoparticules de Ge (Cf. figure 2.8). Ces nanoparticules sont ensuite récoltées sur un substrat. Le temps de résidence des nanoparticules dans le plasma détermine la taille des nanoparticules. Le flux de $GeCl_4$ modifie la taille des nanoparticules et le rendement de synthèse. On obtient des tailles de nanoparticules entre 3 et 45 nm avec une dispersion entre 10 et 20 %. Avec cette méthode, on réduit considérablement le budget thermique car la cristallinité des nanoparticules dépend de la puissance appliquée pour former le plasma.

Une autre technique consiste à faire croître une fine couche de Si sur un substrat de Si préalablement désoxydé et passivé. Un dépôt par CVD de Ge (à partir d'un précurseur de GeH_4) sur une surface de Si, préalablement traitée avec du C_2H_4, permet de synthétiser des dômes de Ge auto-assemblés. La

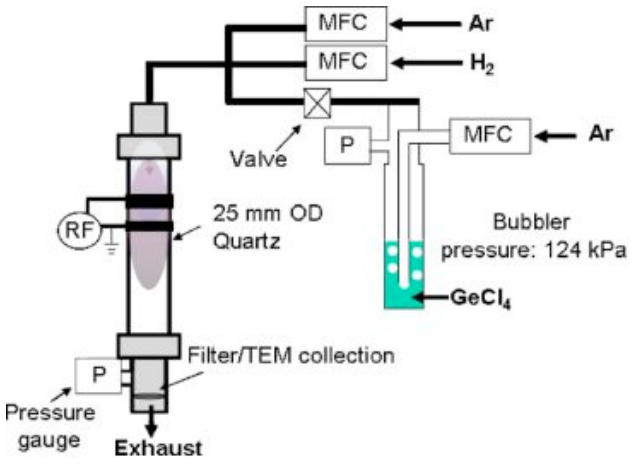


FIGURE 2.8 – Schéma de principe de la synthèse de nanocristaux à l'aide d'un réacteur plasma [47].

taille des dômes et leur densité dépendent de la durée du traitement au C_2H_4 [74].

Des nanocristaux de Ge peuvent également être formés par MBE (épitaxie par jet moléculaire) par évaporation thermique de Ge [75]. Le dépôt est très lent, permettant ainsi d'obtenir une croissance cristalline du matériau, le substrat de Si étant maintenu à 600°C. On obtient deux formes de plots de Ge : pyramidale ou en forme de dôme. Leur hauteur est comprise entre 1 et 11 nm et leur largeur entre 20 et 75 nm. Cette technique permet de contrôler le dopage des cristaux.

2.1.3.2 L'évaporation

Une méthode consiste à évaporer du Ge dans un creuset à très haute température (entre 1500 et 1900°C). Les atomes de Ge évaporés se refroidissent par des collisions avec le gaz porteur et se condensent en nanoparticules. On obtient des nanocristaux de taille comprise entre 1 et 20 nm [76, 77]. Saito et al. mettent notamment en évidence la présence de structures cristallines différentes de la structure diamant. La taille des cristaux est assez difficilement contrôlable et les distributions de tailles obtenues sont assez larges.

On peut également former des nanoparticules de Ge dans une matrice de GeO_2 à partir d'un dépôt de GeO supersaturé [16]. Pour cela, on évapore du Ge à 600 - 700°C sous un flux de gaz inerte (Ar ou He) contenant des impuretés d'oxygène et de vapeur d'eau. L'oxygène et la vapeur d'eau réagissent avec le Ge pour former une vapeur de GeO. Le gaz inerte est alors supersaturé en GeO. L'excès de

GeO se dépose par condensation. A la surface du substrat, le GeO se décompose en Ge et GeO_2. La taille des nanoparticules de Ge et leur fraction cristalline dépend de la température de condensation. Les échantillons sont ensuite recuits à une température comprise entre 500 et 580°C en fonction du type de substrat.

2.1.4 Discussion sur les différentes méthodes de synthèse

Le tableau 2.1 résume les différentes voies de synthèse de nanocristaux de Ge ainsi que leurs principales caractéristiques.

Pour les méthodes de synthèse en voie liquide, on obtient en général une gamme de tailles de particules assez large (3 - 30 nm). L'avantage de cette technique est que sous cette forme, les nanoparticules peuvent être caractérisées indépendamment de la matrice d'encapsulation. Elles peuvent, par conséquent, être facilement fonctionnalisées ou intégrées dans un dispositif. Cette technique possède cependant un inconvénient majeur qui est une très longue durée d'élaboration [47].

Par voie solide, la distribution de taille des nanoparticules ainsi que leur densité sont facilement contrôlables. La distance inter-particules reste cependant assez aléatoire. L'inconvénient majeur de cette technique est la formation de nanocristaux enfouis dans une matrice. Les auteurs concluent très souvent sur la présence d'un oxyde autour des nanocristaux. Cette méthode est la plus répandue pour la formation de nanocristaux de Si car l'oxyde de Si (SiO_2) est passivante, ce qui n'est pas le cas avec le Ge. La présence de la matrice d'encapsulation autour des cristaux rend leur surface difficilement accessible et limite considérablement les traitements de la surface des cristaux. Quant aux techniques de formation de nanoparticules isolées, la distribution de taille des nanoparticules est très difficilement contrôlable.

La synthèse des nanoparticules par voie gazeuse est réalisée indépendamment de celle de la matrice, ce permet de pouvoir agir aisément sur leur surface. Certaines méthodes de cette catégorie de synthèse (en particulier celle qui utilise un réacteur plasma) permettent d'avoir un bon contrôle de la distribution de taille et de la densité des nanocristaux. Ces méthodes représentent, par conséquent, un très bon compromis entre le contrôle de la distribution de taille des nanocristaux et de leur surface ; et un temps de fabrication compatible avec une éventuelle industrialisation du procédé.

Méthode	Taille des cristaux	Matrice	Température	Remarques
Synthèse chimique (1)	3-30 nm	-	synthèse : 300 - 400°C	-
Co-pulvérisation (2)	4-11 nm	SiO_2, Si_3N_4 ZnO, ITO	recuit : 700-1100°C	-
Implantation ionique (2)	3-15 nm	SiO_2, ZnO	recuit : 700-1000°C	cristaux sièges de contraintes
Co-dépôt CVD (2)	4-13 nm	SiO_2	substrat : 200 - 400°C recuit : 700 - 1100°C	-
Co-dépôt laser (2)	11 nm	SiO_2, Al_2O_3	recuit : 400°C	coquille de GeO_x
Broyage mécanique (2)	5 - qques 100 nm	-	-	large distribution de taille & contraintes dans les cristaux
Gravure laser (2)	$\sim$ 4 nm	-	-	-
CVD ou épitaxie (3)	3 - 75 nm	-	-	-
Evaporation ou pulvérisation (3)	1 - 20 nm	-	évaporation : 1500 - 1900 °C	-

TABLEAU 2.1 – Récapitulatif des techniques de synthèse de nanocristaux de Ge et de leurs performances. Synthèse par voie liquide : (1), solide : (2) et gazeuse : (3).

2.2 Technique de synthèse de nanoparticules par une source à agrégats

Cette partie vise à décrire le principe de synthèse des nanoparticules par la source à agrégats.

Cette technique de synthèse de nanoparticules est très peu utilisée [78, 79]. Seule une équipe de chercheurs chinois, de l'Université de Hong Kong, travaille sur une source à agrégats (par pulvérisation magnétron) pour la synthèse de nanoparticules de Ge, similaire à notre dispositif [78]. L'application visée est le stockage de données, les nanoparticules de Ge sont encapsulées dans une matrice de HfAlO. Pendant le dépôt de nanoparticules, la température du substrat est maintenue à 600°C et après un recuit de 45 minutes à 800°C sous azote, ils obtiennent des nanocristaux de Ge de taille comprise entre 5 et 30 nm.

La synthèse de nanoparticules semi-conductrices à l'aide de la source à agrégats n'ayant pas été étudiée précédemment dans le laboratoire, ce chapitre présente le travail exploratoire réalisé sur la compréhension du phénomène de synthèse de nanoparticules ainsi que les performances de ce dispositif dans le cas du Ge.

2.2.1 Synthèse de nanoparticules

Les nanoparticules sont produites dans une source à agrégats, Nanogen 50, commercialisée par la société Mantis Deposition Ltd. [80]. Cette source est une colonne, attenante à la chambre de dépôt, dans laquelle se trouve un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron (Cf. figure 2.9). Avant dépôt, on procède à un vide poussé, typiquement $\sim 8.10^{-8}$ Torr, dans la source à agrégats et la chambre de dépôt. Le but est de favoriser la pureté des échantillons élaborés et de limiter l'oxydation des nanoparticules.

En introduisant de l'argon dans la source et en appliquant une différence de potentiel entre la cible et l'anode (anneau placé autour du magnétron), on crée un champ électrique qui ionise les atomes d'argon et forme un plasma. Ces ions d'argon bombardent la cible de Ge et en arrachent des atomes. Le magnétron est composé de deux aimants concentriques de polarité inverse. Ces aimants créent un champ magnétique qui confine près de la cible les électrons secondaires (électrons éjectés de la

cible sous l'effet du bombardement ionique). Le dispositif magnétron permet ainsi d'augmenter la probabilité d'ionisation des atomes d'argon ainsi que le rendement de pulvérisation.

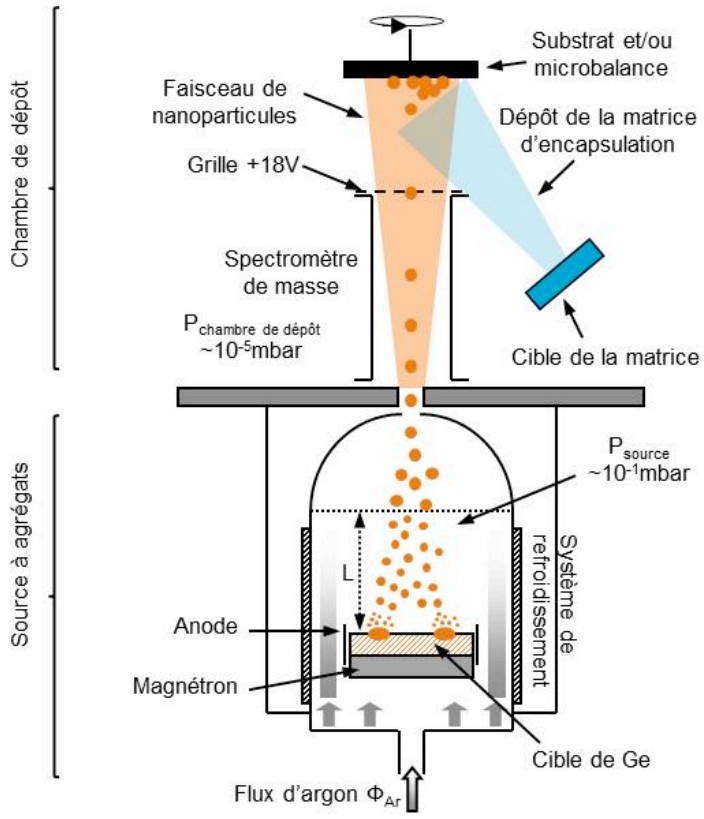


FIGURE 2.9 – Schéma représentant la source à agrégats (cas du Ge).

Autour de la cible se trouve alors une vapeur composée d'atomes de Ge. Ces atomes sont entraînés en direction de la sortie de la source par le flux d'argon. Pendant leur parcours dans la source, la vapeur atomique de Ge est refroidie par le système de refroidissement des parois de la source et par le flux d'argon. Les atomes de Ge s'agrègent et forment des nanoparticules de plus en plus grosses. Les nanoparticules sont ensuite accélérées par la différence de pression entre la source et la chambre de dépôt. Un substrat ou une microbalance à quartz permettent de recueillir le dépôt de nanoparticules.

Les paramètres expérimentaux sont le courant appliqué sur le magnétron (I_{mag}), le débit d'argon (Φ_{Ar}) et la position du magnétron dans la source (L).

Les nanoparticules étant formées à proximité du plasma d'argon, elles sont chargées négativement par les électrons du plasma.

2.2.2 Mesure de la distribution de la taille des nanoparticules

Un spectromètre de masse, équipé d'une grille polarisée positivement (18 V), est placé à la sortie de la source. La grille polarisée mesure un courant, lors du passage des nanoparticules, correspondant au nombre de nanoparticules chargées qui la traverse par unité de temps. On peut alors estimer le nombre de particules déposées.

Le spectromètre de masse délivre un champ électrique qui impose une trajectoire aux particules chargées électriquement [81]. Seules les particules ayant un certain rapport masse sur charge peuvent suivre la trajectoire imposée. Les autres sont déviées et ne parviennent pas jusqu'au substrat, Cf. figure 2.10. De cette manière, le spectromètre de masse permet de filtrer les nanoparticules en fonction de leur taille et par conséquent de contrôler la distribution de taille des nanoparticules.

Par ailleurs, en modifiant le champ électrique, on peut balayer une gamme de tailles de nanoparticules. Le relevé du courant mesuré par la grille, en fonction de la taille de nanoparticules imposée par le champ électrique, fournit la distribution de la taille de nanoparticules synthétisées.

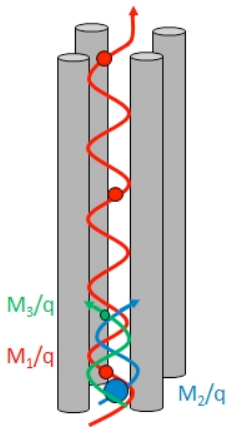


FIGURE 2.10 – Illustration du principe de sélection en taille du spectromètre de masse.

2.2.3 Encapsulation des nanoparticules - Formation de nanocomposites

Dans la chambre de dépôt se trouve un autre procédé de dépôt, utilisant la pulvérisation par faisceau d'ions et servant à élaborer la matrice d'encapsulation (Cf. figure 2.11). A l'aide d'un canon ionique, des ions d'argon bombardent la cible du matériau d'encapsulation et en éjectent des atomes

qui se déposent sur le substrat. Le porte-échantillon est commun aux dépôts de nanoparticules et à ceux de la matrice. Ainsi, les nanoparticules peuvent être enrobées in-situ, sous vide. Pour homogénéiser les dépôts, le porte-échantillon est mis en rotation.

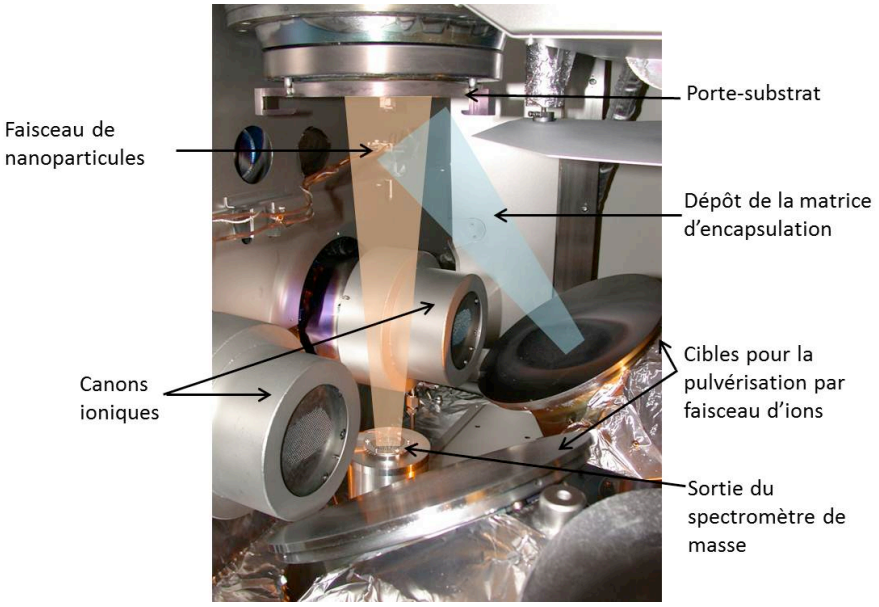


FIGURE 2.11 – Photographie de l'intérieur du dispositif de dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions.

Différents types d'échantillons peuvent être élaborés :

- des nanoparticules encapsulées. Les nanoparticules sont enrobées de part et d'autre par la matrice ;
- plusieurs multicouches de nanoparticules et de matrice ;
- ou finalement, un co-dépôt entre les nanoparticules et la matrice.

2.3 Etude des conditions de nucléation dans la source à agrégats

Dans la source à agrégats, la synthèse des nanoparticules se déroule en deux phases : la nucléation de germes et leur croissance en nanoparticules. La phase de nucléation est particulièrement importante et détermine la formation des nanoparticules. Une approche thermodynamique de la nucléation, appliquée à la source à agrégats, est présentée. Cette étude permettra de mettre en évidence le paramètre prédominant pour la synthèse de nanoparticules.

2.3.1 La théorie de la nucléation

La théorie de la nucléation est présentée dans de nombreux ouvrages [82, 83]. Une description du phénomène de changement de phase permet d'expliquer le processus de nucléation.

2.3.1.1 Changement de phase et énergie d'activation

Considérons un système d'atomes qui passent de l'état vapeur à l'état condensé où ils sont regroupés en agrégats, Cf. figure 2.12. L'état d'un système thermodynamique évolue de manière à minimiser son enthalpie libre ou fonction de Gibbs (G=U+PV-TS).



FIGURE 2.12 – Illustration du changement d'état.

Lors de la formation de la phase condensée, deux phénomènes sont en compétition pour la formation des germes. D'un côté, la formation de la surface de l'état condensé requiert de l'énergie et augmente l'enthalpie du système. D'un autre côté, la croissance de la nouvelle phase libère de l'énergie et réduit l'enthalpie libre. La variation de l'enthalpie libre ($\Delta G(i)$) dûe à la formation d'un germe de i atomes s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta G(i) = 4\pi r^2 \sigma_s - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Delta\mu$$

avec r le rayon du germe, σ_s l'énergie de surface, ρ la densité massique du Ge et $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique entre la phase vapeur et la phase condensée.

La variation d'enthalpie libre en fonction du nombre d'atomes contenus dans un germe est présentée sur la figure 2.13. Pour de petits germes, les phénomènes de surface sont prédominants jusqu'à une taille critique, correspondant à i^* atomes. Pour un nombre d'atomes supérieur à i^*, les phénomènes de volume sont prépondérants. Pour que le système puisse évoluer d'un état à l'autre, il faut franchir une barrière d'énergie, dite énergie d'activation. Cette énergie correspond à l'enthalpie libre pour la taille critique des germes ($\Delta G(i^*)$). Cette énergie fournie, le système évolue spontanément et de manière

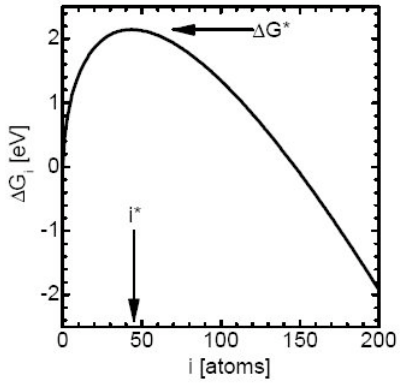


FIGURE 2.13 – Variation d'enthalpie libre en fonction de la taille des germes [83].

irréversible vers la nouvelle phase, énergétiquement plus stable. Si l'énergie fournie n'est pas suffisante, le germe n'est pas stable et se dissocie en atomes.

2.3.1.2 Taux de nucléation

Le taux de transition entre les deux phases est appelé taux de nucléation. Ce taux (J) s'écrit :

$$J(T) = \frac{\Delta G(i^*, T)}{3i^*\pi kT} \times \alpha_{i^*} \times N_{i^*}$$

et dépend de l'enthalpie libre ($\Delta G(i^*, T)$) nécessaire à la formation d'agrégats de taille critique i^*, du taux de capture α_{i^*} (capacité à capturer de nouveaux atomes), de la densité de germes à l'équilibre N_{i^*} et de la température de la vapeur T [82]. Plus de détails sur la formulation de cette relation sont donnés dans l'article [84].

A l'aide des grandeurs thermodynamiques du Ge et des conditions expérimentales (profil de température dans la source, Cf. figure 2.19), on peut déterminer la dépendance en température du taux de nucléation (Cf. figure 2.14).

Le taux de nucléation a une forme asymétrique. On remarque que la nucléation n'est permise que sur une plage de température ($\sim$ 50 K à 575 K) et est maximale pour une température donnée (267 K, soit $\sim$ -6°C). Ainsi, les germes stables (qui vont par la suite croître en nanoparticules) ne peuvent se former que si la température de la vapeur est comprise dans cette plage de température. Par ailleurs, pour optimiser le taux de synthèse des nanoparticules, il faut que la température de la vapeur soit

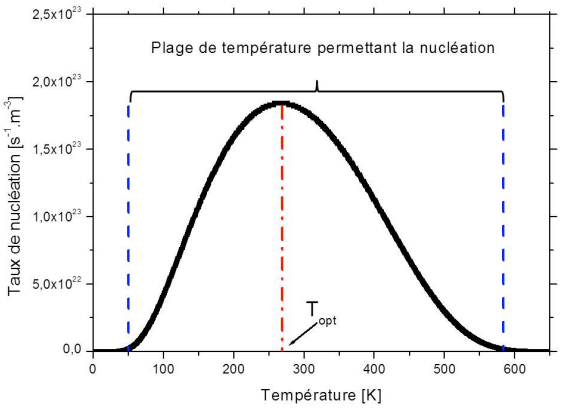


FIGURE 2.14 – Variation du taux de nucléation en fonction de la température, cas du Ge.

proche de la température optimale pour la nucléation (267 K).

En conclusion, la nucléation dépend principalement de deux paramètres modulables : la température et le nombre d'atomes.

2.3.2 Etude des conditions expérimentales de nucléation

Dans cette partie, nous allons étudier expérimentalement l'influence de la température, et en particulier du profil de température dans la source, sur la nucléation et la distribution de taille des nanoparticules de Ge.

2.3.2.1 Influence du profil de température dans la source

Nous avons introduit un thermocouple dans la source à agrégats pour déterminer le profil de température pendant son fonctionnement. La température a été mesurée le long de l'axe de la source, pour différentes distances entre la cible et le thermocouple (Cf. figure 2.15a). La température décroît, de manière plutôt linéaire, en s'éloignant de la cible. On remarque que la température arrive dans la plage de température permettant la nucléation (plage déterminée à partir de la figure 2.14) pour une distance cible/thermocouple supérieure à environ 50 mm. La nucléation n'est donc thermodynamiquement possible qu'après cette valeur.

La figure 2.15b est une représentation horizontale de la source à agrégats. Ces mesures thermiques indiquent qu'à partir d'une distance supérieure à 50 mm de la cible, la vapeur atomique de Ge se condense en germes stables. La nucléation s'établit dans toute la zone entre entre 50 et 130 mm de la cible. Il reste alors une distance inférieure à 70 mm, avant la sortie de la source, pour la croissance des germes en nanoparticules. Plus un germe se forme loin de la cible, plus la distance à parcourir avant la sortie de la source est faible et plus le temps restant pour sa croissance en nanoparticule est réduit. La figure 2.16 présente une distribution de taille typique de nanoparticules, mesurée avec le spectromètre de masse. Dans ce cas, les petites nanoparticules (< 4 nm) sont réalisées à partir de germes formés près de la sortie de la source et inversement les grosses nanoparticules (> 7 nm) sont issues de germes ayant nucléés très tôt dans la source, Cf. figure 2.16.

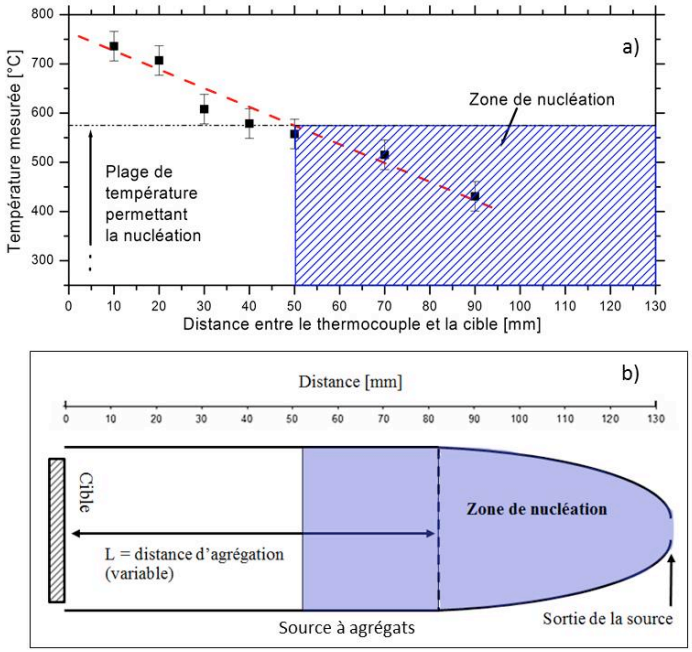


FIGURE 2.15 – (a) : Mesures de température le long de l'axe de la source à agrégats. (b) : Représentation horizontale de la source à agrégats.

Par conséquent, nous avons établi un lien direct entre le profil de température dans la source à agrégats, le taux de nucléation et la distribution de taille des nanoparticules.

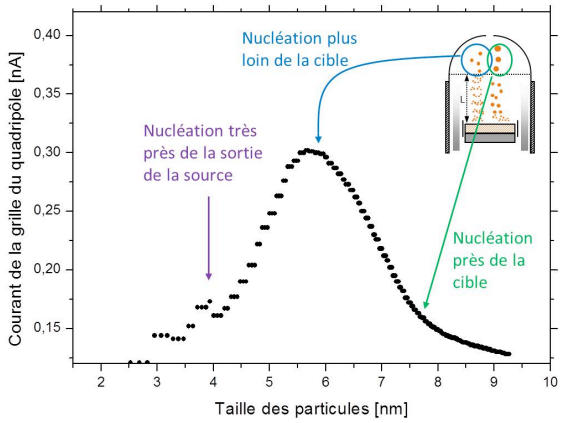


FIGURE 2.16 – Distribution de taille typique de nanoparticules de Ge sythétisées avec la source à agrégats. Illustration de la dépendance entre la taille des nanoparticules et l'endroit où a lieu la nucléation.

2.3.2.2 Modification du profil de température dans la source

Deux exemples de modification du profil de température dans la source ont été étudiés.

a) Effet du système de refroidissement

Dans un premier temps, nous avons modifié le système de refroidissement des parois de la source en modifiant la température de l'eau circulant dans ce système. Pour cela, un thermostat a été installé sur le circuit d'eau de refroidissement des parois de la source. Pour différentes températures de l'eau de refroidissement (comprises entre 20 et 80°C), la distribution de taille des nanoparticules a été mesurée. La figure 2.17 présente l'effet du réchauffement de l'eau de refroidissement sur la distribution de taille des nanoparticules. On observe un effondrement de la distribution de taille avec l'augmentation de la température. La quantité de nanoparticules synthétisées diminue donc avec la dégradation du système de refroidissement.

La figure 2.18 présente l'évolution de la taille des particules en fonction de la température de refroidissement, courbe déduite des mesures de la figure 2.17. On constate qu'en réduisant l'efficacité du système de refoidissement, la taille des nanoparticules diminue.

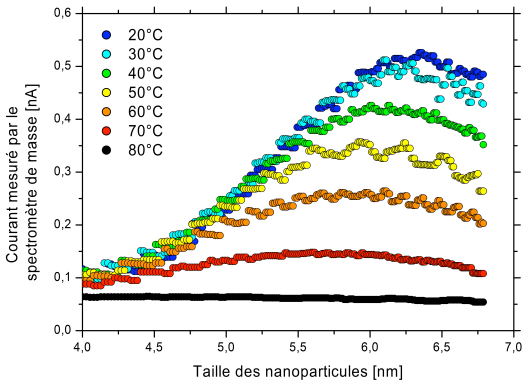


FIGURE 2.17 – Effet de la température de l'eau de refroidissement des parois de la source sur la distribution de taille des nanoparticules de Ge.

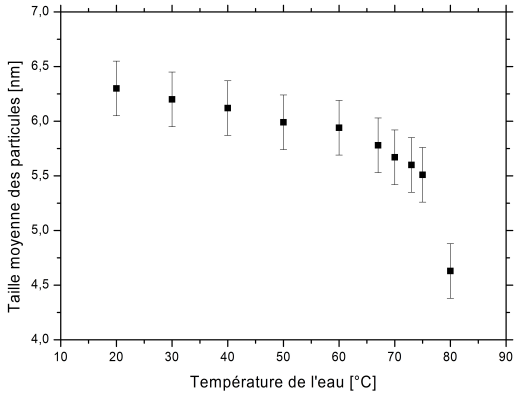


FIGURE 2.18 – Effet de la température de l'eau de refroidissement des parois de la source sur la taille moyenne des nanoparticules de Ge.

En effet, en réduisant l'efficacité du système de refroidissement, la vapeur atomique de Ge est moins refroidie. La température régnant dans la source à agrégats s'éloigne donc de la température optimale permettant un taux de nucléation maximal (267 K, Cf. figure 2.14). Par conséquent, la zone de nucléation se déplace vers la sortie de la source. Ceci entraîne une nucléation plus tardive et donc :

- une plus faible quantité de germes formés et donc de nanoparticules synthétisées ;
- un temps de croissance plus faible et donc une taille moyenne de nanoparticules réduite.

En conclusion, nous avons montré expérimentalement l'influence du profil de température sur le taux de nucléation et la distribution de taille des nanoparticules.

b) Effet du magnétron

Nous avons également étudié l'influence du magnétron sur la synthèse des nanoparticules. Pour cela, deux magnétrons différents ont été utilisés. La figure 2.19 présente les mesures thermiques réalisées, lorsque la source à agrégats est en fonctionnement pour les deux magnétrons et des conditions expérimentales identiques. Pour le magnétron 2, la température est stable jusqu'à une distance de 50 à 60 mm de la cible, puis elle diminue et passe dans la zone de nucléation après 80 mm de la cible. On remarque que pour le magnétron 2, la zone de nucléation est plus courte et commence plus loin

de la cible que pour le magnétron 1.

La figure 2.20 montre l'évolution de la quantité de nanoparticules déposées, mesurée à l'aide d'une microbalance à quartz. Pour le magnétron 2, la masse du quartz n'évolue pas alors que pour le magnétron 1, elle augmente linéairement. Il en résulte que la configuration de la source avec le magnétron 2 ne permet pas de synthétiser des nanoparticules, contrairement à l'autre configuration. Pour la configuration avec le magnétron 1, à partir de la taille moyenne des nanoparticules synthétisées pendant ce dépôt (7,3 nm, mesurée par le spectromètre de masse), on estime la vitesse de dépôt à $1{,}4.10^{8}$ particules.cm^{-2}.s^{-1}, soit $\sim 5.10^{11}$ particules.cm^{-2}.h^{-1}.

L'évolution de la quantité de nanoparticules dans ces deux configurations est en accord avec les mesures thermiques qui prédisent une nucléation thermodynamiquement très peu favorable dans le cas du magnétron 2.

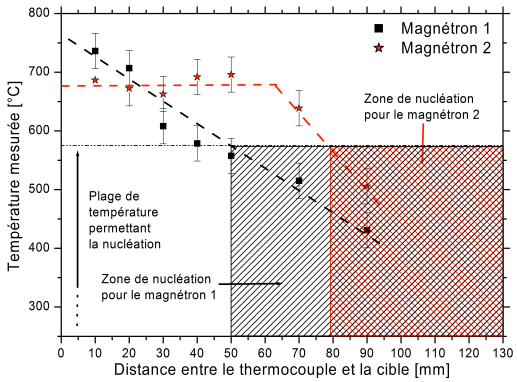


FIGURE 2.19 – Mesures de température le long de l'axe de la source pour les deux magnétrons étudiés.

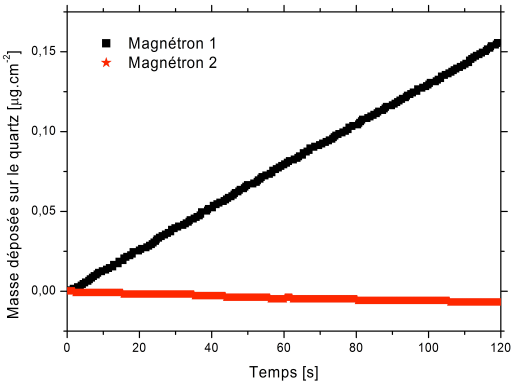


FIGURE 2.20 – Evolution de la masse du quartz lorsque la source à agrégats est en fonctionnement pour les deux configurations de magnétron.

Cette étude permet de mettre en évidence le lien entre la structure magnétique du magnétron et la formation de nanoparticules. En particulier, des mesures du champ magnétique des aimants des deux magnétrons, présentées dans l'annexe A, ont montré que le magnétron 2 est beaucoup plus déséquilibé que le premier. La figure 2.21 illustre les lignes de champ magnétique pour un magnétron équilibré et déséquilibré.

Dans le cas d'un magnétron déséquilibré, toutes les lignes de champ ne rebouclent pas sur le

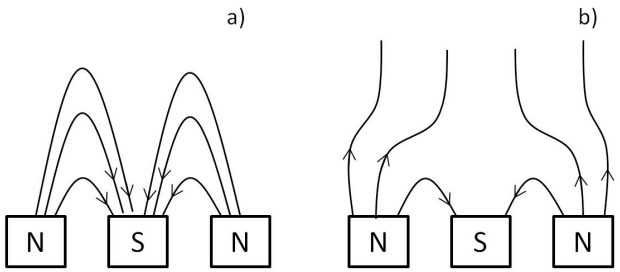


FIGURE 2.21 – Illustration des lignes de champ magnétique pour un magnétron équilibré (a) et déséquilibré (b), vue en coupe.

magnétron. Une partie des lignes de champ s'échappent donc dans la source. Les électrons secondaires, émis suite au bombardement de la cible, tournent autour des lignes de champs. Par conséquent, les lignes de champs qui ne rebouclent pas, entraînent avec elles des électrons secondaires. Ces électrons augmentent ainsi l'agitation thermique dans la source et échauffent la vapeur atomique. C'est pourquoi dans le cas du magnétron 2, très déséquilibré, la température dans la source est plus élevée.

En réduisant le déséquilibre du magnétron, on diminue la température dans la source à agrégats et on augmente ainsi le taux de nucléation. Par conséquent, il est possible d'augmenter le rendement de synthèse de nanoparticules en améliorant uniquement la structure du magnétron, sans avoir recours à une onéreuse modification du système de refroidissement de la source à agrégats. Ce résultat a fait l'objet d'un brevet [85].

Pour finir, le magnétron 2 ne permettant pas de synthétiser des nanoparticules de Ge, tous les dépôts de nanoparticules ont été effectués avec le magnétron 1.

2.4 Performances de la source à agrégats

Dans le premier chapitre, nous avons décrit l'influence de la taille des nanoparticules sur les effets de confinement quantique et en particulier sur la modulation de l'énergie de gap. Pour arriver à maîtriser le confinement quantique dans un matériau composé de nanoparticules, il est nécessaire de pouvoir contrôler précisément leur distribution de taille.

Cette partie se consacre donc à la description des performances de la source à agrégats concernant

la maîtrise de la distribution de taille des nanoparticules et le contrôle de la densité surfacique de nanoparticules déposées.

2.4.1 Comparaison des distributions de taille des nanoparticules mesurées in-situ et après dépôt

Pour vérifier la validité des distributions de taille des nanoparticules de Ge mesurées par le spectromètre de masse, nous avons comparé cette distribution de taille avec celle déterminée après dépôt par AFM (Atomic Force Microscopy). La méthode de détermination de la distribution de taille des nanoparticules par AFM est présentée dans l'annexe B.

La figure 2.22 compare les distributions de tailles obtenues à l'aide de ces deux moyens de caractérisation. La distribution fournie par le spectromètre de masse est centrée sur 6,0 nm avec une dispersion de ± 15,6 %. L'histogramme de taille obtenu à partir des mesures AFM a été approximé par une gaussienne, on obtient une distribution centrée sur 6,4 nm avec une dispersion de ± 13,2 %. Etant donné la précision de mesure par AFM (∼ 0,3 nm), ces deux mesures de la distribution de taille des nanoparticules sont en accord.

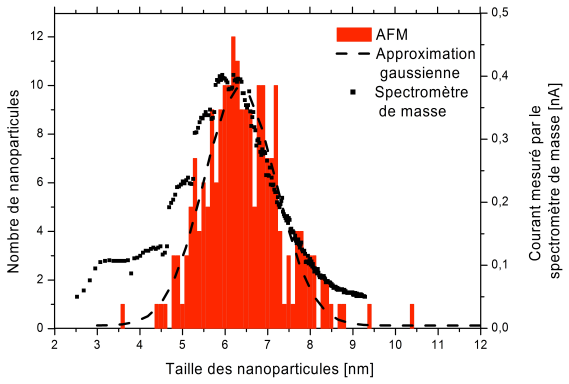


FIGURE 2.22 – Comparaison entre la distribution de taille mesurée par le spectromètre de masse (ligne continue) et celle déterminée à l'aide d'image AFM du dépôt de nanoparticules de Ge (histogramme rouge et approximation gaussienne en pointillé).

Le faible écart de 0,4 nm sur la taille moyenne des nanoparticules peut provenir de leur oxydation lors de leur exposition à l'air pour les observations AFM. Par ailleurs, la masse volumique du Ge

cristallin massif est utilisée pour déterminer la distribution de taille founie par le spectromètre de masse. Une différence de masse volumique entre le Ge cristallin massif et les nanoparticules peut également expliquer l'écart entre les deux tailles moyennes de nanoparticules estimées.

Par ailleurs, on rappelle que le spectromètre de masse mesure un rapport masse sur charge (ou taille de particule sur charge) et considère qu'une particule ne possède qu'une charge. Le bon accord entre la distribution de taille fournie par le spectromètre de masse et celle mesurée après dépôt signifie que les particules détectées par le spectromètre de masse sont effectivement chargées une fois négativement.

2.4.2 Contrôle de la distribution de la taille des nanoparticules

La source à agrégats offre deux moyens qui doivent permettre de contrôler de la distribution de taille des nanoparticules :

- les paramètres expérimentaux ;
- un filtrage des nanoparticules en taille à l'aide du spectromètre de masse.

Nous allons étudier l'influence de ces deux moyens sur la distribution de taille des nanoparticules.

2.4.2.1 A l'aide des paramètres expérimentaux

L'influence des trois paramètres expérimentaux, à savoir : le courant appliqué sur le magnétron (I_{mag}), le débit d'argon (Φ_{Ar}) et la position du magnétron dans la source (L) a été analysée, Cf. figure 2.9. Les distributions de taille des nanoparticules de Ge ont été mesurées à l'aide du spectromètre de masse.

La figure 2.23 présente l'évolution de la distribution de taille des nanoparticules de Ge en fonction du courant appliqué sur le magnétron. On remarque que la taille des nanoparticules et leur quantité augmentent avec le courant appliqué sur le magnétron. En augmentant le courant de 200 à 300 mA, la taille moyenne des nanoparticules se décale de 6,0 à 7,4 nm. En effet, en augmentant le courant appliqué sur le magnétron, une plus grande quantité d'atomes est éjectée de la cible et est disponible pour la formation des nanoparticules. Etant donné que le taux de nucléation dépend du nombre d'atomes de Ge, il en résulte une synthèse de nanoparticules plus grosses et en plus grande quantité.

