

*École Doctorale Mathématiques, Sciences de  
l'Information et de l'Ingénieur  
Laboratoire ICube*

# THÈSE

présentée par :

**Rim KHELIFI**

soutenue le : **05 Mars 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**  
**Discipline : Electronique, Microélectronique, Photonique**  
**Spécialité : Physique et technologie des composants**

**Synthèse par faisceaux d'ions de  
nanocristaux semi-conducteurs  
fonctionnels en technologie silicium**

**THÈSE dirigée par :**

**M. MATHIOT Daniel**

Professeur, Université de Strasbourg, ICube

**RAPPORTEURS :**

**Mme. BONAFOS Caroline**

Directeur de Recherche, CNRS, CEMES (Toulouse)

**M. RINNERT Hervé**

Professeur, Université de Lorraine, IJL (Nancy)

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. DUGUAY Sébastien**

Maître de Conférence, Université de Rouen, GPM

**M. GOUBILLEAU Fabrice**

Directeur de Recherche, CNRS, CIMAP - ENSICAEN (Caen)

**M. MULLER Dominique**

Ingénieur de Recherche, CNRS, ICube (Strasbourg)

## **Remerciements**

*Je tiens d'abord à témoigner ma reconnaissance à M. Daniel Mathiot, directeur adjoint d'ICube et mon directeur de thèse qui a su me guider et m'encourager dans le travail qu'il m'avait proposé.*

*J'exprime ma gratitude à Caroline Bonafos et Hervé Rinnert d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour l'attention particulière qu'ils ont manifestée pour ce travail.*

*Que Sébastien Duguay et Fabrice Gourbilleau pour avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail, veuillent bien accepter mes vifs remerciements.*

*Mes remerciements vont également à mon co-encadreur Dominique Muller dont les compétences en RBS m'ont été souvent précieuses. Je ne saurais oublier Yann Le Gall qui confectionnait d'excellents échantillons que je m'empressais de caractériser.*

*Je remercie encore les personnels du laboratoire Stéphane Roques, Sébastien Schmitt, Nicolas Collin, Caroline Eckert, Nicolas Zimmermann, Marina Urban et biensure Jérémy Bartringer et Gérald Ferblantier pour leurs contributions dans la préparation et la caractérisation des échantillons et pour leur disponibilité permanente.*

*J'aimerais remercier tout particulièrement Guy Schmerber pour les mesures de diffractions rayons-X effectuées à l'IPCMS.*

*Merci aussi pour mes collègues : FitsumAwake pour les mesures d'AFM, Peter Lienerthet SadiraFall pour les mesures électriques et Fabian Ehrhardt pour ses conseils.*

*Un grand merci pour Mathieu Frégnaux pour ses conseils, son soutien et son aide précieux pour les mesures optiques.*

*Merci également à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer durant ces trois ans au sein du laboratoire ou au cours de mes activités d'enseignement.*

*Merci également à ma famille en Tunisie pour leur aide et leur soutien moral constant qui m'ont permis de mener à bien mes travaux.*

*Enfin, ce mémoire n'aurait pu exister sans le soutien moral et professionnel d'un chercheur efficace et patient : mon mari Karim avec qui nous formons une vraie famille depuis l'arrivée de Sofiane au début de ma deuxième année.*

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Etat de l'art et positionnement du sujet.....	6
1.1 Rappels théoriques sur les propriétés des boîtes quantiques .....	6
1.1.1 Boîte quantique isolée.....	6
1.1.2 Boîte quantique enfouis dans une matrice .....	8
1.2 Applications à base des nanocristaux semi-conducteurs .....	10
1.2.1 Applications optoélectroniques.....	10
1.2.2 Applications en microélectronique .....	16
1.3 Méthodes de fabrications des nanocristaux de Si .....	22
1.4 Synthèse ionique des nanocristaux enfouis dans une matrice .....	24
1.4.1 Parcours des ions implantés .....	24
1.4.2 Solubilité limite et précipitation pendant l'implantation ionique .....	25
1.4.3 Mûrissement d'Ostwald pendant le recuit .....	27
1.4.4 Avantages et inconvénients de la synthèse ionique .....	30
1.5 Dopage des nanocristaux de Si .....	31
1.5.1 Intérêts.....	31
1.5.2 Détermination de la position des dopants .....	34
1.6 Synthèse ionique des nanocristaux composés .....	37
1.6.1 Synthèse dans SiO <sub>2</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
1.6.2 Synthèse dans Si .....	39
1.7 Conclusion et objectifs de la thèse .....	46
Références du Chapitre I .....	47
Chapitre II Techniques expérimentales mises en œuvre.....	53
2.1 Dispositifs expérimentaux pour la synthèse des nanocristaux .....	53
2.1.1 Implanter ionique .....	53
2.1.2 Systèmes de recuit.....	54
2.2 Préparation des échantillons .....	54
2.2.1 Matrices hôtes .....	54
2.2.2 Séries d'échantillons préparées.....	55
2.3 Dispositifs expérimentaux pour la caractérisation des nanocristaux.....	61
2.3.1 Caractérisations structurales .....	61
2.3.2 Caractérisations optiques .....	68

2.3.3 Caractérisations électriques .....	70
Références du Chapitre II .....	72
Chapitre III : Synthèse et dopage des nanocristaux de Si enfouis dans SiO <sub>2</sub> .....	73
3.1 Mise en évidence du dopage des nanocristaux de Si .....	73
3.1.1 Analyses par Sonde Atomique Tomographique .....	73
3.1.2 Analyse Raman .....	79
3.1.3 Caractérisations électriques .....	87
3.2 Caractérisations optiques des nanocristaux de Si dopés.....	91
3.2.1 Analyses PL / PLE .....	91
3.2.2 Durée de vie de la PL .....	99
3.3 Conclusion du chapitre III .....	104
Références du chapitre III.....	106
Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocristaux d'alliages III-V dans Si .....	108
4.1 Synthèse et caractérisation des nanocristaux d'InAs.....	108
4.1.1 Evolution des profils d'impuretés .....	108
4.1.2 Analyses structurales.....	113
4.2 Synthèse et caractérisation des nanocristaux de GaAs .....	118
4.2.1 Evolution des profils d'impuretés .....	118
4.2.2 Analyses structurales.....	120
4.3 Synthèse et caractérisation des nanocristaux ternaires d'In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As .....	123
4.3.1 Evolution des profils d'impuretés .....	123
4.3.2 Analyses structurales.....	129
4.4 Conclusion du chapitre IV .....	141
Références du chapitre IV .....	143
Conclusion générale et perspectives.....	144
Listes des publications issues des travaux de thèse.....	146

## Introduction générale

Depuis les années 1960, l'industrie de la microélectronique a prospéré grâce à la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) sur silicium. Ce développement a connu une course effrénée à la miniaturisation représentée, souvent, par un nombre de transistors par puce et connue sous le nom de loi de Moore.

De nos jours, cette réduction continue aboutit à des dimensions qui font qu'il n'est plus possible de négliger certains effets quantiques dans les dispositifs récents. Depuis 2004, la loi de Moore connaît donc un essoufflement.

Les solutions envisagées jusqu'au nœud technologique\* 16 nm ont été regroupées en deux catégories distinctes : « More Moore » et « More than Moore ». La première solution consiste à améliorer les composants CMOS et la deuxième solution envisage l'utilisation de concepts différents et l'intégration de nouvelles fonctionnalités dans les composants.

Le silicium est donc le matériau idéal pour l'élaboration de circuits microélectroniques. Il n'est pas, cependant, un matériau adapté à la réalisation de composants optoélectroniques à cause de sa bande interdite indirecte. Par contre, la réduction des dimensions du silicium affecte énormément ses propriétés, notamment, l'augmentation de la probabilité des transitions optiques : un effet lié au confinement quantique dans les nanocristaux de Si. Pour cette raison, les cristaux de silicium font l'objet de nombreuses études mettant en évidence leurs applications potentielles dans les nanocomposants optoélectroniques et les cellules solaires de 3<sup>ème</sup> génération.

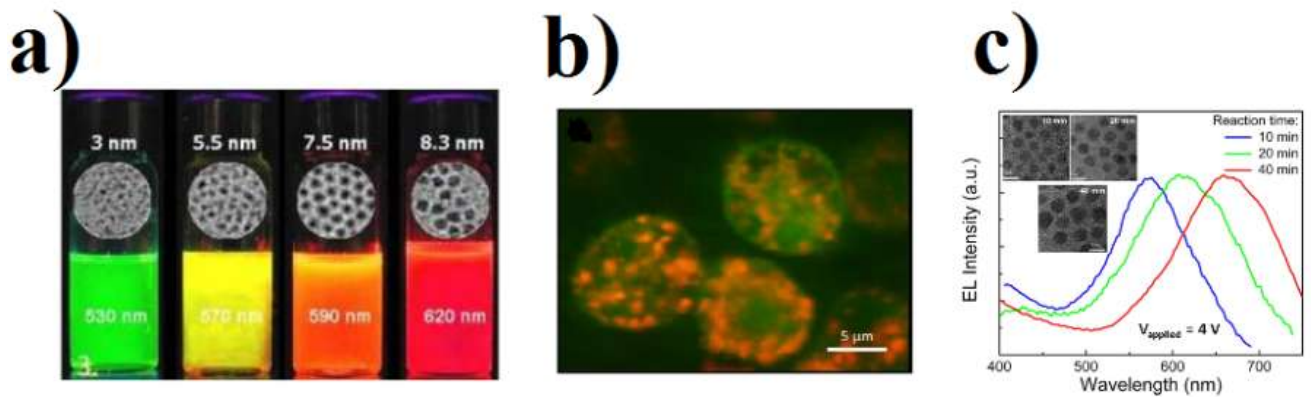
Un dopage électrique efficace des nanocristaux de silicium peut être requis en fonction de l'application visée. Ceci est particulièrement important pour les applications photovoltaïques où un transfert efficace des charges est indispensable. Il a été récemment montré que des nanocristaux de silicium fortement dopés au phosphore sont le siège d'une résonance plasmon de surface dont l'énergie est ajustable par le dopage [1].