Cette étude a également été réalisée en faisant varier la position du magnétron dans la source L. La figure 2.24 présente les distributions de tailles des nanoparticules de Ge pour deux positions du magnétron dans la source : 40 et 80 mm. On remarque qu'en rapprochant le magnétron de la sortie de la source, la taille et la quantité de nanoparticules synthétisées sont réduites. En effet, lorsqu'on rapproche le magnétron de la sortie de la source, on décale également le profil de température vers la sortie de la source, ce qui a pour effet de réduire la zone d'agrégation, Cf. figure 2.15. Ceci explique une synthèse de nanoparticules plus petites et en plus faible quantité.

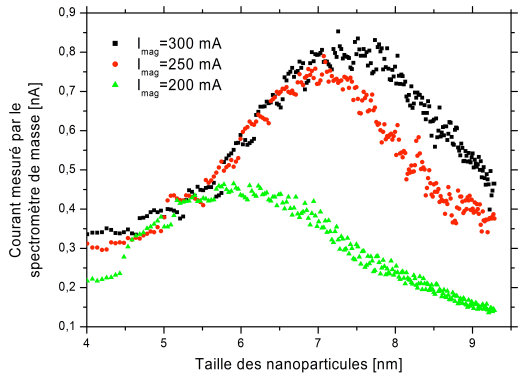


FIGURE 2.23 – Evolution de la distribution de taille des nanoparticules de Ge en fonction du courant appliqué sur le magnétron.

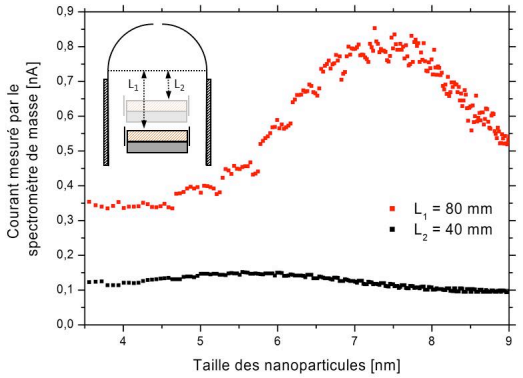


FIGURE 2.24 – Evolution de la distribution de taille des nanoparticules de Ge en fonction de la position du magnétron dans la source.

Le dernier paramètre de fonctionnement de la source à agrégats est le débit d'argon. Ce paramètre a une triple influence. Il modifie les conditions thermiques régnant dans la source en refroidissant plus ou moins la vapeur atomique (débit élevé, refroidissement important) et déplace ainsi la zone de nucléation dans la source. Ce paramètre influe aussi sur la probabilité de collision entre les atomes de Ge et les agrégats. A forte pression, la probabilité de collision est élevée, favorisant ainsi la formation de grosses particules. Pour finir, le débit de gaz modifie le temps de résidence des atomes, germes ou particules dans la source. En appliquant un fort débit de gaz, les atomes de Ge sont accélérés, ce qui réduit la durée de croissance des germes. Expérimentalement, il est assez difficile de faire varier ce paramètre tout en conservant la nucléation, ceci permet de conclure sur l'influence prédominante du débit de gaz sur les conditions thermiques.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de décaler la distribution de taille des nano-

particules de Ge à l'aide des paramètres expérimentaux de la source à agrégats.

2.4.2.2 A l'aide du spectromètre de masse

Si toutes les nanoparticules synthétisées sont chargées électriquement, le spectromètre de masse peut décaler la taille moyenne des nanoparticules ou agir sur la forme de leur distribution de taille.

Nous avons étudié l'influence du spectromètre de masse sur la distribution de taille des nanoparticules. Pour cela, la distribution de taille des nanoparticules synthétisées a été mesurée avant dépôt. La taille moyenne est de 7,8 nm (Cf. figure 2.25). Pour observer un décalage de la taille moyenne des nanoparticules, on filtre avec le spectromètre de masse à une valeur de taille dans le pied de la distribution : 5,5 nm. Pour finir, la distribution de taille des nanoparticules déposées a été estimée à partir d'observation AFM. Sur la figure 2.25, la distribution de taille des nanoparticules déposées (obtenue par AFM) est comparée à la distribution de taille mesurée avant le dépôt et la valeur de taille filtrée.

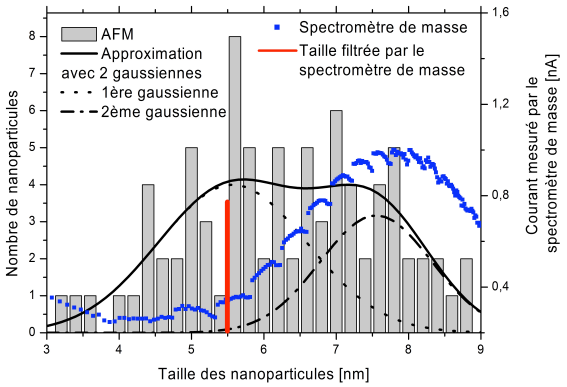


FIGURE 2.25 – Comparaison entre la distribution de taille des nanoparticules filtrées (histogramme gris et approximation avec deux gaussiennes) avec celle mesurée avant le filtrage (en bleu) et la valeur de taille filtrée (en rouge).

La distribution de taille des nanoparticules filtrées semble être composée de deux familles de nanoparticules. Cette distribution a été approximée à l'aide de deux gaussiennes dont l'une est centrée sur 5,6 ± 0,2 nm et la seconde sur 7,6 ± 0,2 nm. La première correspond donc à une distribution de nanoparticules filtrées et la seconde à la distribution de taille initiale des nanoparticules. Par conséquent, cette expérience permet de montrer que seule une partie des nanoparticules est électriquement

chargée et peut être filtrée. L'autre partie des nanoparticules ne subit pas l'influence du spectromètre de masse et fournit la distribution de taille des nanoparticules synthétisées, initialement déterminée par le spectromètre de masse.

Par ailleurs, la distribution de taille initiale a été déterminée à l'aide du spectromètre de masse, c'est-à-dire à partir des nanoparticules chargées. Nous pouvons donc conclure que la distribution de taille des nanoparticules chargées est représentative de la distribution de taille de la totalité des nanoparticules (chargées et non chargées).

2.4.3 Contrôle de la densité surfacique

Afin de réaliser des échantillons comparables, il est nécessaire de connaître la quantité de matériau déposée.

La grille du spectromètre de masse nous renseigne sur la quantité de nanoparticules chargées synthétisées. On considère que les nanoparticules chargées possèdent une seule charge négative et que le rapport entre le nombre de nanoparticules chargées sur le nombre total de nanoparticules synthétisées ne varie pas. Le flux de nanoparticules chargées (Φ, en particules.cm^{-2}) traversant la grille du spectromètre de masse est directement proportionnel au courant collecté par la grille du spectromètre de masse (I_g) :

$$\Phi = \frac{I_g}{e \times S}$$

avec e la charge de l'électron et S la surface de la grille, $S \sim 2$ cm^2.

Ce flux de nanoparticules vient ensuite s'étaler sur l'échantillon. Afin d'établir un lien entre le nombre de nanoparticules chargées détectées par la grille et la densité surfacique de nanoparticules déposées, il est nécessaire de déterminer le profil de répartition des nanoparticules sur l'échantillon. Pour cela, la cartographie d'un dépôt de nanoparticules a été réalisée par AFM. Plusieurs images AFM ont été prises à partir du centre du porte-échantillon en s'éloignant sur un rayon. Nous rappelons que pour assurer une bonne homogénéité du dépôt, le porte-échantillon a été mis en rotation.

La figure 2.26 montre des images AFM prises à différents endroits de l'échantillon. L'image 2.26a correspond au centre du porte-échantillon et les images b, c et d ont été réalisées en s'éloignant sur un rayon (respectivement de 3, 5 et 6 cm du centre). Ces images illustrent la variation de densité surfacique

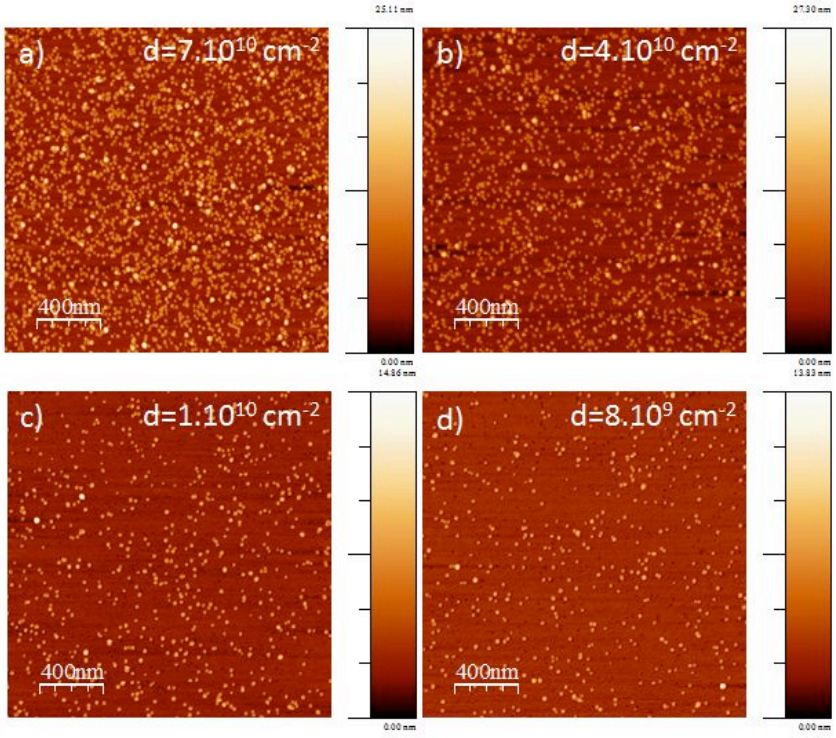


FIGURE 2.26 – Cartographie de la densité de nanoparticules de Ge déposées sur un substrat de Si. Images AFM réalisées au centre du porte-échantillon : a, et décalées de respectivement 3 cm, 5 cm et 6 cm pour les images b, c et d.

des nanoparticules sur l'échantillon. On remarque que la densité surfacique de nanoparticules varie quasiment d'un facteur 10 en s'éloignant de 6 cm du centre du faisceau de nanoparticules. On constate également que les nanoparticules se répartissent aléatoirement sur le substrat.

A partir de la série d'images AFM, le profil de la distribution de densité surfacique de nanoparticules est présenté sur la figure 2.27. On remarque que le profil du faisceau de nanoparticules est gaussien. On peut considérer que le dépôt de nanoparticules est homogène sur un rayon de 2 cm (soit un diamètre de 4 cm).

Connaissant la durée du dépôt et le courant moyen collecté par la grille, on estime le nombre de nanoparticules chargées sythétisées. On peut également établir le rapport entre le courant mesuré par la grille et la densité surfacique de nanoparticules déposées, en fonction de la position de l'échantillon.

Par ailleurs, cette expérience permet également de déterminer le rapport entre le nombre de nanoparticules chargées et le nombre total de nanoparticules synthétisées. Le nombre total de nano-

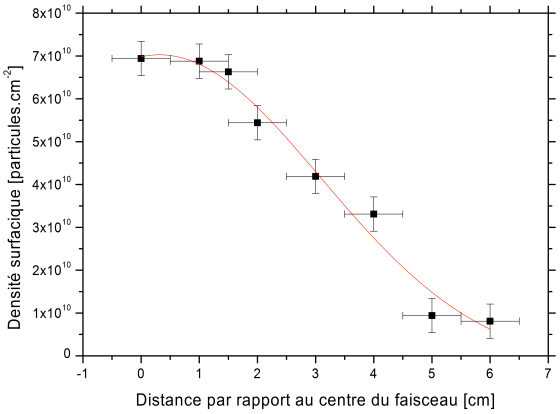


FIGURE 2.27 – Variation de la densité surfacique de nanoparticules en fonction de la position de l'échantillon par rapport au centre du porte-échantillon

particules déposées est calculé en intégrant selon deux dimensions le profil de la densité surfacique obtenu. On trouve que le rapport entre le nombre de nanoparticules chargées et le nombre total de nanoparticules est d'environ 30 %. En effet, pour obtenir des conditions thermiques dans la source à agrégats qui permettent la nucléation, nous sommes obligés d'appliquer un débit d'argon élevé. Sous une forte pression, les nanoparticules et les atomes de gaz s'entrechoquent. Les nanoparticules sont ainsi neutralisées (perdent leur charge) par des collisions avec les atomes de gaz chargés positivement. Ceci explique le faible taux de nanoparticules chargées.

En conclusion, nous avons mis en évidence deux paramètres de contrôle de la densité surfacique de nanoparticules : la durée du dépôt et la position de l'échantillon par rapport au centre du faisceau de nanoparticules.

2.5 Résumé du chapitre

Un état de l'art sur la synthèse de nanocristaux de Ge a permis de mettre en évidence la voie la plus adaptée en vue de leur utilisation en tant que boîtes quantiques : la synthèse en voie gazeuse. Cette catégorie de synthèse permet de produire des nanocristaux de taille bien contrôlée, avec un faible budget thermique et indépendamment d'une matrice d'encapsulation.

Notre méthode de synthèse, la source à agrégats, fait justement partie de cette catégorie. Nous avons décrit son fonctionnement et compris les phénomènes physiques régissant la nucléation. Nous avons notamment mis en évidence le paramètre clé permettant la synthèse : le profil de température régnant dans la source.

Le spectromètre de masse fournit une distribution de taille de nanoparticules fiable, en accord avec celle mesurée après dépôt. La taille des nanoparticules de Ge synthétisées avec la source à agrégats varie entre 4 et 9 nm avec une dispersion moyenne entre 10 et 20 %. Cette gamme de tailles de particules est typiquement celle requise pour une application de boîtes quantiques. Par ailleurs, on peut obtenir des densités surfaciques variant entre 10^8 et 10^{13} particules.cm^{-2}.

Nous avons montré que la distribution de taille des nanoparticules peut facilement être décalée à l'aide des paramètres expérimentaux. Contrairement aux techniques de synthèse par recuit de multicouche, le contrôle de la distribution de taille est indépendant de paramètres de recuit ou de l'épaisseur de la matrice d'encapsulation. Par ailleurs, étant donné que seul 30 % des nanoparticules sont chargées électriquement, le filtrage des nanoparticules en taille, à l'aide du spectromètre de masse, n'est pas très efficace.

Pour finir, la densité surfacique des nanoparticules est facilement contrôlable et peut être estimée pendant le dépôt (à l'aide du spectromètre de masse).

Nous sommes à présent capables de synthétiser des nanoparticules de Ge. Qu'en est-il de leur cristallinité ? La température dans la source est-elle suffisante pour former directement des nanocristaux ?

Chapitre 3

Caractérisations microstructurales des nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats

La nature cristalline des nanoparticules n'est pas indispensable pour obtenir des effets de confinement quantique. A titre d'exemple, l'article [86] montre les effets de confinement quantique de nanoparticules de Si amorphes et cristallines. L'intérêt de la nature cristalline des nanoparticules réside dans leurs meilleures propriétés de transport électrique. En effet, l'utilisation de nanoparticules cristallines dont l'interface avec la matrice d'encapsulation est contrôlée, permet de limiter le nombre de défauts (lieux de recombinaisons des porteurs de charge) et d'améliorer le transport électrique. Par conséquent, il est important d'étudier la microstructure des nanoparticules ainsi que leur interface afin d'estimer la pertinence de leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques. Plusieurs méthodes de caractérisation ont donc été mises en œuvre pour analyser finement la microstructure des nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats.

Les résultats croisés de ces caractérisations permettent de mieux cerner la nature de l'interface nanoparticule/matrice. En effet, il est intéressant d'étudier la nature de l'interface nanoparticule/matrice pour deux raisons :

– connaître la nature du matériau barrière (matrice d'encapsulation, coquille d'oxyde...) qui agit

sur les effets de confinement quantique ;
– estimer si l'interface peut être un lieu de recombinaisons afin de proposer des traitements permettant l'amélioration de l'interface ainsi que des propriétés de transport électrique.

3.1 Echantillons analysés

Pour les caractérisations microstructurales, les échantillons analysés sont présentés dans le tableau 3.1. Pour ces caractérisations, la matrice sert uniquement de protection pour les nanocristaux afin d'éviter leur oxydation. Ces échantillons n'ont subi aucun recuit.

Echantillon	Matrice	Epaisseur matrice	Substrat	Quantité de nanoparticules	Caractérisation
A1	Al_2O_3	5 + 20 nm	Grille TEM	$\sim$ 1 - 5.10^{11} cm^{-2}	TEM
			Substrat Si	$\sim$ 1.10^{12} cm^{-2}	Spectroscopie Raman
A1'	Al_2O_3	0 + 10 nm	Substrat Si	$\sim$ 4 - 5.10^{13} cm^{-2}	DRX
A0'	Al_2O_3	10 nm	Substrat Si	-	DRX
B1	SiO_2	5 + 10 nm	Grille TEM	$\sim$ 1 - 5.10^{11} cm^{-2}	TEM

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques des échantillons analysés dans ce chapitre et les caractérisations associées. Les épaisseurs des couches de matrice déposées avant et après le dépôt des nanoparticules de Ge sont données. TEM : Microscopie Electronique à Transmission, DRX : Diffraction des rayons X.

Pour les observations TEM, les échantillons ont été réalisés sur des grilles en cuivre, recouvertes de carbone à trous et d'une couche mince de carbone de 3 nm, commercialisée par PELCO. La grille et la matrice d'encapsulation (d'épaisseur totale inférieure à 25 nm) sont suffisamment minces pour réaliser les observations directement en transparence. Pour les caractérisations par spectroscopie Raman et par DRX, des substrats de Si ont été utilisés.

La quantité de nanoparticules varie en fonction du type de caractérisation effectuée. En effet, une grande quantité de matière est nécessaire pour les caractérisations par spectroscopie Raman et par DRX. Pour les observations TEM, il est au contraire préférable d'avoir une plus faible quantité de nanocristaux afin de pouvoir les observer séparément.

L'échantillon A0' ne contient pas de nanoparticules de Ge et sert de référence pour les caractérisations par DRX.

3.2 Cristallinité des nanoparticules de Ge

Pour mettre en évidence la nature amorphe ou cristalline des nanoparticules de Ge, des observations TEM ont été réalisées par le laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Électrolyseurs et Modélisation (LCPEM) du CEA, à l'aide d'un microscope JEOL 4000EX opérant à une énergie de 400 kV. A titre d'exemple, nous présentons ici, quelques images de nanocristaux de Ge enrobés dans une matrice d'Al_2O_3 (échantillon A1) ou de SiO_2 (échantillon B1).

Les figures 3.1 et 3.2 montrent des observations TEM de nanocristaux de Ge synthétisés par la source à agrégats. Sur la figure 3.1, on observe plusieurs nanoparticules de forme apparemment sphérique, révélant des plans cristallins (quelques particules ont été entourées en rouge). La matrice d'encapsulation d'Al_2O_3 est sous forme amorphe.

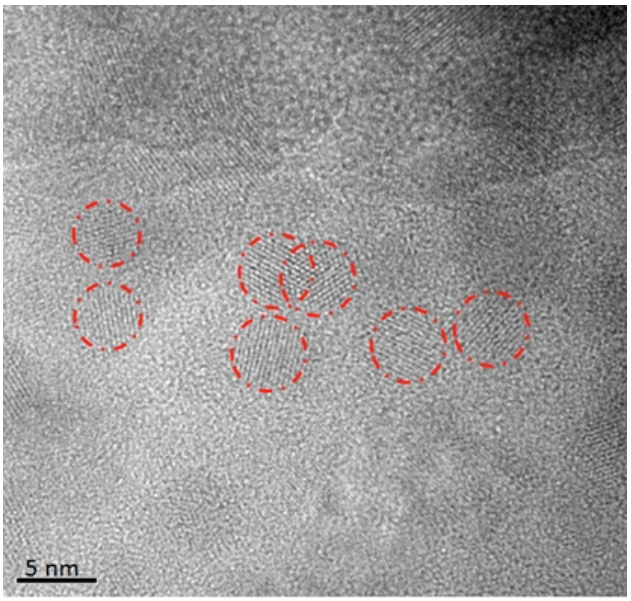


FIGURE 3.1 – Image TEM de nanoparticules de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 (échantillon A1). Quelques nanoparticules ont été entourées en rouge pour souligner leur présence.

La figure 3.2 présente plusieurs images de nanoparticules de Ge isolées. Les plans cristallins sont

bien résolus indiquant que les nanoparticules sont bien cristallisées. Les figures 3.2a et b sont représentatives de la majorité des nanoparticules observées. Seule une nanoparticule possédant un défaut cristallin a été mise en évidence (Cf. figure 3.2c, la ligne en pointillé indique l'endroit du défaut).

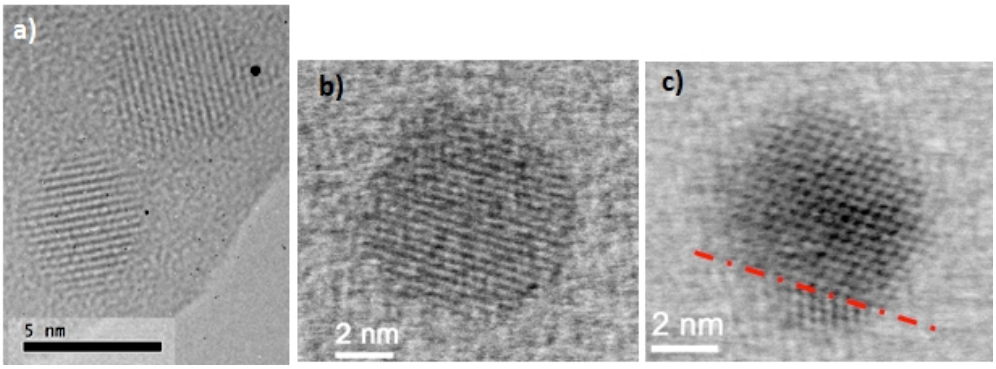


FIGURE 3.2 – Images TEM en haute résolution focalisées sur des nanoparticules de Ge. Les nanoparticules de Ge sont enrobées dans une matrice d'Al_2O_3 (échantillon A1) sur la figure a et dans une matrice de SiO_2 sur les figures b et c (échantillon B1). Les matrices d'Al_2O_3 et SiO_2 sont sous forme amorphe. Sur la figure c, la ligne rouge en pointillé indique un défaut cristallin.

Un cliché de diffraction des électrons permet d'obtenir des informations complémentaires aux observations TEM, comme la nature du matériau cristallin et sa structure cristalline. Avec cette technique une large zone de l'échantillon est caractérisée sur environ 1 μm^2. La figure 3.3 présente un cliché de diffraction réalisé sur l'échantillon A1 composé de nanoparticules de Ge enrobées dans une matrice d'Al_2O_3. On observe plusieurs cercles concentriques. Les cercles de plus grands diamètres sont composés de points, ce qui montre que la zone analysée comporte plusieurs grains orientés différemment par rapport au faisceau électronique. La zone centrale brillante correspond à la phase amorphe d'Al_2O_3. Chaque cercle correspond à une famille de plans cristallins. En mesurant le diamètre des différents cercles, on peut calculer les distances interréticulaires respectives à l'aide de la formule suivante :

$$D_{(hkl)} d_{(hkl)} / 2 = \lambda L$$

avec $D_{(hkl)}$ est le diamètre du cercle correspond à l'orientation cristalline $\{hkl\}$, $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire du plan $\{hkl\}$, λ est la longueur d'onde du faisceau d'électron (λ= 0,0025 nm) et L est la longueur de caméra (L = 80 cm), λ et L sont des conditions expérimentales de la mesure.

Le tableau 3.2 présente une comparaison entre les distances interréticulaires calculées à partir du cliché de diffraction et les distances théoriques pour le Ge de maille diamant. Les valeurs des distances

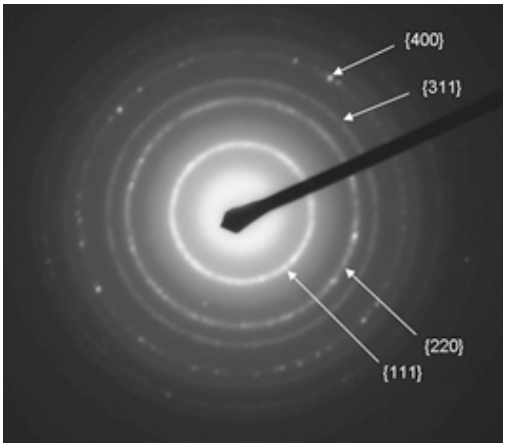


FIGURE 3.3 – Cliché de diffraction des électrons de nanoparticules de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 (échantillon A1). Les cercles correspondant aux premières orientations cristallines du Ge de maille diamant sont repérés.

interréticulaires calculées sont très proches ou égales aux valeurs théoriques. Le faible écart ($\leq$ 1,5 %) provient certainement de l'incertitude de mesure du diamètre des cercles. On peut donc dire que le paramètre de maille des nano-cristaux est identique à celui du Ge massif théorique. Les cristaux ne sont pas contraints mécaniquement.

Diamètres mesurés	Distances interréticulaires calculées	Distances interréticulaires théoriques & Orientation cristalline correspondante
1,22 cm	0,328 nm	0,328 nm {111}
1,98 cm	0,202 nm	0,201 nm {220}
2,28 cm	0,175 nm	0,175 nm {311}
2,77 cm	0,144 nm	0,142 nm {400}

TABLEAU 3.2 – Comparaison entre les distances interréticulaires calculées à partir du cliché de diffraction et de distances interréticulaires théoriques du Ge de maille diamant, Cf. annexe C.

En conclusion, les nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats sont des nanocristaux de maille diamant, non contraints.

3.3 Etude de la stabilité en température des nanoparticules de Ge

Les mesures précédentes s'intéressaient aux nanoparticules à l'état brut, telles que déposées et enrobées dans une matrice oxyde. Une étude de leur stabilité en température est intéressante pour étudier le comportement du couple nanoparticule/matrice et de tester leur compatibilité avec les conditions de fabrication des cellules solaires couches minces.

L'échantillon A1' composé de nanoparticules de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 a donc été recuit à 450°C, sous vide, pendant des durées variables. Ce même échantillon a été successivement caractérisé par diffraction des rayons X (DRX), recuit, caractérisé et ainsi de suite. Les mesures de DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre D8 Siemens, en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du Cu (λ = 0,15406 nm).

3.3.1 Résultats

La figure 3.4 compare les mesures de DRX de l'échantillon de référence (A0') avec les mesures de l'échantillon A1' non recuit et recuit pendant 1h. Les pics marqués par des étoiles sont présents sur les trois mesures et correspondent aux pics du substrat de Si. Par rapport à l'échantillon de référence, le spectre de l'échantillon A1' non recuit présente trois signaux supplémentaires aux angles (2θ) : 27,2°, 45,3° et 53,6°. Ces valeurs ont été déterminées en approximant ces trois pics par des gaussiennes. Ces pics correspondent aux orientations cristallines {111}, {220} et {311} (Cf. annexe C) du Ge de type diamant. Après une heure de recuit, on ne distingue plus que le premier pic de diffraction. De plus, l'intensité de ce pic a été réduite, indiquant une diminution de la quantité de Ge cristallin lors du recuit.

Le diamètre moyen (Φ) des nanocristaux a été estimé à l'aide de la formule de Scherrer, appliquée au premier pic de diffraction :

$$\Phi = \frac{0,9\lambda}{W cos(\theta)}$$

où λ est la longueur d'onde de diffractomètre, θ la moitié de l'angle du pic de diffraction et W la largeur à mi-hauteur normalisée (en rad) :

$$W = (W_m - W_i)^{1/2}$$

avec W_m la largeur à mi-hauteur de la gaussienne approximant le pic de diffrcation et W_i correspond

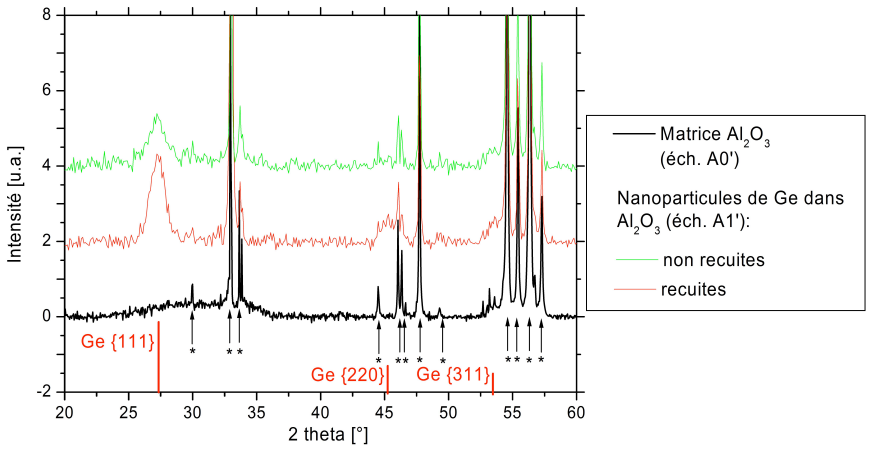


FIGURE 3.4 – Comparaison entre les mesures de DRX de l'échantillon de référence (A0') avec un échantillon composé de nanoparticules de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 non recuit et recuit à 450°C pendant 1h (A1'). Les pics marqués par des étoiles correspondent aux pics du substrat de Si. Trois orientations cristallines du Ge de type diamant sont repérées. Les courbes ont volontairement été décalées pour plus de clarté.

à la largeur instrumentale (élargissement dû au détecteur, W_i=0,142°) dans la région où se trouve le pic analysé [87]. Pour l'estimation de la taille moyenne des nanocristaux, des spectres mieux résolus, réalisés avec un temps d'intégration plus long ont été utilisés, Cf. figure 3.6a.

On trouve que le diamètre moyen des nanocristaux de Ge non recuit est de $\Phi_0 = 6{,}0 \pm 0{,}5$ nm. Cette valeur est cohérente avec la taille des nanoparticules typiquement synthétisées dans la source à agrégats. Après un recuit d'une heure, le diamètre moyen des nanocristaux est estimé à $\Phi_1 = 6{,}4 \pm 0{,}5$ nm. Malgré l'importante incertitude sur la détermination de la taille moyenne des nanocristaux, cette différence est significative. Nous pouvons donc dire que la taille des nanocristaux a légèrement augmenté lors du premier recuit d'une heure à 450°C. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par la présence d'une coquille de Ge amorphe, autour des nanocristaux non recuits, qui cristalliserait pendant le traitement thermique. Par conséquent, lors du premier recuit, l'hypothèse la plus probable est la présence de deux phénomènes en compétition : la croissance des nanocristaux et la formation d'une coquille d'oxyde de Ge. La figure 3.5 illustre l'évolution des nanoparticules lors du premier recuit d'une heure.

Ce même échantillon (A1') a ensuite subi une série de recuits pour les durées cumulées suivantes :

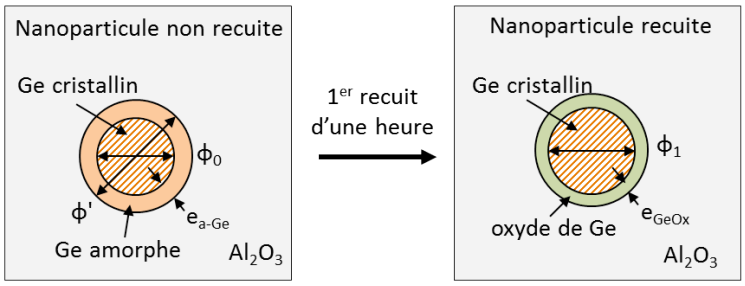


FIGURE 3.5 – Illustration de l'évolution des nanoparticules lors du premier recuit d'une heure à 450°C.

3h, 8h, 18h, 26h et 34h. La figure 3.6a montre l'évolution du premier pic de diffraction au cours de différents recuits. On observe une diminution de l'intensité du pic avec les recuits. Par ailleurs, le diamètre moyen des nanocristaux, estimé à partir de ces mesures, est présenté en fonction de la durée cumulée des recuits sur la figure 3.6b. Au delà d'une heure de recuit, la taille des cristaux diminue. Cela signifie qu'après le recuit de 1h l'évolution de la taille des nanocristaux n'est régie que par un seul phénomène : la croissance de la coquille d'oxyde de Ge. Cette croissance réduit la quantité de Ge cristallin, ce qui est en accord avec la diminution de l'intensité du pic de diffraction.

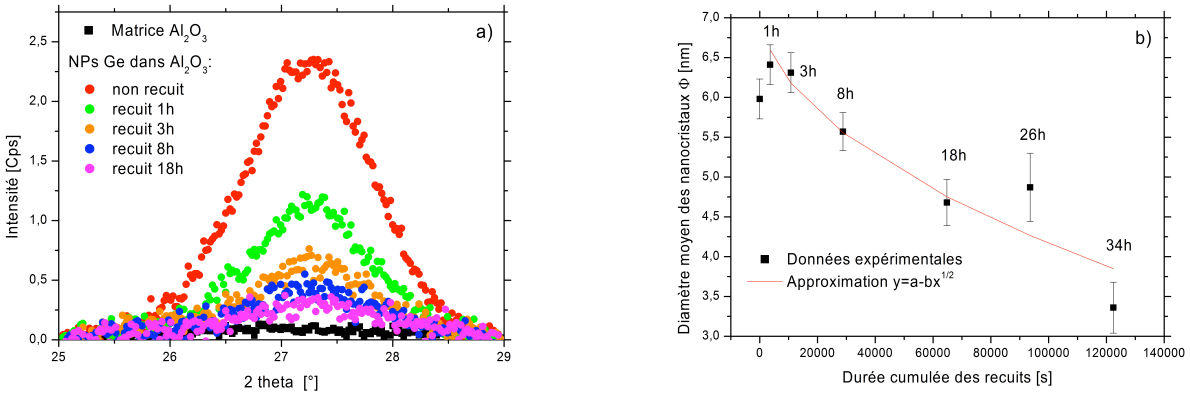


FIGURE 3.6 – Evolution du premier pic de diffraction du Ge (a) et de la taille moyenne des nanocristaux (b) lors de la série de recuit.

3.3.2 Estimation de la cinétique d'oxydation

A partir de ces résultats, on peut déterminer la cinétique de croissance de la coquille d'oxyde de Ge. L'épaisseur d'oxyde formé e_{GeOx} correspond à :

$$e_{GeOx}(n) = \frac{\phi' - \phi(n)}{2}$$

où ϕ' est le diamètre initial des nanoparticules et ϕ (n) est le diamètre des nanocristaux après le n^{ième} recuit. On suppose que cette quantité correspond à la longueur de diffusion L des atomes d'oxygène dans le Ge cristallin. On peut donc écrire que :

$$\frac{\phi' - \phi(n)}{2} = L = 2\sqrt{Dt}$$

où D est le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans le Ge cristallin, pour un recuit à 450°C et t la durée du recuit. Soit :

$$\phi(n) = \phi' - 4\sqrt{Dt}$$

On approxime les données expérimentales de la figure 3.6b avec une loi du type :

$$y = a - b\sqrt{x}$$

où $a = \phi'$ et $b = 4\sqrt{D}$.

On détermine ainsi la taille moyenne initiale des nanoparticules : ϕ'=7,1 nm. Nous devons faire deux remarques sur cette valeur :

- elle comprend le diamètre des cristaux et l'épaisseur de la coquille de Ge amorphe initiale ;
- cette valeur a été déterminée en négligeant le phénomène de cristallisation de la coquille de Ge amorphe.

On détermine également le coefficient de diffusion : D= 5,6.10^{-20} cm^2.s^{-1}. Cette valeur est très faible comparée aux valeurs trouvées dans la littérature pour le Ge massif (D=1,4.10^{-15} cm^2.s^{-1} [88]). Ce résultat peut s'expliquer par une faible quantité d'atomes d'oxygène disponible pour l'oxydation. La matrice d'encapsulation d'Al_2O_3 ne cède donc pas facilement des atomes d'oxygène aux cristaux et forme une barrière de protection efficace.

3.3.3 Estimation de l'épaisseur de la coquille de Ge amorphe

L'épaisseur de la coquille de Ge amorphe e_{a-Ge} s'exprime en fonction de la différence entre le diamètre initial des nanoparticules (cœur + coquille amorphe) (Φ_i) et le diamètre initial des cristaux (Φ_0) :

$$e_{a-Ge} = \frac{\phi_i - \phi_0}{2}$$

Les deux mécanismes de cristallisation de la coquille amorphe et de formation de la coquille d'oxyde se produisent simultanément pendant le premier recuit d'une heure. Il n'est donc pas possible de déterminer précisément la taille intiale des nanoparticules (cœur + coquille amorphe). En effet :

- en négligeant l'oxydation des nanoparticules, on considère que le diamètre initial des nanoparticules est égal au diamètre des cristaux après le recuit d'une heure, $\phi_i = \phi_1$.
- en négligeant la cristallisation de la coquille amorphe, le diamètre initial des nanoparticules est celui trouvé par l'analyse de la cinétique d'oxydation, $\phi_i = \phi'$.

Par conséquent, on estime que la coquille de Ge amorphe est comprise entre 0,2 et 0,55 nm. Une telle coquille correspond à des liaisons désorganisées situées dans les derniers plans atomiques en périphérie des cristaux.

En conclusion, les nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats semblent donc, après dépôt, être constituées d'un cœur cristallin et d'une fine coquille de Ge amorphe. Nous avons montré qu'un recuit d'une heure à 450°C permet la cristallisation de cette coquille amorphe et la formation d'une autre coquille d'oxyde de Ge. L'oxydation des nanoparticules est très lente dans une matrice d'Al_2O_3, ce qui indique une bonne tenue en température des nanoparticules grâce à une efficace matrice d'encapsulation.

3.4 Mesures par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une autre technique de caractérisation qui permet de mettre en évidence la présence d'une phase amorphe, cristalline ou d'un mélange des deux et d'estimer leurs proportions. Cette technique doit, par conséquent, nous fournir une autre estimation de l'épaisseur d'une éventuelle coquille de Ge amorphe autour des nanocristaux de Ge non recuits.

3.4.1 Principe

La spectroscopie Raman consiste à irradier un échantillon avec un rayonnement électromagnétique monochromatique et à analyser la lumière diffusée. La différence de fréquence entre le rayonnement incident et celle du rayonnement diffusé (nommé déplacement Raman) est caractéristique de la vibration d'un type de molécule. Il est ainsi possible de déterminer la nature amorphe ou cristalline d'un matériau. Par exemple, pour un échantillon massif de Ge cristallin, la diffusion Raman se manifeste par un pic intense et étroit autour de 300 cm^{-1}. Le spectre Raman du Ge amorphe comporte une large bande centrée sur 275 cm^{-1}. Le spectre d'un échantillon de Ge partiellement cristallisé correspond à la somme de deux contributions dont l'une correspond à la phase amorphe et l'autre à la phase cristalline.

Avant d'introduire les résultats de spectroscopie Raman de nos échantillons, un bref état de l'art sur l'interprétation des mesures Raman des nanoparticules de Ge doit être présenté pour comprendre l'interprétation de nos mesures.

3.4.2 Etat de l'art

Fujii et al., de l'Université de Kobe (Japon), ont étudié la cristallisation de nanoparticules de Ge à partir d'une couche de SiO_2 enrichie en Ge. La figure 3.7 présente les mesures Raman de nanoparticules de Ge dans une matrice de SiO_2 après dépôt et pour différentes températures de recuit [89]. Après dépôt ou après un recuit à 500°C, les nanoparticules de Ge sont à l'état amorphe : un large spectre est centré sur environ 275 cm^{-1}. Pour les températures de recuit 600 et 700°C, les nanoparticules sont partiellement cristallisées (on observe une contribution amorphe et cristalline). Pour finir, le recuit à 800°C permet la cristallisation complète des nanoparticules, on a un pic étroit à 300 cm^{-1}. La nature cristalline ou amorphe de nanoparticules se traduit donc de la même manière que sur un échantillon massif.