---

\*Un nœud technologique (ou génération technologique) en CMOS correspond à la distance minimale entre deux connexions métalliques.

En plus des nanocristaux semi-conducteurs composés d'éléments de la colonne IV (Si, Ge), nous trouvons, également, des boîtes quantiques réalisées à partir de nanocristaux de composés III-V (InAs, GaAs, ...) ou II-VI (CdS, CdSe). Ces nanocristaux sont très intéressants pour tout ce qui est source optique grâce à leur bande interdite directe.

Les propriétés optiques (absorption et émission) de ces nanocristaux dépendent de leurs tailles : un effet lié au confinement quantique dans ces nanostructures. Ces nanoparticules peuvent, par exemple, servir de marqueurs biologiques photoluminescents permettant de suivre le déplacement de molécules [2, 3] (figure 1.b). On peut, également, réaliser à partir de boîtes quantiques des LEDs de couleur ajustable (Figure 1.c) [6], des milieux amplificateurs de gain pour des lasers [4], des photo-détecteurs [5] ou des cellules photovoltaïques [6].



**Figure 1** Illustration de : a) luminescence de boîtes quantiques de CdSe /ZnS (sélénure de cadmium et de sulfure de zinc) de différentes taille. 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 [7]. b) nanocristaux semiconducteurs servant de marqueurs luminescents (en rouge) greffés sur des molécules (en vert) [2]. c) électroluminescence de boîtes quantiques de Cu:ZnS/Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S de différentes tailles [4].

C'est dans ce contexte que se situe notre étude afin d'intégrer des fonctions optoélectroniques compatibles avec la technologie silicium. Cette intégration est faite en deux voies :

- ◆ Diminution des dimensions du **silicium** et son dopage simultané : Synthèse de nanocristaux de silicium dans une matrice diélectrique.
- ◆ Insertion de semi-conducteurs à gap direct dans le **silicium** : Synthèse de nanocristaux binaires de GaAs et d'InAs et, également, des nanocristaux ternaires d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As directement dans le silicium.

La technique utilisée pour croître les nanocristaux est la synthèse ionique : implantation ionique suivie par un recuit adapté.

Le dopage des nanocristaux de Si est une tâche ardue à cause du fort rapport surface/volume. En plus, les résultats expérimentaux dans la littérature montrent que le dopage du silicium de faible dimension est encore sujet à débat et bien des efforts sont encore consentis afin de comprendre et de maîtriser l'ingénierie de dopage des nanoparticules de silicium. Il s'agit du premier but de cette thèse : montrer que la synthèse ionique est une méthode efficace pour former des nanocristaux de Si dopés enfouis dans une couche de SiO<sub>2</sub>.

L'intégration sur silicium de nanocristaux semi-conducteurs à gap direct est une autre piste également étudiée dans cette thèse. Cependant, à cause des forts désaccords de maille et de problèmes de compatibilités physico-chimiques, une telle intégration est également une tâche ardue. Là encore la synthèse ionique, reposant sur des mécanismes hors équilibre thermodynamiques, peut être une approche intéressante : c'est le but de la deuxième partie de cette thèse.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Dans le chapitre I, nous présentons les principales propriétés des boîtes quantiques semi-conductrices en général, puis, nous démontrons l'intérêt de ces boîtes pour des applications optoélectroniques et également des applications en microélectronique. Au cours de ce chapitre, nous passons en revue les principales méthodes de fabrication des nanocristaux de silicium et l'intérêt du dopage et de la détermination de la position des dopants dans la matrice encapsulant les nanocristaux de Si. Finalement, nous présentons une étude bibliographique sur la synthèse ionique des nanocristaux de composés III-V enfouis dans différentes matrices (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si).
- Dans les chapitres II, nous décrivons les étapes de préparation des échantillons contenant les nanocristaux de silicium dopés et les nanocristaux d'alliages III-V. Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des échantillons sont aussi décrites dans ce chapitre.
- Dans le chapitre III et IV, nous présentons les résultats expérimentaux concernant la croissance, respectivement, des nanocristaux de silicium dopés et des nanocristaux de III-V. Une étude systématique est présentée sur :
  - ◆ l'influence du dopage des nanocristaux de silicium sur leurs propriétés structurales, électriques et optiques.

- ◆ l'influence de la température de recuit sur la synthèse des ncx d'alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et sur leurs propriétés structurales.



**Références du chapitre 0**

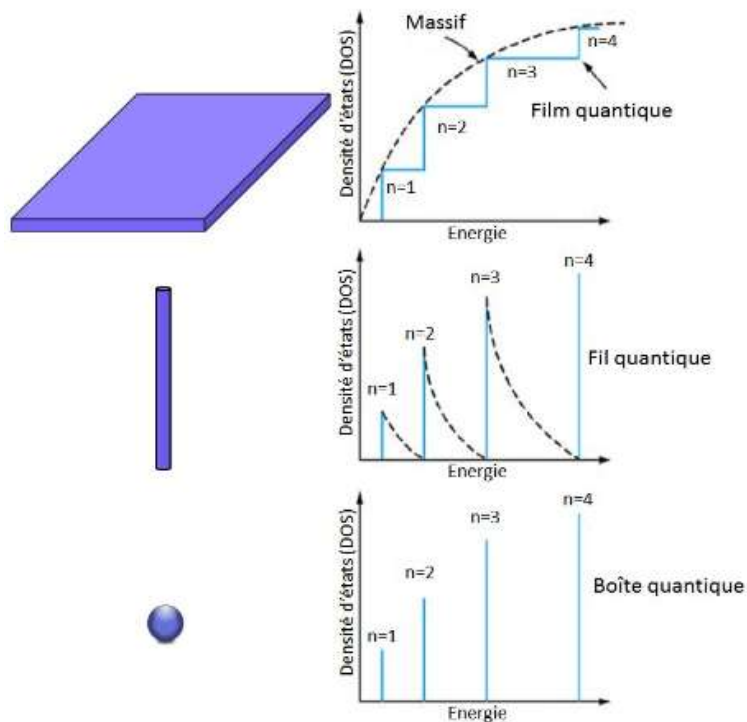
- [1] X. Pi and C. Delerue, Phys. Rev. Lett. **111**, 177402 (2013).
- [2] D. Sen, T. J. Deerinck, M. H. Ellisman, I. Parker, M. D. Cahalan, PLoS ONE **3**, No. 9 (2008).
- [3] V. Monnier, N. Sanz, E. Botzung-Appert, M. Baci, A. Ibanez, Journal of Materials Chemistry **16**, 3290 (2006).
- [4] S. Bhaumik, B. Ghosh, A. J. Pal, Appl. Phys. Lett. **99**, 083106 (2011).
- [5] C. Wang, B. L. Wehrenberg, C. Y. Woo, P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem. B **108**, 9027-9031 (2004).
- [6] P. Bhattacharya, A. D. Stiff-Roberts, S. Krishna, S. Kennerly, International Journal of High Speed Electronics and Systems **12**, No. 4, 969-994 (2002).
- [7] <http://www.oceannanotech.com/nav.php?qid=5>.

# Chapitre I Etat de l'art et positionnement du sujet

## 1.1 Rappels théoriques sur les propriétés des boîtes quantiques

### 1.1.1 Boîte quantique isolée

Lorsqu'on réduit les dimensions d'un matériau de faible énergie de gap inséré dans un autre matériau de grand gap, les porteurs de charges sont confinés spatialement dans ce matériau par des barrières de potentiels. Le confinement 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) [1]. 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 (ncx). La figure I.1 illustre ces trois types de confinement ainsi que l'allure de leurs densités d'états électroniques.



**Figure I.1** Illustration des densités d'états électroniques pour un film quantique, un fil quantique et une boîte quantique [1].

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

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (1.1)$$

avec  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $e$  la charge de l'électron,  $\epsilon_r$  est la constante relative du matériau confiné,  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide,  $\mu$  est la masse réduite de l'exciton dans le matériau confiné :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^* + m_h^*} \quad (1.2)$$

où  $m_e^*$  est la masse effective des électrons et  $m_h^*$  est la masse effective des trous [2].

Le Tableau I.1 donne les valeurs du rayon de Bohr et des paramètres nécessaires à son calcul dans le cas du Si, d'InAs et du GaAs, matériaux étudiés dans cette thèse.

**Tableau I.1** valeurs du rayon de Bohr et des paramètres nécessaires à son calcul, pour Si [2], InAs et GaAs [3].  $m_0$  est la masse de l'électron dans le vide.

Matériau	$m_e^*$	$m_h^*$	$\mu$	$\epsilon_r$	Rayon de Bohr de l'exciton (nm)
Si	0,26 $m_0$	0,36 $m_0$	0,15 $m_0$	11,9	~ 4,2
GaAs	0,067 $m_0$	0,5 $m_0$	0,059 $m_0$	12,56	~ 12
InAs	0,023 $m_0$	0,35 $m_0$	0,022 $m_0$	14,6	~ 34

Le rayon de Bohr du Si est de l'ordre de 4 à 5 nm, celui du GaAs est de l'ordre de 12 nm et celui d'InAs est de l'ordre de 34 nm. Par conséquent, l'InAs présente l'avantage de conserver ses propriétés de confinement pour des tailles de boîtes quantiques plus grandes que celle de GaAs ou de Si.

Une représentation des niveaux énergétiques dans un puits quantique est donnée sur la Figure I.2. Sur cette Figure, l'énergie de gap du matériau barrière, celle du matériau confiné, ainsi que les barrières de potentiel pour les électrons et pour les trous sont représentées. 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 [4, 5] :

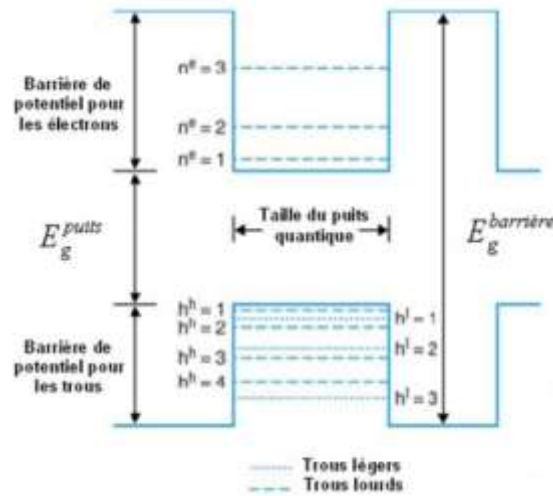
$$E_n = 3 \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} \times n^2 \quad (1.3)$$

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 du 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 :

$$E_G^{confiné} = E_G^{massif} + E_1 = E_G^{massif} + 3 \times \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} \quad (1.4)$$

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.



**Figure 1.2** Illustration de la discrétisation des niveaux énergétiques dans un puits quantique [1]. Les trous lourds et légers n'ayant pas la même masse effective, leurs niveaux d'énergies sont décalés.

Cependant, cette relation est un peu trop simplifiée car elle ne prend pas en compte le confinement tridimensionnel des excitons, ni la forme des boîtes quantiques ou encore les hauteurs des barrières de potentiel pour les électrons et les trous.

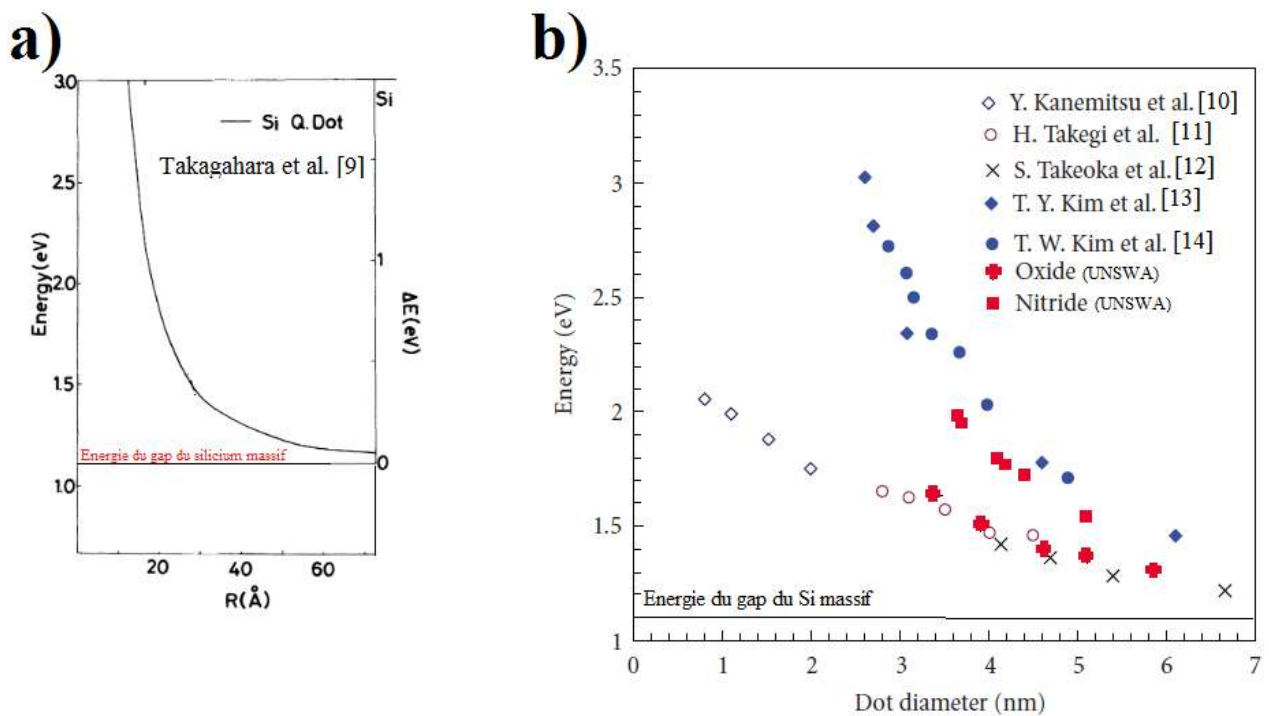
### 1.1.2 Boîte quantique enfouis dans une matrice

Dans une boîte quantique, l'exciton est confiné spatialement, les charges se trouvent donc à proximité de l'interface avec le milieu extérieur et sont donc affectées par la hauteur des barrières de potentiel. Ne pas prendre en compte ces barrières, c'est-à-dire les considérer comme infinies, induit 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 [6]. Dans la première, les modèles sont basés sur une approche "cluster". Cette méthode est principalement adaptée pour des cristaux de très petites tailles (< 5 nm). Les effets du milieu environnant le nanocristal sont complètement négligés. Parmi ces modèles, on peut citer par exemple le modèle de Delerue et al. [7]. La seconde catégorie de modèles détermine les niveaux d'énergie confinés par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Ces modèles sont plus adaptés pour de plus gros cristaux (entre 2 et 20 nm). Les premiers modèles, souvent cités dans la littérature, sont ceux de Brus [8] et de Takagahara [9] (Figure I.3.a). Ils négligent cependant l'influence du milieu extérieur.

Plusieurs auteurs ont publié des courbes de confinement quantique expérimentales pour des ncx de Si dans différentes matrices, essentiellement : la silice ( $\text{SiO}_2$ ) [10, 12] et le

nitride de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [13 – 14]. La Figure I.3 b illustre l'évolution de l'énergie du pic de la photoluminescence (estimation de l'énergie du gap des ncx) en fonction du diamètre des ncx de Si enfouis dans des matrices de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . On remarque que les différentes courbes de confinement obtenues ont toutes la même forme mais sont plus ou moins décalées vers les hautes énergies. La matrice de  $\text{SiO}_2$  ayant une énergie de gap plus élevée que celle de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , les barrières de potentiel entre les cristaux et la matrice de  $\text{SiO}_2$  sont plus grandes que celles dans le cas des cristaux enfouis dans la matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Or, on constate d'après la Figure I.3.b, que la matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  provoque des effets de confinement quantiques plus importants que pour la matrice de  $\text{SiO}_2$ . Puzder et al. [15] ont expliqué que la principale cause de la réduction de l'énergie (décalage vers le rouge) du pic de la photoluminescence des ncx de Si dans la matrice de  $\text{SiO}_2$  est l'altération du réseau local  $sp^3$  par la liaison double avec les atomes d'oxygène.



**Figure I.3** a) Courbe de confinement quantique théorique des ncx de Si établie par Takagahara et al. [9] pour des barrières de potentielles infinies. b) Influence de la matrice dont les ncx de Si sont enfouis sur les courbes de confinement quantiques [10 – 14]. Les points rouges sont les points obtenus par les chercheurs de l'Université de New South Wales, Australie (UNSWA) [16].

La courbe de confinement quantique dans le cas de ncx de Si établies à partir du modèle de Takagahara, pour des barrières de potentiel infinies est reportée sur la Figure I.3.a. On remarque que ce modèle surestime considérablement l'énergie du gap des cristaux de petites tailles.

## 1.2 Applications à base des nanocristaux semi-conducteurs

### 1.2.1 Applications optoélectroniques

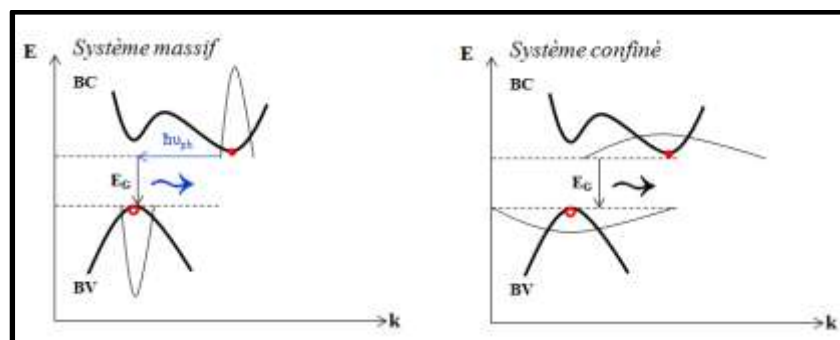
D'un point de vue optique, les ncx sont très intéressants grâce à la possibilité d'ajuster l'émission de la lumière via le contrôle de la taille des ncx.