On peut estimer la fraction cristalline (X_C) de nanoparticules partiellement cristallisées à partir de la décomposition du spectre expérimental en deux lorentziennes, la première centrée sur 275 cm^{-1}, l'autre sur 300 cm^{-1}. On a alors :

$$X_C = \frac{I_C}{I_C + \rho \times I_A} \tag{3.1}$$

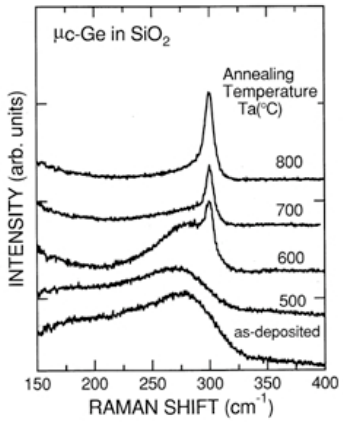


FIGURE 3.7 – Illustration de la cristallisation de nanoparticules de Ge en fonction de la température de recuit, à l'aide de mesures par spectroscopie Raman [89].

où I_C et I_A sont respectivement les aires des lorentziennes de la phase cristalline et amorphe [90, 91]. Le paramètre ρ permet de prendre en compte la différence de sensibilité de détection entre la phase amorphe et la phase cristalline (due au fait que la section de capture d'excitation des phonons n'est pas la même pour ces deux phases) [92]. Bustrarret et al., du CNRS de Grenoble, donnent une loi empirique pour estimer ρ, à l'aide du diamètre des nanocristaux (D en Å) [93] :

$$\rho(D) = 0,1 \times exp(-D/250) \tag{3.2}$$

Cette formule n'est valable que pour des diamètres de cristaux supérieurs à 3 nm [90].

Une autre équipe de chercheurs de l'UNSW (Université de New South Wales, Australie) a étudié la réponse Raman de nanocristaux de Ge [17]. Les spectres obtenus présentent le même type d'asymétrie, Cf. figure 3.8 (voir échantillon S3). Cependant, ils n'interprètent pas cette asymétrie par la présence d'une phase amorphe mais par le confinement spatial de phonons dans les nanocristaux.

Pour finir, Fujii et al. ont également étudié l'effet de la taille des nanocristaux sur la position et sur la largeur à mi-hauteur du pic Raman de nanocristaux de Ge [89]. La figure 3.9a présente les mesures Raman de nanocristaux de Ge de différentes tailles. La figure 3.9b compare les caractéristiques expérimentales (largeur à mi-hauteur et position du pic cristallin) à des valeurs théoriques, déterminées à partir de la théorie de Campbell et Fauchet [94]). On observe un bon accord entre l'évolution de la largeur à mi-hauteur expérimentale et théorique du pic. Concernant le décalage en fréquence du pic, les valeurs expérimentales ne suivent pas la théorie qui prédit un décalage de plus en plus important

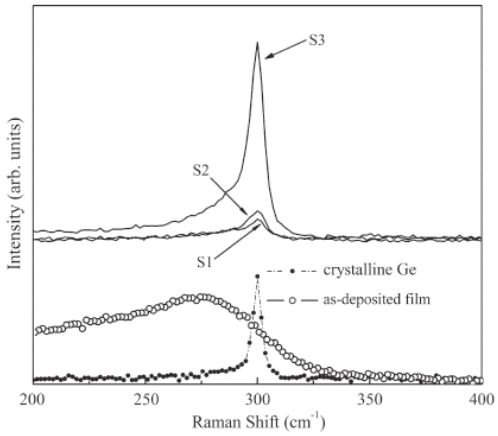


FIGURE 3.8 – Spectres Raman d'échantillon contenant des nanocristaux de Ge (S1, S2 et S3). La taille moyenne des nanocristaux dans l'échantillon S3 est de 3,9 nm [17].

en réduisant la taille des cristaux. Les auteurs expliquent cela par la présence de contraintes dans les cristaux.

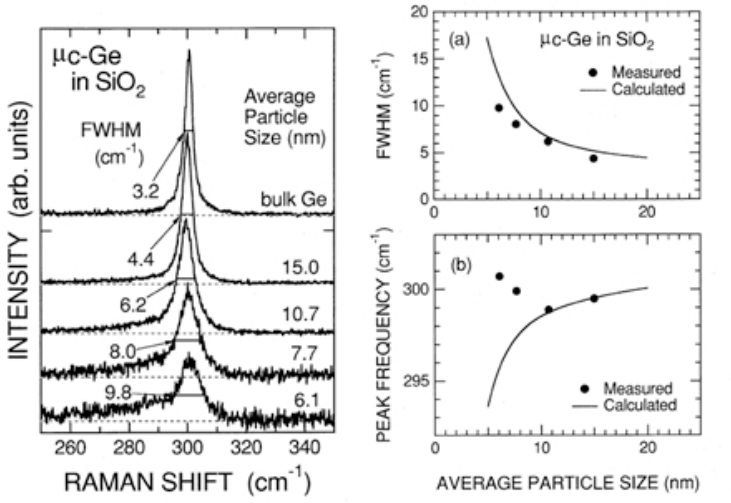


FIGURE 3.9 – (a) Spectres Raman de nanocristaux de Ge de différentes tailles dans une matrice de SiO_2. (b) Comparaison entre les données expérimentales et théoriques de la position du pic et de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la taille des cristaux [89].

Notons que pour un échantillon contenant une large distribution de nanocristaux, le spectre Raman est la somme des spectres de plusieurs tailles de cristaux. Notamment, la présence de petits cristaux

ajoute une contribution pour de plus faibles fréquences et peut ainsi induire une asymétrie du pic.

En conclusion de cet état de l'art sur les caractérisations Raman de nanocristaux de Ge, une asymétrie du spectre Raman peut être causée par plusieurs phénomènes :

- la présence d'une phase amorphe ;
- le confinement spatial de phonons ;
- la présence d'une large distribution de taille de nanocristaux.

3.4.3 Résultats des caractérisations Raman des nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats

Les mesures ont été réalisées à température ambiante, avec un spectromètre μ-Raman Ramascope 2000 de Renishaw et une excitation laser à 632,8 nm (de 60 μW de puissance). L'équipement a été calibré en ajustant la raie expérimentale du Si cristallin massif sur 520 cm^{-1}.

Dans cette partie nous présentons les résultats de trois échantillons :

- un substrat de Ge cristallin massif ;
- l'échantillon A1 non recuit contenant des nanoparticules de Ge, synthétisées par la source à agrégats et enrobées dans une matrice d'Al_2O_3 ;
- l'échantillon A1 recuit pendant 1h à 450°C sous air.

Rappelons que l'échantillon A1 a été observé par TEM dans la section 3.2. Ces observations ont permis de déterminer que la taille moyenne des nanocristaux de Ge dans cet échantillon est de 5,4 $\pm$ 0,5 nm.

La figure 3.10a compare les mesures Raman du Ge cristallin massif et de l'échantillon A1 non recuit. Le spectre du Ge massif est composé d'un pic étroit, centré sur 293,8 cm^{-1}. Le spectre des nanoparticules non recuites présente un large pic asymétrique. La figure 3.10b présente le spectre Raman d'échantillon A1 recuit. On remarque que l'asymétrie a considérablement été réduite.

Trois origines de l'asymétrie du spectre Raman ont été présentées dans l'état de l'art. Nous allons étudier la cause de cette asymétrie dans nos échantillons.

Selon la théorie du confinement de phonons, le pic Raman peut s'élargir du côté gauche (pour

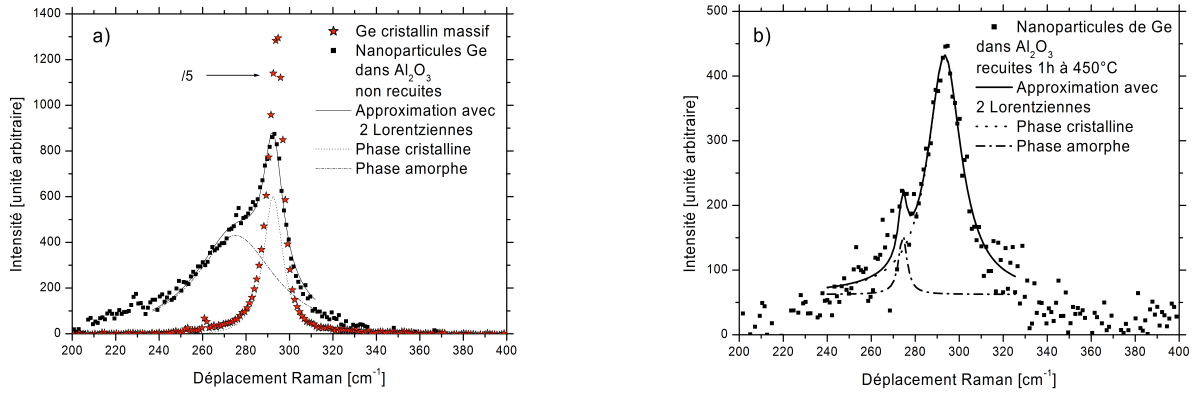


FIGURE 3.10 – Spectres Raman de l'échantillon A1 contenant des nanoparticules de Ge, synthétisées par la source à agrégats et enrobées dans une matrice d'Al_2O_3 (a) Comparaison entre les mesures Raman d'un échantillon de Ge cristallin massif et de l'échantillon A1 non recuit. Le spectre des nanoparticules a été approximé par deux lorentziennes. (b) Spectre Raman de l'échantillon A1 recuit 1h à 450°C, également approximé par deux lorentziennes.

les faibles fréquences) quand la taille des nanocristaux devient très petite (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) [89]. On rappelle que les mesures DRX, présentées dans la section 3.3, ont montré que la taille des nanocristaux change très peu après un recuit d'une heure à 450°C. Si l'asymétrie est causée par le confinement de phonons dans les cristaux, elle devrait être conservée après recuit. Ce qui n'est pas le cas, nous ne pouvons donc pas attribuer l'asymétrie du pic à ce phénomène.

L'asymétrie peut aussi s'expliquer par la présence d'une large distribution de taille de nanocristaux. La contribution de très petits cristaux, de taille inférieure ou égale à 2 nm pourrait induire une telle asymétrie. Les observations TEM de cet échantillon ont mis en évidence une distribution de taille étroite, centrée sur 5,4 nm ± 0,5 nm et l'absence de cristaux de taille inférieure à 2 nm. Cette hypothèse n'explique donc pas l'asymétrie du pic Raman.

Finalement, cette asymétrie ne peut être attribuée qu'à la présence d'une phase de Ge amorphe. Le spectre des nanoparticules non recuites est approximé par deux lorentziennes (Cf. figure 3.10a). La première lorentzienne est centrée sur 292,5 cm^{-1} et correspond à la phase cristalline et la seconde, centrée sur 274,1 cm^{-1}, est attribuée à la phase amorphe. Ce travail a également été réalisé pour le spectre des nanoparticules recuites (Cf. figure 3.10b). Les résultats des approximations (position et aires des lorentziennes) sont donnés dans le tableau 3.3.

	Phase cristalline		Phase amorphe	
	Position du pic (cm^{-1})	Aire du pic (u. a.)	Position du pic (cm^{-1})	Aire du pic (u. a.)
Ge massif	293,8	-	-	-
Echantillon A1 non recuit	292,5	10393	274,1	31460
Echantillon A1 recuit à 450°C	293,4	10593	274,3	644

TABLEAU 3.3 – Résultats des approximations par deux lorentziennes des spectres Raman des échantillons A1 recuit et non recuit contenant des nanoparticules de Ge dans une matrice d'Al_2O_3.

Les fractions cristallines pour les échantillons A1 avant et après recuit ont été estimées à partir de la formule (3.1). A l'aide de la taille des cristaux et de la formule (3.2), on détermine le coefficient ρ. On trouve ρ =0,9.

Le tableau 3.4 donne les fractions cristallines de l'échantillon A1 avant et après recuit déduites des mesures Raman. La fraction cristalline de l'échantillon non recuit est d'environ 27% et celle de l'échantillon recuit est 95%. La valeur, pour les nanoparticules non recuites, semble étonnamment faible. En supposant que les nanoparticules sont composées d'un cœur cristallin et d'une coquille amorphe, une fraction de Ge amorphe de 73% correspondrait à une épaisseur de coquille de 1,5 nm. Cette épaisseur est au moins trois fois plus élevée que celle déduite à l'aide des caractérisations DRX.

Echantillon	Fraction cristalline
A1 non recuit	27 %
A1 recuit à 450°C	95 %

TABLEAU 3.4 – Estimation des fractions cristallines pour l'échantillon A1 non recuit et recuit.

Par ailleurs, la phase cristalline des nanoparticules non recuites est légèrement décalée vers les basses fréquences par rapport au Ge massif. Le décalage en fréquence du pic Raman est généralement attribué à la présence de contraintes dans le matériau [95]. Nous avons également vu dans l'état de l'art que ce décalage peut être causé par la présence de cristaux de petites tailles (< 2 nm environ). Etant donné la précision de mesure ~ 1 cm^{-1} et le faible décalage de la position de la phase cristalline

(1,3 cm^{-1}), nous ne conclurons pas sur l'origine de cette différence.

La figure 3.11 présente les mesures Raman, de l'échantillon A1 non recuit et recuit, sur une autre gamme de fréquences. Le pic intense à 520 cm^{-1} correspond aux liaisons Si-Si du substrat de Si cristallin. Le spectre des nanoparticules recuites, présente deux signaux supplémentaires centrés sur 430 et 615 cm^{-1}. Ces signaux sont plus faibles pour l'échantillon non recuit. Ces pics sont proches des réponses Raman des liaisons Ge-O-Ge à 420 et 620 cm^{-1} [96]. Par conséquent, les pics observés sur les spectres de l'échantillon A1 peuvent être attribués à la présence de GeO_2 amorphe. L'échantillon non recuit présente dont une très faible quantité de a-GeO_2, qui augmente après recuit. Ce résultat justifie l'hypothèse faite dans la section 3.3 sur la formation d'une coquille d'oxyde de Ge après recuit.

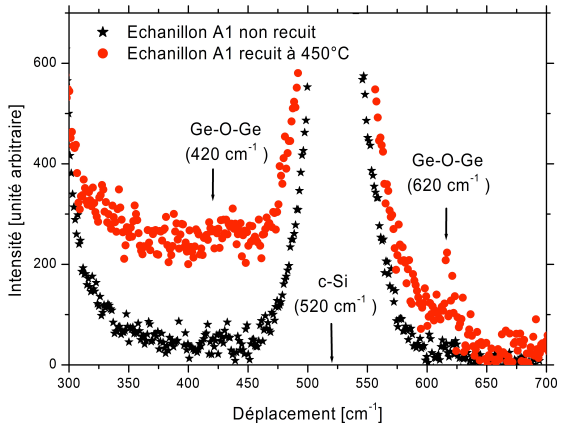


FIGURE 3.11 – Comparaison des spectres Raman de l'échantillon A1 non recuit et recuit sur une autre gamme de fréquences.

3.5 Discussion

Les caractérisations TEM mettent clairement en évidence, dans les échantillons non recuits, la présence de nanocristaux de Ge possédant une structure bien cristallisée. Les mesures par spectroscopie Raman semblent au contraire indiquer une quantité élevée de Ge amorphe qui correspondrait à une coquille relativement épaisse (1,5 nm) autour des nanocristaux. L'épaisseur de cette coquille déterminée à l'aide des mesures Raman ne correspond pas à celle déduite par DRX (entre 0,2 et 0,55 nm) et aurait dûe être détectée par les observations TEM en haute résolution (ou par des ob-

servations par EFTEM (Energy Filtred Transmission Electron Microscopy) présentées dans l'annexe D). L'interprétation des mesures Raman semblent donc en désaccord avec les autres caractérisations microstructurales. Le tableau 3.5 résume les caractéristiques des nanoparticules synthétisées avec la source à agrégats, déterminées à partir des caractérisations microstructurales mises en œuvre sur les deux échantillons, à savoir le diamètre du cœur de Ge cristallin et l'épaisseur de la coquille de Ge amorphe.

	Echantillon A1	Echantillon A1'
Diamètre coeur cristallin	5,4 nm (TEM)	6,0 nm (DRX)
Epaisseur coquille	0,2 - 0,55 nm (Raman)	1,5 nm (DRX)

TABLEAU 3.5 – Résumé des diamètres moyens des nanocristaux de Ge et des épaisseurs de coquille de Ge amorphe, déduits des cractérisations microstructurales.

Hayashi et al., de l'Institut de Technologie de Kyoto (Japon), ont étudié la réponse Raman de nanocristaux de Si et de Ge, de taille moyenne comprise entre 9 et 10 nm [97]. Les observations TEM montrent la présence de nanocristaux bien cristallisés tandis que les mesures Raman présentent un large spectre correspondant à une phase complètement amorphe (centrée sur $\sim$ 280 cm^{-1} dans le cas de nanocristaux de Ge). Les auteurs pensent que ce phénomène est dû à la présence de liaisons désordonnées en périphérie des cristaux. En considérant ces défauts comme une coquille poreuse, ils montrent un important renforcement de l'intensité du champ électrique dans cette coquille par rapport au cœur cristallin. Ils estiment que pour des nanocristaux de Si, la contribution du signal Raman de la coquille est approximativement dix fois supérieure à celle du cœur. Ainsi, dans le cas de nanoparticules cœur-coquille, la formule (3.2) de Bustarret [93] ne peut pas s'appliquer pour estimer le rapport des sections efficaces entre la phase amorphe et cristalline (ρ).

Par conséquent, nous allons donner une autre estimation de ce rapport de sections efficaces (ρ) pour le cas de nanoparticules composées d'un cœur de Ge cristallin et d'une coquille de Ge amorphe. Pour cela, des simulations 2D, sur un logiciel de calcul basé sur la méthode des éléments finis (Comsol, [98]), ont été réalisées pour calculer le champ électrique dans la coquille et dans le cœur des nanoparticules.

On considère un milieu d'Al_2O_3 contenant une nanoparticule. Cette nanoparticule est composée d'un cœur de Ge cristallin de diamètre 5,4 nm et d'une coquille de Ge amorphe poreux, de 0,2 nm

d'épaisseur. Un matériau poreux est généralement choisi pour modéliser des liaisons désordonnées. En effet, la porosité permet de prendre en compte des lacunes ou une plus grande distance entre les atomes (dû au caractère amorphe du matériau).

Pour calculer les indices optiques du mélange de la coquille, la formule de Bruggman a été utilisée avec deux facteurs de formes f différents : 0,3 et 0,5 (f correspond à la quantité de Ge et (1-f) à la porosité du matériau). Puisqu'il n'est pas possible d'estimer précisément la porosité de la coquille, ces deux facteurs de forme nous permettront d'évaluer l'influence de la porosité de la coquille sur la contribution du signal Raman. A la longueur d'onde du laser utilisé pour les mesures Raman, 632,8 nm, les lois d'indices utilisées sont :

- pour le cœur cristallin : $n_{c-Ge} = 5,5264 + 0,8635i$;
- pour la coquille : $n_{coquille}(f = 0,3) = 1,7665 + 0,2853i$ et $n_{coquille}(f = 0,5) = 2,5971 + 0,9323i$;
- pour la matrice d'encapsulation d'alumine : $n_{matrice} = 1,6505 + 0,0025i$.

La variation d'intensité du champ électrique $|E/E_0|^2$ est calculée pour un grand nombre de points à l'intérieur et à l'extérieur de la nanoparticule pour une excitation lumineuse à 632,8 nm. E_0 et E sont respectivement les champs électriques incident et résultant. Un exemple de cartographie de l'intensité du champ électrique $|E/E_0|^2$ est présenté sur la figure 3.12, pour un facteur de forme de 0,3. On remarque que le rapport $|E/E_0|^2$ est très inhomogène dans la coquille de la nanoparticule. Pour observer la variation de $|E/E_0|^2$ entre le cœur et la coquille, un profil le long de la diagonale de la nanoparticule est tracé sur la figure 3.13.

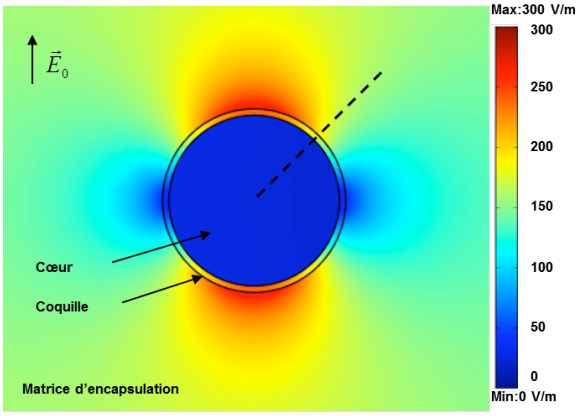


FIGURE 3.12 – Cartographie du rapport $|E/E_0|^2$ pour un facteur de forme de 0,3. La ligne en pointillé indique l'endroit où le profil de la figure 3.13 a été établi.

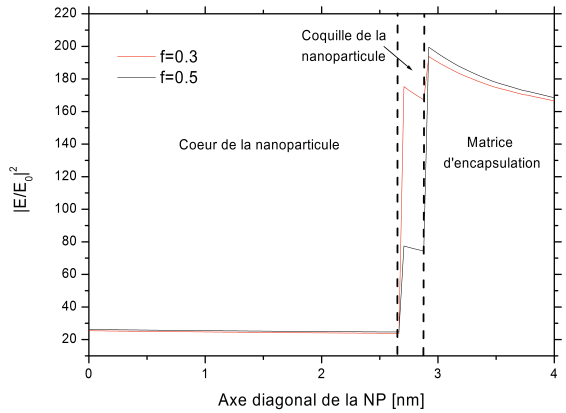


FIGURE 3.13 – Variation de $|E/E_0|^2$ le long de la diagonale d'une nanoparticule cœur-coquille pour les deux facteurs de forme f.

Sur la figure 3.13, on observe une forte augmentation de $|E/E_0|^2$ dans la coquille par rapport au cœur. En moyenne, $|E/E_0|^2$ est 6,8 fois plus élevé dans la coquille que dans le cœur pour un facteur de forme de 0,3. Le rapport est de 2,75 pour un facteur de forme de 0,5. Le coefficient d'efficacité Raman (ρ) correspond à l'inverse de ce rapport.

A partir de ces nouvelles données, les fractions cristallines de l'échantillon A1 non recuit et recuit sont réestimées. Le tableau 3.6 compare les fractions cristallines et les épaisseurs de coquille des nanoparticules (non recuites et recuites) pour la valeur du coefficient d'efficacité Raman issue de la formule (3.2) de Bustarret ($\rho = 0{,}9$) et les deux nouvelles valeurs (pour les deux facteurs de forme).

	$1^{ère}$ interprétation (Bustarret) $\rho = 0{,}9$		Facteur de forme 0,5 $\rho = 1/2{,}75$		Facteur de forme 0,3 $\rho = 1/6{,}8$	
	X_C	d	X_C	d	X_C	d
Echantillon A1 non recuit	27 %	1,55 nm	47,5 %	0,75 nm	69 %	0,35 nm
Echantillon A1 recuit à 450°C	95 %	-	98 %	-	99 %	-

TABLEAU 3.6 – Fractions cristallines et épaisseurs de la coquille de Ge amorphe des nanoparticules non recuites et recuites (de l'échantillon A1). Ces valeurs sont estimées à partir de la première interprétation, puis en prenant en compte le renforcement du champ dans la coquille, pour deux valeurs de facteur de forme.

En prenant en compte un renforcement du champ électrique dans la coquille des nanoparticules, la fraction cristalline passe de 27 à 47,5 ou 69 % pour l'échantillon non recuit et de 95 à 98 ou 99 % pour l'échantillon recuit. L'épaisseur de la coquille diminue et devient inférieure à 1 nm. L'estimation de l'épaisseur de la coquille obtenue à partir des mesures DRX est assez proche de celle obtenue avec un facteur de forme de 0,3. Ces calculs sont basés sur des hypothèses difficilement vérifiables comme par exemple la composition exacte de la coquille. Les mesures Raman indiquent la présence d'une coquille de Ge amorphe mais ne permettent pas de donner une estimation plus précise de l'épaisseur de cette coquille que les mesures DRX. Cependant, ces calculs montrent que les mesures par spectroscopie Raman surestiment la quantité de Ge amorphe. Cette nouvelle interprétation des mesures Raman semble donc cohérente avec les précédentes caractérisations microstructurales des nanoparticules de Ge.

3.6 Résumé du chapitre

Les caractérisations microstructurales ont mis en évidence que les nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats sont des nanocristaux bien cristallisés, de forme apparemment sphérique. **La source à agrégats permet donc de synthétiser des nanocristaux à température ambiante et sans traitement thermique**. En comparaison à l'état de l'art sur la synthèse de nanoparticules (présenté dans le chapitre 2), peu de méthodes permettent de produire des nanocristaux à température ambiante tout en contrôlant aussi finement la densité de nanoparticules synthétisées ainsi que leur distribution de taille. Notre méthode se place donc parmi les mieux adaptées pour synthétiser des nanoparticules de Ge en vue de leur utilisation en tant que boîtes quantiques.

Par ailleurs, des caractérisations poussées ont permis d'explorer l'interface nanoparticule / matrice à l'échelle atomique. Ces mesures ont montré la présence d'une fine coquille de Ge amorphe autour des nanocristaux, d'épaisseur comprise entre 0,2 et 0,55 nm. Seules quelques liaisons désorganisées, correspondant au maximum aux trois derniers plans atomiques ($\sim$ 0,55 nm) sont présentes en périphérie des cristaux. Un recuit à basse température (450°C) permet de réorganiser ces liaisons et de former également une coquille d'oxyde.

Pour finir, l'étude de la stabilité en température des nanoparticules de Ge a mis en évidence une très lente oxydation des nanoparticules, montrant l'efficacité de la matrice d'encapsulation.

Nous sommes, à présent, en mesure de synthétiser des nanocristaux de Ge de taille contrôlable et de poursuivre la caractérisation des nanocristaux afin d'étudier leurs propriétés optiques et opto-électroniques.

Chapitre 4

Propriétés optiques des nanocristaux de Ge encapsulés dans des matrices oxydes et semi-conductrices

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques de nanocristaux de Ge, synthétisés par la source à agrégats, dans des matrices oxydes (Al_2O_3 et SiO_2) et semi-conductrices (ZnO:Al, a-Si et a-Si:H). Des caractérisations optiques ont été mises en œuvre pour estimer l'énergie de gap des nanocristaux et mettre en évidence des effets de confinement quantique.

Dans le chapitre 1, nous avons montré que deux paramètres peuvent modifier les effets de confinement quantique :

- la taille des cristaux ;
- les barrières de potentiel entre les cristaux et la matrice hôte, c'est-à-dire les décalages de bandes entre ces deux matériaux.

L'influence de ces deux paramètres sur les propriétés d'émission de lumière (photoluminescence) ou d'absorption des nanocristaux de Ge a été étudiée.

4.1 Echantillons analysés

Pour les caractérisations optiques, les échantillons analysés sont composés de trois couches : une fine couche de matrice (d'épaisseur comprise entre 5 et 20 nm), des nanoparticules de Ge synthétisées avec la source à agrégats et une autre couche de matrice (d'épaisseur comprise entre 10 et 20 nm). Chaque échantillon contient environ 10^{12} particules.cm^{-2}. Des observations TEM ont permis d'évaluer la taille moyenne des nanocristaux dans chaque échantillon. Cinq matrices différentes ont été utilisées : Al_2O_3, SiO_2, ZnO:Al, a-Si:H et a-Si (non-hydrogéné). Ces échantillons n'ont subi aucun recuit. Des échantillons de référence contenant uniquement la matrice d'encapsulation ont également été réalisés. Le tableau 4.1 présente les caractéristiques des échantillons analysés dans ce chapitre et les caractérisations associées.

La figure 4.1 présente une observation en coupe par MEB d'un dépôt tricouche composé de nanocristaux de Ge synthétisées avec la source à agrégats encapsulées dans une matrice d'Al_2O_3 (échantillon A1). A partir du substrat, on observe une fine couche d'Al_2O_3 (bande brillante), puis des particules de plus en plus grosses. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la dernière couche d'Al_2O_3 ne se dépose pas de manière homogène sur les nanocristaux. En effet, les couches déposées par pulvérisation sont bien connues pour croître en forme de "choux-fleurs" à partir d'un défaut du substrat. Dans notre cas, les nanocristaux jouent le rôle de défauts. On observe également un gradient d'encapsulation des nanocristaux. Les cristaux de la partie supérieure sont plus enrobés que ceux du dessous. Cette croissance de la matrice d'encapsulation sur les nanoparticules forme une couche très poreuse.

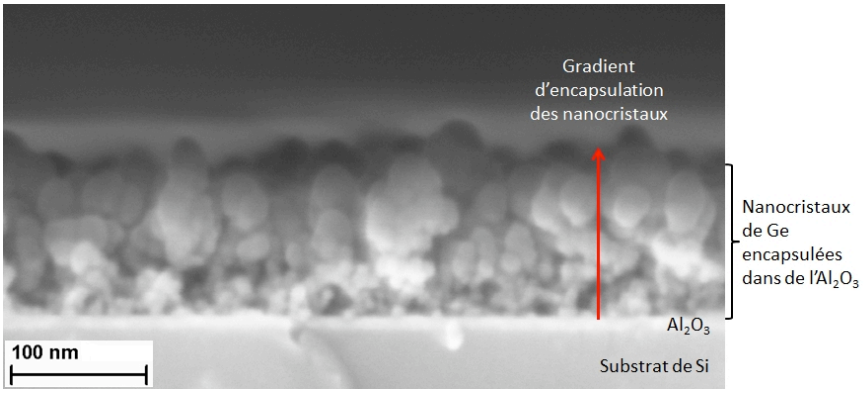


FIGURE 4.1 – Observation MEB en coupe d'un dépôt de nanocristaux de Ge synthétisés avec la source à agrégats et encapsulés dans une matrce d'Al_2O_3 (échantillon A1).

Echantillon	Taille des cristaux	Matrice	Substrat	Caractérisation
A1	5,4 nm ± 0,5 nm	Al_2O_3	Si	MEB
			verre	SP
A2	5,7 nm ± 0,5 nm	Al_2O_3	Si	PL
			saphir	SP
A3	6,1 nm ± 0,5 nm	Al_2O_3	saphir	SP
A4	6,8 nm ± 0,5 nm	Al_2O_3	Si	PL
			saphir	SP
A0	-	Al_2O_3	Si	PL
			saphir	SP
B1	6,5 nm ± 0,5 nm	SiO_2	quartz	SP
B0	-	SiO_2	quartz	SP
C1	7,3 nm ± 0,5 nm	a-Si:H	quartz	SP
C0	-	a-Si:H	quartz	SP
D1	6,9 nm ± 0,5 nm	a-Si	Si	PL
D0	-	a-Si	quartz	SP
E1	7,2 nm ± 0,5 nm	ZnO:Al	Si	PL
			saphir	SP
E0	-	ZnO:Al	Si	PL
			saphir	SP

TABLEAU 4.1 – Caractéristiques des échantillons analysés dans ce chapitre et les caractérisations associées. (SP : spectrophotométrie, PL : photoluminescence, MEB : Microscope Electronique à Balayage).

4.2 Photoluminescence des nanocristaux de Ge synthétisés avec la source à agrégats

La photoluminescence est une émission de lumière causée par des recombinaisons radiatives dans le matériau suite à une excitation lumineuse de plus grande énergie. Cette méthode de caractérisation

est non destructive et permet de mettre en évidence de nombreuses caractéristiques d'un matériau semi-conducteur. En effet, des recombinaisons radiatives peuvent être causées par :

- des recombinaisons inter-bandes. On peut citer, par exemple, la recombinaison entre le plus bas niveau de la bande de conduction et le plus haut niveau de la bande de valence. Dans ce cas, l'énergie libérée correspond à l'énergie du gap du matériau ;
- des impuretés peuvent former des centres de recombinaison dans la bande interdite d'un semi-conducteur ;
- la surface des semi-conducteurs où des états de surface peuvent être présents et constituer des sites privilégiés pour la recombinaison.

4.2.1 Etat de l'art sur les caractérisations par photoluminescence de nanocristaux de Ge

Les caractérisations par PL (photoluminescence) sont très souvent employées pour déterminer l'énergie de gap des nanocristaux de Si. Un décalage en énergie du spectre d'émission en fonction de la taille des nanocristaux a clairement été mis en évidence [14].

Des travaux, menés par une équipe de chercheurs japonais (de l'Université de Kobe), sur des caractérisations par PL de nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_2, établissent expérimentalement la variation entre le signal de PL et la taille des nanocristaux [53]. Ils synthétisent les nanocristaux de Ge par co-pulvérisation magnétron de Ge et de SiO_2 suivie d'un recuit de 30 minutes sous azote à 800°C. Avant dépôt, la pression dans la chambre est de 3.10^{-7} mbar. Leurs mesures de PL effectuées à température ambiante, sur plusieurs échantillons contenant des nanocristaux de taille différente sont présentées sur la figure 4.2. On observe un décalage du spectre de PL avec la taille des nanocristaux sur la figure 4.2a. L'énergie du pic de PL est tracée en fonction de la taille des nanocristaux (cercles pleins sur la figure 4.2b). La dépendance entre l'énergie du pic de PL et la taille des cristaux a la forme attendue en $1/r^2$, avec r le rayon des nanocristaux (Cf. équation 1.1).

Cependant, dans de nombreuses études sur la PL de nanocristaux de Ge, le spectre ne dépend pas de la taille des cristaux [65, 99]. A titre d'exemple, une équipe de chercheurs américains (de l'Université de Rochester, New York) a montré que pour une excitation à 325 nm, la PL de nanocristaux de Ge est toujours centrée sur ~ 3 eV quelle que soit la taille des cristaux (Cf. figure 4.3).

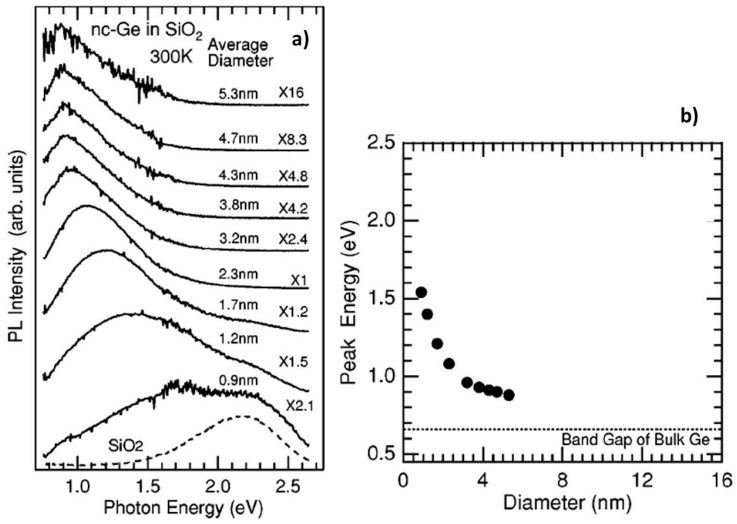


FIGURE 4.2 – (a) : Mesures de PL de nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_2 pour différentes tailles moyennes de nanocristaux, pour une longueur d'onde d'excitation à 457,9 nm. (b) : Représentation de l'énergie correspondant au pic de PL en fonction de la taille des nanocristaux. Les cercles pleins correspondent aux mesures de la figure (a) [53].

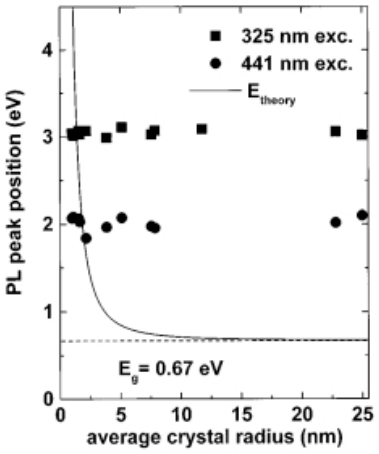


FIGURE 4.3 – Illustration de l'indépendance des spectres de PL vis-à-vis de la taille des nanocristaux pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes d'après [99].

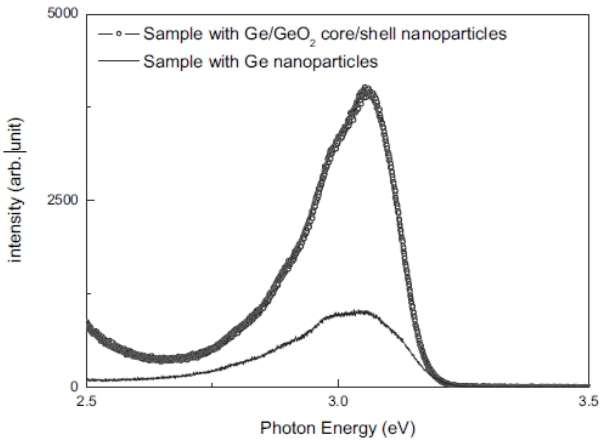


FIGURE 4.4 – Comparaison entre la PL de nanocristaux de Ge et de nanoparticules composées d'un cœur de Ge cristallin et d'une coquille de GeO_2 (λ_{exc} = 325nm) d'après [65].

Une autre étude menée par Yuan et al. compare la PL de nanocristaux de Ge et de nanoparticules composées d'un cœur de Ge cristallin et d'une coquille de GeO_2 (Cf. figure 4.4). Ils obtiennent dans les

deux cas, un signal autour de 3 eV pour une longueur d'onde d'excitation à 325 nm, dont l'intensité augmente avec la quantité de GeO_2. Ils attribuent donc ce signal à la présence de liaisons Ge-O localisées en périphérie des nanocristaux de Ge.

En conclusion de cet état de l'art, la photoluminescence de nanocristaux de Ge dépend soit de la taille des nanocristaux, soit de leur environnement.

4.2.2 Mesures de photoluminescence des nanocristaux de Ge synthétisés par la source à agrégats

Nous allons étudier la PL des nanocristaux de Ge synthétisés par la source à agrégats ainsi que l'influence de la taille des cristaux et de la matrice d'encapsulation sur les spectres de PL. Pour ces caractérisations, les dépôts tricouche ont été réalisés sur des substrats de Si.

Les mesures de PL ont été réalisées à température ambiante avec une excitation laser à 355 nm (laser Nd:YVO_4). La lumière émise est détectée à l'aide d'un spectromètre BWTek BCR 112E, couplé avec une caméra CCD. Le système est calibré avec une lampe tungstène de spectre connu.

4.2.2.1 Influence de la taille des cristaux

Dans cette partie, on étudie les spectres de PL des échantillons tricouche composés de nanocristaux de Ge de différentes tailles et enrobés dans une matrice d'Al_2O_3. Quatre échantillons contenant des cristaux de taille moyenne : 5,4, 5,7, 6,1 et 6,8 $\pm$ 0,5 nm ont été analysés (respectivement, échantillons A1, A2, A3 et A4). La figure 4.5 compare les mesures de PL pour deux tailles de nanocristaux de Ge : 5,7 et 6,8 $\pm$ 0,5 nm (échantillons A2 et A4) avec celui de l'échantillon de référence (matrice seule, échantillon A0). Le spectre de l'échantillon de référence (Cf. figure 4.5 c) est approximé à l'aide de deux gaussiennes. Ce signal correspond à la PL de la matrice d'encapsulation. Les spectres des échantillons contenant des nanocristaux de Ge présentent une bande plus large (Cf. figures 4.5 a et b). Cette bande est approximée par trois gaussiennes dont deux correspondent à la PL de la matrice et la troisième à la présence de nanocristaux de Ge. Ce travail a également été réalisé avec les deux autres échantillons tricouche (échantillons A1 et A3). Le tableau 4.2 donne la valeur de la position du pic de PL provenant des nanocristaux de Ge, pour les quatre échantillons étudiés. On observe une faible variation de la position du signal de PL des nanocristaux, entre 2,64 et 2,85 eV, en modifiant

la taille des nanocristaux. Il n'apparaît pas de variation franche de la position du pic de PL avec la taille des nanocristaux.