Le silicium avec sa bande interdite indirecte n'est pas un matériau bien adapté à la réalisation de composants optoélectroniques, en particulier, comme émetteur de lumière, par contre, plusieurs dispositifs comme des diodes électroluminescentes (LEDs) [17], ou bien des cellules solaires [18] ont été fabriqués à base de ncx de Si enfouis dans la silice.

Dans cette partie, nous présentons les applications basées sur les ncx semi-conducteurs, en particuliers, les sources optiques et les cellules solaires.

#### 1.2.1.1 Sources optiques

En plus de l'élargissement du gap, un autre effet lié au confinement quantique dans les ncx de silicium est l'augmentation de la probabilité des transitions optiques. En effet, dans le silicium confiné, on observe l'élargissement des fonctions d'onde des porteurs de charge comme représenté sur la Figure 1.4. En raison du chevauchement des fonctions d'onde dans l'espace des vecteurs d'onde, on passe alors d'un gap indirect à un gap « pseudo-direct », ce qui permet d'augmenter les probabilités de recombinaisons radiatives et le rendement émissif de 4 à 5 ordres de grandeur. Toutefois, la photoluminescence (PL) du silicium ne peut pas être expliquée entièrement par le confinement quantique et il faut prendre en compte d'autres phénomènes radiatifs importants : état de surface, défauts radiatifs, émission moléculaire, mécanismes combinés...



**Figure 1.4** Elargissement des fonctions d'ondes des porteurs de charge dans le silicium confiné.

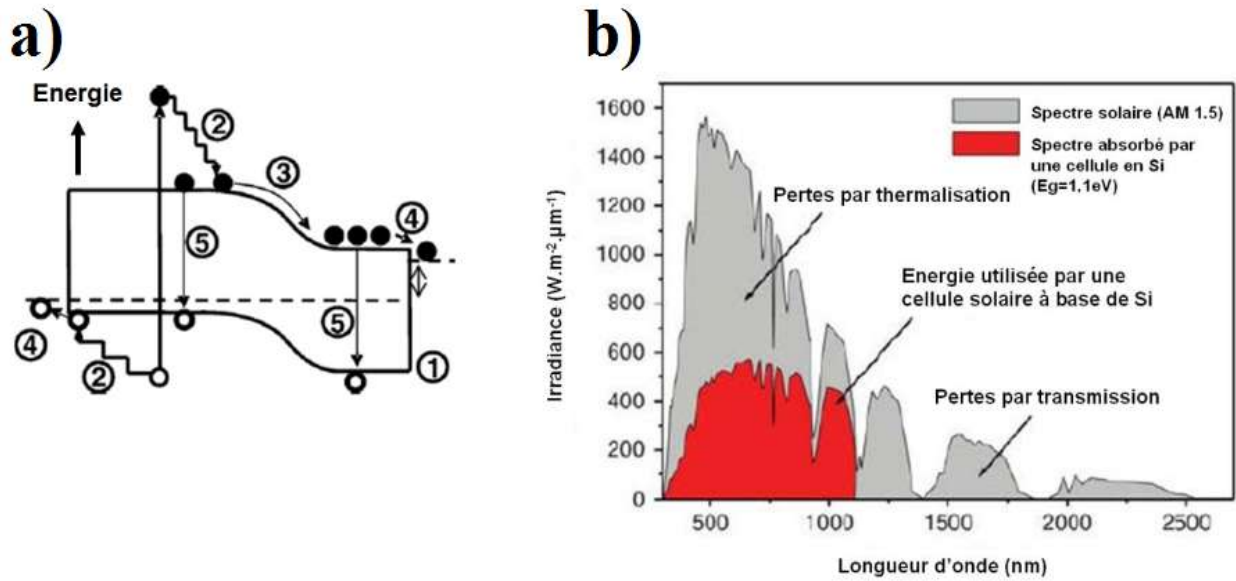
### 1.2.1.2 Cellules photovoltaïques

#### 1.2.1.2.1 Etude bibliographique sur les cellules photovoltaïques de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération

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 %.[19] 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 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.

#### 1.2.1.2.2 Cellules photovoltaïques à base de Si massif : mécanismes de pertes

Une analyse des pertes dans les cellules solaires est présentée pour comprendre quels sont les moyens permettant d'obtenir de meilleurs rendements. La Figure I.5.a 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) [20]. La figure I.5.b 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).

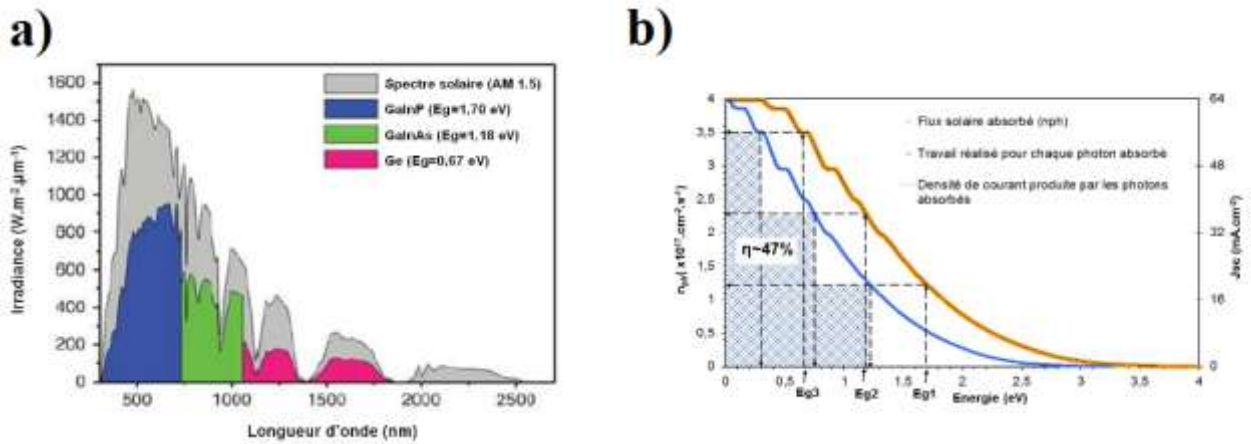


**Figure 1.5.** a) Illustration des différentes pertes dans une cellule à une jonction. (1) : Pertes par transmission. (2) : Pertes par thermalisation. (3) et (4) : Pertes au niveau de la jonction et aux contacts. (5) : Pertes par recombinaison [20]. b) Illustration de la proportion d'énergie du spectre solaire convertible par une cellule en Si (en rouge) ainsi que les proportions des pertes par transmission et par thermalisation [21].

Actuellement les cellules en silicium cristallin optimisées atteignent des rendements de 25 % [19]. 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 à 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 1.6.a illustre la quantité d'énergie du spectre solaire absorbée dans chaque jonction d'une telle cellule. En utilisant une méthode de calcul graphique permettant d'estimer le rendement théorique d'une cellule solaire à multi-jonctions (Figure I.6.b) [22], 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 1.6.** a) Illustration de la proportion du spectre solaire convertible dans chaque absorbeur d'une cellule tri-jonctions en GaInP, GaInAs et Ge [23]. b) Méthode graphique permettant de calculer le rendement d'une cellule tri-jonctions (GaInP, GaInAs, et Ge) [22].

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. L'utilisation de matériaux absorbeurs à gap ajustable permettrait justement la réalisation d'un dispositif optimisé.

### 1.2.1.2.3 Cellule photovoltaïque à base de ncx semi-conducteurs

Grâce à leur énergie de gap ajustable, les ncx semi-conducteurs 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 ncx a un rôle passif, en tant que convertisseur spectral ou de collecteur des porteurs. Dans la seconde catégorie, les ncx sont insérés dans la couche active d'une cellule et doivent contribuer à la conversion photovoltaïque.

#### a) Utilisation des ncx dans la couche de passivation

Pour réduire les pertes par thermalisation, on peut placer un convertisseur spectral sur la face avant d'une cellule solaire [24]. Ce matériau convertit un photon ayant une énergie élevée en deux photons de plus faible énergie, on parle de "down conversion". Ce convertisseur peut être réalisé à l'aide de ncx 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 [25]. La conversion de photons ultra-violet permet également d'éviter la dégradation des matériaux de la cellule.

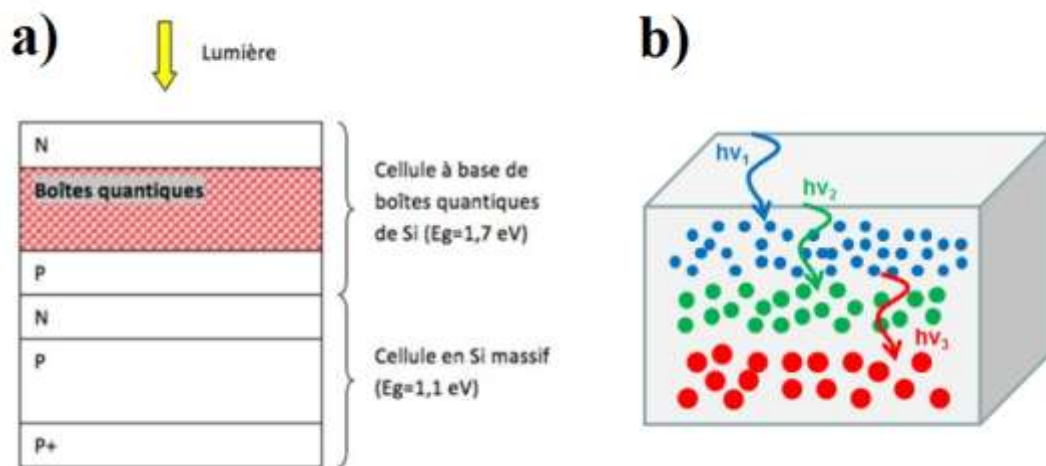
b) Utilisation des ncx dans la couche active

\* Cellule à multi-jonction

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 ncx. L'adaptation de l'énergie de gap de cet absorbeur est réalisée à l'aide de la taille des ncx.

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) [23, 26]. La cellule tandem "all-Si" est composée d'une cellule à base de multi-couches de ncx de Si dans une matrice de SiO<sub>2</sub> et d'une cellule classique à une jonction en Si comme montrée sur la Figure I.7.a [23]. 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<sub>G</sub>(Si)=1,1 eV).

En exploitant au maximum ce concept, on peut imaginer une cellule solaire entièrement composée de ncx. Un gradient de taille des cristaux permet l'absorption d'une large gamme du spectre solaire (Figure I.7.b).

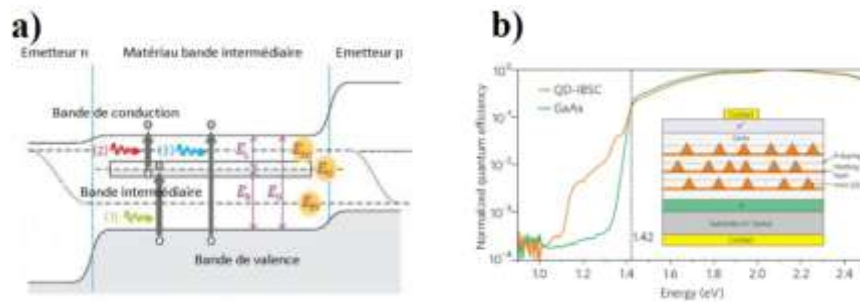


**Figure I.7** a) Schéma d'une cellule solaire tandem "all-Si" [23]. b) Schéma d'un absorbeur composé d'un gradient de taille de ncx, avec  $hv_1 > hv_2 > hv_3$  [27].

Sur le même principe que les cellules multi-jonctions, l'absorption des photons bleus se fait dans les premiers nanomètres avec des petits ncx. Puis, dans les derniers nanomètres du matériau, les photons proches infra-rouge sont absorbés par des boîtes quantiques de grande taille [27].

\* Cellule à bandes intermédiaires

Le principe des cellules à bande intermédiaire est d'ajouter des niveaux d'absorption supplémentaires. 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 (Figure I.8.a). Cela conduit alors à un meilleur rendement de conversion [24, 28, 29]. La figure 1.8.b illustre l'élargissement du domaine spectral convertible à l'aide de ncx de GaAs.



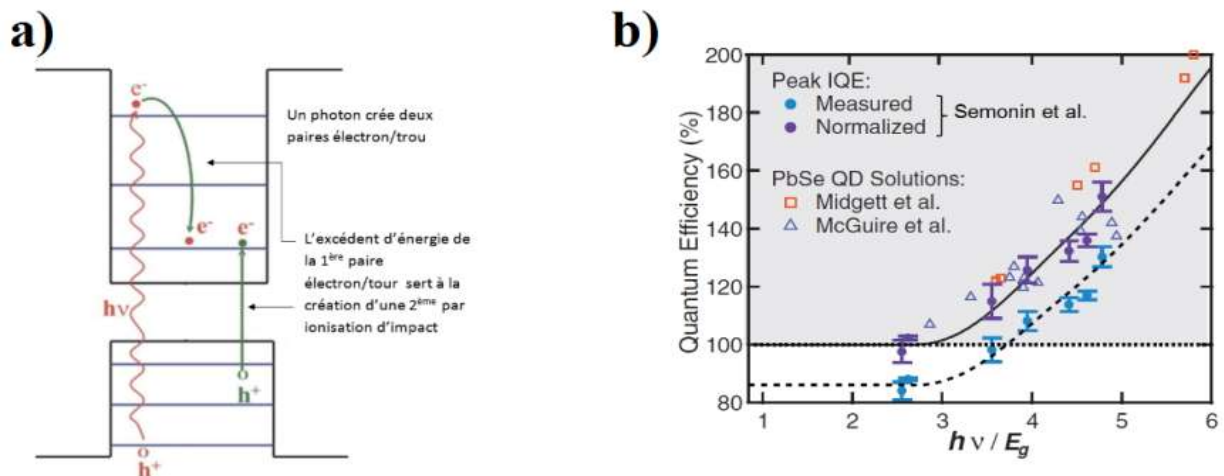
**Figure I.8.a)** Illustration du principe de fonctionnement de cellules à bande intermédiaire [31]. **b)** Comparaison entre les courbes de rendement quantique d'un dispositif à base de ncx de GaAs (QD-IB-SC, voir schéma) et d'un dispositif de référence (GaAs, sans boîte quantique) [29].

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 ncx, comme matériau de la bande intermédiaire, crée des états électroniques confinés.

\* 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 (Figure 1.9.a). 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, la discrétisation de la densité d'états affecte considérablement la relaxation des porteurs photogénérés et réduit leur vitesse de refroidissement [24, 31]. Ce phénomène de génération multiple d'excitons a été observé pour des ncx de Si, InAs, PbSe ou PbS. La figure 1.9.b présente les résultats de plusieurs équipes travaillant avec des ncx 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 ncx [32].



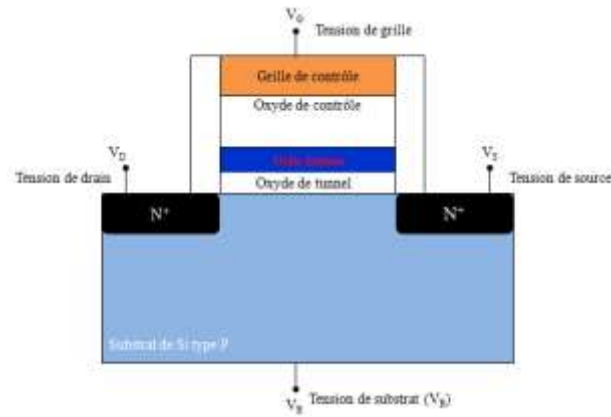
**Figure 1.9.** a) Illustration du principe de la génération multiple d'excitons [31]. b) Résultats expérimentaux de mesures de rendement quantique d'échantillons à base de ncx de PbSe [32].

## 1.2.2 Applications en microélectronique

### 1.2.2.1 Rappels sur les cellules mémoires Flash à grille flottante

#### 1.2.2.1.1 Principe de fonctionnement

La Figure I.10 présente une vue schématique d'une cellule mémoire Flash. Comme nous pouvons le constater, la cellule est basée sur un transistor commandé par une grille de contrôle. Une électrode supplémentaire, appelée grille flottante, est située au-dessus du canal du transistor et en dessous de la grille de contrôle. La grille flottante, d'une épaisseur d'environ 10 nm, est isolée électriquement du substrat par un oxyde, appelé oxyde tunnel, dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. D'autre part, un diélectrique de contrôle, dont l'EOT (Equivalent Oxide Thickness) varie entre 10 et 13 nm, permet d'isoler électriquement la grille flottante de la grille de contrôle du transistor. Le principe de fonctionnement de la mémoire Flash consiste à moduler la tension de seuil du transistor par l'injection de charges dans la grille flottante à travers l'oxyde tunnel. Pour cette raison, ce type de mémoire est dit à « stockage de charges ». La charge injectée dans la grille flottante est ensuite conservée grâce aux matériaux diélectriques qui l'entourent.



**Figure I.10** Représentation schématique d'une cellule mémoire à grille flottante.

L'injection d'électrons dans la grille flottante (**écriture des cellules**) par effet tunnel peut se faire selon **deux** modes principaux : injection par porteurs chauds (CHE pour Channel Hot Electron) ou injection par effet Fowler-Nordeim [33] :

- 1) La programmation par porteurs chauds aussi appelée Channel Hot Electrons (CHE), consiste à appliquer une tension élevée sur le drain ( $V_D$ ) tout en laissant la source ( $V_S$ ) à un potentiel nul, de façon à mettre le transistor en régime de saturation. Lors de leur déplacement dans le canal, les électrons en provenance de la source provoquent des collisions dans le réseau cristallin qui génèrent des paires électrons-trous de haute énergie. Sous l'effet de l'application d'une tension sur la grille  $V_G$  supérieure à  $V_D$ , il est possible de diriger une partie des électrons générés par ionisation par impact vers la grille flottante dans laquelle ils seront piégés.
- 2) En injection de type Fowler-Nordheim (FN), une tension importante est appliquée sur la grille de contrôle tout en laissant les autres électrodes à un potentiel nul. Les électrons sont alors uniformément injectés depuis le canal du transistor dans la grille flottante.