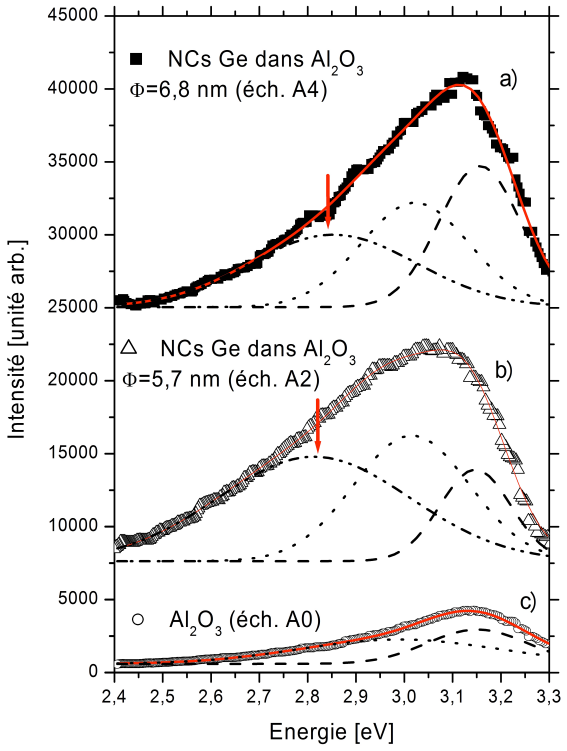


FIGURE 4.5 – Spectres de PL des nanocristaux de Ge, synthétisés avec la source à agrégats, de tailles différentes, enrobés dans une matrice d'Al_2O_3 (a et b) et de la matrice d'encapsulation seule (c). Les spectres de PL ont été décalés pour plus de clarté.

Echantillon	Taille des cristaux	Position du pic de PL
A1	5,4 ± 0,5 nm	2,64 ± 0,1 eV
A2	5,7 ± 0,5 nm	2,82 ± 0,1 eV
A3	6,1 ± 0,5 nm	2,78 ± 0,1 eV
A4	6,8 ± 0,5 nm	2,85 ± 0,1 eV

TABLEAU 4.2 – Position du pic de PL des nanocristaux de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 en fonction de leur taille.

4.2.2.2 Influence de la matrice d'encapsulation

Dans cette partie, on étudie la PL de nanocristaux de Ge enrobés dans quatre matrices différentes, Al_2O_3, SiO_2, a-Si et ZnO:Al. Ces échantillons contiennent des nanocristaux de taille moyenne similaire comprise entre 6,5 et 7,2 ± 0,5 nm. La figure 4.6 compare les mesures de PL de nanocristaux de Ge encapsulés dans trois matrices différentes SiO_2, a-Si et ZnO:Al (échantillons B1, D1 et E1), avec leurs échantillons de référence respectifs (matrices seules : échantillons B0, D0 et E0). De même que précédemment, les spectres de PL sont plus larges en présence des nanocristaux de Ge et sont approximés avec une gaussienne supplémentaire par rapport au spectre de la matrice seule. Le tableau 4.3 donne la valeur de la position du pic de PL provenant des nanocristaux de Ge pour les quatre matrices étudiées. On remarque que la matrice d'encapsulation a peu d'influence sur la position du pic de PL des nanocristaux.

Echantillon	Matrice	Taille des cristaux	Position du pic de PL	Intensité relative du pic de PL
A4	Al_2O_3	6,8 ± 0,5 nm	2,85 ± 0,1 eV	5040 u.a.
B1	SiO_2	6,5 ± 0,5 nm	3,00 ± 0,1 eV	4530 u.a.
D1	a-Si	6,9 ± 0,5 nm	2,76 ± 0,1 eV	190 u.a.
E1	ZnO:Al	7,2 ± 0,5 nm	2,78 ± 0,1 eV	810 u.a.

TABLEAU 4.3 – Position et intensité relative du pic de PL des nanocristaux de Ge (de taille moyenne similaire) pour les quatre matrices d'encapsulation étudiées.

4.2.2.3 Discussion sur l'origine de la photoluminescence des nanocristaux de Ge

Les mesures de PL des échantillons tricouche composés de nanocristaux de Ge présentent un signal supplémentaire par rapport à la matrice hôte. Ce signal résulte de l'ajout de nanocristaux dans la matrice hôte. Le pic de PL semble indépendant de la taille des cristaux et de la matrice d'encapsulation. Les valeurs obtenues des positions des pics de PL sont reportées sur les courbes théoriques de confinement quantique de Kupchak et Kaganovich [28, 29], Cf. figure 4.7. Pour des nanocristaux de taille moyenne entre 6,5 et 7,2 ± 0,5 nm, enrobés dans une matrice d'Al_2O_3, l'énergie de gap théorique des nanocristaux de Ge, d'après Kupchak et Kaganovich, est de l'ordre de 1,5 eV.

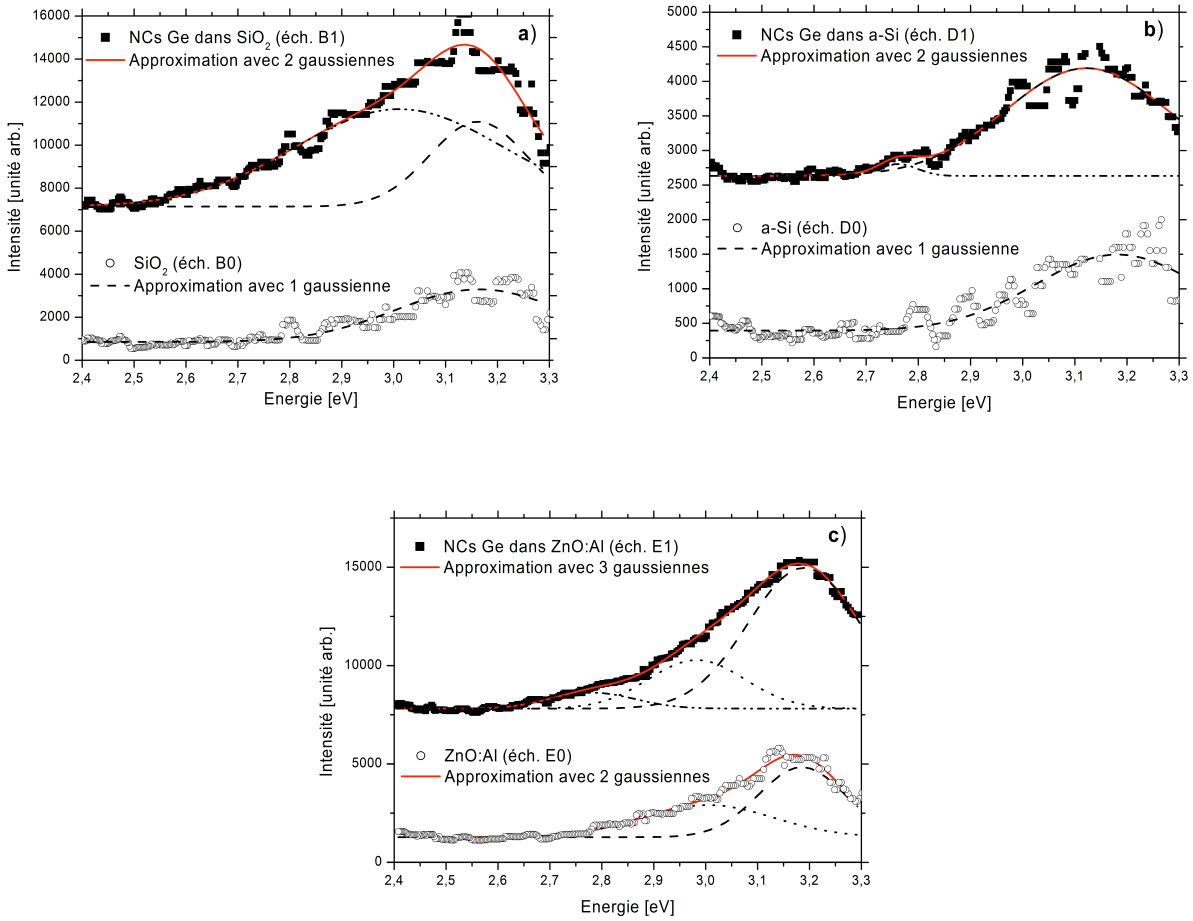


FIGURE 4.6 – Comparaison entre les spectres de PL de nanocristaux de Ge, synthétisés avec la source à agrégats, enrobés dans différentes matrices : SiO_2 (a), a-Si (b) et ZnO:Al (c) et ceux de leur matrice d'encapsulation respective.

Cependant, le pic de PL des nanocristaux se manifeste entre 2,6 et 3,0 eV. Ces raisons indiquent que ce signal de PL ne provient pas de recombinaisons inter-bandes dans les nanocristaux.

Par contre, les valeurs des positions des pics de PL sont proches de l'énergie caractéristique de la PL de liaisons Ge-O (Cf. partie 4.2.1). De plus, l'intensité du pic de PL des nanocristaux dans la matrice de a-Si est plus faible que pour les autres matrices d'encapsulation oxydes. Dans une matrice non-oxyde, l'apport en atome d'oxygène aux nanocristaux est réduit, permettant la formation d'une plus faible quantité de liaisons Ge-O. Ces deux arguments indiquent que des liaisons Ge-O sont à l'origine du signal de PL supplémentaire. Notons que la présence de liaisons Ge-O en périphérie des nanocristaux de Ge non recuits a par ailleurs été observée par spectroscopie Raman (Cf. partie 3.4).

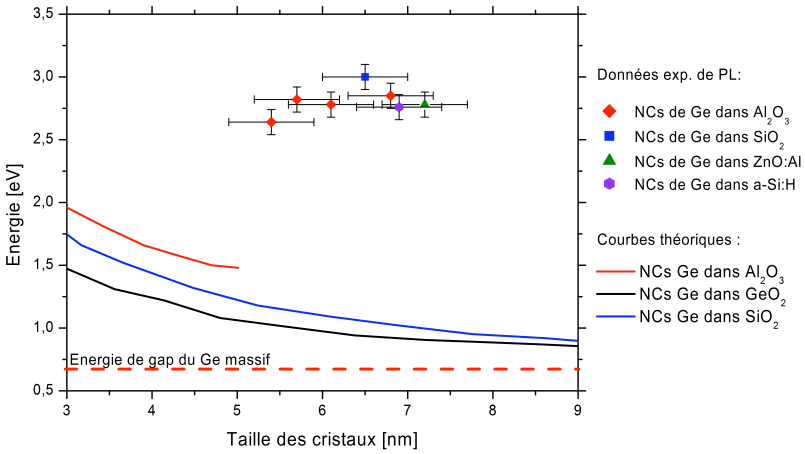


FIGURE 4.7 – Comparaison entre les positions du pic de PL des nanocristaux de Ge et les courbes théoriques de confinement quantique de Kupchak et Kaganovich [28, 29].

Ces liaisons empêchent les recombinaisons radiatives inter-bandes et donc l'estimation de l'énergie de gap des nanocristaux.

Par ailleurs, des mesures de photoluminescence ont été réalisées pour une excitation lumineuse à plus faible énergie afin d'éviter l'excitation des liaisons Ge-O. Ces mesures, présentées dans l'annexe E, n'ont pas permis de mettre en évidence un signal supplémentaire provenant de l'ajout des nanocristaux de Ge dans la matrice d'encapsulation.

Pour espérer pouvoir estimer l'énergie de gap des nanocristaux par photoluminescence, il faudrait passiver les nanocristaux avant leur encapsulation dans la matrice hôte et réaliser des mesures à basse température. Une autre méthode de détermination de l'énergie de gap des nanocristaux a donc été mise en œuvre dans la suite de ce chapitre.

4.3 Propriétés d'absorption des nanocristaux de Ge synthétisés avec la source à agrégats

Les mesures d'absorption sont moins sensibles aux états de surface et permettent d'estimer l'énergie de gap optique des nanocristaux. La théorie de Mie et celle du confinement quantique ont été utilisées

pour interpréter les spectres d'absorption des échantillons tricouche. L'évolution de l'énergie du gap optique en fonction de la taille des cristaux et de la matrice d'encapsulation est également présentée.

4.3.1 Absorption des nanocristaux de Ge

Les propriétés d'absorption des nanocristaux de Ge ont été étudiées par spectrophotométrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Lambda 950 de PerkinElmer, assemblé avec un module ARTA de OMT Solutions. Les coefficients spéculaires de transmission $T(\lambda)$ et de réflexion $R(\lambda)$ sont mesurés avec un angle d'incidence de 8°. L'absorption $A(\lambda)$ s'exprime en fonction des coefficients T et R : $A(\%) = 100 - R - T$.

Afin d'obtenir directement l'absorption des nanocristaux de Ge, nous avons choisi d'utiliser une matrice et un substrat non absorbants dans la gamme de longueurs d'onde d'intérêt (250 - 2000 nm), c'est-à-dire une matrice d'Al_2O_3 et un substrat en saphir.

La figure 4.8 compare les courbes d'absorption d'un échantillon tricouche composé de nanocristaux de Ge enrobés dans une matrice d'Al_2O_3 (échantillon A2), de la matrice d'encapsulation (échantillon A0) et du substrat en saphir. La présence des nanocristaux de Ge induit une forte absorption dans les courtes longueurs d'onde, qui s'atténue jusqu'à devenir très faible vers 1200 nm. Ce résultat justifie l'utilisation des nanocristaux de Ge en tant que matériau absorbeur. En particulier pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, les nanocristaux absorbent plus de 50 % de la lumière incidente.

Pour éviter d'avoir des interférences entre le substrat et les dépôts tricouche, nous avons sélectionné des substrats possédant un indice de réfraction proche de celui de la matrice et pris de faibles épaisseurs de matrice. Pour les matrices d'Al_2O_3 et de ZnO:Al, nous avons choisi un substrat en saphir ; pour la matrice de SiO_2, un substrat en quartz. Dans le cas de la matrice de a-Si:H, nous ne pouvons éviter les interférences et avons utilisé un substrat en quartz. Par ailleurs, ces substrats sont non-absorbants dans la gamme de longueurs d'onde d'intérêt (250 - 2000 nm).

Dans le cas non-interférentiel et pour un substrat non-absorbant, l'intensité lumineuse transmise I_t s'écrit, à l'aide de la loi de Beer-Lambert, en fonction de R, du coefficient d'absorption α et de l'épaisseur du dépôt tricouche e :

$$I_t = I_0(100 - R) \times \exp(-\alpha e) = I_0 T$$

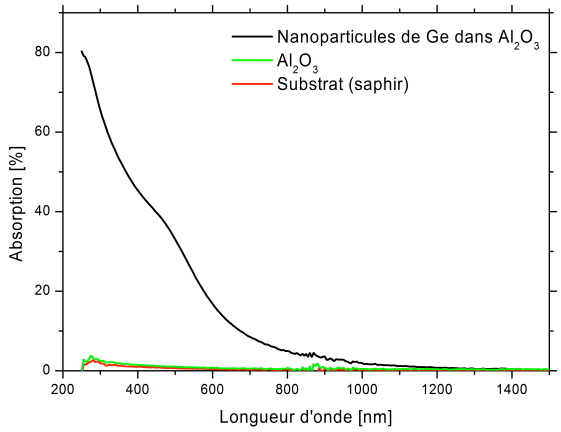


FIGURE 4.8 – Courbes d'absorption des nanocristaux de Ge dans une matrice d'Al_2O_3, de l'échantillon de référence (matrice seule sur saphir) et du substrat en saphir.

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente.

On obtient :

$$\alpha = -\frac{1}{e}\ln\left(\frac{T}{100-R}\right)$$

Dans le cas interférentiel, un logiciel de calcul optique a été utilisé [100]. Ce logiciel est basé sur une boucle qui optimise les lois d'indice de réfraction $n(\lambda)$ et du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ et l'épaisseur du dépôt tricouche (e) afin d'obtenir le meilleur accord entre les courbes $R(\lambda)$ et $T(\lambda)$ expérimentales et calculées. Puis, on détermine le coefficient d'absorption (α) à partir de la formule suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

4.3.2 Interprétation des spectres d'absorption des nanocristaux de Ge

Nous allons à présent interpréter les courbes expérimentales du coefficient d'absorption α de nanocristaux de Ge synthétisés avec la source à agrégats.

4.3.2.1 Détermination du gap optique des nanocristaux de Ge

Pour déterminer le gap optique des nanocristaux E_G^{opt}, on utilise la formule bien connue proposée par Tauc [101] :

$$\alpha E = A(E - E_G^{opt})^m \tag{4.1}$$

où A est une constante optique, caractéristique de l'absorption du bord de bande et m vaut 1/2 pour une transition optique directe ou 2 pour une transition indirecte.

Ainsi, pour un matériau à gap indirect :

$$\sqrt{\alpha E} = \sqrt{A}(E - E_G^{opt})$$

En traçant $\sqrt{\alpha E}$ en fonction de E, on estime l'énergie de gap E_G^{opt} en extrapolant la partie linéaire de la courbe. La figure 4.9 présente un exemple de détermination du gap optique de nanocristaux de Ge, de taille moyenne de 7,2 ± 0,5 nm, dans une matrice de ZnO:Al (échantillon E1). On trouve que le gap optique du matériau tricouche est de 1,0 ± 0,05 eV.

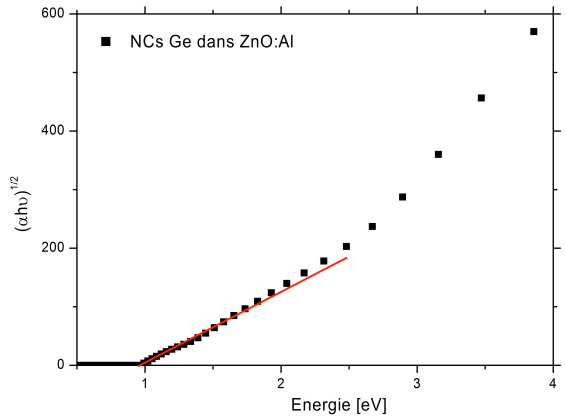


FIGURE 4.9 – Courbe de Tauc déterminée à partir des données expérimentales d'un échantillon tricouche composé de nanocristaux de Ge dans une matrice de ZnO:Al.

Le coefficient d'absorption (α) de l'échantillon tricouche composé de nanocristaux de Ge dans une matrice de ZnO:Al et celui de la matrice de ZnO:Al seule sont comparés sur la figure 4.10. La matrice de ZnO:Al est transparente pour les énergies inférieures à $\sim$ 2,6 eV. La présence de nanocristaux de

Ge ajoute une absorption supplémentaire avec un seuil d'énergie à $\sim$ 1 eV. Cette absorption a été approximée par la fonction suivante (issue de l'équation 4.1) :

$$y = A\frac{\left(x - E_G^{opt}\right)^2}{x}$$

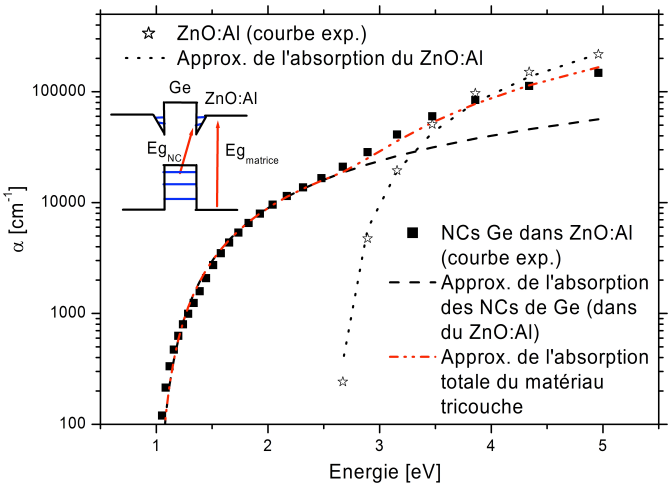


FIGURE 4.10 – Courbes des coefficients d'absorption des nanocristaux de Ge enrobés dans une matrice de ZnO:Al (échantillon E1) et de la matrice de ZnO:Al seule (échantillon E0), déterminées à partir des données expérimentales.

L'absorption de l'échantillon tricouche est donc composée de deux absorptions : celle des nanocristaux et celle de la matrice d'encapsulation. Par conséquent, le gap optique déterminé à l'aide de la courbe de Tauc sur la figure 4.9, correspond effectivement à l'énergie de gap des nanocristaux de Ge. On constate que l'énergie de gap des nanocristaux est décalée par rapport à celle du Ge massif (0,67 eV). Ce décalage illustre la présence d'un effet de confinement quantique dans les nanocristaux de Ge.

4.3.2.2 Spectre d'absoprtion et structure de bande

Au delà du gap optique, le spectre d'absorption donne de nombreuses informations sur la structure de bande du matériau composite. La figure 4.11 représente la structure de bande du Ge dans la zone de Brillouin. Le Ge est un semi-conducteur à gap indirect : la plus petite transition est entre les points Γ et L, E_G=0,67 eV. Ce matériau possède également quatre autres transitions optiques directes à E_0= 0,8 eV, E_0' $\sim$ 3,2 - 3,4 eV, E_1 $\sim$ 2,2 - 2,4 eV et E_2=4,3 eV [102].

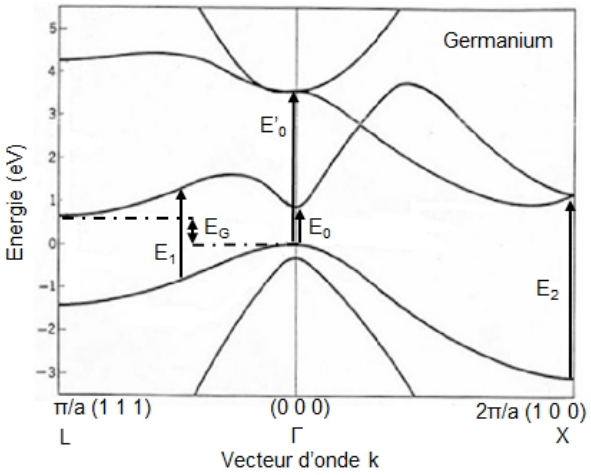


FIGURE 4.11 – Structure de bande du Ge cristallin massif. Les transitions optiques E_G, E_0, E_0', E_1 et E_2 sont repérées [49].

Comme le montre la figure 4.12, les transitions optiques E_1 et E_2 s'observent sur le spectre d'absorption de Ge massif. Dans un matériau amorphe, la structure de bande est déformée, les quatre transitions optiques du Ge cristallin ne se retrouvent pas sur le spectre d'absorption du Ge amorphe (Cf. figure 4.12). Ainsi il est possible, à partir de mesures optiques et notamment du spectre d'absorption, de déterminer si le Ge est sous forme amorphe ou cristalline.

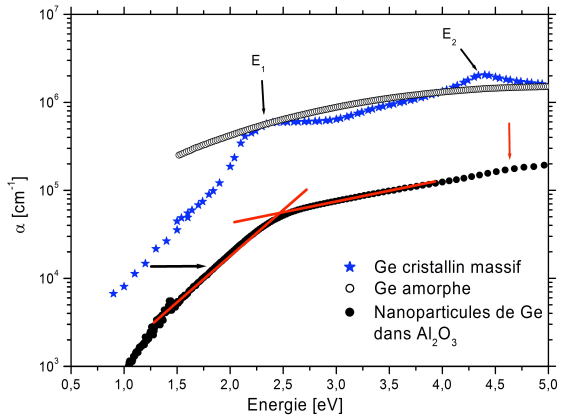


FIGURE 4.12 – Variation des coefficients d'absorption d'un échantillon tricouche composé de nanocristaux de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 (échantillon A2) et du Ge cristallin massif et amorphe. Les énergies E_1 et E_2 sont repérées. Les données du Ge cristallin massif et du Ge amorphe sont issues de la littérature [103].

Le spectre d'absorption expérimental de l'échantillon tricouche A2 est également présenté sur la figure 4.12. On observe une nette inflexion de la courbe à une énergie proche de E_1 du Ge massif, vers 2,5 eV. Il semblerait également que l'on observe une autre inflexion de la courbe (indiquée par une flèche rouge) pour une énergie proche de l'énergie E_2 du Ge massif, vers 4,5 - 4,7 eV. Ces deux inflexions semblent indiquer la présence de Ge cristallin (ce résultat en accord avec les caractérisations microstructurales présentées dans le chapitre 3).

Par ailleurs, on constate que pour les faibles énergies (< 2 eV), le spectre des nanocristaux est décalé vers les grandes énergies par rapport au spectre du Ge cristallin. Ce décalage illustre à nouveau le décalage du gap optique par confinement quantique, pour des nanocristaux de Ge dans une matrice d'Al_2O_3.

4.3.2.3 Théorie de Mie

La théorie de Mie permet de calculer le spectre d'absorption de petites particules métalliques ou semiconductrices ($r << \lambda$). Nous allons déterminer les spectres d'absorption théoriques de nanoparticules de Ge dans différents milieux afin de les comparer aux spectres expérimentaux.

a) Description de la théorie de Mie

La théorie de Mie décrit le comportement d'une onde électromagnétique lorsqu'elle rencontre une particule. L'onde électromagnétique interagit avec les électrons de la particule qui se mettent à vibrer à la même fréquence que l'onde. Il se produit alors une séparation des charges dans la particule qui crée un dipôle. Ce dipôle réémet une radiation dont la majorité vibre à la fréquence de l'onde incidente. Au final, une partie de la lumière va être diffusée et une autre partie absorbée par la particule. En résolvant les équations de Maxwell, on trouve que les sections efficaces d'absorption et de diffusion (respectivement σ_{abs} et σ_{sca}) s'écrivent à l'aide de séries entières. Cependant, dans le cadre d'application de la théorie de Rayleigh, pour $2\pi \times r \times |m_M|/\lambda << 1$ où r est le rayon des nanoparticules (notre cas), σ_{abs} et σ_{sca} s'écrivent simplement :

$$\sigma_{abs} = 8\pi^2 m_M \left(\frac{r^3}{\lambda}\right) Im\left(\frac{m_{NC}^2 - m_M^2}{m_{NC}^2 + 2m_M^2}\right) \tag{4.2}$$

et

$$\sigma_{sca} = \frac{128\pi^5 m_M^4}{3}\left(\frac{r^6}{\lambda^4}\right)\left|\frac{m_{NC}^2 - m_M^2}{m_{NC}^2 + 2m_M^2}\right|^2 \tag{4.3}$$

où m_{NC} et m_M sont respectivement les indices complexes des particules sphériques et du milieu extérieur ($m = n - ik$) [102, 104]. La section efficace d'extinction par particule σ_{par} est égale à la somme des sections efficaces σ_{abs} et σ_{sca}. Pour de petites particules, la diffusion des particules est négligeable par rapport à leur absorption. On considère donc que $\sigma_{par} \approx \sigma_{abs}$.

Par ailleurs, on obtient la section efficace d'extinction par atome σ_a en divisant σ_{par} par la densité d'atomes par particules N :

$$\sigma_a = \sigma_{par}/N$$

où N peut s'écrire en fonction du rayon de Wigner Seitz :

$$N = \left(\frac{r}{r_W}\right)^3$$

Pour le Ge, r_W=0,175 nm. On obtient une autre expression de la section efficace d'extinction par atome, indépendante de la taille des particules :

$$\sigma_a = 8\pi^2 m_M \left(\frac{r_W^3}{\lambda}\right) Im\left(\frac{m_{NC}^2 - m_M^2}{m_{NC}^2 + 2m_M^2}\right) \tag{4.4}$$

La figure 4.13 compare les sections efficaces d'extinction par atome, calculées à partir de la formule 4.4 pour des particules de Ge dans quatre milieux différents : Al_2O_3, SiO_2, a-Si:H et ZnO:Al. Pour cela, les indices de réfraction et les coefficients d'extinction des matrices ont été déterminés expérimentalement à partir des échantillons de référence (échantillons A0, B0, C0, E0). Pour les particules, nous avons utilisé les lois d'indice du Ge massif. On remarque que le milieu environnant les particules n'a aucune influence sur le seuil d'absorption, qui ne diffère pas de la valeur du Ge massif (E_G = 0,67 eV). Le milieu environnant affecte uniquement l'intensité de la radiation absorbée par les particules.

En conclusion, d'après la théorie de Mie, l'énergie de gap des particules n'est affectée ni par la taille des particules ni par le milieu environnant.

b) Comparaison avec les données expérimentales

Afin de comparer les courbes d'extinction expérimentales et celles prédites par la théorie de Mie, on exprime σ_a en fonction du coefficient d'absorption α, déduit des mesures par spectrophotométrie,

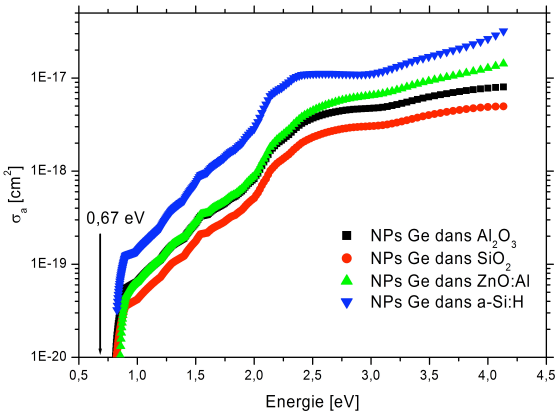


FIGURE 4.13 – Courbes théoriques des sections efficaces d'extinction par atome, issues de la théorie de Mie, pour des nanoparticules (NPs) de Ge dans quatres milieux : Al_2O_3, SiO_2, a-Si:H et ZnO:Al.

et de la densité d'atomes de Ge dans les échantillons ρ :

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{\rho}$$

où :

$$\rho = N \times d_S \times e$$

avec N la densité d'atomes par particules, d_S la densité surfacique de nanocristaux de Ge déposés (d_S = 10^{12} particules.cm^{-2}) et e l'épaisseur de la couche de nanocristaux.

Les figures 4.14 et 4.15 comparent les sections efficaces d'extinction par atome expérimentales et théoriques de nanocristaux de Ge dans deux matrices (SiO_2 et ZnO:Al) [1]. L'allure des spectres d'extinction théoriques et expérimentaux sont très différents. Pour les deux matrices d'encapsulation, la théorie de Mie indique un seuil d'absorption, aux basses énergies, différent de celui de la courbe expérimentale. La théorie de Mie ne permet donc pas de prédire les spectres d'absorption des nanocristaux de Ge ni d'expliquer un décalage du seuil d'absorption des échantillons tricouches par rapport à celui du Ge massif.

1. Les valeurs pour les faibles énergies des courbes expérimentales ont été supprimées. En effet, les échantillons sont très peu absorbants dans cette gamme d'énergies. Il en résulte une importante incertitude sur la détermination de α et de σ_a.

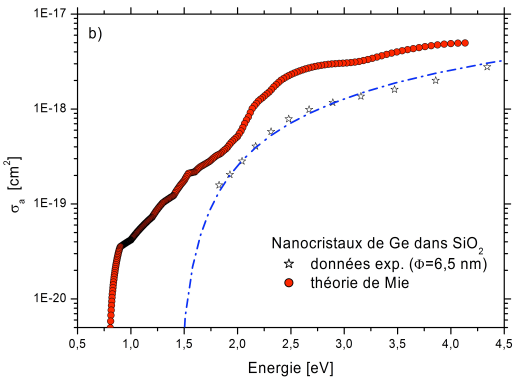


FIGURE 4.14 – Comparaison entre les sections efficaces d'extinction par atome expérimentale et théorique de nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_2.

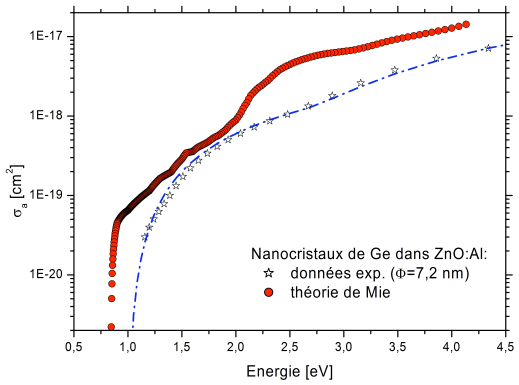


FIGURE 4.15 – Comparaison entre les sections efficaces d'extinction par atome expérimentale et théorique de nanocristaux de Ge dans une matrice de ZnO:Al.

4.3.2.4 Conclusion

L'énergie de gap optique des nanocristaux de Ge a été évaluée à l'aide de la méthode de Tauc pour un gap indirect. Nous avons montré un décalage de l'énergie de gap des nanocristaux de Ge par rapport à celle du Ge massif. Ce décalage ne peut être expliqué par la théorie de Mie et résulte bien d'un effet de confinement quantique.

4.3.3 Effet de la taille des nanocristaux et de la matrice d'encapsulation

Afin de compléter les résultats précédents et de déterminer l'influence de la taille des cristaux et de la matrice d'encapsulation sur l'absorption des échantillons tricouche, deux séries d'échantillons ont été caractérisées systématiquement par spectrophotométrie. Nous avons fait varier la taille des cristaux pour la première série (matrice d'encapsulation identique) et pour la seconde série, nous avons changé la matrice d'encapsulation et conservé une taille similaire de nanocristaux.

4.3.3.1 Influence de la taille des nanocristaux

L'influence de la taille des nanocristaux de Ge enrobés a été étudiée dans une matrice d'Al_2O_3. Le tableau 4.4 présente les valeurs des énergies de gap optique, déduites des courbes de spectropho-

tométrie, pour quatre tailles différentes de nanocristaux. Le gap optique des échantillons tricouche semble dépendre de la taille des cristaux. En modifiant la taille des cristaux de 5,4 à 6,8 ± 0,5 nm, on déplace le gap optique de 0,25 ± 0,05 eV. Quand la taille des cristaux augmente, on réduit les effets de confinement quantique, la valeur du gap des nanocristaux diminue et se rapporche de la valeur du matériau massif (0,67 eV pour le Ge).

Echantillon	Taille des cristaux	Gap optique
A1	5,4 ± 0,5 nm	1,45 ± 0,05 eV
A2	5,7 ± 0,5 nm	1,45 ± 0,05 eV
A3	6,1 ± 0,5 nm	1,37 ± 0,05 eV
A4	6,8 ± 0,5 nm	1,20 ± 0,05 eV

TABLEAU 4.4 – Evolution de l'énergie de gap optique des échantillons tricouche, composés de nanocristaux de Ge dans une matrice d'Al_2O_3, en fonction de la taille des nanocristaux.

4.3.3.2 Influence de la matrice d'encapsulation

La figure 4.16 présente les valeurs des énergies de gap optique d'échantillons tricouche enrobés dans quatre matrices d'encapsulation différentes : Al_2O_3, SiO_2, a-Si:H et ZnO:Al. Pour ces échantillons, la taille des cristaux est comprise entre 6,5 et 7,3 ± 0,5 nm. On remarque l'effet dominant de la matrice d'encapsulation sur la valeur de l'énergie du gap optique des échantillons tricouche. L'énergie de gap est décalée de 0,85 eV dans une matrice de a-Si:H à 1,55 eV dans une matrice de SiO_2. On constate également que l'énergie de gap des nanocristaux est plus élevée pour les matrices oxydes, à barrières de potentiel élevées, que pour les matrices semi-conductrices à faibles barrières de potentiel.

Par ailleurs, la figure 4.17 compare les courbes expérimentales des sections efficaces d'extinction par atome de nanocristaux de Ge enrobés dans une matrice de SiO_2 et une autre de a-Si:H. On observe un décalage significatif de l'énergie de gap des nanocristaux. Ce résultat n'est pas prédit par la théorie de Mie et est par conséquent une illustration de l'effet de confinement quantique dans les nanocristaux de Ge.

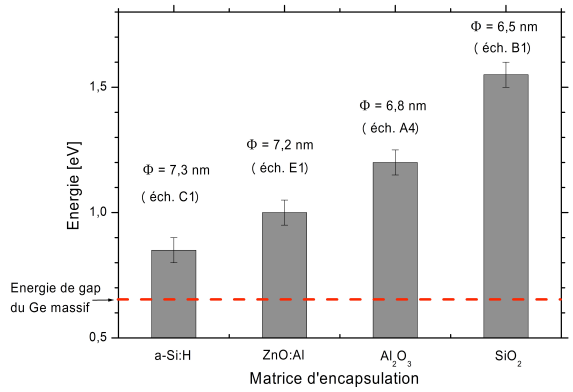


FIGURE 4.16 – Evolution de l'énergie de gap optique des échantillons tricouche, composés de nanocristaux de Ge de taille similaire, en fonction de la matrice d'encapsulation.

4.3.4 Discussion

L'étude sur l'évolution de l'énergie de gap en fonction de la taille des cristaux a montré un décalage limité de l'énergie de gap ($\sim$ 0,25 eV) mais bien réel. Ces données expérimentales sont comparées aux courbes théoriques de Kupchak et Kaganovich sur la figure 4.18. Les données expérimentales pour des nanocristaux de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 (losanges rouges) sont en accord avec la courbe théorique (en rouge). Le faible écart entre les valeurs expérimentales est cohérent avec la faible évolution théorique du gap pour les tailles de nanocristaux étudiées (5,4 - 6,8 nm).

Les données expérimentales pour les autres matrices d'encapsulation sont également présentées sur la figure 4.18. Pour la matrice de SiO_2, la courbe théorique sous-estime la valeur expérimentale. Cette variation peut provenir d'une mauvaise estimation de l'énerige de gap pour cet échantillon ou de la différence entre les paramètres caractéristiques (E_G, φ, etc...) utilisés dans le calcul des courbes théoriques et ceux de la matrice de SiO_2 de notre échantillon. En effet, dans le chapitre 1, nous avons estimé les barrières de potentiel des électrons et des trous pour les couples de matériaux : Ge/Al_2O_3 et Ge/SiO_2 (Cf. tableau 1.2). Nous avons notamment établi que les barrières de potentiel pour la matrice de SiO_2 sont plus élevées que pour la matrice d'Al_2O_3. Les effets de confinement quantique doivent par conséquent être plus importants dans la matrice de SiO_2, ce qui est en accord avec nos données expérimentales.

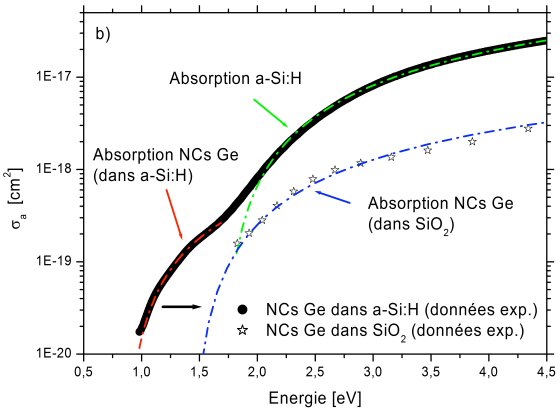


FIGURE 4.17 – Comparaison entre les courbes expérimentales des sections efficaces d'extinction par atome de nanocristaux de Ge enrobés dans une matrice de SiO_2 et une autre de a-Si:H. NCs : nanocristaux.