L'extraction des électrons de la grille flottante (**effacement des cellules**) peut se faire selon **trois** mécanismes principaux :

- 1) Effet Fowler-Nordheim (FN) : cette technique d'effacement consiste à repousser les électrons stockés dans la grille flottante vers le substrat en appliquant une tension fortement négative sur la grille de contrôle. Les électrons sont ainsi injectés dans le substrat par effet tunnel.
- 2) Injection de trous chauds (HHI : Hot Hole Injection) : l'effacement par trous chauds se fait en polarisant en inverse la jonction substrat-drain. Comme dans le mécanisme d'injection de type CHE, on collecte les trous générés par ionisation

par impact (ou effet tunnel bande à bande) au niveau du drain en appliquant une tension de grille négative. Les trous injectés dans la grille flottante neutralisent ainsi la charge correspondant aux électrons stockés.

3) Effacement par la source (Source Side Injection) : il est aussi possible d'effacer les cellules par la source en appliquant une tension positive élevée sur la source, les autres électrodes n'étant pas polarisées. Les électrons contenus dans la grille flottante sont alors injectés dans la source au travers de l'oxyde tunnel.

Le type de chargement et d'extraction des électrons dans la grille flottante dépend de la technologie de la mémoire Flash adoptée. A titre d'exemple, dans les cellules de type NAND, l'injection et l'extraction ne sont réalisées que par effet Fowler-Nordheim car le matricage des plans mémoire ne donne pas accès au drain de chaque cellule [33].

#### *1.2.2.1.2 Limites de miniaturisation des mémoires Flash et perspectives envisagées*

##### a) Limites de la miniaturisation

En raison d'une évolution technologique poussée à l'extrême, la mémoire Flash NAND, en particulier, semble atteindre aujourd'hui ses limites ultimes de fabrication. Il paraît donc aujourd'hui très difficile de poursuivre encore la miniaturisation de ce composant.

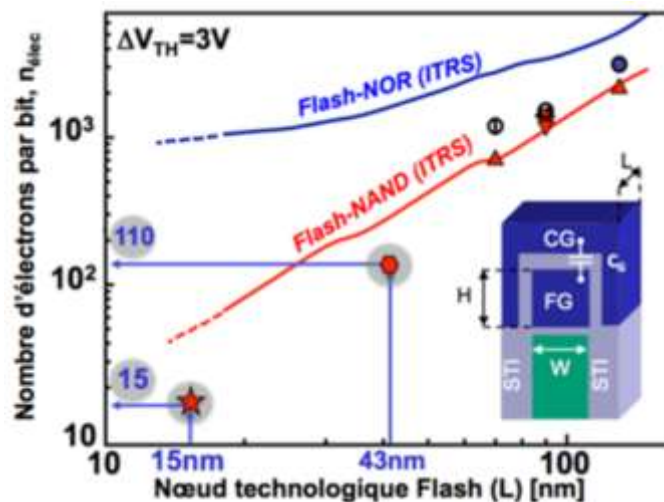
L'un des principaux problèmes mis en avant concerne la réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel afin de conserver un bon contrôle électrostatique du canal lors de la diminution de la taille des cellules. Cependant, en-deçà d'une épaisseur critique, ce matériau ne permet plus de garantir une rétention de l'information pendant 10 ans [34].

Outre l'oxyde tunnel, un autre point bloquant la miniaturisation des mémoires Flash est l'épaisseur du diélectrique de contrôle. D'un point de vue technologique, il consiste en un empilement de type  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ , plus communément appelé ONO (Oxyde-Nitruure-Oxyde), dont l'EOT se situe autour de 13 nm. Ce diélectrique doit assurer un double rôle au sein de la cellule mémoire. Premièrement, il doit assurer un bon couplage électrostatique entre les deux grilles, afin de garantir un report maximal de tension sur la grille flottante et maintenir ainsi les tensions de programmation à des valeurs raisonnables. D'autre part, le diélectrique de contrôle doit être suffisamment épais pour garantir un courant de fuite aussi faible que possible et ne pas altérer les performances en rétention. En particulier, il n'existe à l'heure actuelle aucune solution technologique permettant de réaliser des diélectriques de contrôle d'EOT inférieurs à 10 nm garantissant les critères cités précédemment [34].

Une autre limitation, mise en évidence par G. Molas et al. [35], qui touche aussi bien les architectures NAND que NOR, concerne le principe même de stockage de l'information. La réduction des dimensions de la grille flottante entraîne une diminution du nombre d'électrons stockés.

La Figure I.11 montre l'évolution du nombre d'électrons stockés dans la grille flottante, permettant d'obtenir une fenêtre de programmation de 3 V. Il apparaît que ce nombre décroît régulièrement avec la réduction des dimensions des cellules mémoires. A titre d'illustration, pour le nœud technologique de 20 nm, on peut estimer à 15 le nombre d'électrons stockés dans la grille flottante d'une cellule Flash. Cela signifie qu'en cas de perte d'un seul électron, une variation de la fenêtre de programmation de 200 mV peut être attendue. Comme le mentionne Molas et al., cela pose des problèmes évidents de fiabilité puisque ces phénomènes singuliers engendrent une variation relative conséquente de la fenêtre de programmation.

Cet effet étant intrinsèque à la physique du stockage de charges, les constructeurs de cellules n'ont d'autre alternative que d'implémenter dans leurs produits des codes correcteurs d'erreurs (ECC), de plus en plus complexes et donc coûteux, afin de pallier le dysfonctionnement de certaines cellules mémoires [36].

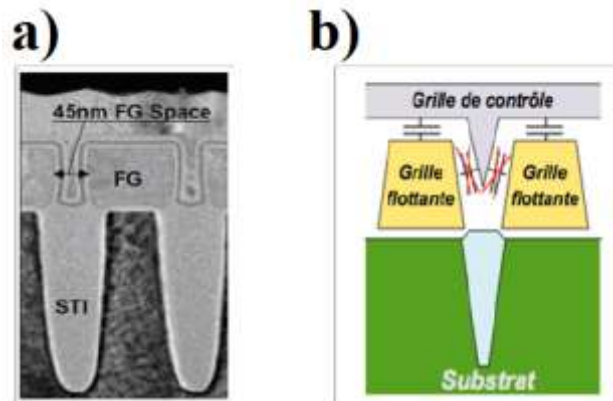


**Figure I.11** Evolution du nombre d'électrons piégés dans la grille flottante en fonction de la taille de la cellule [36].

### b) Perspectives envisagées

Comme cela a déjà été mentionné, la cellule Flash repose sur le couplage électrostatique entre la grille flottante et le canal du transistor. Par conséquent, tout effet parasite venant moduler le potentiel de la grille flottante a un effet néfaste sur le fonctionnement des cellules mémoires.

Comme le montre la Figure I.12 [37], l'un des moyens retenus pour assurer un bon couplage avec la grille flottante consiste à enrober cette dernière avec la grille de contrôle, cela permet ainsi d'étendre la surface de couplage électrostatique aux flancs de la structure. Cependant, en-deçà du nœud technologique 35 nm, la réduction d'échelle provoque une diminution de l'espacement entre les cellules, ne permettant plus le recouvrement latéral de la grille flottante par la grille de contrôle (Figure I.12.b).



**Figure I.12** a) Micrographie TEM de cellules Flash selon une même Word Line. b) Représentation schématique du couplage capacitif d'une cellule Flash NAND selon la direction de la Word line [37].

L'autre solution à l'étude actuellement consiste à intégrer des diélectriques de contrôle à base de matériaux à haute permittivité diélectrique (ou matériaux « high k »). L'augmentation de la permittivité permet ainsi de compenser partiellement la perte de surface de couplage. Des travaux rapportent l'utilisation de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [38, 39] ou de l'oxyde de hafnium  $\text{HfO}_2$  [40].

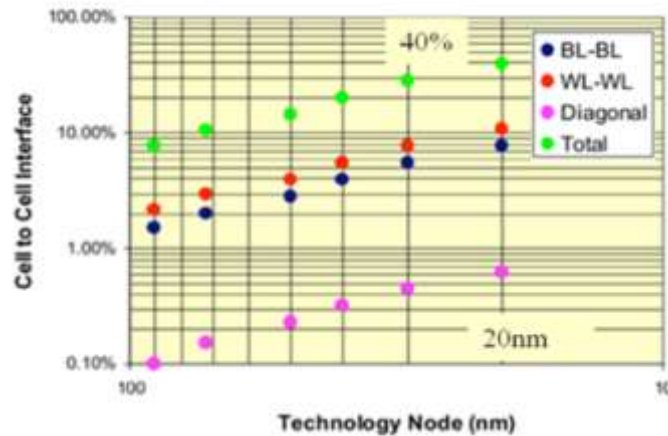
Bien que cette dernière solution soit intéressante, l'augmentation de la densité d'intégration peut provoquer également l'apparition de couplages électrostatiques parasites. Ce phénomène touche particulièrement l'architecture Flash NAND en raison de sa forte densité d'intégration. La réduction d'échelle implique un rapprochement des grilles flottantes le long d'une même « ligne de bit ». Ainsi, la grille flottante d'une cellule programmée provoque une variation de la tension de seuil des cellules adjacentes. Comme l'ont montré Prall et al. sur la Figure I.13, les interférences entre cellules adjacentes contribuent à hauteur de 40% de la fenêtre de programmation totale pour les cellules en technologie 20 nm [41].

Cet effet étant incontournable, puisque lié à la géométrie et à la topologie des cellules mémoires, la seule alternative dévoilée à ce jour consiste à réduire la permittivité diélectrique de l'isolant situé entre les cellules mémoires afin de limiter les interférences électrostatiques.

Une autre solution consistant au remplacement de la grille flottante en polysilicium par une couche contenant des sites de stockages discrets devrait permettre de renforcer l'immunité



des cellules vis-à-vis des couplages électrostatiques parasites entre cellules adjacentes. Cette approche, pouvant être déployée au moyen d'une couche de nitrure de silicium ou de ncx semi-conducteurs, désigne les mémoires Flash dites à piégeage de charge (ou charge trap Flash), dont les représentantes les plus connues sont les mémoires SONOS (Silicon Oxide Nitride Oxide) ainsi que les mémoires à ncx.



**Figure 1.13** Estimation de la contribution des interférences parasites rapportées à l'effet mémoire total de cellules Flash en fonction du nœud technologique [41].

Au-delà de la solution technologique, soulignons que ce type d'architecture mémoire bénéficie d'un procédé de fabrication simplifié avec un nombre réduit d'étapes (il n'est plus nécessaire de réaliser la lithographie / gravure de la grille flottante) permettant un gain en termes de coût de fabrication.

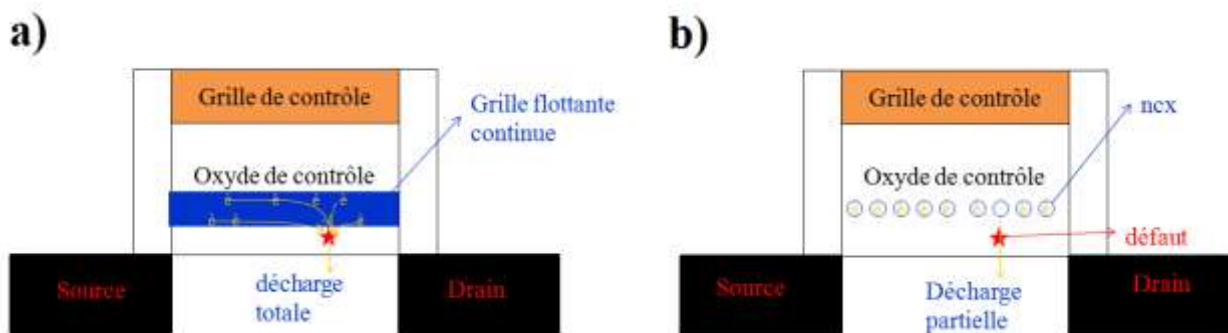
En outre, de nouveaux prototypes qui sont en cours de développement tentent à intégrer les matériaux « high - k » en tant que diélectriques fonctionnels dans les mémoires Flash à ncx [42 - 44].

L'optimisation de la mémoire Flash consistant à remplacer la grille flottante en silicium polycristallin par une couche d'îlots semi-conducteurs est une solution permettant de repousser les limites de miniaturisation des dispositifs à grille flottante. Après avoir évoqué les motivations qui justifient le recours aux ncx semi-conducteurs, nous dresserons un état de l'art de cette technologie qui permettra de justifier ce travail de thèse vis-à-vis des réalisations les plus récentes.

### 1.2.2.2 Cellules mémoires Flash à ncx semi-conducteurs

La motivation première des mémoires à ncx semi-conducteurs concerne l'amélioration de la fiabilité des mémoires. Comme le montre la Figure 1.14.a, la grille flottante continue d'une mémoire constitue une zone de stockage dans laquelle les électrons sont délocalisés spatialement. Par conséquent, le moindre défaut présent dans l'oxyde tunnel peut entraîner un

déchargement complet de la grille par fuite des électrons stockés. L'idée de base des mémoires à ncx consiste à réaliser une grille flottante segmentée, constituée d'une couche d'îlots semi-conducteurs isolés électriquement les uns des autres. Comme l'illustre la Figure I.14.b, dans ce type de mémoires, un défaut n'entraînera la décharge que du site de piégeage situé à l'aplomb de celui-ci, les autres îlots conservant leur charge stockée. Ainsi, la répartition de la charge dans différents sites de stockage permet de renforcer l'immunité des cellules mémoires. Il est donc possible de réduire d'avantage l'épaisseur de l'oxyde tunnel (5 nm contre 7-8 nm pour les mémoires traditionnelles) sans altérer les performances électriques des cellules mémoires, en termes d'endurance et de rétention de l'information. De façon complémentaire, l'isolation électrique entre îlots ainsi que leurs faibles dimensions permettent d'atténuer les effets de couplage électrostatique parasite entre cellules adjacentes. Ce point a notamment été souligné par les travaux de Molas et al. [35] qui montrent que le couplage capacitif entre deux grilles flottantes à base de ncx est beaucoup plus faible que celui entre deux grilles flottantes continues en polysilicium.



**Figure I.14** a) Illustration de la perte d'électrons provoquée par la présence d'un défaut électrique dans l'oxyde tunnel dans le cas d'une cellule mémoire à grille flottante et (b) pour une mémoire à ncx semi-conducteurs.

### 1.3 Méthodes de fabrications des nanocristaux de Si

Depuis la mise en évidence en 1990 de la photoluminescence du silicium poreux par Canham et al. [45] et Lehmann et al. [46], les phases cristallines de silicium de dimensions nanométriques présentent un grand intérêt. On peut classer les méthodes d'élaboration en trois grandes familles :

- 1) L'attaque chimique de substrats de silicium permettant de produire du Si poreux.
- 2) L'ablation laser.
- 3) Le recuit de matrice de silice riche en Si.

Le silicium poreux est le matériau sur lequel les premières études furent réalisées. Il est obtenu par attaques chimiques de substrats de silicium. Il est le sujet de nombreuses études et articles parmi lesquels on peut citer deux articles de revues :

- ◆ Culis et al. [47] qui traitent principalement l'élaboration du silicium poreux, sa morphologie et sa luminescence.
- ◆ Theiß [48] qui traite les propriétés optiques telles que la spectroscopie infrarouge ou des indices optiques.

La deuxième méthode permet d'obtenir des jets moléculaires de  $ncx$  de Si par ablation laser [49]. Cette méthode a été utilisée principalement par Wu et al [50].

La troisième méthode permet d'obtenir des agrégats de silicium cristallin au sein d'une matrice de silice. La première étape consiste à élaborer la couche de silice riche en silicium c'est à dire une couche de  $SiO_x$  dont  $x < 2$ . La seconde étape consiste à recuire cette couche. Un recuit d'une couche de  $SiO_x$  entraîne une formation de la phase de silicium de taille nanométrique par séparation de phase entre le  $SiO_2$  stœchiométrique et le silicium en sursaturation selon la réaction :  $SiO_x \rightarrow \frac{x}{2} SiO_2 + (2 - x) Si$ . Trois principales techniques sont utilisées pour obtenir les couches de silice riche en silicium :

- 1) Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma [51 - 55].
- 2) Implantation d'ions  $Si^+$  [56 - 61].
- 3) Pulvérisation cathodique à partir de plaques de  $SiO_2$  et de Si [62 - 68].

Ces différentes familles de méthodes d'élaboration donnent des échantillons dont les grandes différences sont :

- ◆ L'enrobage des phases nanocristallines du silicium. L'ablation laser est la principale méthode permettant d'obtenir des poudres de  $ncx$  sans matrice [69, 70].
- ◆ Le contrôle de la distribution de taille. L'implantation ionique suivie par un recuit thermique permet un contrôle précis de la distribution de tailles de la phase cristalline.

Dans notre travail de thèse nous avons choisi l'implantation ionique comme technique de croissance et de dopage de nos échantillons pour ses avantages que nous allons décrire par la suite et pour sa totale compatibilité avec la technologie d'élaboration des dispositifs semi-conducteurs.

## 1.4 Synthèse ionique des nanocristaux enfouis dans une matrice

L'implantation ionique est une technique de dopage sélective des matériaux, en particulier des semi-conducteurs, dont les principes de base ont été élaborés en 1954 par Shockley (Bell Laboratories) [71]. Cette méthode a connu des développements et des améliorations considérables dans les années 1960, afin de lui conférer une reproductibilité et un contrôle les plus parfaits possibles.

C'est dans les années 70 que l'implantation ionique a été utilisée pour la première fois pour synthétiser des amas nanométriques d'argent dans des verres de silice [72].

### 1.4.1 Parcours des ions implantés

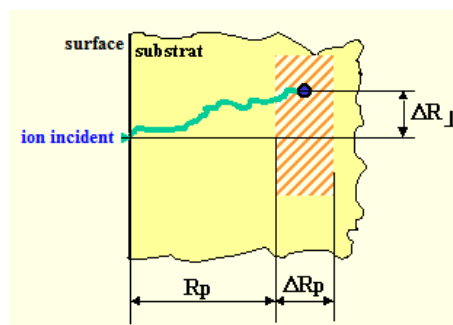
Les ions incidents vont perdre de l'énergie par chocs successifs avec les atomes de la matrice hôte. Ceci explique la dispersion des trajectoires et, d'autre part, que l'on définisse statistiquement une profondeur moyenne de pénétration (Figure I.15). La statistique qui convient assez bien est une gaussienne. Nous définissons, ainsi, deux paramètres :

- ◆ La profondeur moyenne de pénétration (range en anglais) :  $R_p$  avec un écart  $\Delta R_p$
- ◆ L'écart moyen latéral (perpendiculaire à la direction de l'implantation) :  $\Delta R_\perp$

Selon cette approximation gaussienne, on peut écrire :

$$N(x) = N(R_p) e^{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}} \quad (1.5)$$

où  $N(R_p) = \frac{\varnothing}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \approx \frac{0,4\varnothing}{\Delta R_p}$  avec  $\varnothing = \int_0^\infty N(x)dx$ ,  $N(x)$  est la concentration locale d'ions implantés à la profondeur  $x$ .