Par ailleurs, les liaisons Ge-O mises en évidence par les mesures de PL peuvent constituer un milieu environnant proche pour les cristaux. Les données expérimentales pour les matrices d'Al_2O_3 et de SiO_2 ne sont pas sur une seule et même courbe et en particulier ne se situent pas sur la courbe théorique pour une matrice de GeO_2. Ceci semble indiquer que quelques liaisons Ge-O en périphérie des cristaux ne constituent pas un matériau barrière efficace pour le confinement quantique.

Les matrices isolantes permettent d'obtenir des effets de confinement quantique plus importants que les matrices semi-conductrices en accord avec les hauteurs des barrières de potentiel pour ces matrices. Cependant, les points expérimentaux pour les matrices de ZnO:Al et de a-Si:H sont proches de la courbe de confinement dans une matrice de GeO_2. Ces données doivent être comparées aux courbes théoriques pour les matrices d'encapsulation correspondantes. Une étude plus approfondie, avec d'autres échantillons possédant différentes tailles de cristaux dans ces matrices, doit être réalisée pour déterminer l'environnement agissant sur le confinement quantique des cristaux dans ces matrices semi-conductrices.

4.4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, deux méthodes de caractérisation optique ont été étudiées pour estimer l'énergie de gap optique des nanocristaux de Ge. Des échantillons composés d'une fine couche de matrice de

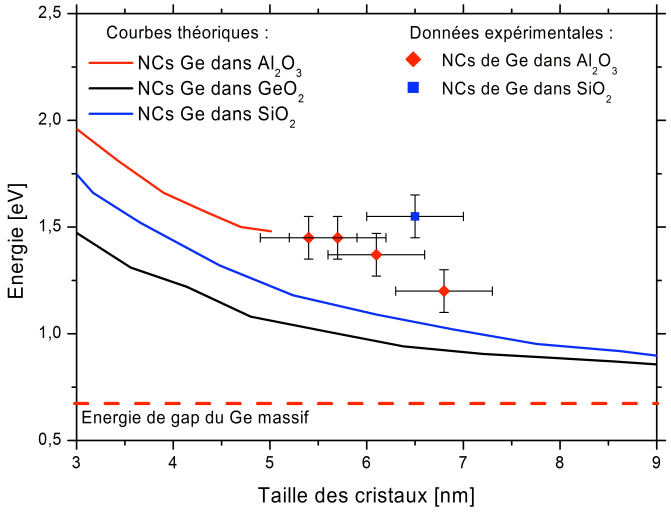


FIGURE 4.18 – Comparaison entre les courbes théoriques de confinement quantique de Kupchak et Kaganovich [29, 28] et les énergies de gap des nanocristaux de Ge déterminées expérimentalement.

part et d'autre de la couche de nanoparticules de Ge synthétisées par la source à agrégats, ont été analysés.

Les caractérisations par photoluminescence sont généralement utilisées pour déterminer l'énergie de gap de boîtes quantiques. La présence d'un signal provenant de l'ajout des nanocristaux de Ge à la matrice hôte a été observée. Cependant, la position de ce signal semble être indépendante de la taille des cristaux et de la matrice d'encapsulation et n'apparaît pas pour l'énergie prédite par la théorie du confinement quantique. La réduction du signal de photoluminescence dans une matrice où l'apport en oxygène est limité semble indiquer que des défauts à la surface des nanocristaux (liaisons Ge-O) sont à l'origine de ce signal. Cette caractérisation ne permet donc pas de mettre en évidence l'énergie de gap du matériau.

D'autres mesures optiques, par spectrophotométrie, permettent de caractériser l'absorption des nanocristaux. Cette caractérisation est moins sensible aux liaisons de surface et permet d'évaluer l'énergie du gap optique des nanocristaux. La théorie de Mie (théorie de la diffusion de la lumière par de petites particules) et celle du confinement quantique ont été étudiées pour interpréter les spectres d'absorption des nanocristaux. Il en résulte que la théorie de Mie ne permet pas de prédire les spectres

d'absorption.

Nous avons démontré la présence d'un effet de confinement quantique dans les nanocristaux de Ge ainsi que la possibilité de moduler l'énergie de gap optique des nanocristaux soit à l'aide de leur taille, soit en modifiant la matrice d'encapsulation. Nous sommes capables de décaler l'énergie de gap des nanocristaux sur une large gamme d'énergies (entre 0,85 eV et 1,55 eV). Les nanocristaux de Ge, en tant que matériau absorbeur à énergie de gap ajustable, peuvent par conséquent être utilisés pour former des cellules tandem.

La forte absorption des nanocristaux de Ge pour de courtes longueurs d'onde (250 - 500 nm) a été observée. Pour les longueurs d'ondes où les nanocristaux de Ge absorbent, des charges électriques devraient être créées dans les cristaux. Nous allons à présent étudier la possibilité d'extraire ces charges photogénérées.

Chapitre 5

Propriétés optoélectroniques des nanocristaux de Ge

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optoélectroniques des nanocristaux de Ge synthétisés avec la source à agrégats. L'objectif est d'évaluer dans quelle mesure il est possible d'extraire et de collecter les porteurs générés dans les nanocristaux par absorption de lumière.

Dans un premier temps, un état de l'art sur les propriétés électriques et optoélectroniques des nanocristaux de Ge et sur les performances des cellules photovoltaïques à base de nanocristaux de Si est présenté.

Dans un second temps, nous allons étudier les propriétés optoélectroniques de deux structures d'échantillon, multicouche et bicouche, contenant des nanocristaux de Ge dans une matrice de ZnO:Al.

5.1 Etat de l'art sur les propriétés électriques et optoélectroniques de nanocristaux de Ge ou de Si

La synthèse de nanocristaux de Ge, ainsi que leurs propriétés structurales et optiques ont largement été étudiées. Par contre, on trouve peu d'articles sur l'intégration de ce type de matériau dans des dispositifs optoélectroniques. Ce constat peut s'expliquer par une compréhension très limitée des

mécanismes de génération et de transport des porteurs dans des matériaux à base de nanocristaux de Ge [105]. En revanche, les études sur des dispositifs photovolatïques à base de nanocristaux de Si sont beaucoup plus avancées.

C'est pourquoi, nous allons présenter un état de l'art sur les performances des dispositifs photovoltaïques contenant des nanocristaux de Si. Puis, nous allons nous intéresser aux propriétés électriques et optoélectroniques des nanocristaux de Ge.

5.1.1 Etat de l'art sur les dispositifs photovoltaïques étudiés composés de nanocristaux de Si

Plusieurs dispositifs photovoltaïques à base de nanocristaux de Si ont déjà été réalisés. On peut les classer en trois catégories :

- la couche de nanocristaux encapsulés constitue une des couches de la jonction p-n ;
- la couche de nanocristaux est insérée à l'intérieur de la couche intrinsèque d'une jonction p-i-n ;
- la jonction est constituée uniquement de couches contenant des nanocristaux.

Les dispositifs de la première catégorie de cellules sont réalisées à partir d'un substrat de Si dopé sur lequel est déposée une couche contenant des nanocristaux de Si dans une matrice, Cf. figure 5.1. Pour un substrat dopé p, les nanocristaux sont dopés n (au phosphore) [40, 41] et inversement, pour un substrat dopé n, les nanocristaux sont dopés p (au bore) [106, 107, 108, 109]. La matrice d'encapsulation la plus utilisée est SiO_2 [40], on trouve également une étude avec une matrice de SiC [107]. Les rendements de cellules obtenus sont assez élevés pour des technologies amont ($\eta > 4$ %), Hong et al. détiennent le record à 13,4 % [109], Cf. tableau 5.1. Cependant, la contribution des nanocristaux au rendement de conversion de ces cellules est difficile à déterminer et la plupart du courant photogénéré provient du substrat de Si [41]. Par contre, une jonction entre le substrat et les nanocristaux est établie malgré la présence de la matrice d'encapsulation. Le principal résultat est la mise en évidence de la circulation d'un courant, par effet tunnel, à travers la couche de nanocristaux jusqu'aux électrodes [41].

Pour la deuxième catégorie de dispositifs, la couche à base de nanocristaux est insérée à l'intérieur d'une jonction, en tant que couche intrinsèque, Cf. figure 5.2. Yamada et Kurokawa, de l'Institut de Technologie de Tokyo (Japon), ont étudié des hétérojonctions n-i-p composées d'une couche de

silicium polycristallin dopée n^{++}, de nanocristaux de Si non dopés dans une matrice de a-SiC:H ou de a-SiCO:H et d'une autre couche de a-Si:H dopée p [110, 111]. Des rendements plus faibles, de l'ordre de 0,09 %, sont obtenus avec ce dispositif, Cf. tableau 5.1.

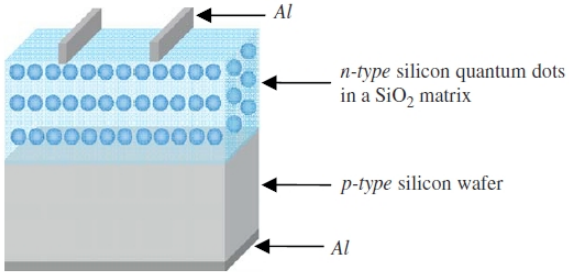


FIGURE 5.1 – Schéma d'un dispositif photovoltaïque basé sur une hétérojonction entre un substrat de Si dopé p et des nanocristaux de Si dopés n dans une matrice de SiO_2 [40].

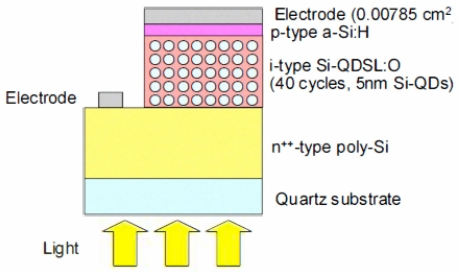


FIGURE 5.2 – Schéma d'une cellule photovoltaïque n-i-p où la couche intrinsèque est composée de nanocristaux de Si dans une matrice de a-SiC:H [110].

Le troisième type de dispositif est entièrement composé de couches à base de nanocristaux de Si. Une jonction p-i-n est réalisée à partir de trois couches contenant des nanocristaux de Si dans une matrice de SiO_2. Dans la première couche, les nanocristaux sont dopés p, dans la deuxième, ils ne sont pas dopés et pour finir, ils sont dopés n dans la dernière couche [112, 113], Cf. figure 5.3. Pour ce dipositif, seuls les nanocristaux contribuent au rendement de conversion photovoltaïque. Le rendement de cette cellule est très faible, de l'ordre de 0,003 %, indiquant que la contribution du Si massif ou sous forme de couche mince est prédominante dans les précédents dispositifs.

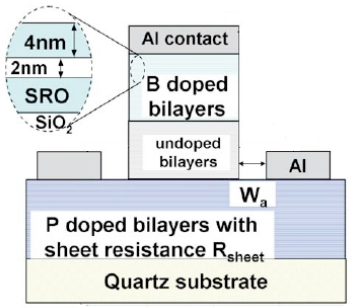


FIGURE 5.3 – Schéma d'une cellule photovoltaïque p-i-n entièrement composée de nanocristaux de Si dans une matrice de SiO_2 [113].

Le tableau 5.1 liste les principaux résultats des performances de cellules photovoltaïques utilisant des nanocristaux de Si en tant que couche active. On remarque que les tensions de circuit ouvert V_{oc} sont assez élevées (> 450 mV). Les valeurs limitant le rendement sont le courant de court-circuit J_{sc} et le facteur de forme FF. En particulier dans les deux derniers cas, les courants J_{sc} obtenus sont très faibles et montrent la difficulté d'extraire et de collecter les porteurs photogénérés dans les cristaux. Ces résultats indiquent la nécessité de progresser sur la collecte des porteurs photogénérés afin d'éviter les recombinaisons.

Détails du dispositif	V_{oc}	J_{sc}	FF	Rendement	Référence
hétérojonction p-n : substrat c-Si(p)/ NCs Si(n) dans SiO_2	556 mV	29,8 $mA.cm^{-2}$	63,8 %	10,58 %	[40, 41]
hétérojonction n-p : substrat c-Si(n)/ NCs Si(p) dans SiO_2	612,6 mV	31,2 $mA.cm^{-2}$	68,1%	13,01 %	[106]
hétérojonction n-p : substrat c-Si(n)/ NCs Si(p) dans SiO_2	525 mV	33,7 $mA.cm^{-2}$	75,8 %	13,4 %	[108, 109]
hétérojonction n-p : substrat c-Si(n)/ NCs Si(p) dans SiC	463 mV	19 $mA.cm^{-2}$	53 %	4,66 %	[107]
hétérojonction n-i-p : substrat quartz/poly-Si(n^{++}) / NCs Si(p) dans a-SiCO:H/a-Si:H	518 mV	0,34 $mA.cm^{-2}$	51 %	0,09 %	[110, 111]
jonction p-i-n : substrat quartz/NCs Si(p)/ NCs Si(i)/NCs Si(n) dans SiO_2	492 mV	$\sim$ 0,02 $mA.cm^{-2}$	$\sim$ 25%	0,003 %	[112, 113]

TABLEAU 5.1 – Performance des principaux dispositifs de cellules photovolaïques à base de nanocristaux de Si. (NCs : nanocristaux).

5.1.2 Conductivité électrique de matériaux composés de nanocristaux de Ge

Quelques articles traitent des propriétés de transport électrique dans des matériaux à base de nanocristaux de Ge. Fujii et al., de l'Université de Kobe (Japon), ont étudié la dépendance en température de la conductivité ($\sigma(T)$) de nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_2 [114, 115]. Pour des petites tailles de cristaux, de l'ordre de 2 nm, ils montrent que σ dépend de $T^{-1/4}$, Cf. figure 5.4. Pour de plus grandes tailles de particules, de diamètre compris entre 3,8 et 8,9 nm, la dépendance de σ est en $T^{-1/2}$, Cf. figure 5.5. Ces variations de conductivité ont été observées sur des plages de température différentes, la température pour laquelle les deux mécanismes de transport se recoupent dépend de la taille des cristaux [115]. Ils concluent sur un mécanisme de conduction par effet tunnel d'un nanocristal de Ge à un nanocristal voisin. Ceci montre que la conduction dans ce type de matériau est dominée par les propriétés de la matrice de SiO_2 et explique pourquoi les conductivités obtenues sont très faibles ($\sigma < 10^{-9}$ Ω^{-1}.cm^{-1} à 300 K).

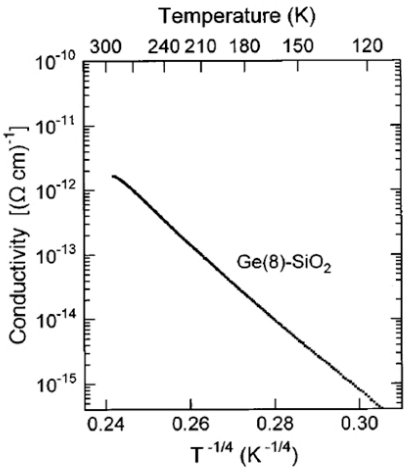


FIGURE 5.4 – Dépendance en température de la conductivité de nanocristaux de Ge, d'environ 2 nm de diamètre, dans une matrice de SiO_2 [114].

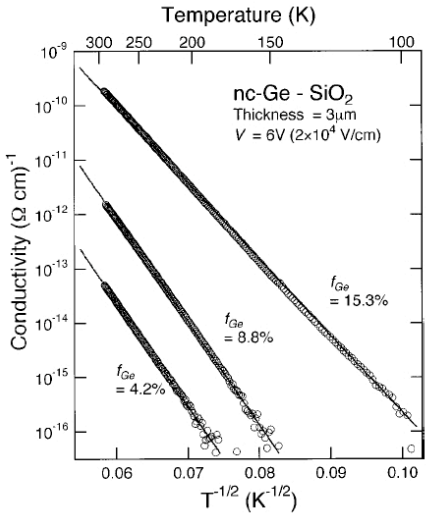


FIGURE 5.5 – Dépendance en température de la conductivité de nanocristaux de Ge, de diamètre compris entre 3,8 et 8,9 nm, dans une matrice de SiO_2 [115].

Zhang et al., de l'UNSW (Université de New South Wales, Australie), ont également étudié les propriétés de transport électrique de nanocristaux de Ge de diamètre compris entre 3,8 et 8 nm, enfouis dans une matrice de SiO_2 [105]. Ils montrent une dépendance en T^{-1} de la conductivité, Cf. figure 5.6. Le transport des charges s'effecturait, dans ce cas, par des états de surface des nanocristaux.

Par ailleurs, les valeurs de conductivité obtenues sont très supérieures à celles de Fujii et al. ($\sigma \sim 0{,}5$ $\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ à 300 K).

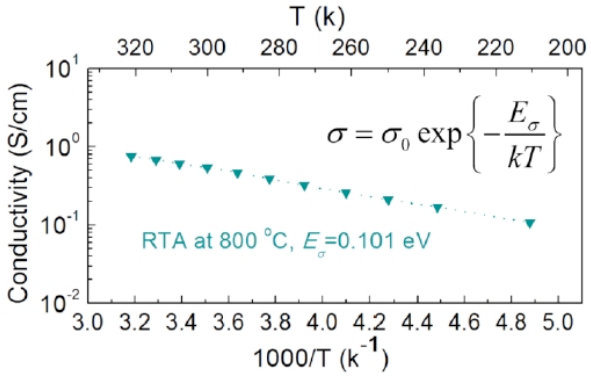


FIGURE 5.6 – Dépendance en température de la conductivité de nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_2 [105].

5.1.3 Propriétés optoélectroniques de matériaux composés de nanocristaux de Ge

On trouve, dans la littérature, quelques études présentant les propriétés optoélectroniques de nanocristaux de Ge [105, 116, 117]. Castrucci et al., de l'Université de Rome (Italie), ont mis en évidence un très faible courant photogénéré dans des nanocristaux de Ge à l'aide d'un dispositif planaire, Cf. figure 5.7 [117]. A partir d'un substrat de Si, une fine couche de SiO_2 est formée par croissance thermique, puis une couche de Ge est déposée par épitaxie par jet moléculaire et recuite à 700°C pour précipiter des nanocristaux de Ge. Des contacts planaires ont ensuite été réalisés. La figure 5.8 montre l'évolution de la densité de photocourant, pour des cristaux de 3 à 4 nm de diamètre, lors de cycles obscurité/illumination (pour une longueur d'onde à 600 nm). Les courbes I(V) montrent le comportement de diode de leur dispositif, Cf. figure 5.9. Ils expliquent ce comportement par la présence d'une jonction entre le substrat de Si et les nanocristaux de Ge, à travers la couche de SiO_2.

Zhang et al. ont également montré des résultats préliminaires illustrant un effet photovoltaïque à l'aide d'une hétérojonction entre un substrat de Si dopé n et des nanocristaux de Ge non dopés dans une matrice de SiO_2, Cf. figure 5.10 [105]. La couche de nanocristaux est obtenue classiquement par co-pulvérisation de Ge et de SiO_2, suivie d'un recuit sous azote à 800°C. Ils obtiennent une tension de circuit ouvert V_{oc} de l'ordre de 314 mV.

Ces études constituent un point de départ pour réaliser des dispositifs photovoltaïques à base de

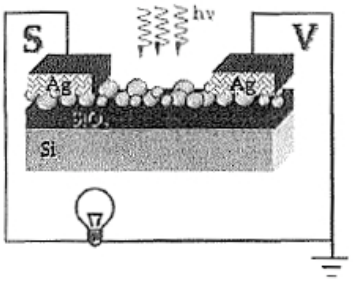


FIGURE 5.7 – Schéma du dispositif planaire caractérisé par Castrucci et al [117].

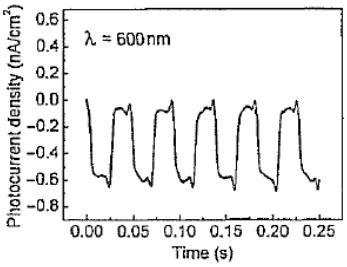


FIGURE 5.8 – Evolution de la densité de photocourant lors de cycles obscurité/illumination [117].

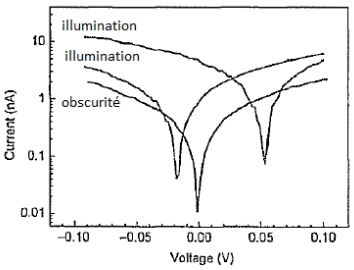


FIGURE 5.9 – Courbes I(V) mesurées dans l'obscurité et pour deux zones illuminées différentes [117].

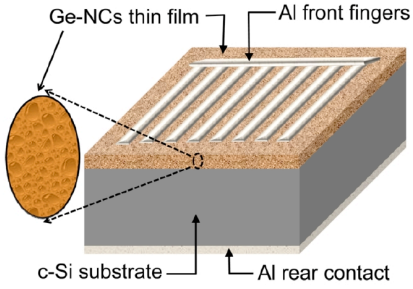


FIGURE 5.10 – Schéma du dispositif à base de nanocristaux de Ge étudié par Zhang et al. [105].

nanocristaux de Ge.

5.2 Structure multicouche à base de nanocristaux de Ge

Dans le chapitre 1, nous avons expliqué l'intérêt d'utiliser des boîtes quantiques de type II. Le principal avantage est la séparation immédiate des porteurs de charge dans les deux matériaux (matériau confiné et matériau barrière). Cette séparation spatiale des porteurs ralentit le processus de recombinaisons. Par ailleurs, cette structure de boîte quantique permet de s'affranchir du dopage des nanocristaux pour la collecte des charges. Des nanocristaux de Ge dans une matrice de ZnO:Al constituent des boîtes quantiques de type II. Dans cette configuration, les électrons sont dans la matrice de ZnO:Al et les trous sont confinés dans les nanocristaux.

La structure composite idéale doit permettre l'évacuation des charges. Il faut donc faire un com-

promis entre la conduction des porteurs dans une matrice plus conductrice que SiO_2 ou par un effet tunnel contrôlé et l'établissement d'une tension de polarisation aux bornes des nanocristaux.

La première structure d'échantillons étudiée est un dépôt multicouche composé de plusieurs bi-couche de ZnO:Al et de nanocristaux de Ge.

5.2.1 Echantillons analysés

L'échantillon analysé a été réalisé à partir de dépôts successifs de couches minces de ZnO:Al et de nanocristaux de Ge, synthétisés avec la source à agrégats. Cet échantillon est composé de 20 couches de ZnO:Al et de 19 couches de nanocristaux, Cf. figure 5.11. Dans le but de former des monocouches de nanocristaux afin d'éviter leur percolation dans la dimension verticale, chaque couche contient une densité surfacique de cristaux de : $d_S \approx 5.10^{11}$ particules.cm^{-2}. Au total, l'échantillon contient $\sim 10^{13}$ particules.cm^{-2}. Par ailleurs, nous avons choisi de séparer les couches de nanocristaux par une fine couche de ZnO:Al, de 2 nm d'épaisseur, permettant en principe un transport électrique de type tunnel.

Un échantillon de référence composé uniquement de la matrice de ZnO:Al a également été réalisé. Cet échantillon contient la même quantité de ZnO:Al que l'échantillon multicouche.

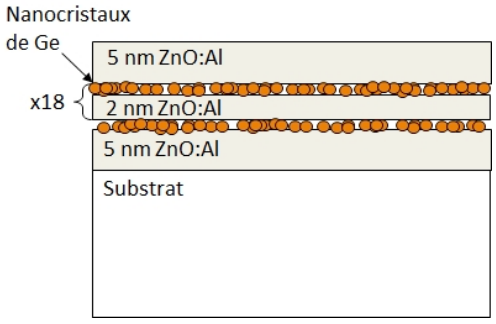


FIGURE 5.11 – Schéma de la structure du dépôt multicouche composé de ZnO:Al et de nanocristaux de Ge.

Le tableau 5.2 présente les caractérisations réalisées sur ces échantillons ainsi que les substrats correspondant utilisés.

Dans le chapitre 3, nous avons vu qu'un recuit à 450°C pendant 1h permet de réorganiser la surface des cristaux. Tous les échantillons (multicouche et échantillons de référence) ont été réalisés en double, pendant le même dépôt, afin d'en recuire une partie pour étudier l'influence de la surface des cristaux

Caractérisation	Substrat
TEM	Si
Spectrophotométrie	Saphir
Effet Hall	Verre
Mesures I(V)	Verre

TABLEAU 5.2 – Liste des caractérisations réalisées sur le dépôt de multicouche et les substrats associés. (TEM : Transmission Electron Microscopy).

sur les caractérisations optoélectroniques.

Pour résumer, nous avons quatre échantillons (sur différents substrats) à analyser :
- un échantillon multicouche non recuit, nommé MC ;
- un échantillon multicouche recuit à 450°C pendant 1h,sous vide, nommé MC-R ;
- un échantillon de référence (matrice de ZnO:Al) non recuit, nommé REF ;
- un échantillon de référence (matrice de ZnO:Al) recuit à 450°C pendant 1h, sous vide, nommé REF-R.

5.2.2 Etude du transport électrique

Des mesures par effet Hall ont été réalisées sur une plage de température variant de 80 à 350 K, à l'aide d'un équipement Ecopia HMS 5000 muni d'un aimant de 0,57 T.

Le tableau 5.3 présente les grandeurs caractéristiques extraites des mesures à température ambiante sur les quatre échantillons.

On remarque que le dopage de tous les échantillons est de type n. La présence des nanocristaux de Ge réduit considérablement la densité de porteurs électriquement actifs N, les nanocristaux semblent donc se comporter comme des pièges. Un recuit à 450°C permet cependant d'améliorer la densité de porteurs d'un facteur 2.

Les mobilités de porteurs μ mesurées sont très faibles et par conséquent ne sont pas très précises. Néanmoins, le recuit semble améliorer légèrement ce paramètre. La faible valeur de mobilité pour la

couche de ZnO:Al non recuite (échantillon REF) s'explique par la présence de grains de très petites tailles, $\sim$ 20 nm, valeur déduite de mesures DRX, Cf. annexe F. Ceci n'est pas surprenant car la pulvérisation par faisceaux d'ions (IBS) n'est pas la technique de dépôt privilégiée pour le ZnO:Al.

On remarque que la conductivité de l'échantillon multicouche et celle de l'échantillon de référence ont la même évolution après recuit. Ce résultat semble indiquer que le transport des charges dans les échantillons multicouche (échantillon MC et MC-R) s'opére essentiellement via la matrice de ZnO:Al. Des caractérisations DRX ont également été réalisées sur l'échantillon multicouche non recuit (échantillon MC) et ont permis d'estimer la taille des cristaux de ZnO:Al de l'ordre de 3 à 4 nm, Cf. annexe F. Une faible quantité de porteurs et une très petite taille de grains dans les échantillons multicouche expliquent par conséquent les faibles valeurs de conductivité σ mesurées.

	N (cm^{-3})	μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
Echantillon multicouche non recuit (MC)	-1,20.10^{18}	0,87 $\pm$ 1	0,16
Echantillon multicouche recuit à 450°C (MC-R)	-2,50.10^{18}	1,43 $\pm$ 1	0,56
ZnO:Al non recuit (REF)	-3,50.10^{19}	0,25 $\pm$ 1	1,4
ZnO:Al recuit à 450°C (REF-R)	-2,40.10^{20}	1,43 $\pm$ 1	54

TABLEAU 5.3 – Mesures d'effet Hall réalisées à température ambiante sur les quatre échantillons.

Les figures 5.12 et 5.13 comparent les mesures de conductivité, en fonction de la température, des échantillons multicouche et des échantillons de référence. Nous avons tracé la conductivité, en échelle logarithmique, en fonction de 1000/T (en K^{-1}) pour faciliter l'interprétation de ces mesures. L'allure des courbes de conductivité des échantillons multicouche (MC et MC-R) est très proche de leur référence correspondante (respectivement REF et REF-R).

La courbe de l'échantillon de référence recuit (REF-R) présente une partie linéaire sur presque tout le domaine de température étudié, Cf. figure 5.13. Cette courbe a par conséquent été approximée par la loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \times exp\left(-\frac{E_{a0}}{kT}\right)$$

avec E_{a0} l'énergie d'activation des porteurs de charge, k la constante de Boltzmann, T la température et σ_0 un coefficient de proportionnalité.

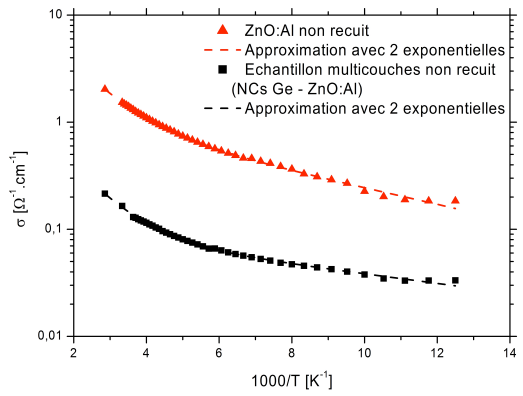


FIGURE 5.12 – Evolution de la conductivité en fonction de la température des échantillons multicouche et de référence non recuits (échantillons MC et REF).

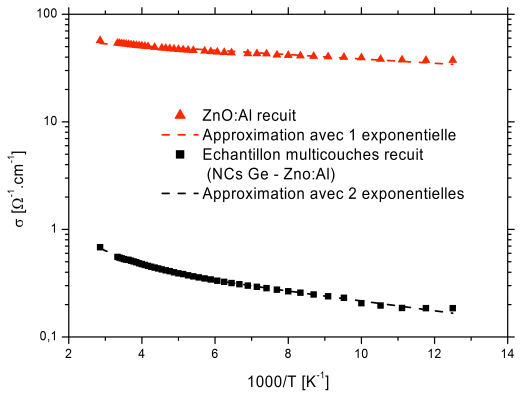


FIGURE 5.13 – Evolution de la conductivité en fonction de la température des échantillons multicouche et de référence recuits (échantillons MC-R et REF-R).

Les autres courbes ne sont pas linéaires et indiquent la contribution de plusieurs énergies d'activation, Cf. figures 5.12 et 5.13. Ces trois courbes $\sigma(T)$ ont été approximées par la fonction suivante :

$$\sigma = \sigma_1 \times exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right) + \sigma_2 \times exp\left(-\frac{E_{a2}}{kT}\right)$$

avec E_{a1} et E_{a2} les deux énergies d'activation et σ_1 et σ_2 des coefficients de proportionnalité.

Les énergies d'activation déduites de ces mesures sont données dans le tableau 5.4 .

	Echantillon multicouche non recuit (MC)	Echantillon multicouche recuit (MC-R)	ZnO:Al non recuit (REF)	ZnO:Al recuit (REF-R)
E_{a1}	9 meV	9 meV	15 meV	4 meV
E_{a2}	96 meV	86 meV	82 meV	-

TABLEAU 5.4 – Energies d'activation déduites des mesures d'effet Hall en température.

Les faibles énergies d'activation (< 15 meV) correspondent à un mécanisme de conduction dans les défauts du matériau. La deuxième énergie d'activation est proche de l'énergie d'ionisation des dopants d'Al dans une matrice de ZnO : 120 meV [118].

Par contre, ces caractérisations ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'une énergie

d'activation supplémentaire dans les échantillons multicouche, qui correspondrait à un mécanisme de transport dans les cristaux, mécanisme qui pourrait être court-circuité par la matrice. La modification de la surface des cristaux, à l'aide du recuit, n'a pas d'influence sur les énergies d'activation des échantillons multicouche. Les mécanismes de conduction dans ces échantillons semblent donc indépendants de la présence des nanocristaux de Ge et sont dominés par ceux de la matrice de ZnO:Al.

Pour justifier cette interprétation, des observations TEM ont été réalisées par l'Université d'Uppsala (Suède). La figure 5.14 présente une observation TEM en coupe de l'échantillon multicouche non recuit, réalisée en transmission (champ clair). On observe (de bas en haut) le substrat Si en noir, une fine couche d'oxyde natif du substrat en blanc, la première couche de ZnO:Al (en gris foncé), puis un matériau composé de différents éléments où les zones gris foncé sont les nanoparticules de Ge. Quelques nanoparticules sont entourées en rouge. On constate l'absence de croissance en forme de "choux-fleurs" de la matrice d'encapsulation autour des nanoparticules, contrairement aux dépôts tricouches du chapitre 4.

On remarque également que les nanoparticules ont tendance à s'aligner en colonnes, qui constituent ainsi des chemins privilégiés pour le transport des charges de nanocristal à nanocristal.

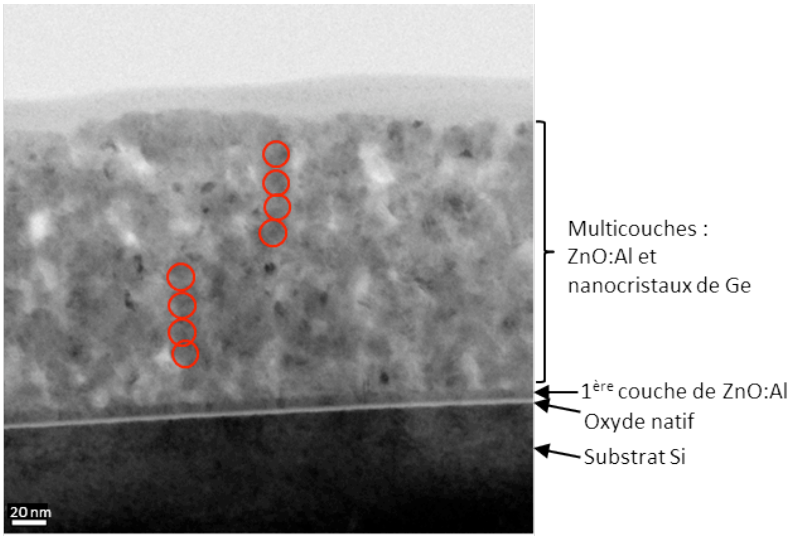


FIGURE 5.14 – Observation TEM en coupe de l'empilement du multicouche composé de nanoparticules de Ge dans une matrice de ZnO:Al.

Une comparaison entre une image réalisée à partir du faisceau d'électrons diffracté (champ sombre) et une autre obtenue en filtrant pour l'énergie du Zn est présentée sur la figure 5.15. En champ sombre,

les zones blanches de forme sphérique correspondent à des nanocristaux de Ge. En énergie filtrée, les zones claires correspondent aux atomes de Zn, on a alors une cartographie de la matrice de ZnO:Al. En comparant ces deux images, on voit que le ZnO:Al et le Ge sont présents dans toute l'épaisseur du composite multicouche. Les nanoparticules de Ge se répartissent de manière uniforme dans toute l'épaisseur du dépôt. Ce dépôt multicouche est un véritable nanocomposite où les nanoparticules sont enfouies dans une matrice. Ces observations montrent effectivement que des chemins de conduction dans le ZnO:Al sont présents et court-circuitent les nanocristaux de Ge.

Pour finir, cette structure améliore considérablement l'homogénéité et la cohésion de la couche composite et permet une très bonne tenue mécanique (résiste à du scotch de type Kapton).

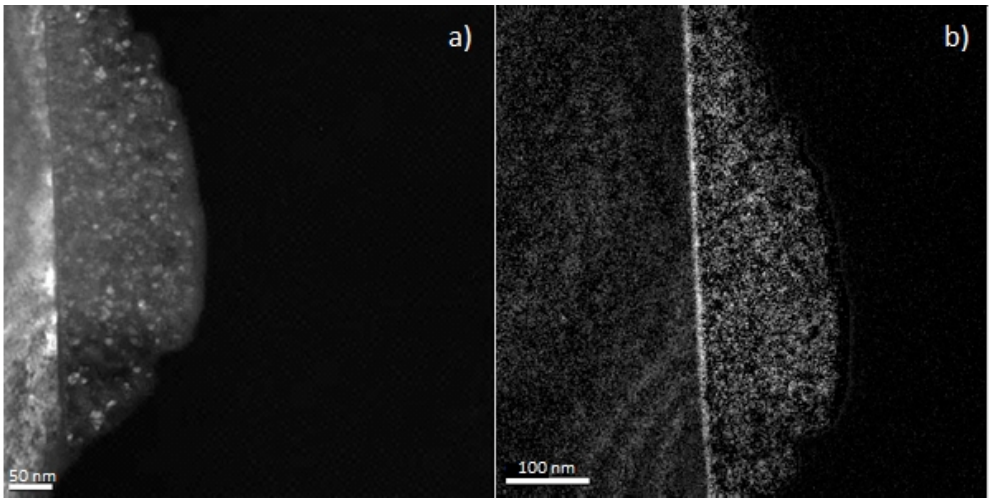


FIGURE 5.15 – Observation TEM en coupe de l'empilement du multicouche composé de nanoparticules de Ge dans une matrice de ZnO:Al. (a) : Observation en champ sombre. (b) : Observation en énergie filtrée pour le Zn.

5.2.3 Caractérisations optoélectroniques

Dans cette partie, nous allons comparer les réponses électriques des échantillons dans l'obscurité et sous illumination. Pour cela, des contacts en Al (de 500 nm d'épaisseur) ont été déposés sur les échantillons, Cf. figure 5.16. Les mesures I(V) ont été réalisées à l'aide d'une alimentation de Keithley Instruments (2601 A) en mode source de tension et mesure de courant. Nous avons utilisé un laser He-Ne à 632,8 nm comme excitation lumineuse car à cette longueur d'onde seuls les nanocristaux présents dans l'échantillon multicouche absorbent (le ZnO:Al et le substrat n'absorbent pas), Cf. figure 5.17. Ainsi, seuls des nanocristaux de Ge seront à l'origine d'une éventuelle photoconductivité. Lors des

mesures sous illumination, le spot du laser éclaire la zone entre les contacts. Par ailleurs, ces mesures ont été réalisées avec des tensions élevées, $|U| \leq 40$ V, afin de produire un champ électrique externe suffisamment élevé, $|E| \leq 200$ V.mm^{-1}, pour collecter les charges photogénérées.

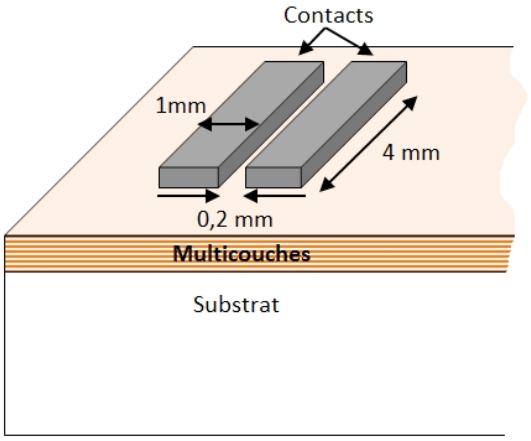


FIGURE 5.16 – Schéma illustrant les contacts déposés pour les caractérisations optoélectroniques.

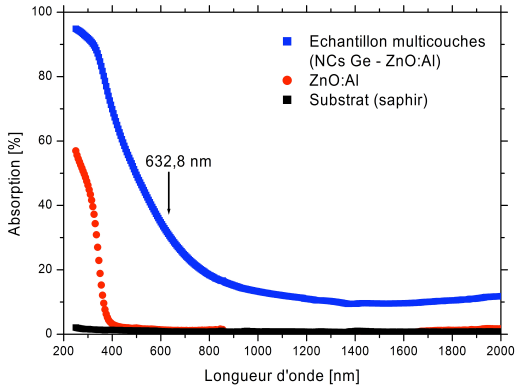


FIGURE 5.17 – Courbes d'absorption de l'échantillon multicouche (MC), de l'échantion de référence de ZnO:Al (REF) et du substrat en saphir.

La figure 5.18 présente les mesures I(V) de l'échantillon multicouche (MC). De même que pour l'échantillon de référence, deux régions de conduction différentes sont observées. Pour des tensions inférieures à 20 V, l'échantillon a un comportement résistif. Au delà de 20 V, les courbes ont une forme exponentielle. Par ailleurs, le signal ne subit aucune modification sous excitation lumineuse. Cet échantillon ne présente apparemment pas d'effet photoconducteur.

Le recuit à 450°C de cet échantillon multicouche n'affecte pas de manière significative les courbes I(V) et ne permet pas de mettre en évidence un photocourant généré dans les cristaux.

La figure 5.19 présente les mesures I(V) de l'échantillon de référence (REF) dans l'obscurité et sous éclairement. Deux régions sont identifiées. Dans la première région (de 0 à 20 V), le signal est linéaire, révélant le comportement résistif du ZnO:Al. Dans la deuxième région (de 20 à 40 V), le signal augmente exponentiellement. Ces deux régions de conduction indiquent le changement du mécanisme de transport des charges. Sous illumination le courant est plus élevé que dans l'obscurité, pour des tensions supérieures à $\sim$ 25 V. L'apparition de ce courant supplémentaire ne correspond pas à un effet photoconducteur puisque le ZnO:Al n'est pas absorbant à la longueur d'onde d'excitation, Cf.

figure 5.17. Pour la gamme de tension sur laquelle ce courant apparaît, le champ électrique externe appliqué est très important, entre 100 et 200 V.mm^{-1} et est proche de la valeur de claquage dans l'air, $\sim$ 1 kV.mm^{-1}. Par conséquent, ce courant proviendrait plutôt d'un mécanisme de transport par les défauts à la surface de l'échantillon. En raison d'une rugosité plus élevée pour l'échantillon multicouche par rapport à une couche mince de ZnO:Al (déposée par pulvérisation par faisceau d'ions), la distance entre les électrodes est plus importante pour l'échantillon multicouche, ce qui explique pourquoi ce phénomène se produit uniquement sur l'échantillon de référence.

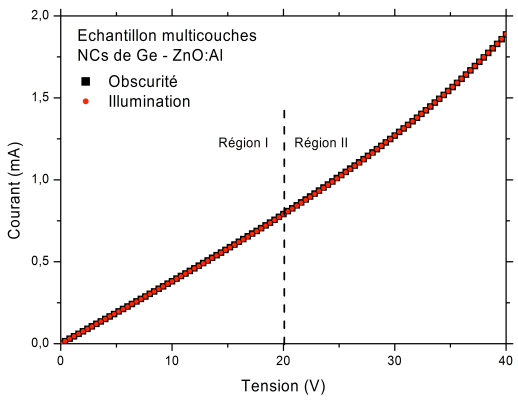


FIGURE 5.18 – Courbes I(V) dans l'obscurité et sous illumination de l'échantillon multicouche non recuit (MC).

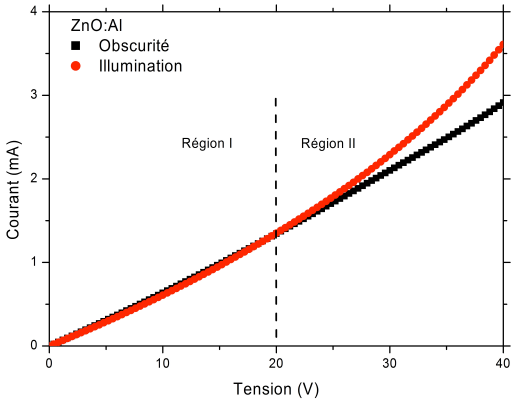


FIGURE 5.19 – Courbes I(V) dans l'obscurité et sous illumination de l'échantillon de ZnO:Al non recuit (REF).

En conclusion, les caractérisations optoélectroniques des échantillons multicouche ne permettent pas de mettre en évidence un photocourant. Néanmoins, en raison de la conductivité assez élevée des couches, un faible courant photogénéré par les nanocristaux peut être masqué.

5.2.4 Conclusion

Une analyse des mécanismes de transport électrique dans les échantillons multicouche a permis de mettre en évidence que la conduction s'effectue à travers la matrice de ZnO:Al, ce qui est cohérent avec les observations TEM de l'échantillon non recuit. Ainsi, la majorité du champ externe appliqué ne s'établit pas aux bornes des nanocristaux et n'aide pas à révéler un effet photoconducteur dans les nanocristaux. Ceci explique pourquoi nous n'avons pas pu mettre en évidence un quelconque photocourant produit par les nanocristaux de Ge eux-mêmes.

5.3 Structure bicouche à base de nanocristaux de Ge

Suite aux résultats précédents, nous avons élaboré une nouvelle structure d'échantillons à priori plus favorable à la séparation des charges. Une structure de type bicouche composée de nanocristaux de Ge recouverts d'une matrice de ZnO:Al devrait permettre de séparer les porteurs de charge et de les collecter de part et d'autre du matériau bicouche. Nous espérons également avec cette structure éviter les court-circuits réalisés par la matrice de ZnO:Al.

5.3.1 Echantillons analysés

Le tableau 5.5 présente les caractérisatiques des quatre échantillons analysés dans cette partie. La figure 5.20 présente les schémas et les photographies de ces quatre échantillons. Parmis ces échantillons, deux échantillons bicouche (BC1 et BC2) ont été réalisés. Ils sont composés de nanocristaux de Ge, de quantité différente, recouverts d'une matrice de ZnO:Al. Les deux autres échantillons (NP et ZnO:Al) sont des échantillons de référence et sont composés d'une seule couche : soit de nanocristaux de Ge, soit de ZnO:Al.

Echantillon	Substrat	$1^{ère}$ couche	$2^{ème}$ couche
BC1	Si désoxydé	nanoparticules de Ge $d_S \approx 5.10^{12}$ particules.cm^{-2}	100 nm de ZnO:Al
BC2	Si désoxydé	nanoparticules de Ge $d_S \approx 1{,}1.10^{13}$ particules.cm^{-2}	100 nm de ZnO:Al
NP	Si non désoxydé	nanoparticules de Ge $d_S \approx 6{,}6.10^{12}$ particules.cm^{-2}	-
ZnO:Al	Si désoxydé	-	100 nm de ZnO:Al

Tableau 5.5 – Tableau des échantillons analysés dans cette partie.

Rappelons que pour une structure bicouche nanocristaux de Ge / matrice de ZnO:Al, l'alignement des bandes entraîne les électrons du côté de la matrice et les trous du côté des cristaux. Nous avons par conséquent choisi un substrat de type p^+ (de résistivité comprise entre 0,010 et 0,015 Ω.cm)

permettant une collecte efficace des trous.

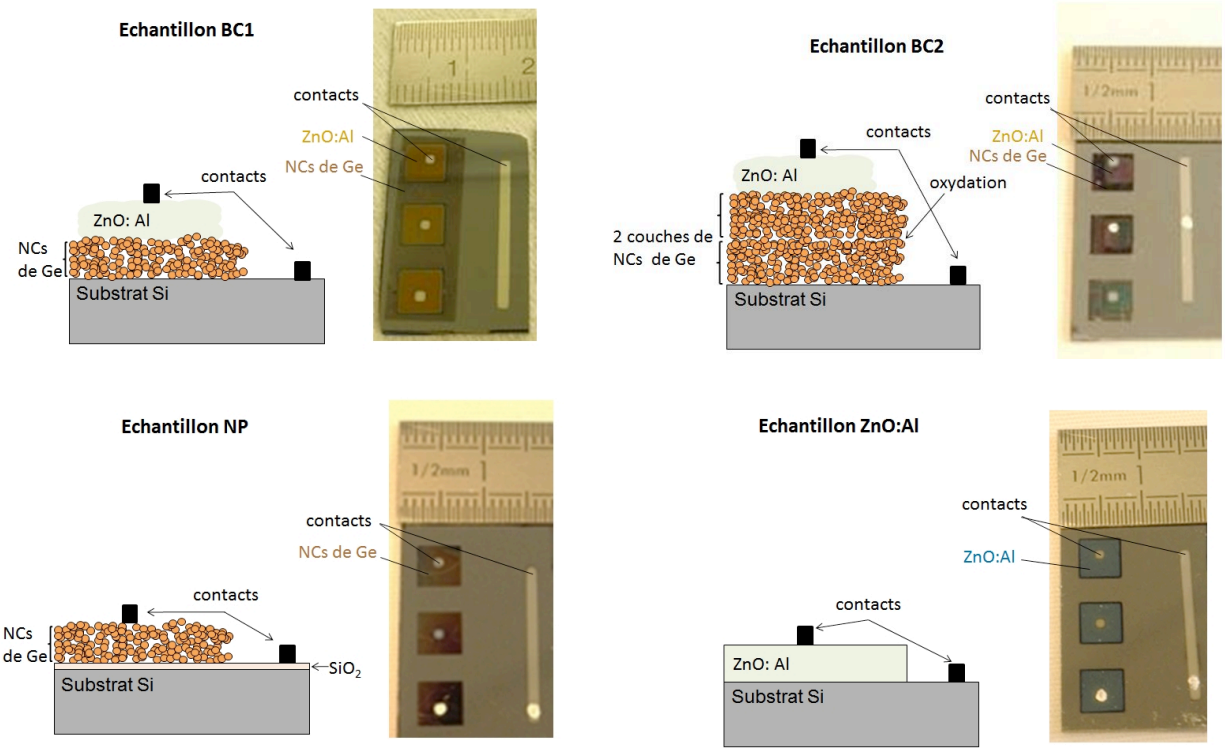


FIGURE 5.20 – Schémas et photographies des quatre échantillons caractérisés dans cette partie.

Pour les mesures électriques, des contacts en Al ($\sim$ 500 nm d'épaisseur) ont été déposés sur les quatre échantillons, Cf. figure 5.20. On constate que la surface sur laquelle le courant est collecté n'est pas la même pour ces échantillons. Pour les échantillons BC1, BC2 et ZnO:Al, la surface de collecte correspond à la surface des plots de ZnO:Al ; alors que pour l'échantillon NP, la collecte des porteurs est réalisée sous la surface du contact métallique. C'est pourquoi, dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les résultats électriques en densité de courant J (en mA.cm^{-2}).

5.3.2 Caractérisations optoélectroniques

Nous allons étudier le comportement électrique dans l'obscurité et sous illumination de ces quatre échantillons.

5.3.2.1 Caractérisations dans l'obscurité

a) Résultats

La figure 5.21 présente les courbes de densité de courant, en fonction de la tension appliquée, mesurées dans l'obscurité, pour les quatre échantillons. On observe que l'échantillon de ZnO:Al présente un comportement plutôt résistif. L'échantillon NP, composé de nanocristaux de Ge sur un substrat de Si montre un comportement légèrement redresseur. On note que la densité de courant mesurée sur cet échantillon est très faible. Les échantillons BC1 et BC2 présentent, quant à eux, des comportements de diodes avec des densités de courant beaucoup plus élevées.

La figure 5.22 schématise le circuit équivalent d'une cellule solaire sous illumination. Ce circuit est composé d'une diode représentant la jonction, d'une résistance série R_s et d'une résistance parallèle R_{sh} et d'une source de courant qui ne fonctionne que sous éclairement. Pour une cellule solaire idéale, la résistance série est nulle et la résistance parallèle est infinie. A partir des mesures directes du courant en fonction de la tension appliquée I(V), on peut extraire les paramètres caractéristiques d'une cellule solaire comme les résistances équivalentes série et parallèle.

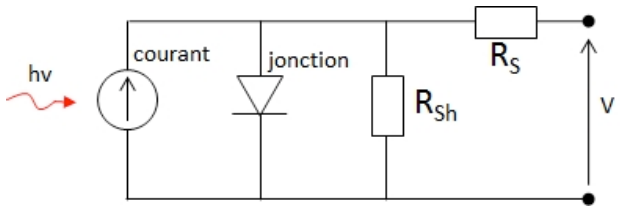


FIGURE 5.22 – Schéma du circuit équivalent d'une cellule solaire sous illumination.

Les résistances série et parallèle ont été déterminées pour les échantillons BC1 et BC2, Cf. tableau 5.6. Les résistances série et parallèle de l'échantillon BC2 sont plus élevées que celles de l'échantillon BC1.

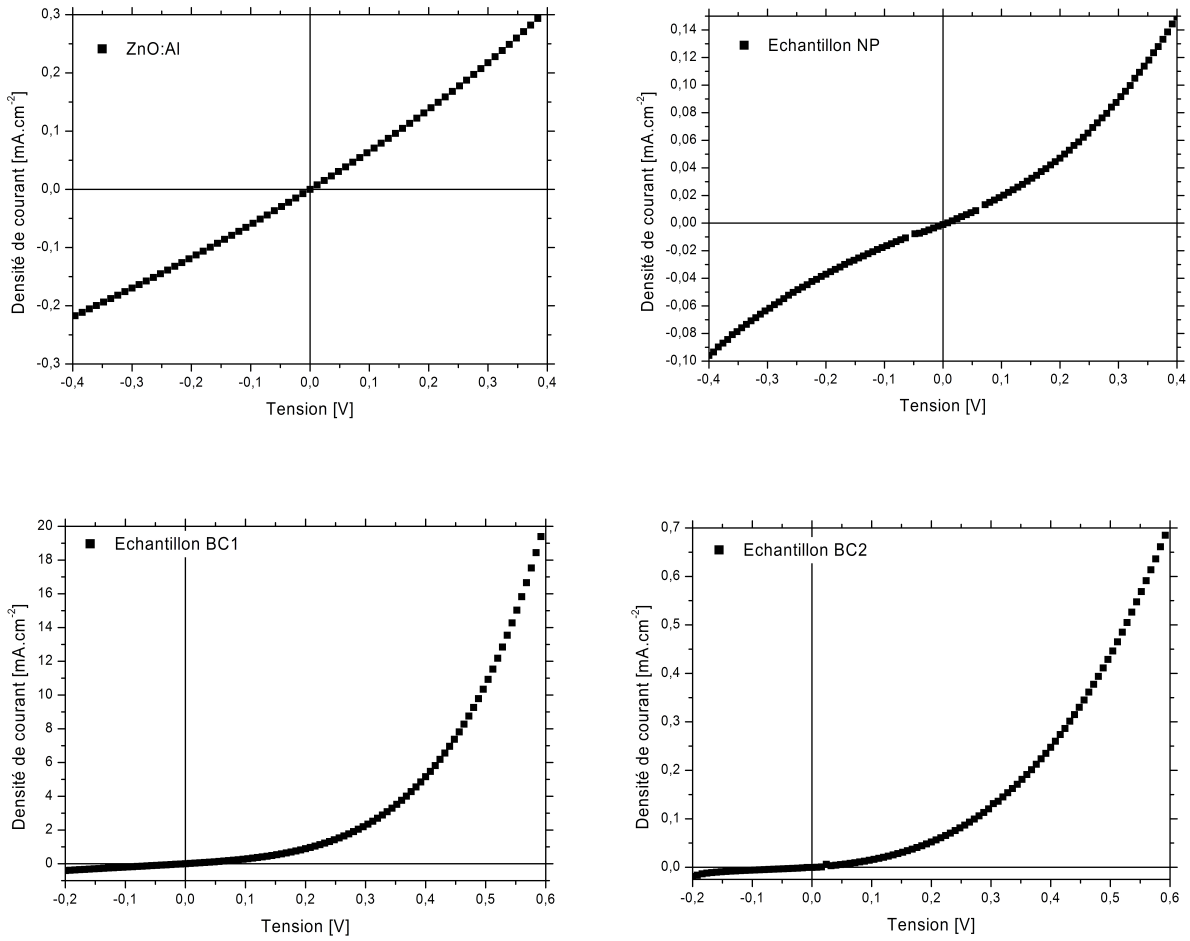


FIGURE 5.21 – Densité de courant, en fonction de la tension appliquée, mesurée pour les quatre échantillons. NCs : nanocristaux.

Echantillon	R_{sh}	R_s
BC1	$\sim$ 2 kΩ	$\sim$ 37 Ω
BC2	$\sim$ 202 kΩ	$\sim$ 4,3 kΩ

TABLEAU 5.6 – Résistances parallèle R_{sh} et série R_s déduites des courbes I(V) dans l'obscurité.

b) Discussion

Pour expliquer ces résultats, des observations TEM des deux dépôts bicouche ont été réalisées par l'Université d'Uppsala. La figure 5.23 présente les observations TEM de l'échantillon bicouche BC1. Sur la figure 5.23a, on observe (de bas en haut) le substrat de Si (en noir), des nanoparticules de Ge (zones blanches) et la couche de ZnO:Al (zone gris foncé). Le dépôt des nanocristaux de Ge semble former des amas de particules, dont l'épaisseur est ~ 60 nm. Cette couche n'est pas très dense et semble permettre au ZnO:Al de s'infiltrer à travers les nanocristaux. Les figures 5.23b et c montrent que le ZnO:Al pénètre effectivement dans la couche de nanocristaux et arrive en contact avec le substrat. La pénétration du ZnO:Al dans la couche de nanocristaux constitue des chemins de conduction parallèles et explique la faible résistance parallèle de l'échantillon BC1. Par ailleurs, malgré le traitement de désoxydation du Si, une couche de SiO_2 d'environ 2 nm d'épaisseur, s'est reformée avant le dépôt des nanocristaux de Ge.

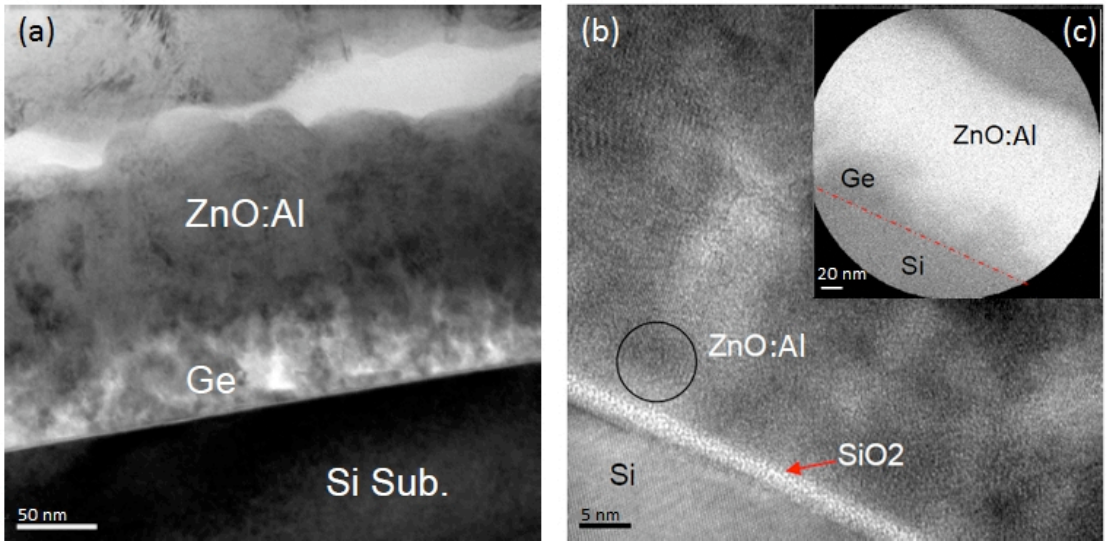


FIGURE 5.23 – Observations TEM en coupe du dépôt bicouche de l'échantillon BC1 composé de nanoparticules de Ge recouverts de ZnO:Al. (a) et (b) : Observations en champ clair. (c) : Observation en énergie filtrée pour le Zn.

L'échantillon BC2 contient une quantité plus importante de nanocristaux de Ge, ses observations TEM sont présentées sur la figure 5.24. On observe qu'avec cet échantillon, la couche de nanocristaux est suffisamment épaisse, ~ 200 nm, et empêche le dépôt de ZnO:Al de pénétrer jusqu'au substrat. Ceci a pour effet de réduire les chemins parallèles et d'augmenter la résistance parallèle de l'échantillon. On remarque également, sur cet échantillon, qu'une couche de SiO_2 s'est reformée, Cf. figure 5.24.

Pour expliquer le comportement électrique des échantillons analysés, l'alignement des bandes entre

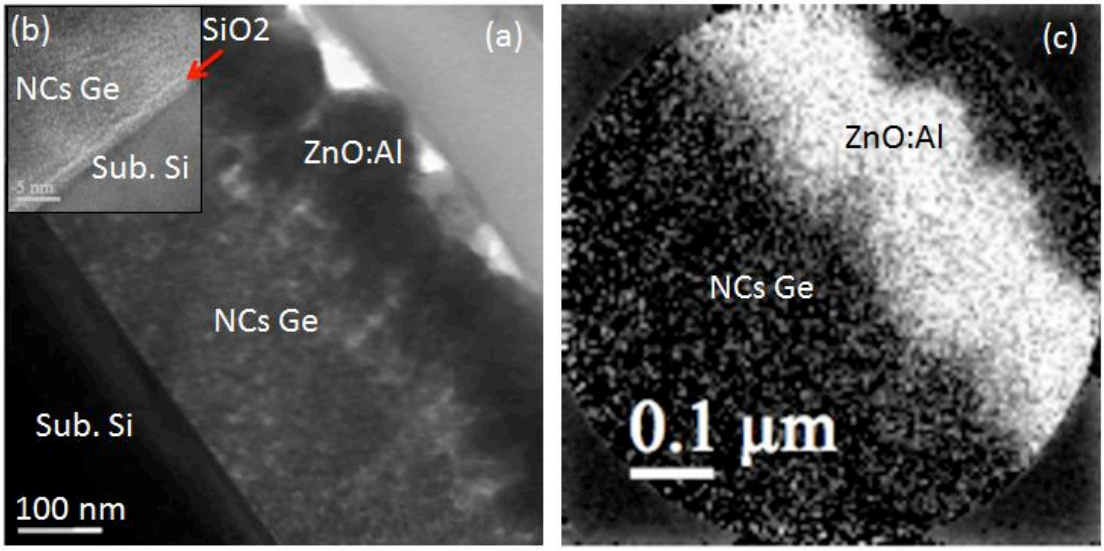


FIGURE 5.24 – Observations TEM en coupe du dépôt bicouche de l'échantillon BC2 composé de nanoparticules de Ge recouverts de ZnO:Al. (a) et (b) : Observations en champ clair. (c) : Observation en énergie filtrée pour le Zn.

le substrat de Si dopé p^+, les nanocristaux de Ge et le ZnO:Al a été déterminé à l'aide d'un logiciel développé par le laboratoire Helmholtz de Berlin (AFORS-HET, [120]), Cf. figure 5.25a. Pour ce calcul, nous avons utilisé les données expérimentales de nos matériaux pour le Si et pour le ZnO:Al et les données du Ge massif cristallin pour la couche de nanocristaux de Ge. En raison de la présence de ZnO:Al jusqu'au substrat de Si pour l'échantillon BC1, l'alignement des bandes pour le substrat de Si et le ZnO:Al a également été calculé, Cf. figure 5.25b.

La jonction responsable du comportement de diode des échantillons BC1 et BC2 peut provenir de :
- la jonction Si(p+)/Ge ;
- la jonction Si(p+)/ZnO:Al, uniquement pour l'échantillon BC1 ;
- la jonction Si(p+)/Ge/ZnO:Al ;
- la jonction Ge/ZnO:Al.

Nous allons étudier ces quatre possibilités.

Sur la figure 5.25, on remarque que l'interface entre le Ge et le Si (dopé p+) ne crée pas de zone de déplétion. L'allure des mesures I(V) de l'échantillon NP n'est donc pas régie par l'interface entre le substrat de Si et la couche de nanocristaux de Ge. Le comportement légèrement redresseur de cet

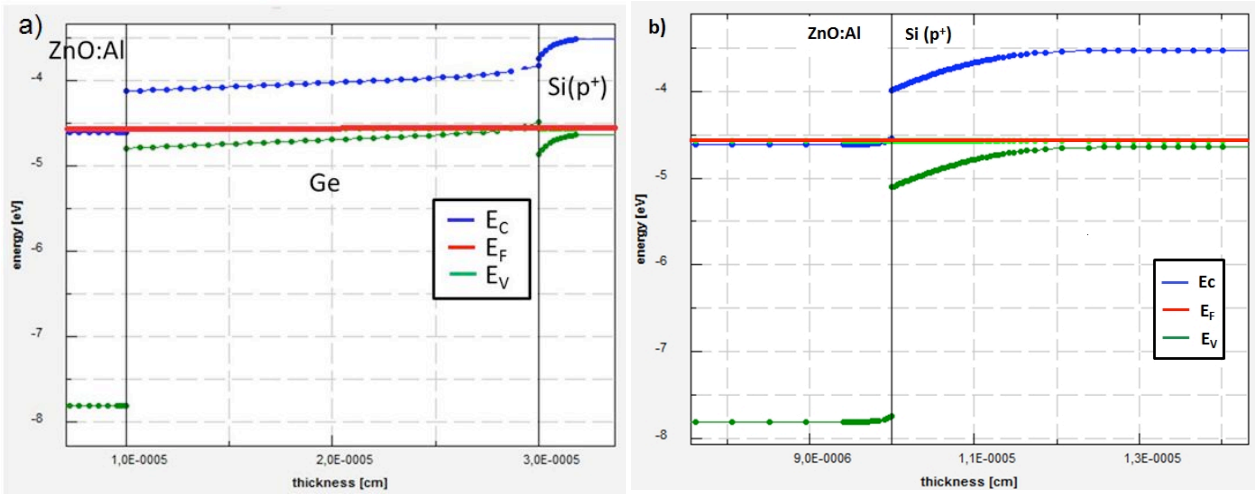


FIGURE 5.25 – Alignement des bandes entre : (a) le substrat de Si dopé p^+, les nanocristaux de Ge et le ZnO:Al et (b) le substrat de Si et le ZnO:Al.

échantillon peut être causé par l'empilement métal/oxyde/semi-conducteur entre le substrat, l'oxyde natif et le contact métallique, Cf. figures 5.21 et 5.20.

D'après l'alignement des bandes, l'interface Si(p+)/ZnO:Al peut former une jonction et être à l'origine du comportement de diode de l'échantillon BC1. Cependant, ceci est en désaccord avec les mesures électriques de l'échantillon ZnO:Al. Dans cet échantillon, le ZnO:Al et le Si ne doivent par conséquent pas être en contact. Une couche de SiO_2 a pu se former à l'interface du substrat de Si et de la couche de ZnO:Al. La couche d'oxyde natif a pu se reformer par une exposition à l'air trop prolongée comme pour les échantillons BC1 et BC2 ou bien, la silice native (SiO_2) étant thermodynamiquement plus stable que le ZnO, ce dernier a pu s'appauvrir en atomes d'oxygène à l'interface avec le Si pour former une couche d'oxyde de Si.

Les trois matériaux Si(p^+)/Ge/ZnO:Al peuvent être vus comme une jonction p-i-n. Pour finir, la jonction Ge/ZnO:Al peut également être à l'origine du comportement de diode des échantillons BC1 et BC2.

En conclusion, nous avons mis en évidence un comportement électrique de type diode des échantillons BC1 et BC2. L'analyse des autres échantillons et de la structure de bandes entre les différents matériaux a montré que la jonction peut provenir soit de l'interface Ge/ZnO:Al ou des trois matériaux Si(p+)/Ge/ZnO:Al. Nous avons également montré que le ZnO:Al s'infiltre dans la couche de nanocristaux jusqu'au substrat dans l'échantillon BC1, malgré une épaisseur moyenne de nanocristaux

de 60 nm. Des caractérisations sous illumination sont nécessaires pour déterminer l'origine exacte du comportement électrique des échantillons bicouche.

5.3.2.2 Caractérisations sous illumination

L'évolution des densités de courant des quatre échantillons a également été étudiée sous illumination à l'aide d'un laser hélium-néon à 632,8 nm. Les courbes d'absorption d'une quantité équivalente de nanocristaux de Ge que celles contenue dans les échantillons BC1 et BC2 sont comparées à l'absorption de la couche de ZnO:Al, Cf. figure 5.26. A 632,8 nm, les nanocristaux de Ge absorbent $\sim$ 2,5 % pour l'échantillon BC1 et $\sim$ 23 % pour l'échantillon BC2 de l'intensité lumineuse incidente ; contrairement à la couche de ZnO:Al qui n'absorbe pas. L'absorption est plus importante pour l'échantillon BC2 car il contient environ 3 fois plus de nanocristaux de Ge.

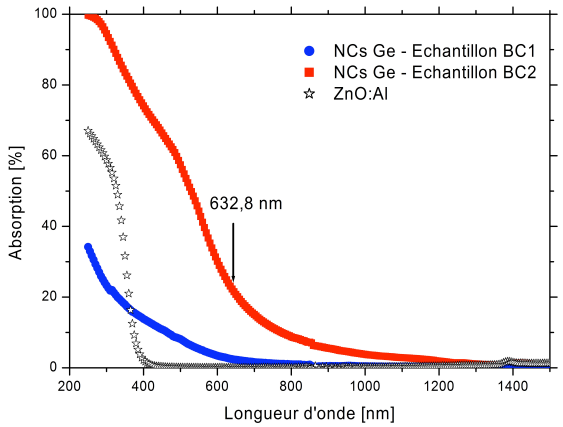


FIGURE 5.26 – Courbes d'absorption d'une quantité équivalente de nanocristaux de Ge pour les échantillons BC1 et BC2 et de la couche de ZnO:Al (substrats transparents).

Une comparaison des caractéristiques I(V), mesurées dans l'obscurité et sous illumination (à 632,8 nm) est présentée sur la figure 5.27 pour les quatre échantillons étudiés. Le comportement des échantillons ZnO:Al et NP n'est pas modifié sous illumination. Par contre, on observe un petit effet de l'éclairement pour l'échantillon BC1 et un effet significatif pour l'échantillon BC2. Pour l'échantillon BC1, la forme de la courbe n'est pas modifiée mais se décale vers le bas. Pour l'échantillon BC2, on observe une modification de la forme de la courbe et un photocourant significatif à 0V.

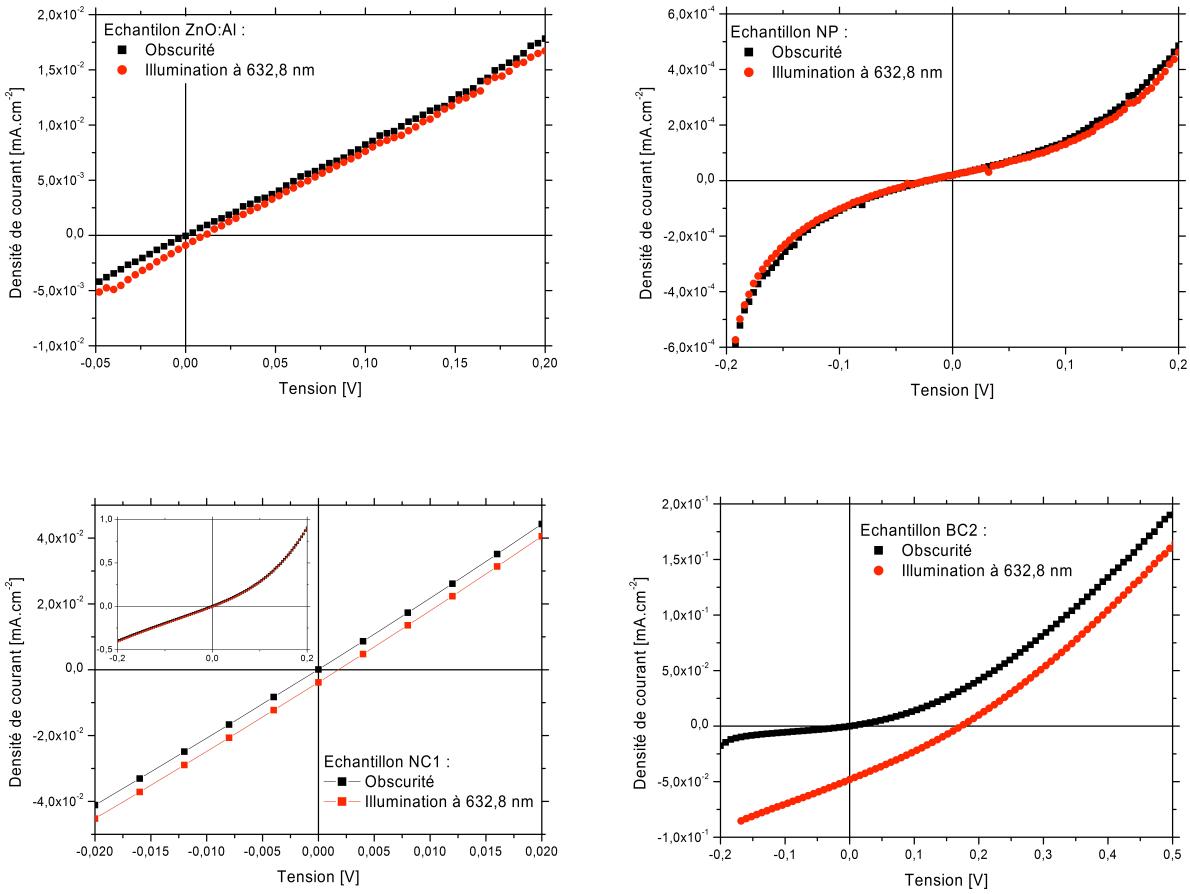


FIGURE 5.27 – Comparaison des densités de courant, en fonction de la tension appliquée, mesurée dans l'obscurité et sous illumination à 632,8 nm, pour les quatre échantillons.

L'écart entre les densités de courant dans l'obscurité et sous illumination (ΔJ), à 0 V, sont données dans le tableau 5.7 pour les quatre échantillons. En absence de polarisation, les échantillons BC1 et BC2 produisent un courant photogénéré significatif, respectivement 4,5 et 56 fois celui produit par le ZnO:Al. Pour l'échantillon NP, la différence des densités de courant est négligeable, on considère donc que cet échantillon ne présente pas d'effet photovoltaïque.

En conclusion, nous avons mis en évidence un effet photovoltaïque pour les échantillons BC1 et BC2. Par ailleurs, cet effet augmente avec la quantité de nanocristaux de Ge, ce qui semble indiquer que le courant photogénéré proviendrait des nanocristaux de Ge et non du substrat de Si.

Echantillon	ΔJ à 0 V
ZnO:Al	0,85 μA.cm^{-2}
NP	4,4.10^{-4} μA.cm^{-2}
BC1	3,9 μA.cm^{-2}
BC2	48 μA.cm^{-2}

TABLEAU 5.7 – Ecart entre les densités de courant dans l'obscurité et sous illumination (ΔJ), en absence de polarisation, pour les quatre échantillons étudiés.

5.3.3 Réponse spectrale

Pour étudier le rôle des nanocristaux dans la génération du photocourant observé, l'objectif de cette partie est de comparer la forme de la réponse sepctrale de l'échantillon BC1 et celle de l'absorption des nanocristaux de Ge dans cet échantillon. Pour déterminer la réponse spectrale, nous avons mesuré le photocourant, produit en absence de polarisation, en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La réponse spectrale $RS(\lambda)$ correspond au rapport du photocourant sur la puissance de la lumière incidente. On peut aussi déterminer le rendement quantique externe (EQE), qui est le rapport du nombre de photons collectés sur le nombre de photons incidents. L'EQE s'écrit en fonction de la réponse spectrale :

$$EQE(\lambda) = \frac{RS(\lambda)}{\lambda} \times \frac{hc}{e}$$

avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et e la charge de l'électron.

On souhaite comparer la courbe d'efficacité quantique à la courbe d'absorption des nanocristaux dans l'échantillon BC1. Pour cela, un échantillon contenant une quantité équivalente de nanocristaux, sans matrice d'encapsulation, a été caractérisé par spectrophotométrie. Les lois de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction de la couche de nanocristaux ont été déterminées à partir de mesures expérimentales, méthode détaillée dans le chapitre 4, section 4.3.1. Ces lois d'indices sont données sur les figures 5.28 et 5.29. On remarque que l'indice de réfraction de la couche de nanocristaux est très faible ($n_{NCs-Ge} \sim$ 1,63) par rapport à celui du Ge cristallin massif ($n_{c-Ge} \sim 4$) [103]. La couche de nanocristaux est par conséquent très poreuse. On peut estimer sa porosité p à l'aide des indices de

réfraction :

$$n_{NCs-Ge} = (1-p) \times n_{c-Ge} + p \times n_{air}$$

avec n_{air} l'indice de l'air, $n_{air} = 1$. On trouve que la porosité de la couche de nanocristaux est de l'ordre de 80 %.

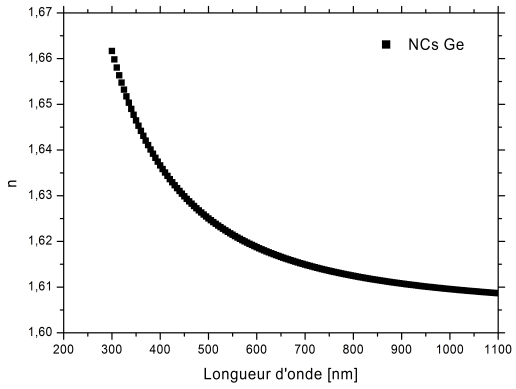


FIGURE 5.28 – Loi de l'indice réfraction calculée pour une couche équivalente à celle des nanocristaux de Ge.

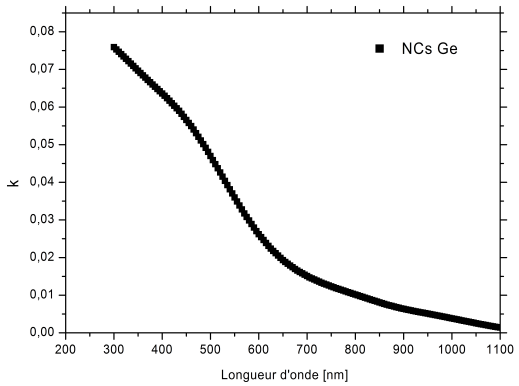


FIGURE 5.29 – Loi du coefficient d'extinction calculée pour une couche équivalente à celle des nanocristaux de Ge.

Puis, nous avons utilisé un logiciel de calcul basé sur la méthode des éléments finis (COMSOL, [98]) pour calculer la réponse optique de l'empilement complet des couches de l'échantillon BC1 et estimer l'absorption des nanocristaux dans cet empilement. Cet empilement est illustré sur la figure 5.30. Nous avons pris les lois d'indice du ZnO:Al déduites des mesures expérimentales par spectrophotométrie et celles du silicium cristallin massif de la littérature [103] pour le substrat de Si. Par ailleurs, pour ce calcul, on suppose que les couches sont continues et planes.



FIGURE 5.30 – Schéma de l'empilement de couches modélisé.

La courbe d'absorption des nanocristaux et la courbe de rendement quantique sont comparées sur la figure 5.31. On remarque que le maximum de conversion photovoltaïque est obtenu pour le maximum d'absorption des nanocristaux de Ge. Cependant, la courbe d'absorption des nanocristaux de Ge n'approxime pas correctement la courbe d'EQE pour les longueurs d'onde supérieures à 500 nm, puisque la courbe d'absorption décroît de manière beaucoup plus abrupte que la courbe d'EQE. On ne retrouve pas non plus la remontée d'absorption pour les courtes longueurs d'onde (< 400 nm) dans la réponse électrique. Les deux arches vers 350 et 450 nm sur la courbe d'absorption indiquent la présence d'interférences dans l'empilement modélisé (Cf. figure 5.30). Rappelons que la porosité de la couche de nanocristaux est considérable et que la matrice d'encapsulation ne se dépose pas uniformément sur les nanocristaux (Cf. chapitre 4, section 4.1). Par conséquent, les couches de nanocristaux de Ge et de ZnO:Al ne peuvent pas être modélisées par des couches planes à indice équivalent. La figure 5.23 montre des amas de nanocristaux de Ge recouverts de ZnO:Al, formant des structures de quelques centaines de nanomètres. Ces structures doivent induire de la diffusion dans la partie ultraviolette et visible du spectre solaire.

En absence d'interférence, on propose une approche plus directe pour estimer l'absorption de la couche de nanocristaux de Ge. On approxime l'absorption des nanocristaux de Ge dans l'empilement par la différence entre l'absorption des nanocristaux sans matrice de ZnO:Al et l'absorption de la matrice de ZnO:Al. Sur la figure 5.32, on compare directement cette nouvelle estimation de l'absorption des nanocristaux de Ge avec la courbe d'EQE. On remarque que cette courbe d'absorption est plus proche de la courbe d'EQE. Cependant, pour les longueurs d'onde supérieures à 500 nm, l'absorption des nanocristaux décroît encore trop rapidement.

A présent, on considère le problème d'une manière différente. La courbe de rendement quantique ne dépend pas seulement de l'absorption du matériau actif mais aussi de l'efficacité de collecte des porteurs dans ce matériau. Il est tout à fait probable que dans un tel matériau, l'efficacité de collecte des porteurs ne soit pas la même dans toute l'épaisseur de la couche de nanocristaux et dépendrait alors de la longueur d'onde. Ainsi, en superposant les deux courbes dans la zone décroissante, Cf. figure 5.33, cela nous amène à penser que le rendement de conversion serait moins efficace pour les longueurs d'onde inférieures à 630 nm. En effet, pour les faibles longueurs d'onde (< 630 nm), les porteurs de charge sont générés dans la partie supérieure de la couche de nanocristaux, du côté de l'électrode de ZnO:Al, Cf. figure 5.34. Dans ce cas, les électrons photogénérés sont facilement collectés dans la couche de ZnO:Al,

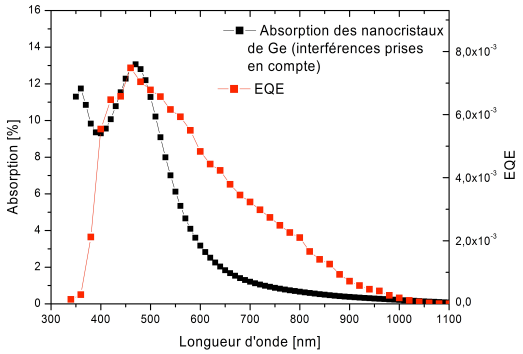


FIGURE 5.31 – Comparaison entre les courbes de rendement quantique externe de l'échantillon BC1 et d'absorption des nanocristaux de Ge dans cet échantillon, calculée en prenant en compte les interférences.

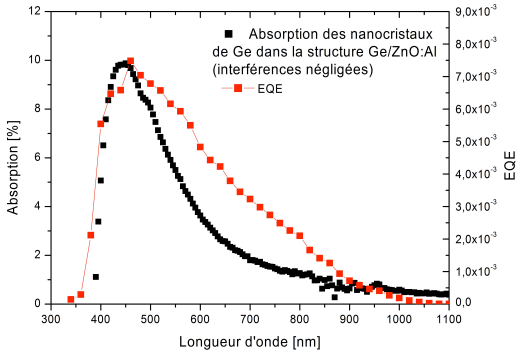


FIGURE 5.32 – Comparaison entre les courbes de rendement quantique externe de l'échantillon BC1 et d'absorption des nanocristaux de Ge dans cet échantillon, estimée en négligeant les interférences.

grâce à l'alignement des bandes entre le Ge et le ZnO:Al. Par contre, les trous photogénérés doivent parcourir toute la couche de nanocristaux pour être collectés dans le substrat de Si. Rappelons que l'on a montré dans la première partie de ce chapitre que les nanocristaux de Ge enfouis dans une matrice de ZnO:Al ont tendance à se comporter comme des pièges et que cet échantillon n'a subi aucun traitement thermique, il contient par conséquent de nombreux défauts. Nous pouvons par exemple citer la présence de liaisons Ge-O, déduites des mesures de photoluminescence dans le chapitre 4 ; la présence d'une coquille de Ge amorphe, déduite des caractérisations microsctructurales du chapitre 3 ; ou de probables liaisons pendantes car les nanocristaux ne sont pas passivés et peuvent comporter des défauts cristallins. La probabilité de recombinaison des trous est par conséquent très élevée et fait chuter le rendement de conversion. Pour de plus grandes longueurs d'onde (> 630 nm), la collecte est plus efficace car les trous photogénérés sont plus proches du substrat et le ZnO:Al infiltré dans la couche de nanocristaux récupère les électrons photogénérés, Cf. figure 5.34.

Pour résumer, nous avons montré que l'absorption de la couche de nanocristaux de Ge et la prise en compte des phénomènes de recombinaison permettent d'expliquer l'allure de la courbe de rendement quantique de l'échantillon BC1. Les nanocristaux de Ge sont donc à l'origine de la production de photocourant.

A présent, nous allons déterminer l'influence de la quantité de nanocristaux de Ge. On rappelle

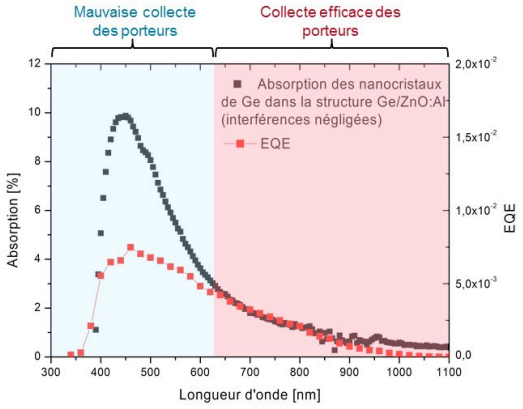


FIGURE 5.33 – Autre représentation de la comparaison entre les courbes de rendement quantique externe de l'échantillon BC1 et d'absorption des nanocristaux de Ge dans cet échantillon, estimée en négligeant les interférences.

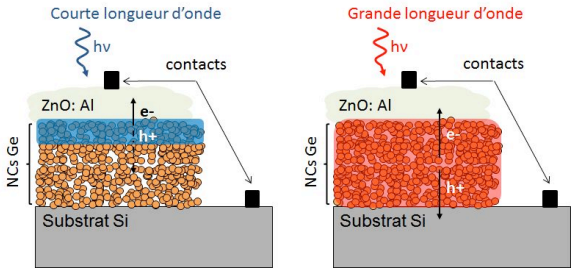


FIGURE 5.34 – Illustration de la variation d'efficacité de collecte des porteurs en fonction de l'endroit où ils sont formés dans la couche de nanocristaux, c'est-à-dire, en fonction de la longueur d'onde.

que l'échantillon BC2 contient une quantité de nanocristaux de Ge trois fois plus élevée que celle de l'échantillon BC1. Sur la figure 5.35, on compare les mesures de rendement quantique externe des échantillons BC1 et BC2. On observe que le rendement quantique externe augmente avec la quantité de nanocristaux de Ge.

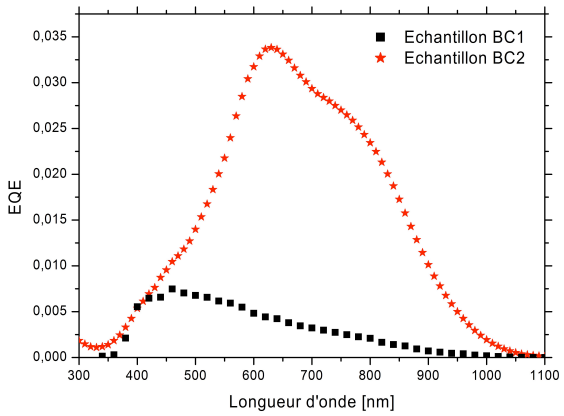


FIGURE 5.35 – Comparaison entre les mesures de rendement quantique externe des échantillons BC1 et BC2.

En présence d'une plus grande quantité de nanocristaux de Ge, l'intensité de la lumière transmise au substrat de Si est plus faible. Par conséquent, si le photocourant provenait du substrat de Si, il devrait diminuer avec la quantité de cristaux, ce qui n'est pas le cas.

En conclusion, ces mesures de réponse spectrale ont permis de démontrer que les nanocristaux de Ge sont à l'origine du photocourant généré dans les échantillons BC1 et BC2.

5.3.4 Performances photovoltaïques

5.3.4.1 Résultats

Les échantillons BC1 et BC2 ont également été caractérisés sous un éclairement AM 1.5 afin de déterminer les performances photovoltaïques de ces cellules solaires. Les figures 5.36 et 5.37 comparent les courbes I(V) dans l'obscurité et sous éclairement AM 1.5 des échantillons BC1 et BC2. Les caractéristiques des deux cellules sont données dans le tableau 5.8.

L'échantillon BC1 présente une tension de circuit ouvert V_{oc} de 28 mV et une densité de courant J_{sc} de 77 μA.cm^{-2}. L'échantillon BC2 présente de meilleures performances : un V_{oc} de 224 mV et un J_{sc} de 108 μA.cm^{-2}. En augmentant la quantité de nanocristaux de Ge par 3, la tension de circuit ouvert V_{oc} est multipliée par un facteur 10. Les rendements de conversion des deux échantillons sont assez faibles, respectivement 5,3.10^{-4} et 6,4.10^{-3} % pour les échantillons BC1 et BC2, mais du même ordre de grandeur que le rendement obtenu avec une cellule solaire uniquement composée de nanocristaux de Si [112], Cf. état de l'art section 5.1. La tension de circuit ouvert V_{oc} de l'échantillon BC2 est assez élevée (224 mV) mais le courant photogénéré est trop faible pour pouvoir obtenir un rendement de conversion satisfaisant.

Echantillon	V_{oc}	J_{sc}	FF
BC1	28 mV	77 μA.cm^{-2}	25 %
BC2	224 mV	108 μA.cm^{-2}	26,5 %

TABLEAU 5.8 – Performances photovoltaïques des cellules BC1 et BC2.

Par ailleurs, on remarque que la forme de la courbe I(V) de l'échantillon BC2 se déforme sous

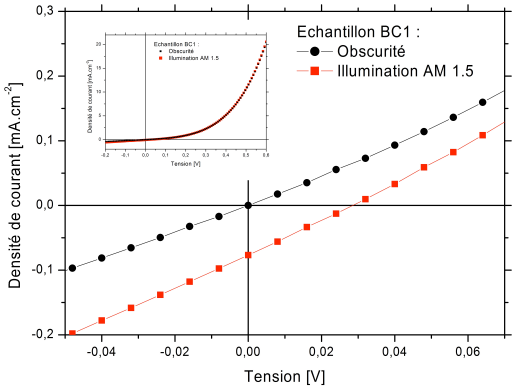


FIGURE 5.36 – Courbes I(V) dans l'obscurité et sous éclairement AM 1.5 mesurées sur l'échantillon BC1.

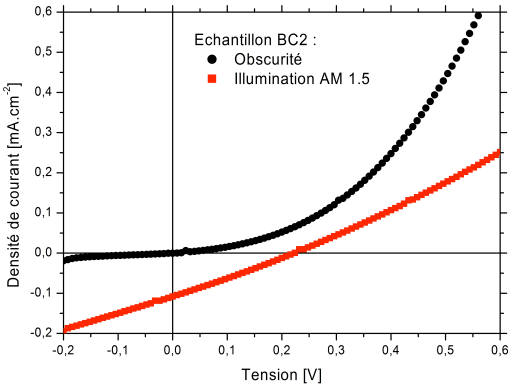


FIGURE 5.37 – Courbes I(V) dans l'obscurité et sous éclairement AM 1.5 mesurées sur l'échantillon BC2.

illumination. Pour quantifier cette déformation, on détermine les résistances série et parallèle sous illumination. Ces valeurs sont comparées à celles des résistances dans l'obscurité dans le tableau 5.9. Les résistances série et parallèle de l'échantillon BC1 ne sont pas modifiées sous illumination (par rapport aux valeurs dans l'obscurité). Par contre, on constate une importante dégradation des résistances série et parallèle lors de l'illumination de l'échantillon BC2. Ceci indique la modification du mécanisme de transport électrique sous illumination. Nous pensons que la valeur, très élevée, de la résistance série sous illumination est à l'origine de la forte déformation de la courbe I(V). Par ailleurs, cette résistance limite la valeur du V_{oc} et induit une erreur importante sur l'estimation de la résistance parallèle sous illumination. Nous ne commenterons donc pas sur l'évolution de la résistance parallèle lors de l'illumination de l'échantillon BC2.

Echantillon	R_{sh}		R_s	
	Obscurité	Illumination	Obscurité	Illumination
BC1	$\sim$ 2 kΩ	$\sim$ 1,6 kΩ	$\sim$ 37 Ω	$\sim$ 37 Ω
BC2	$\sim$ 202 kΩ	$\sim$ 30 kΩ	$\sim$ 4,3 kΩ	$\sim$ 16 kΩ

TABLEAU 5.9 – Résistances série et parallèle, dans l'obscurité et sous illumination AM 1.5, des échantillons BC1 et BC2.

5.3.4.2 Discussion de l'évolution des résistances série et parallèle

Afin d'expliquer l'origine de la forte dégradation de la résistance série de l'échantillon BC2 sous illumination, il serait intéressant de réaliser des mesures électriques en fonction de la température. Ces mesures devraient permettre de déterminer les mécanismes de transport de charges dans l'échantillon BC2 dans l'obscurité et sous illumination.

En l'absence de ces mesures, nous proposons l'explication suivante. Dans l'échantillon BC1, nous avons constaté que la matrice de ZnO:Al pénètre à travers la couche de nanocristaux de Ge, jusqu'au substrat de Si. Dans cet échantillon, nous pensons que le transport des charges s'effectue à travers la matrice de ZnO:Al. Sous illumination, les électrons générés dans les nanocristaux sont facilement collectés par la matrice de ZnO:Al (et les photo-trous par le substrat de Si). Dans l'échantillon BC2, la matrice de ZnO:Al ne pénètre plus à travers la couche de nanocristaux, le transport électrique dans la couche de nanocristaux s'effectue entre les cristaux et non plus à travers la matrice de ZnO:Al comme dans l'échantillon BC1. En effet, la résistivité du Ge massif cristallin (ρ_{Ge} = 46 Ω.cm) est plus élevée que celle du ZnO:Al utilisé ($\rho_{ZnO:Al} \sim$ 0,1 Ω.cm). Ceci est en accord avec le fait que la résistance série dans l'obscurité est plus élevée pour l'échantillon BC2 que pour l'échantillon BC1. A présent, en éclairant l'échantillon BC2, les charges sont générées dans les nanocristaux et en fonction de l'endroit dans la couche de nanocristaux où elles sont créées, sont difficilement collectées. Ceci explique l'augmentation de la résistance série sous illumination de l'échantillon BC2.

5.3.4.3 Discussion sur l'origine du V_{oc}

Le comportement de diode des échantillons BC1 et BC2 n'a toujours pas été expliqué. Nous ne savons pas si leur réponse électrique est dûe à une jonction p-n entre le Ge et le ZnO:Al ou une jonction p-i-n entre les matériaux Si(p^+)/Ge/ ZnO:Al. La valeur du V_{oc} d'une cellule solaire idéale correspond au potentiel interne de la jonction, elle peut par conséquent nous renseigner sur les matériaux constituant la jonction. Les valeurs du potentiel interne ont été calculées à l'aide du logiciel AFORS-HET [120].

Le potentiel interne de la jonction entre le Ge cristallin massif et ZnO:Al est de 40 mV. Si à présent, on utilise l'énergie du gap optique des nanocristaux (1,02 eV pour l'échantillon BC1), on obtient un potentiel interne d'environ 200 mV. On remarque que cette valeur est proche du V_{oc} de l'échantillon

BC2.

En considérant l'empilement Si(p^+)/Ge/ ZnO:Al, on obtient une valeur de potentiel interne d'environ 580 mV. Cette valeur est assez élevée par rapport aux valeurs de V_{oc} obtenues. Rappelons que les valeurs des résistances parallèles pour les échantillons BC1 et BC2 sont respectivement 2 kΩ et 202 kΩ. Ces valeurs n'étant pas infinies, il faut considérer, sur le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque (Cf. figure 5.22), un pont diviseur de tension entre la diode et la résistance parallèle, qui réduit la valeur du V_{oc} de la jonction. On remarque que l'augmentation de la résistance parallèle entre les échantillons BC1 et BC2 permet d'augmenter le V_{oc}. En augmentant davantage la valeur de la résistance parallèle, on augmenterait encore le V_{oc}. Etant donné que les échantillons réalisés ne sont pas optimisés, nous pouvons raisonnablement penser que la résistance parallèle peut encore être améliorée. L'empilement Si(p^+)/Ge/ZnO:Al semble donc à l'origine de l'établissement du champ électrique interne dans les échantillons bicouche.

En conclusion, nous pensons que le comportement de diode des échantillons BC1 et BC2 est régi par une jonction p-i-n réalisée par les matériaux Si(p^+)/Ge/ ZnO:Al. En utilisant du ZnO:Al comme matrice d'enrobage des nanocristaux, on peut espérer obtenir au maximum un V_{oc} d'environ 580 mV. Pour finir, le potentiel interne d'une jonction p-i-n s'établit entre les matériaux p et n soit dans notre cas le Si et le ZnO:Al. Par conséquent, le champ électrique interne de la jonction est appliqué à la couche de nanocristaux.

5.3.5 Conclusion

En conclusion des caractérisations optoélectroniques, nous avons montré que les échantillons bicouche composés de nanocristaux de Ge recouverts d'une matrice de ZnO:Al présentent un comportement photovoltaïque. Il semblerait que l'empilement des trois matériaux Si(p^+)/Ge/ZnO:Al forme une jonction p-i-n. Le meilleur rendement de cellule obtenu est de $6{,}4.10^{-3}$ %. Ce rendement est assez faible mais bien réel et constitue un point de départ pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques à base de nanocristaux de Ge. En effet, ces performances sont limitées par :

– la résistance série. Les performances électriques du ZnO:Al (IBS) utilisé sont médiocres ($\rho \sim 10^{-1}$ Ω.cm), peuvent être améliorées facilement afin de réduire la résistance série des échantillons bicouche. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de cristaux n'a pas permis une considérable amélioration de la densité de courant J_{sc}. Une cause possible est l'oxydation de la première couche

de nanocristaux dans l'échantillon BC2. En effet, pour cet échantillon, le film de nanocristaux à été réalisé en deux étapes, entre lesquelles l'échantillon a été remis à l'atmosphère. Augmenter le rendement de synthèse de la source à agrégats permettrait de réaliser une plus grande quantité de nanocristaux de Ge en un seul dépôt et limiterait ainsi leur oxydation.

– la résistance parallèle. Pour augmenter la résistance parallèle, il faut réduire les chemins de conduction parallèles. Il faudrait en premier lieu passiver les nanocristaux et en particulier leur surface, cela permettrait de réduire les chemins de conduction par les défauts situés sur la surface des cristaux. Nous pouvons également améliorer la fabrication de l'empilement en perfectionnant les masques mécaniques utilisés.

Par conséquent, on estime que la marge de progression de ces cellules à base de nanocristaux de Ge est considérable tant sur le plan des sciences des matériaux que sur celui de l'architecture de la cellule.

5.4 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, des caractérisations optoélectroniques ont été mises en oeuvre sur deux types d'échantillons : les échantillons multicouche constitués de nanocristaux de Ge enfouis dans une matrice de ZnO:Al et les échantillons bicouche composés de nanocristaux de Ge recouverts d'une couche de ZnO:Al.

Nous avons montré que le transport des charges, dans l'échantillon multicouche, n'est régi que par la conduction dans le ZnO:Al, la structure de l'échantillon ne permet pas d'établir une tension aux bornes des cristaux et de mettre en évidence un photocourant généré dans les nanocristaux de Ge.

Une structure d'échantillon de type bicouche a donc été réalisée. Cette structure est plus favorable à l'établissement d'un champ électrique interne permettant la séparation des porteurs de charges et leur collecte de part et d'autre du dépôt bicouche. Nous avons montré que sur un substrat de Si dopé p^+, une jonction p-i-n s'établit entre les matériaux Si(p^+)/Ge/ZnO:Al. Les caractérisations optoélectroniques des échantillons bicouche ont permis de mettre évidence un effet photovoltaïque. Deux arguments nous permettent de penser que le photocourant mesuré est produit par les nanocristaux de Ge :

– la présence d'une plus grande quantité de nanocristaux permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques ;

– l'allure de la réponse spectrale d'un échantillon bicouche peut être expliquée à l'aide de la courbe d'absorption des nanocristaux de Ge.

Bien que les densités de courant et les rendements obtenus soient faibles, cette étude permet de valider la possibilité de former, avec ces nanocristaux de Ge déposés à température ambiante, une jonction présentant un comportement photovoltaïque. Ces résultats préliminaires sont très encourageants et démontrent également que la marge de progression technologique est considérable étant donné le peu de précaution prise pour réaliser ces premiers démonstrateurs.

Conclusion et perspectives

Les nanomatériaux, grâce à leurs propriétés optiques et électroniques, peuvent être une opportunité pour le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques (par exemple en tant qu'absorbeur ou convertisseur spectral). Les boîtes quantiques sous la forme de nanocristaux semi-conducteurs permettent de réaliser des matériaux à énergie de gap variable avec la taille des nanocristaux, propriété très recherchée pour un absorbeur solaire. De nouveaux concepts de cellules solaires utilisent les propriétés des boîtes quantiques et doivent permettre, en théorie, d'obtenir de meilleurs rendements de conversion. Actuellement, les recherches sur ces dispositifs sont encore à un stade très amont.

Ce travail de thèse s'est focalisé sur deux aspects : la synthèse de nanocristaux semi-conducteurs et leurs caractérisations microstructurales, optiques et optoélectroniques. Du point de vue de la synthèse, nous avons étudié un dispositif original de dépôt de nanoparticules, une source à agrégats. Ce dispositif est basé sur la condensation en nanoparticules d'une vapeur produite par pulvérisation magnétron. Un des objectifs de ce travail a été de comprendre les mécanismes de synthèse de nanoparticules afin d'optimiser les conditions de nucléation dans la source et d'améliorer le rendement de synthèse de nanoparticules (étude brevetée).

Nous avons en particulier démontré la possibilité de synthétiser à température ambiante des nanocristaux de Ge. Cette méthode de synthèse, très peu utilisée, offre de nombreux avantages concernant la maîtrise de la distribution de taille des nanocristaux synthétisés et de la quantité de nanocristaux incorporée au matériau final. La source à agrégats permet l'élaboration de nanocristaux de Ge de taille moyenne typiquement comprise entre 4 et 9 nm, pour une dispersion entre 10 et 20 %. La densité surfacique de nanocristaux déposés peut être contrôlée entre 10^8 et quelques 10^{13} particules.cm^{-2}.

Dans le but de tester la compatibilité de ces nanocristaux avec des dispositifs photovoltaïques en couche mince, une étude de la stabilité des nanocristaux en température a été réalisée. Nous avons montré que le processus d'oxydation des nanocristaux est très lent, indiquant l'efficacité de la matrice d'encapsulation (Al_2O_3).

L'étude de la nature de l'interface entre les nanocristaux et la matrice d'encapsulation, nécessaire à la détermination du matériau barrière pour les nanocristaux, a permis de montrer que :

- après dépôt, les nanoparticules synthétisées par la source à agrégats, sont composées d'un cœur de Ge cristallin et d'une fine coquille de Ge amorphe ;
- après un recuit d'une heure à 450°C, la coquille amorphe a cristallisé et une fine coquille d'oxyde de Ge s'est formée.

Par ailleurs, la source à agrégats a été judicieusement installée sur un autre dispositif de dépôt sous vide, qui permet d'enfouir directement les nanocristaux dans la matrice hôte. La synthèse de nanocristaux et celle de la matrice d'encapsulation étant indépendantes, nous avons pu déterminer l'influence de la matrice d'encapsulation sur les effets de confinement quantique dans les nanocirstaux de Ge. Deux types de matrices ont été étudiées, des matrices isolantes (Al_2O_3 et SiO_2) et semi-conductrices (ZnO:Al et a-Si:H). L'interprétation des spectres d'absorption des nanocristaux de Ge de tailles différentes et enfouis dans diverses matrices, a permis de démontrer la présence d'effet de confinement quantique dans ces nanocristaux. Nous avons également montré la possibilité de moduler l'énergie de gap optique des nanocristaux, sur une large gamme d'énergie entre 0,85 et 1,55 eV, soit à l'aide de leur taille, soit en modifiant la matrice d'encapsulation. Des caractérisations optoélectroniques de nanocristaux de Ge ont été mises en œuvre pour estimer dans quelle mesure il est possible d'extraire et de collecter des porteurs photogénérés dans les cristaux par absorption de lumière. Pour cela, nous nous sommes intéressés au couple nanocristaux de Ge / matrice de ZnO:Al pour lequel l'alignement des bandes (de type II) entre ces deux matériaux permet de séparer spatialement les porteurs créés tout en conservant les propriétés de confinement quantique. La structure suivante : substrat de Si (p^+) / nanocristaux de Ge / matrice de ZnO:Al, a permis de mettre en évidence un effet photovoltaïque pour lequel la génération de porteurs s'effectue uniquement dans les nanocristaux de Ge. Nous avons montré que cette structure forme une hétérojonction p-i-n qui permet la collecte des porteurs photogénérés. Le meilleur échantillon possède une tension de circuit ouvert V_{oc} d'environ 220 mV. Le photocourant obtenu est très faible et ne permet pas d'obtenir un rendement de conversion élevé.

Concernant les perspectives, il serait intéressant de continuer à améliorer les conditions de nucléation dans la source à agrégats pour plusieurs raisons :

- améliorer le rendement de synthèse permettrait de produire une quantité de nanoparticules plus importante avec une cible de Ge (actuellement une cible permet de déposer une densité surfacique de 4 à 6.10^{12} particules.cm^{-2}) ;
- augmenter la quantité de nanoparticules chargées pour pouvoir se servir efficacement du filtrage en taille du spectromètre de masse. En effet, à l'heure actuelle, nous sommes obligés d'introduire dans la source un débit d'argon élevé pour refroidir efficacement la vapeur atomique de Ge. Le fort débit entraîne de nombreuses collisions entre les nanoparticules et les atomes de gaz, ce qui réduit le nombre de nanoparticules chargées électriquement.

En ce qui concerne l'avenir de la thématique photovoltaïque, une des perspectives serait l'amélioration des démonstrateurs de cellule solaire étudiés dans ce travail. Cela passe dans un premier temps par l'augmentation de l'absorption de la couche de nanocristaux. Dans un deuxième temps, des améliorations au niveau des matériaux sont envisageables comme :

- l'utilisation d'une matrice de ZnO:Al optimisée, c'est-à-dire plus conductrice ;
- la passivation de la surface et du cœur des nanocristaux de Ge. Ce sujet n'a pas été traité dans ce travail et mérite d'être étudié. Passiver les nanocristaux en introduisant par exemple de l'hydrogène atomique dans la source pendant le dépôt empêcherait peut-être la formation de liaisons Ge-O à la surface des nanocristaux. Par ailleurs, les caractérisations par photoluminescence permettraient d'estimer la valeur de l'énergie de gap des cristaux.

Pour finir, le remplacement de la matrice de ZnO:Al par un autre matériau qui conserve l'alignement en type II avec le Ge, tout en ayant un décalage de bande avec le Si(p^+) plus important permettant d'avoir un V_{oc} maximum plus élevé.

Une autre perspective dans la thématique photovoltaïque est l'utilisation de la photoluminescence des nanocristaux de Ge pour faire de la conversion spectrale, si la passivation des nanocristaux à l'hydrogène est efficace.

Il serait également intéressant de tester l'efficacité de ces nanocristaux de Ge dans des cellules

solaires à bande intermédiaire. Kechiantz et al. ont montré que des boîtes quantiques de type II réalisées à partir de nanocristaux de Ge dans une matrice de Si doivent théoriquement permettre d'obtenir un gain en photocourant de 25 % [42].

L'utilisation de nanocristaux de Ge dans des photodétecteurs à haut rendement est une autre voie prometteuse à explorer. Cosentino et al. ont récemment montré qu'un système composé d'un substrat de Si, de nanocristaux de Ge dans une matrice de SiO_2 et d'une couche de oxyde de zinc dopé indium (IZO) permet d'obtenir des rendements quantiques internes (IQE) supérieurs à 100 % dans la gamme 450 - 1050 nm et pouvant atteindre 700 % à 700 nm (pour une polarisation du dispositif à 10 V).

Cette étude sur les nanocristaux de Ge ouvre également la voie à leur utilisation dans des domaines complètement différents tels que les mémoires non volatiles ou dans la détection de gaz.

Annexe A

Mesures du champ magnétique des aimants des deux magnétrons

Les mesures de champ magnétique ont été réalisées à l'aide d'un teslamètre. Des mesures de champ magnétique en différents points du magnétron, pour les deux magnétrons étudiés, sont présentées sur la figure A.1.

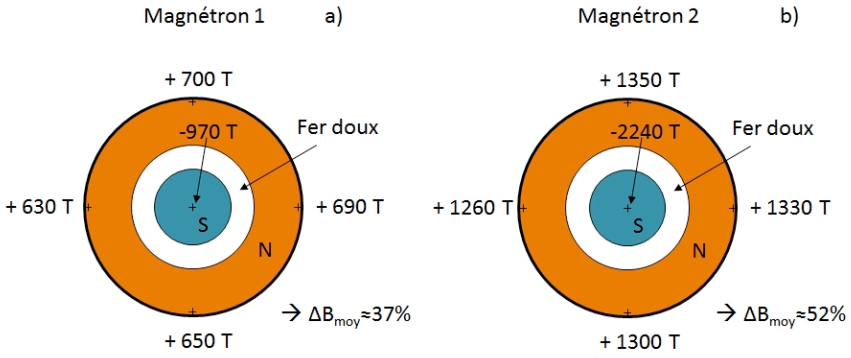


FIGURE A.1 – Mesures du champ magnétique des deux magnétrons étudiés. Vue de dessus.

On définit le taux de déséquilibre d'un magnétron ΔB :

$$\Delta B = \frac{|B_{max}| - |B_{min}|}{1/2 \times (|B_{max}| + |B_{min}|)}$$

où B_{max} et B_{min} sont respectivement les valeurs maximale et minimale du champ magnétique mesurées

sur le magnétron.

A l'aide des mesures de champ de la figure A.1, on détermine le taux de déséquilibre des deux magnétrons. On trouve que ce taux est de 37 % pour le magnétron 1 et de 52 % pour le magnétron 2. Ces mesures permettent de déterminer que le magnétron 2 est plus déséquilibré que le magnétron 1.

Annexe B

Estimation de la distribution de taille des nanoparticules par AFM

Cette partie vise à décrire la méthode utilisée pour estimer la distribution de taille des nanoparticules à l'aide d'images réalisées par un AFM (Atomic Force Microscope). La microscopie à force atomique est une technique de caractérisation permettant d'obtenir la topographie de l'échantillon.

Les images AFM ont été réalisées à l'aide d'un équipement Dimension 3100 de Veeco et d'une pointe classique de rayon de courbure de 8 nm (référence Tap 300Al-G de Nanoandmore, Budget Sensors). Par ailleurs, des substrats de très faible rugosité ont été utilisés pour ces observations afin de ne pas confondre une rugosité du substrat et une nanoparticule.

La figure B.1a illustre une image AFM typique de nanoparticules de Ge synthétisées avec la source à agrégats. Pour déterminer la taille des nanoparticules, il ne faut pas considérer la résolution latérale de l'image (qui prend en compte le rayon de courbure de la pointe), mais la résolution verticale de l'image. Pour cela, on trace pour chaque nanoparticule un profil, qui permet d'estimer la hauteur, c'est-à-dire le diamètre, des nanoparticules. La figure B.1b représente le profil d'une nanoparticule réalisé le long de la ligne verte sur l'image AFM. On estime le diamètre de cette nanoparticule à environ 8 nm. En procédant de la même manière avec au minimum 50 nanoparticules, on détermine leur distribution de taille.

Par ailleurs, afin de pouvoir distinguer séparément les nanoparticules sur les images AFM, une faible quantité de nanoparticules est volontairement déposée (d $\sim 10^9$ particules.cm^{-2}).

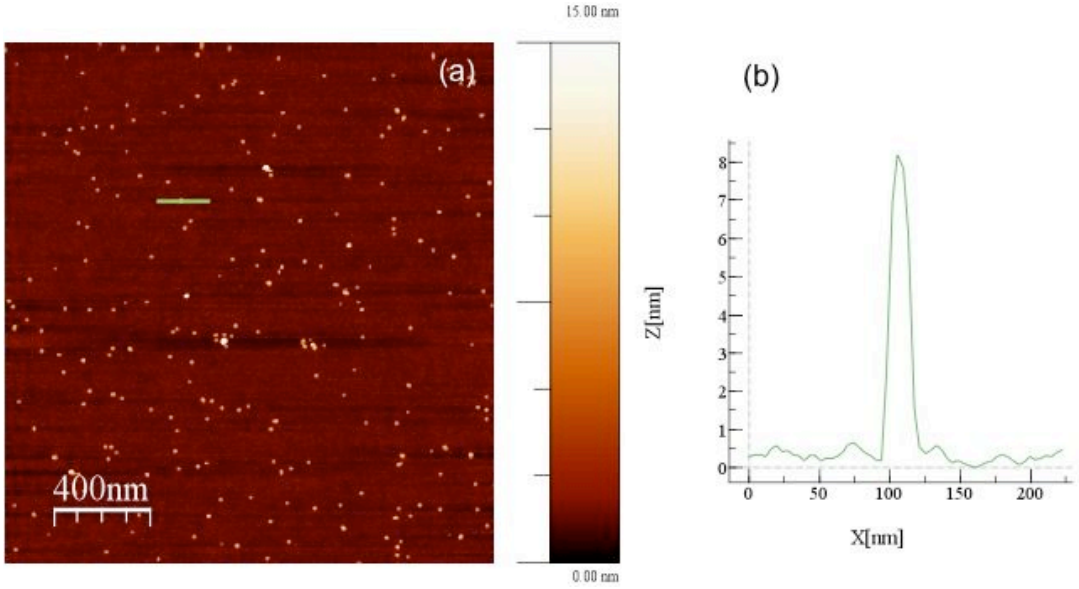


FIGURE B.1 – a : Image AFM d'un dépôt de nanoparticules de Ge. b : Profil de la ligne verte de l'image a.

Annexe C

Notions de cristallographie sur le Ge

A l'état cristallin, le Ge possède une structure diamant, c'est-à-dire cubique à faces centrées pour laquelle il faut rajouter un atome dans un site tétraédrique sur deux (Cf. figure C.1). A cause de cette structure, certains plans cristallins ne diffractent pas. Les atomes situés dans les sites tétraédriques induisent des diffusions supplémentaires qui interfèrent et annulent certains pics de diffraction [120].

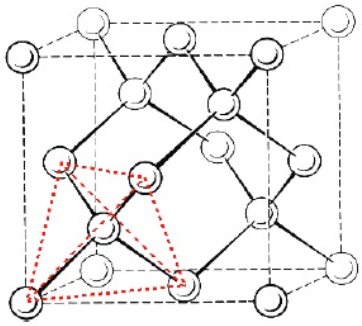


FIGURE C.1 – Maille diamant du Ge. Un sité tétraédrique est illustré à l'aide de pointillés rouges.

Pour qu'une famille de plans cristallographiques induise une diffraction, il faut que les indices de Miller satisfassent l'une des deux équations suivantes :

$$h^2 + k^2 + l^2 = 4(n-1) \text{ pour les n impair}$$

$$h^2 + k^2 + l^2 = 4n \text{ pour les n impair}$$

A partir du paramètre de maille (p=0,5689 nm, pour le Ge de structure diamant), on peut calculer les distances interréticulaires $d_{(hkl)}$ des orientations cristallines qui diffractent :

$$d_{(hkl)} = p/(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})$$

Les distances interréticulaires des quatre premières orientations cristallines permises pour la diffraction sont données dans le tableau C.1.

Pour l'interprétation des mesures de DRX (Diffraction des Rayons X), on détermine les positions des quatre premiers pics de diffraction aux angles (2θ), à l'aide de la loi de Bragg :

$$sin(\theta) = \frac{\lambda}{2p}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2d_{(hkl)}}$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X : λ=0,15406 nm. Ces angles correspondant aux orientations cristallines permises pour la diffraction sont donnés dans le tableau C.1.

Orientations cristallines (h,k,l) permises pour la diffraction	Distances interréticulaires $d_{(hkl)}$	Angles (2θ)
{111}	0,328 nm	27,1°
{220}	0,201 nm	45,3°
{311}	0,175 nm	53,4°
{400}	0,142 nm	65,6°

TABLEAU C.1 – Distances interréticulaires du Ge de maille diamant pour les quatre premières orientations cristallines et leurs angles de diffraction correspondant (pour λ=0,15406 nm).

Annexe D

Caractérisations microstructurales complémentaires par EFTEM (Energy Filtred Transmission Electron Microscopy)

Des caractérisations complémentaires par EFTEM (Energy Filtred Transmission Electron Microscopy) ont été réalisées afin de fournir une autre estimation de l'épaisseur de la coquille des nanoparticules de Ge non recuits.

Les observations EFTEM (Microscopie Electronique à Transmission en Energie Filtrée) permettent de réaliser une cartographie chimique des éléments présents dans l'échantillon. En imageant successivement par TEM puis par EFTEM la même zone de l'échantillon, on peut comparer la taille des cristaux vus en TEM et celle des zones contenant du Ge (soit la taille totale des nanoparticules cœur /coquille) observées en EFTEM.

Le principe de l'imagerie par EFTEM est le suivant. Lorsque le faisceau électronique incident sonde l'échantillon, une faible partie des électrons subie des phénomènes de diffusion inélastiques. La perte d'énergie des électrons diffusés dépend de l'élément chimique rencontré. Le spectre caractéristique du

Ge, représentant l'intensité électronique en fonction de la perte d'énergie par rapport à l'intensité incidente, est illustré sur la figure D.1. Un des pics caractéristiques du Ge se trouve à environ 1280 eV.

Pour réaliser une cartographie des atomes de Ge, nous avons procédé par la méthode des trois fenêtres. On prend trois images pour trois fenêtres d'énergies différentes. On réalise une image en filtrant une fenêtre d'énergie proche du pic du Ge (fenêtre verte sur la figure D.1). Les deux autres images servent à estimer le bruit de fond. Pour cela, on filtre pour des énergies plus faibles que celle du Ge (fenêtre rouge sur la figure D.1). L'image EFTEM est obtenue en soustrayant les deux autres images du bruit de fond à l'image filtrée pour l'énergie Ge.

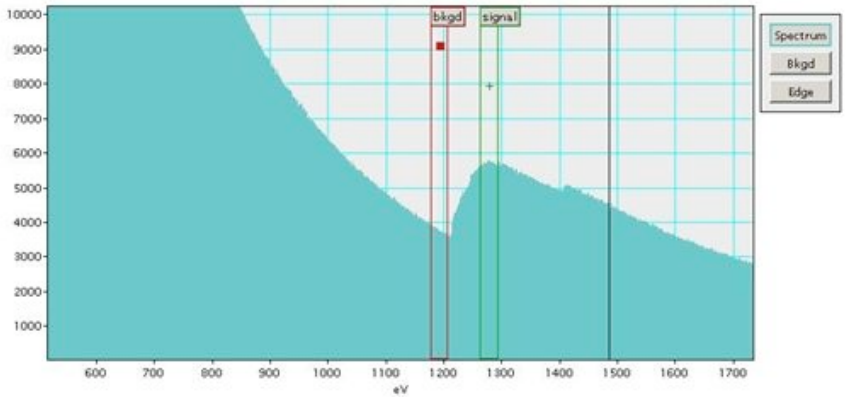


FIGURE D.1 – Partie du spectre de l'intensité électronique en fonction de la perte d'énergie, pour le cas du Ge.

Pour cette expérience, un microscope JEOL JEM-3010 a été utilisé. L'énergie du faisceau d'électrons est de 300 keV. Les acquisitions ont été réalisées aux énergies 1157, 1197 et 1247 eV avec une largeur de fenêtre de 40 eV.

Sur la figure D.2, la même zone d'un échantillon, non recuit, contenant des nanoparticules de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 a successivement été observée par TEM (a) et par EFTEM (b).

Sur l'image TEM (Cf. figure D.2a), on observe des nanocristaux de Ge (zones noires) dans la matrice d'alumine (zone claire). Sur l'image EFTEM (Cf. figure D.2b), on observe des zones blanches correspondant aux zones contenant du Ge et des zones noires n'en contenant pas.

Cinq nanoparticules (A, B, C, D et E) sont repérées sur les deux images. Leurs tailles respectives

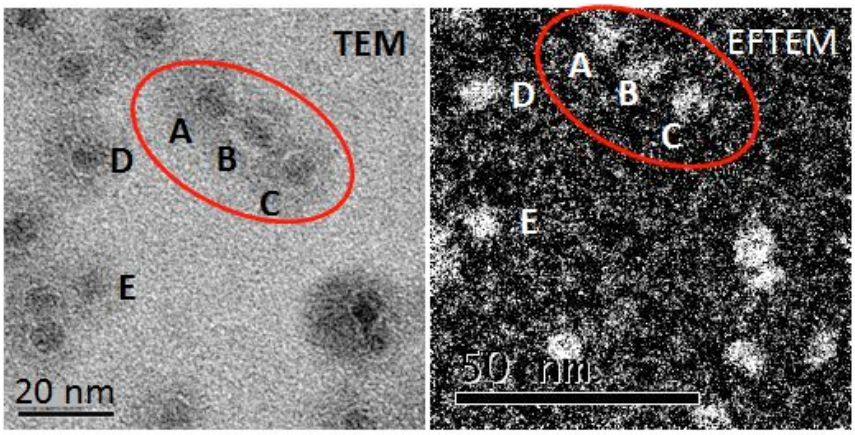


FIGURE D.2 – Observation de nanoparticules de Ge dans une matrice d'Al_2O_3 par TEM (a) et par EFTEM (b) de la même zone de l'échantillon. Cinq nanoparticules sont repérées par les lettres A, B, C, D et E.

(sur les deux images) ont été estimées et comparées dans le tableau D.1.

	NP A	NP B	NP C	NP D	NP E
taille en TEM ($\sim$ 0,5 nm)	7,0 nm	7,5 nm	7,0 nm	7,0 nm	7,0 nm
taille en EFTEM ($\sim$ 1,0 nm)	6,0 nm	7,5 nm	7,5 nm	7,5 nm	6,8 nm

TABLEAU D.1 – Comparaison entre les tailles des cinq nanoparticules (NPs) sur les images TEM et EFTEM.

On remarque qu'il n'y a pas d'évolution notable de la taille des nanoparticules entre les deux images. La résolution de l'image EFTEM étant de l'ordre du nanomètre, nous pouvons seulement affirmer que si une coquille de Ge amorphe est présente autour des nanocristaux de Ge non recuits, l'épaisseur de cette coquille est inférieure à 1 nm.

Annexe E

Mesures de photoluminescence à basse énergie

Pour réaliser les mesures de photoluminescence à basse énergie, nous avons utilisé un autre équipement que celui qui a servi pour réaliser les mesures présentées dans le chapitre 4. Cet équipement permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Ici, nous présentons les mesures effectuées avec un spectrofluorimètre FS920 de Edinburgh Instruments. L'excitation lumineuse est produite par une lampe Xe (de 450 W) couplée avec un monochromateur (Czerny-Turner DMX300X). Pour ces mesures, la longueur d'onde d'excitation est fixée à 550 nm (soit $\sim$ 2,25 eV). Après l'échantillon, un filtre passe-haut à 590 nm permet de filtrer le signal d'excitation à 550 nm et d'éviter ainsi la saturation du spectromètre.

L'échantillon analysé est composé d'une fine couche d'Al_2O_3 (5nm), de nanoparticules de Ge synthétisées avec la source à agrégats (d$\sim 10^{12}$ particules.cm^{-2}) et d'une autre couche d'Al_2O_3 (20nm). Cet échantillon a été réalisé sur un substrat de Si pour les mesures de photoluminescence et sur un substrat en verre pour les caractérisations par spectrophotométrie. Avec la méthode d'estimation du gap des nanocristaux par spectrophotométrie, présentée dans le chapitre 4, on détermine le gap des nanocristaux de cet échantillon à 1,42 eV (soit $\sim$ 873 nm), Cf. figure E.1.

La mesure de photoluminescence de cet échantillon est présentée sur la figure E.2 et est comparée à celle de l'échantillon de référence ne contenant pas de nanocristaux. On n'observe aucun signal

supplémentaire provenant de la présence de nanocristaux de Ge dans l'échantillon composite par rapport à l'échantillon de référence. En particulier, les nanocristaux n'induisent pas de signal de photoluminescence pour l'énergie correspondant à leur énergie de gap à 1,42 eV (soit $\sim$ 873 nm).

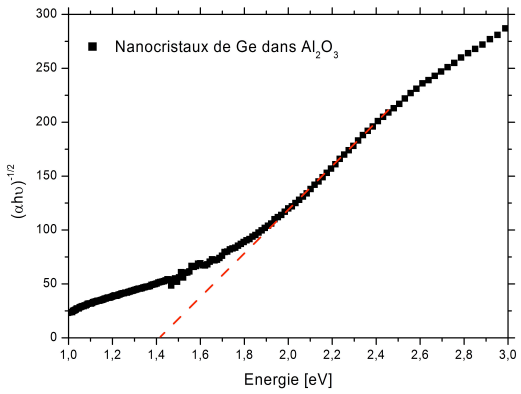


FIGURE E.1 – Courbe de Tauc d'un composite nanocristaux de Ge/Al_2O_3.

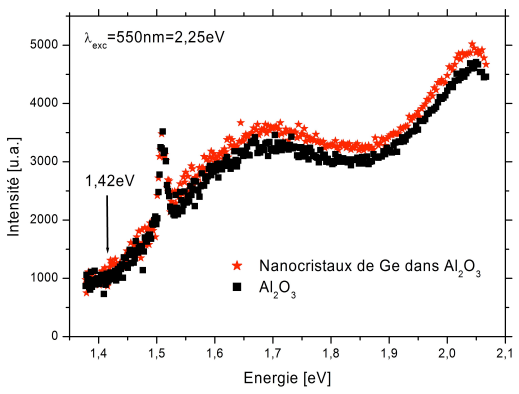


FIGURE E.2 – Mesures de photolumiescence du même composite nanocristaux de Ge/Al_2O_3.

Annexe F

Caractérisations DRX de l'échantillon mutlicouche

L'échantillon multicouche (MC), composé de nanocristaux de Ge enfouis dans une matrice de ZnO:Al et l'échantillon de référence composé d'une couche mince de ZnO:Al (REF), décrit dans la parie 5.2.1 du chapitre 5 ont été caractérisés par DRX. La figure F.1 compare ces mesures. La courbe de l'échantillon de ZnO:Al seul présente un pic étroit et de grande intensité alors que l'échantillon multicouche présente un large pic, de plus faible intensité. Ces pics correspondent à l'orientation (002) du ZnO de maille hexagonale ($2\theta_{theo}$=34,4 °). Le tableau F.1 présente la position et la largeur à mi-hauteur issues d'approximations lorentziennes des deux pics. En prenant en compte la largeur instrumentale, on trouve que la taille moyenne de cristaux de ZnO est d'environ 20 nm pour l'échantillon de référence et ont une taille comprise entre 3 et 4 nm dans l'échantillon multicouche.

Echantillon	Position du pic	Largeur à mi-hauteur	Taille des cristaux
ZnO:Al (REF)	34,25 °	2,4837 °	20,5 nm
Multicouche (MC)	33,90 °	0,5466 °	3,5 nm

Tableau F.1 – Données issues de l'approximation des pics de l'échantillon multicouche et de l'échantillon de référence non recuits. A partir de ces valeurs, la taille moyenne des cristaux de ZnO est estimée.

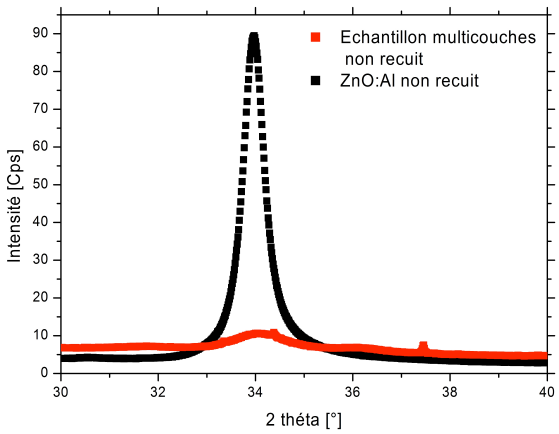


FIGURE F.1 – Mesures DRX de l'échantillon multicouche (MC) et de l'échantillon de référence (REF) non recuits.

Bibliographie

[1] S. Bandyopadhyay, Performance of Nanocrystalline PbS Gas Sensor with Improved Cross-Sensivity, Particulate Science and Technology, 30, 43-54, 2012.

[2] M. A. Garcia, Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications, J. Appl. Phys. Vol. 44, 283001, 2011.

[3] R. Santbergen, T. L. Temple, R. Liang, A. H. M. Smets, R. A. C. M. M. van Swaaij, M. Zeman, Application of plasmonic silver island films in thin-films silicon solar cells, Journal of Optics, Vol. 14, 024010, 2012.

[4] http ://www.oceannanotech.com/nav.php ?qid=5

[5] D. Sen, T. J. Deerinck, M. H. Ellisman, I. Parker, M. D. Cahalan, Quantum dots for tracking dendritic cells and priming an immune response in vitro and in vivo, PLoS ONE, Vol. 3, No. 9, 2008.

[6] V. Monnier, N. Sanz, E. Botzung-Appert, M. Baci, A. Ibanez, Confined nucleation and growth of organic nanocrystals in sol-gel matrices, Journal of Materials Chemistry, Vol. 16, No. 15, e3290, 2006.

[7] S. Bhaumik, B. Ghosh, A. J. Pal, Color tunable light-emitting diodes on copper doped semiconducting nanocrystals, Appl. Phys. Lett., 99, 083106, 2011.

[8] C. Wang, B. L. Wehrenberg, C. Y. Woo, P. Guyot-Sionnest, Light Emission and amplification in Charged CdSe Quantum Dots, J. Phys. Chem. B, 108, 9027-9031, 2004.

[9] P. Bhattacharya, A. D. Stiff-Roberts, S. Krishna, S. Kennerly, Quantum dot infrared detectors and sources, International Journal of High Speed Electronics and Systems, Vol. 12, No. 4, 969-994, 2002.

[10] M. A. Green, Third generation photovoltaics : solar cells for 2020 and beyond, Physica E, 14, 65-70, 2002.

[11] M. A. Green, Third Generation Photovoltaics : Ultra-high Conversion Efficiency at Low Cost, Progress in Photovoltaics : Research and applications, 9, 123-135, 2001.

[12] H. W. Hillhouse, M. C. Beard, Solar cells from colloidal nanocrystals : fundamentals, materials, devices, ans economics, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 14, 245-259, 2009.

[13] I. J. Kramer E. H. Sargent, Colloidal quantum dot photovoltaics : a path forward, ACS Nano, Vol. 5, No. 11, 8506-8514, 2011.

[14] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, D. Mansfield, Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells, Thin Solid Film, 516, 6748-6756, 2008.

[15] G. H. Shih, C. G. Allen, B. G. Potter Jr, Interface effects on the optical behaviour of Ge:ITO and Ge:ZnO nanocomposite films, Nanotechnology, 23, 075203, 2012.

[16] E. B. Gorokov, V. A. Volodin, D. V. Marin, D. A., Orekhov, A. G. Cherkov, A. K. Gutakovskii, V. A. Shvets, A. G. Borisov, M. D. Efremov, Effect of Quantum Confinement on Optical Properties of Ge Nanocrystals in GeO_2 Films, Semiconductors, Vol. 39, No. 10, 1168-1175, 2005.

[17] B. Zhang, S. Shrestha, P. Aliberti, M. A. Green, G. Conibeer, Characterization of size-controlled and red luminescent Ge nanocrystals in multilayered superlattice structure, Thin Solid Films, 518, 5483-5487, 2010.

[18] S. Lee, S. Huang, G. Conibeer, M.A. Green, Structural and optical study of Ge nanocrystals embedded in Si_3N_4 matrix, Energy Proceedia 10, 20-27, 2011.

[19] M. D. Archer, A. J. Nozik, Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion, Vol. 3, Chapter 3 : Fundamentals and Applications of Quantum-confined structures, Imperial College Press, 2007.

[20] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto, Visible photoluminescence of Ge microcrystals Embedded in SiO_2 glassy matrices, Appl. Phys. Lett., 59, 24, 3168-3170, 1995.

[21] http ://inside.mines.edu/ zhiwu/courses/550/lecture14.pdf

[22] P. Harrison, Quantum Wells, Wires and Dots : Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures, 3rd edition, Wiley, 2010.

[23] I. M. Kupchak, D. V. Korbutyak, Y. V. Kryuchenko, A. V. Sachenko, I. O. Sokolovskii, O. M. Sreseli, Exciton Characteristics and Exciton Luminescence of Silicon Quantum Dot Structures, Semiconductors, Vol. 40, No. 1, 94-103, 2006.

[24] G. Allan, Y. M. Niquet, C. Delerue, Quantum confinement energies in zinc-blende III-V and group IV semiconductors, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, No. 5, 2000.

[25] Y.M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, Quantum confinement in germanium nanocrystals, Applied Physics Letters Vol. 77, No. 8, 1182, 2000.

[26] L. Brus, Zero-Dimensional "Excitons" in Semiconductor Clusters, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-22, No. 9, 1986.

[27] T. Takagahara, K. Takeda, Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, Physical Review B, Vol. 46, No. 23, 1992.

[28] E.B. Kaganovich, D. V. Korbutyak, Y. V. Kryuchenko, I. M. Kupchak, E. G. Manoilov, A. V. Sachenko, Exciton states and photoluminescence in Ge quantum dots, Nanotechnology, 18, 295401, 2007.

[29] I. M. Kupchak, Y. V. Kryuchenko, D. V. Korbutyak, A. V. Sachenko, E.B. Kaganovich, E. G. Manoilov, E. V. Begun, Exciton States and Photoluminescence of Silicon and Germanium Nanocrystals in an Al_2O_3 matrix, Semiconductors, Vol. 42, No. 10, 1194-1199, 2008.

[30] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions, Nature, Vol. 423, 626-628, 2003.

[31] RL. Anderson, Experiments on Ge-GaAs heterojunctions, Solid-State Electronics, Vol. 5, No. 5, 341-344, 1962.

[32] S.M. Sze, K. Ng Kwok, Physics of Semiconductor Devices, 2006.

[33] N. V. Yastrebova, High-efficiency multi-junction solar cells : Current status and future potential, 2007, http ://sunlab.site.uottawa.ca/pdf/whitepapers/HiEfficMjSc-CurrStatus&FuturePotential.pdf

[34] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 3, 513-519, 1961.

[35] C. H. Henry, Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells, J. of Appl. Phys., Vol. 51, No. 8, 4495-4500, 1980.

[36] L. M. Peter, Towards sustainable photovoltaics : the search for new materials, Phil. Trans. R. Soc. A, 369, 1840-1856, 2011.

[37] G.F. Brown, J. Wu, Third generation photovoltaics, Laser & Photon. Rev. 3, No 4, 2009.

[38] S. S. Lo, T. Mirokovic, C.-H. Chuang, C. Burda, G. D. Scholes, Emergent properties resulting from type-II band alignment in semiconductor nanoheterostructures, Advanced Materials, Vol. 23, pp. 180-197, 2011.

[39] G. J. Conibeer, C.-W. Jiang, D. König, S. Shrestha, T. Walsh, M. A. Green, Selective energy contacts for hot carrier solar cells, Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 6968-6973, 2008.

[40] S. Park, E.-C. Cho, D. Song, G. Conibeer, M. A. Green, n-Type silicon quantum dots and p-Type crystalline silicon heteroface solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 93, 684-690, 2009.

[41] E.-C. Cho, S. Park, X. Hao, D. Song, G. Conibeer, S.-C. Park, M. A. Green, Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells, Nanotechnology, Vol. 19, 245201, 2008.

[42] A. M. Kechiantz, L. M. Kocharyan, H. M. Kechiyants, Band alignment and conversion efficiency in Si/Ge type-II quantum dots intermediate band solar cells, Nanotechnology, 18, 405401, 2007.

[43] A. Luque, A. Marti, C. Stanley, Understanding intermediate-band solar cells, Nature Photonics, Vol. 6, 2012.

[44] G. Gonzalez-Diaz, J. Olea, I. Martil, D. Pastor, A.Marti, E. Antolin, A.Luque, Solar Energy Materials & Solar Cells, 93, 1668-1673, 2009.

[45] A. J. Nozik, Quantum dot solar cells, Physica E , 14, 115-120, 2002.

[46] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100 % via MEG in Quantum Dot Solar Cell, Science, 334, 1530, 2011.

[47] R. Gresback, Z. Holman, U. Kortshagen, Nonthermal plasma synthesis of size-controlled, monodisperse, freestanding germanium nanocrystals, Appl. Phys. Lett. 91, 093119, 2007.

[48] X. Lu, B.A. Korgel, K.P. Johnston, High Yield of Germanium Nanocrystals Synthesized from Germanium Diiodide in Solution, Chem. Mater., 2005, 17, 6479-6485.

[49] J. Heath, J.J. Shiang, A.P. Alivisatos, Germanium quantum dots : Optical properties and synthesis, J. Chem. Phys., Vol. 101, No. 2, 1607-1615, 1995.

[50] D. Gerion, N., Zaitseva, C. Saw, M. F. Casula, S. Fakra, T. Van Buuren, G. Galli, Solution Synthesis of Germanium Nanocrystals : Success ans Open Challenges, NanoLetters, Vol. 4, No. 4, 597-602, 2004.

[51] J. P. Wilcoxon, P. P. Provencio, G. A. Samara, Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals, Physical Review B, Vol. 64, 035417, 2001.

[52] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, Y. Maeda, On the origin of visible photoluminescence in nanometer-size Ge crystallites, Appl. Phys. Lett., 61 (18), 2187-2189, 1992.

[53] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Size-dependent near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals embedded in SiO_2 matrices, Physical Review B, Vol. 58, No. 12, 7921-7925, 1998.

[54] J. Skov Jensen, T. P. Leervad Pedersen, R. Pereira, J. Chevallier, J. Lungsgaard Hansen, B. Bech Nielsen, Ge nanocrystals in magnetron sputtered SiO_2, Appl. Phys. A 83, 41-48, 2006.

[55] W. K. Choi, H. G. Chew, V. Ho, V. Ng, W. K. Chim, Y. W. Ho, S.P. Ng, Formation of germanium nanocrystals in thick silicon oxide matrix on silicon substrate under rapide thermal annealing, Journal of Crystal Growth, 288, 79-83, 2006.

[56] S. Cosentino, S. Mirabella, M. Miritello, G. Nicotra, R. Lo Savio, F. Simone, C. Spinella, A. Terrasi, The role of the surface in the photon absorption in Ge nanoclusters embedded in silica, Nanoscale Research Letters, Vol. 6, No. 135, 2011.

[57] M. Zacharias, J. Bläsing, Preparation of a-GeO_X:H alloys : Vibrational, optical, and structural properties, Physical Review B, Vol. 52, No. 19, 1995.

[58] P. K. Giri, K. Das, S. K. Roy, Defect Contribution to the Photoluminescence from Embedded Germanium Nanocrystals Prepared by Ion Implantation and Sputter Deposition Methods, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 994, 99-104, 2007.

[59] U. Pal, J. Garcia Serrano, Raman and infrared spectroscopy of Ge nanoparticles embedded in ZnO matrix, Applied Surface Science, 246, 23-29, 2005.

[60] J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, Y. Chen, Growth of Ge, Si, and SiGe nanocrystals in SiO_2 matrices, J. Appl. Phys., 78, 4386, 1995.

[61] X. L. Wu, T. Gao, X. M. Bao, F. Yan, S. S. Jiang, D. Feng, Annealing temperature dependance of Raman scattering in Ge^+-implanted SiO_2 films, J. Appl. Phys., 82, 2704, 1997.

[62] Y. Kanemitsu, K. Maeda, M. Yamamoto, K. Kajiyama, T. Kushida, Near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals in SiO_2 matrices, Journal of Luminescence, 87-89, 457-459, 2000.

[63] D. K. Lee, S. Kim, C. O. Kim, S. H. Eom, H. T. Oh, S.-H. Choi, Effect of Ge-Nanodot Incorporation on light-Emission from ZnO Thin Films, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 53, No. 6, 3381-3384, 2008.

[64] D. Mathiot, R. Khelifi, D. Muller, S. Duguay, Co-implantation : A simple Way to Grow Doped Si Nanocrystals Embedded in SiO_2, Conference Poster, MRS Spring Meeting & Exhibit, 2012.

[65] C. L. Yuan, P.S. Lee, Enhancement of photoluminescence fo Ge/GeO_2 core/shell nanoparticles, EPL, 83, 47010, 2008.

[66] R. S. Wu, X. F. Luo, C ; L. Yuan, Z. R. Zhang, J. B. Yu, Preparation and photoluminescence porperties of Ge nanocrystals Embedded in SiO_2 matrcies with Ge-GeO_X core/shell structure, Physica E, 41, 1403-1405, 2009.

[67] D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim, Y. Shigesato, T. Ishahara, Visible photoluminescence from nanocrystalline Ge formed by H_2 reduction of $Si_{0.6}Ge_{0.4}O_2$, Appl. Phys. Lett., 62, 22, 2842-2844, 1993.

[68] A. K. Dutta, Visible photoluminescence from Ge nanocrystal embedded into a SiO_2 matrix fabricated by atmospheric pressure chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 9, 1189-1191, 1996.

[69] T. P. Leervad Pedersen, J. Skov Jensen, J. Chevallier, O. Hansen, J. M. Jensen, B. Bech Nielsen, A. Nylandsted Larsen, Synthesis of crystalline Ge nanoclusters in PE-CVD-deposited SiO_2 films, Appl. Phys. A, 81, 1591-1593, 2005.

[70] L. Nataraj, F. Xu, S. G. Cloutier, Direct-bandgap luminescence at room-temperature from highly-strained Germanium nanocrystals, Optics Express, Vol. 18, No. 7, 7085-7091, 2010.

[71] P. K. Giri, Strain analysis on freestanding germanium nanocrystals, J. of Phys. D : Appl. Phys., 42, 24502, 2009.

[72] M. Kumar, R. Kumar, V. Kumar, A. K. Shukla, Defect free visible photoluminescence from laser-generated germanium nanoparticles, 2009.

[73] R. Kumar, H. S. Mavi, A. K. Shukla, Macro and microsurface morphotology reconstructions during laser-induced etching of silicon, Micron, Vol. 39, 287-293, 2008.

[74] S. W. Lee, P. S. Chen, S. L. Cheng, M. H., Lee, H. T. Chang, C.-H. Lee, C. W. Liu, Modified growth of Ge quantum dots using C_2H_4 mediation by ulta-high vacuum chemical vapor deposition, Applied Surface Science, 254, 6261-6264, 2008.

[75] N. Sustersic, L. Nataraj, C. Weiland, M. Coppinger, M. V. Shaleev, A. V. Novikov, R. Opila, S. G. Cloutier, J. Kolodzey, Effects of boron and phosphorus doping on the photoluminescence of self-assembled germanium quantum dots, Appl. Phys. Lett. 94, 183103, 2009.

[76] C. Bostedt, T. Van Buuren, . M. Plitzko, T. Möller, L. J. Terminello, Evidence for cubic phase in deposition germanium nanocrystals, J. Phys. : Condens. Matter 15, 1017-1028, 2003.

[77] Y. Saito, Crystal structure and habit of silicon and germanium particles grown in argon gas, Journal of Crystal Growth, Vol. 47, 61-72, 1979.

[78] P. F. Lee, J. Y. Dai, H. L. W. Chan, Formation of Ge nanocrystals by utilizing nanocluster source, Materials Science in Semiconductor Processing, 9, 817-822, 2006.

[79] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, F. La Rizza, Growth and properties of colbalt clusters made by sputtering gas-aggregation, Eur. Phys. J. D, Vol 24, pp. 287-290, 2003.

[80] A. H. Kean, L. Allers, Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show 1, 749-752, 2006.

[81] G. Bouchoux, M. Sablier, Spectrométrie de masse - Principe et appareillage, Techniques de l'ingénieur, P2645, 2005.

[82] P. Feiden, Nucléation et évaporation de nanoparticules en phase gazeuse, rapport de thèse, Université de Paris XI, 2007.

[83] J. Schneider, Nucleation and growth during the formation of polycrystalline silicon thin films, 2005.

[84] E. Quesnel, E. Pauliac-Vaujour, V. Muffato, Modeling metallic nanoparticle synthesis in a magnetron-based nanocluster source by gas condensation of sputtered vapor, J. of Appl. Phys.,107, 054309, 2010.

[85] E. Quesnel, V. Muffato, S. Parola, Source à haut rendement destinée à la production sous vide de nanoparticules , brevet N° EN11 00614, 2011.

[86] T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, S.-J. Park, Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH_4 and NH_3, Appl. Phys. Lett., 88, 123102, 2006.

[87] D. L. Williamson, Medium-range order in a-Si:H below and above the onset of microcrystallinity, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 557, 251-261, 1999.

[88] C. Haas, The diffusion of Oxygen in Silicon and Germanium, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 50, 108-111, 1960.

[89] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Growth of Ge Microcrystals in SiO_2, Thin Film Matrices : A Raman and Electron Microscopic Study, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, No. 4, 687-694, 1991.

[90] G. Viera, S. Huet, L. Boufendi, Crystals size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy, J. of Appl. Phys., Vol. 90, No. 8, 4175-4183, 2001.

[91] F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, J.-J. Grob, A. Slaoui, H. Rinnert, The structural and optical properties of SiO_2/Si rich SiN_X/ multilayers containing Si-ncs, Nanotechnology, Vol. 20, 275608, 2009.

[92] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, K. Donker, A. M. H. N., Petit, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, Determining the materials, structure of microcrystalline silicon from Raman spectra, J. of Appl. Phys., Vol. 94, No. 5, 3582-3588, 2003.

[93] E. Bustarret, M. A. Hachicha, M. Brunel, Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy, Appl. Phys. Lett., Vol. 52, No. 20, 1675-1677, 1988.

[94] I. M. Campbell, P. M. Fauchet, The effects of Microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semicondcutors, Solid State Communications, Vol. 58, No. 10, 739-741, 1986.

[95] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, Raman scattering from quantum dots of Ge embedded in SiO_2 thin films, Appl. Phys. Lett. Vol 57, No. 25, pp. 2692-2694, 1990.

[96] M. Micoulaut, L. Cormier, G. S. Henderson, The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 18, pp. 753-784, 2006.

[97] S. Hayashi, K. Yamamoto, Amorphous-like spectra of Semiconductor Microcrystals, Superlattices and Microstructures, Vol. 2, No. 6, 581-585, 1986.

[98] http ://www.comsol.com/

[99] M. Zacharias, P. M. Fauchet, Blue luminescence in films containing Ge and GeO_2 nanocrystals : The role of defects, Applied Physics Letters, Vol. 71, pp. 380-382, 1997.

[100] A. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, M. A.Kokarev, T. V. Amotchkina, A. Duparre, E. Quesnel, D. Ristau, S. Gunster, Effect of systematic errors in spectral photometric data on the accuracy of determination of optical parameters of dielectric thin films, Applied Optics, Vol. 41, 2555-2560, 2002.

[101] J. Tauc, R. Grigorov, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. Physica Status Solidi, Vol. 15, pp. 627-637, 1966.

[102] C. Uhrenfeldt, J. Chevallier, A. N. Larson, B. Bech, Near-infrared-ultraviolet absorption cross sections for Ge nanocrystals SiO_2 thin films : Effects of shape and layer structure, Journal of Applied Physics, Vol. 109, 094314, 2011.

[103] E. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, 1991.

[104] Z. C. Holman, U. R. Kortshagen, Absolute absorption cross sections of ligand-free colloidal germanium nanocrystals, Appled Physics Letters, Vol. 100, 133108, 2012.

[105] B. Zhang, Y. Yao, R. Patterson, S. Shrestha, M. A. Green, G. Conibeer, Electrical properties of conductive Ge nanocrystal thin films fabricated by low temperature in situ growth, Nanotechnology, Vol. 22, 125204, 2011.

[106] S. Park, E. Cho, X. Hao, G. Conibeer, M. A. Green, Study of Silicon Quantum Dot p-n or p-i-n Junction Devices on c-Si Substrate, Proceedings of the 2008 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2008.

[107] D. Song, E.-C. Cho, G. Conibeer, C. Flynn, Y. Huang, M. A. Green, Structural, electrical and photovoltaic characterization of Si nanocrystals embedded SiC matrix and Si nanocrystals/c-Si heterojunction devices, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 92, pp. 474-481, 2008.

[108] S. H. Hong, J. H. Park, D. H. Shin, C. O. Kim, S.-H. Choi, Doping- and size-dependent photovoltaic properties of p-type Si-quantum-dot heterojunction solar cells : correlation with photoluminescence, Appl. Phys. Lett., Vol. 97, No. 7, 072108, 2010.

[109] S. H. Hong, Y. S. Kim, W. Lee, Y. H. Kim, J. Y. Song, J. S. Jang, J. H. Park, S.-H. Choi, K. J. Kim, Active doping of B in silicon nanostructures and development of a Si quantum dot solar cell, Nanotechnology, Vol. 22, 425203, 2011.

[110] S. Yamada, Y. Kurokawa, S. Miyajima, A. Yamada, M. Konagai, High open-circuit voltage oxygen-containing silicon quantum dots superlattice solar cells, IEEE, 2010.

[111] Y. Kurokawa, S. Tomita, S. Miyajima, A. Yamada, M. Konagai, Observation of the photovoltaics effect from the solar cells using silicon quantum dots superlattices as a light absorption layer, IEEE 2008.

[112] I. Perez-Wurfl, L. Ma, D. Lin, M. A. Green, G. Conibeer, Silicon nanocrystal in an oxide matrix for thin film solar cells with 492 mV open circuit voltage, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 100, pp. 65-68, 2012.

[113] I. Perez-Wurfl, X. Hao, A. Gentle, D.-H. Kim, G. Conibeer, M. A. Green, Si nanocrystal p-i-n diodes fabricated on quartz substrates for third generation solar cell applications, Appl. Phys. Lett., Vol. 95, No. 15, 153506, 2009.

[114] M. Fujii, Y. Inoue, S. Hayashi, K. Yamamoto, Hopping conduction in SiO_2 films containing C, Si, Ge clusters, Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 26, pp. 3749-3751, 1996.

[115] M. Fujii, O. Mamezaki, S. Hayashi, K. Yamamoto, Current transport properties of SiO_2 films containing Ge nanocrystals, J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 3, pp. 1507-1512, 1998.

[116] M. Scarselli, M. Masala, P. Castrucci, M. De Crescenzi, E. Gatto, M. Venanzi, A. Karmous, P. D. Szkutnik, A. Ronda, I. Berbezier, Optoelectronic properties in quantum-confined germanium dots, Applied Physics Letters, Vol. 91, No. 14, 141117, 2007.

[117] P. Castrucci, S. Del Gobbo, E. Speiser, M. Scarselli, M. De Crescenzi, G. Amiard, A. Ronda, I. Berbezier, Photocurrent generation in Ge Nanocrystal/Si Systems, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11, pp. 9227-9231, 2011.

[118] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Fundamentales of zinc oxide as a semiconductor, Rep. Prog. Phys., Vol. 72, 126501, 2009.

[120] http ://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/si-pv/projekte/asicsi/afors-het/index_en.html

[119] S. Cosentino, P. Liu, S. T. Le, S. Lee, D. Paine, A. Zaslavsky, D. Pacifici, S. Mirabella, M. Miritello, I. Crupi, A. Terrasi, High-efficiency silicon-compatible photodetectors based on Ge quantum dots, Appl. Phys. Lett., Vol. 98, No. 22, 221107, 2011.

[120] W. R. Runyan, Silicon Semiconductor Technology, Mc Graw-Hill Book Company, 1965.

Liste des publications

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Guetaz L, Szambolics H, Bartringer J, Slaoui A.
Structural properties of Ge nanocrystals synthesized by a PVD nanocluster source
Journal of Nanoparticle Research (2012), 14 :1085.

Perraud S, Quesnel E, Parola S, Barbé J, Muffato V, Faucherand P, Morin C, Jarolimek K, Van Swaaij R A C M M, Zeman M, Richards S, Kingsley A, Doyle H, Linehan K, O'Brien S, Povey I M, Pemble M E, Xie L, Leifer K, Makasheva K, Despax B
Silicon nanocrystals : novel synthesis routes for photovoltaic applications
Physica Solidi Status (a), 1-9 (2012).

Quesnel E, Muffato V, Parola S
Source à haut rendement destinée à la production sous vide de nanoparticules
Brevet N° EN11 00614 (2011).

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Guetaz L, Raccurt O, Slaoui A
Synthesis of Germanium nano-crystals using a nanocluster source
Proceedings of the 25th European PhotoVoltaic Solar Energy Conference, September 6-10 (2010), Valencia Spain.

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Slaoui A
Optical Properties of Ge Nanocrystals embedded in insulating and semiconducting matrices
Soumis à Journal of Applied Physics

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Xie L, Leifer K, Slaoui A
Photovoltaic effect from Ge nanocrystals embedded in ZnO :Al
En cours de rédaction

Communications orales

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Guetaz L, Slaoui A

Room temperature synthesis of absorbers based on Ge nanocrystals for solar cells

MRS Spring Meeting and Exhibit, San Francisco, Avril 2012 (présentation orale)

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Guetaz L, Szambolics H, Slaoui A

Synthesis of germanium nano-crystals using a nanocluster source

Séminaire "Journées Nationale du Photovoltaïque", Dourdan (91) Décembre 2011 (poster)

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Guetaz L, Raccurt O, Slaoui A

Synthesis of germanium nano-crystals using a nanocluster source - First characterizations

Séminaire "Journées Rencontre Photovoltaïque", Lyon (69) Avril 2011 (poster)

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Guetaz L, Raccurt O, Slaoui A

Synthesis of germanium nano-crystals using a nanocluster source - First characterizations

Ecole "Physics of Solar Cells : from Basics to Last Development", Février 2011 (poster)

Parola S, Quesnel E, Muffato V, Guetaz L, Raccurt O, Slaoui A

Synthesis of germanium nano-crystals using a nanocluster source

25th EUPVSEC Valencia, Espagne, Septembre 2010 (poster)

Résumé

Les nanomatériaux, grâce à leurs propriétés optiques et électroniques, peuvent être une opportunité pour le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à hauts rendements et bas coût. Les boîtes quantiques sous la forme de nanocristaux semi-conducteurs permettent de réaliser des matériaux à énergie de gap variable, propriété très recherchée pour un absorbeur solaire. Ce travail est consacré à l'élaboration de matériaux à base de nanocristaux de Ge dans différentes matrices et à leurs caractérisations structurales, optiques et optoélectroniques. Une source à agrégats, procédé original de pulvérisation sous vide, a été étudiée pour synthétiser des nanoparticules de Ge. Nous avons montré que la condensation en phase vapeur d'atomes de Ge entraîne la formation de nanoparticules bien cristallisées, pour un substrat maintenu à température ambiante. Cette technique de dépôt permet d'avoir un très bon contrôle de la taille des nanocristaux synthétisés et de maîtriser la quantité de cristaux introduite dans le matériau. Des caractérisations optiques de nanocristaux de Ge enfouis dans des matrices isolantes (Al_2O_3 et SiO_2) et semi-conductrices (ZnO:Al et a-Si:H) ont permis de démontrer le comportement de boîtes quantiques de ces cristaux. Nous avons également montré la possibilité de moduler les effets de confinement quantique et notamment l'énergie de gap de ces cristaux sur une large gamme d'énergie entre 0,85 et 1,55 eV, à l'aide de leur taille et des barrières de potentiel. Des caractérisations optoélectroniques de nanocristaux de Ge ont été mises en œuvre pour estimer dans quelle mesure il est possible d'extraire et de collecter des porteurs photogénérés dans les cristaux par absorption de lumière. Pour cela, nous nous sommes intéressés au couple nanocristaux de Ge / matrice de ZnO:Al pour lequel l'alignement des bandes (de type II) entre ces deux matériaux permet de séparer spatialement les porteurs créés, tout en conservant les propriétés de confinement quantique. La structure composée de nanocristaux de Ge recouverts d'une matrice de ZnO:Al sur un substrat de Si (p^+), a permis de mettre en évidence un effet photovoltaïque pour lequel la génération de porteurs s'effectue uniquement dans les nanocristaux de Ge.

Mots clé : Germanium, nanocristaux, boîtes quantiques, cellules solaires.

Abstract

The particular properties of nanomaterials can be an opportunity for developing a new low cost and a high efficient generation of solar cells. Semiconducting nanocrystals can be used as quantum dots to realize band gap engineering by varying the nanocrystals size. The subject of research is to synthesize a composite material based on Ge nanocrystals embedded in various matrices and to perform structural, optical and optoelectronical characterizations. A nanocluster source, under vacuum sputtering setup, was used to synthesize Ge nanoparticles. The vapor phase condensation leads to the formation of well crystallized nanoparticles, for a deposition performed at room temperature. This synthesis method allows a good control of the nanocrystals size and the nanocrystals quantity inserted in the material. Optical properties of Ge nanocrystals embedded in insulating (Al_2O_3 and SiO_2) and semiconducting (ZnO:Al and a-Si:H) matrices were studied. We have demonstrated the quantum dot behavior of Ge nanocrystals. We have also shown the ability to modulate the nanocrystals band gap from 0.85 to 1.55 eV by varying the nanocrystals size and the potential barriers. Optoelectronical characterizations were performed to estimate the ability to extract and collect the carriers photogenerated in the Ge nanocrystals by light absorption. Ge nanocrystals in ZnO:Al matrix forms type-II quantum dots. This heterostructure is very interesting because it allows the spatial separation of the carriers while keeping the quantum confinement properties. We have brought out a photovoltaic effect with the structure p^+-Si wafer / Ge nanocrystals / ZnO:Al matrix. We have also demonstrated that the carrier generation only occurs in the Ge nanocrystals.

Keywords : Germanium, nanocrystals, quantum dots, solar cells.