**Figure I.15** Schéma décrivant le parcours  $R$  et la profondeur moyenne de pénétration ( $R_p$ ) d'un ion accéléré dans une matrice. Deux écarts types à considérer l'un suivant la direction d'incidence ( $\Delta R_p$ ), l'autre perpendiculairement ( $\Delta R_\perp$ ) [74].

Le logiciel de simulation SRIM (Stopping and Range of Ions in Mater) permet d'extraire  $R_p$  et  $\Delta R_p$  [73].

En ce qui concerne l'implantation dans le silicium, les profils des espèces implantées ne sont pas toujours correctement décrits à l'aide d'une distribution de Gauss et il est alors nécessaire d'utiliser d'autres fonctions avec des moments d'ordre supérieur, telle que la distribution de Pearson IV [75].

### 1.4.2 Solubilité limite et précipitation pendant l'implantation ionique

Lorsqu'on mélange deux constituants A et B, l'enthalpie du mélange est la somme des enthalpie des liaisons A-A, B-B proportionnellement à la concentration de chacun, plus un terme dit "enthalpie de mélange" qui traduit le fait que des atomes différents s'attirent plus ou moins que les atomes semblables. Lorsque ce terme est faible ou nul, on a miscibilité totale à l'état solide (par exemple SiGe). Lorsque ce terme augmente, les liaisons A-B deviennent de plus en plus coûteuses en énergie, mais même dans ce cas, en ajoutant progressivement, à la température T, des atomes B dans une matrice A, initialement pure, on commence toujours par former une solution solide de B dans A, appelée phase  $\alpha$ .

Au-delà d'une concentration limite  $C_{lim}$ , dite limite de solubilité, les couples A-B deviennent trop nombreux et on voit apparaître une seconde phase  $\beta$  constituée d'atomes A en solution dans un matériau essentiellement constitué d'atomes B. En principe, en implantation ou en irradiation à une température assez proche de l'ordinaire, on forme souvent un état métastable, sorte de solution solide, qui aura tendance à se décomposer par la précipitation d'îlots de la phase  $\beta$ .

Le processus de précipitation comprend deux étapes qui sont la germination et la croissance.

#### 1.4.2.1 Germination (nucléation)

L'implantation ionique est un procédé athermique qui conduit, aux fortes doses, à la formation d'un mélange amorphe dans des proportions qui ne sont limitées par aucune thermodynamique. En effet, les atomes de soluté sont au départ disséminés dans la matrice hôte. Lorsque leur concentration dépasse une certaine concentration critique,  $C_{lim}$ , la germination commence pour plusieurs raisons parmi les quelles :

- ◆ fluctuations statistiques locales.
- ◆ action des défauts ou des impuretés (joins de grain, dislocations).

En ce qui concerne la germination, si, initialement la concentration est  $C_0$  avant la précipitation et  $\overline{C_\alpha}$  après, la variation d'énergie libre par atome est :

$$\Delta g = kT \ln\left(\frac{\bar{c}_\alpha}{C_0}\right) \quad (1.6)$$

et donc la variation totale d'énergie libre  $\Delta G$  du système est la somme de deux termes :

- ◆ une diminution due à la formation du germe, proportionnelle au nombre  $n$  d'atomes dans le germe.
- ◆ une augmentation due à l'insertion du germe dans la matrice, proportionnelle à la surface du germe.

Pour un précipité sphérique de rayon  $R$ , la relation qui lie  $n$  et  $R$  est évidemment :

$$n = \frac{4}{3}\pi R^3 C_\beta \quad (1.7)$$

où  $C_\beta$  est la concentration atomique dans le précipité.

Le terme proportionnel à la surface du précipité sera donc en  $n^{2/3}$ . Finalement,  $\Delta G$  est égal à :

$$\Delta G = n \Delta g + K\Gamma n^{2/3} \quad (1.8)$$

où  $\Gamma$  est l'énergie superficielle de la matrice.  $K = (4\pi)^{1/3} (3/C_\beta)^{2/3}$ .  $\Delta G$  passe par un maximum pour un nombre critique  $n_c$  d'atomes dans le précipité :

$$n_c = -\left(\frac{2k\Gamma}{3\Delta g}\right)^3 \quad (1.9)$$

ce qui correspond au rayon critique :

$$R_c = \frac{2\Gamma}{C_\beta kT \ln\left(\frac{\bar{c}_\alpha}{C_0}\right)} \quad (1.10)$$

En dessous de cette valeur de  $R_c$  les précipités seront instables et vont se dissoudre car la variation d'énergie libre pour une augmentation du rayon est positive. Au dessus, cette variation est négative et les précipités pourront croître (Figure I.16).

#### 1.4.2.2 Croissance

Une fois que l'étape de germination est terminée, les embryons vont croître en capturant les atomes qui se trouvent dans leur voisinage immédiat. Cette croissance après implantation est limitée par le plus lent des ces deux processus :

- ◆ apport d'atomes par diffusion.
- ◆ incorporation des atomes aux précipités (réaction d'interface).

Généralement, la diffusion est le processus le plus lent à ce stade. Il s'établit donc autour de la particule précipitée un gradient de concentration : elle est entourée d'une zone appauvrie (respectivement enrichie) si la phase  $\beta$  est riche (respectivement pauvre) en B.

La difficulté est d'estimer le gradient de concentration à l'interface (ou en tous cas, au voisinage de l'interface). Pour cela, on utilise un certain nombre d'hypothèses pour trouver à la fin :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{DC(t) - \bar{C}_\alpha}{RC_\beta - C_\alpha} \quad (1.11)$$

où  $\bar{C}_\alpha = C_{\text{lim}} \exp\left(\frac{2\Gamma}{RC_\beta K T}\right)$  est la concentration atomique des germes après précipitation et  $C_{\text{lim}}$  est la concentration d'équilibre avec un précipité plan (rayon infini).

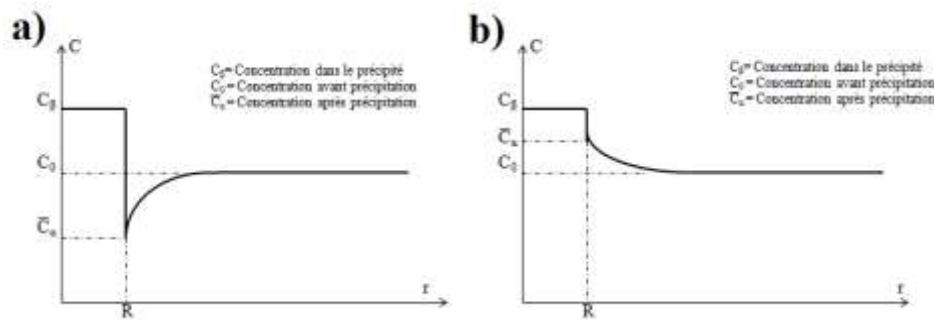


Figure 1.16 Croissance (a) et dissolution (b) d'un précipité par diffusion.

### 1.4.3 Mûrissement d'Ostwald pendant le recuit

La précipitation et la germination des premiers grains baissent la sursaturation locale des éléments implantés, par conséquent, la croissance des précipités entre dans une phase compétitive. L'énergie motrice à ce stade est l'énergie interfaciale précipité / matrice, énergie que le système va chercher à minimiser : c'est le mûrissement d'Ostwald. Cependant, en règle générale, les amas sont très peu mobiles et ne peuvent donc pas coalescer facilement en s'approchant les uns des autres.

Les échanges de matière entre précipités sont assurés par la diffusion d'atomes, en raison de la différence de solubilité d'équilibre entre particules de rayon différent. Par contre, pour des températures de recuit suffisamment basses, les déplacements des atomes dans un solide sont quasiment inexistantes : la précipitation est bloquée cinétiquement. Un recuit à une température relativement élevée est donc nécessaire afin de favoriser la diffusion, moteur de la croissance.

L'équation (1.11) ne peut pas être résolue simplement sous cette forme puisque C est une fonction du temps, tout comme  $\bar{C}_\alpha$  qui dépend de R. Cependant, en remarquant l'ordre de grandeur de  $\frac{2\Gamma}{RC_\beta K T}$  dans la formule de  $\bar{C}_\alpha$ , on peut linéariser l'expression :

$$\bar{C}_\alpha = C_{\text{lim}} \exp\left(\frac{2\Gamma}{RC_\beta K T}\right) \approx C_{\text{lim}} \left(1 + \frac{2\Gamma}{RC_\beta K T}\right) \quad (1.12)$$

et on peut toujours exprimer la concentration  $C(t)$  par une expression formellement identique en introduisant un rayon critique moyen de coalescence  $R_m$  :

$$C(t) = C_{lim} \left( 1 + \frac{2\Gamma}{R_m c_\beta kT} \right) \quad (1.13)$$

d'où, en négligeant  $\overline{C_\alpha}$  devant  $c_\beta$  au dénominateur dans l'équation (1.11), on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \frac{C_{lim}}{c_\beta^2} \frac{2\Gamma}{kT} \left( \frac{1}{R_m} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.14)$$

Cette relation montre que le précipité va croître si  $R > R_m$  et au contraire se dissoudre si  $R < R_m$  (Figure I.17). Ce rayon critique de coalescence (à ne pas confondre avec celui de la germination, qui est d'ailleurs sa valeur initiale) est déterminé par les conditions de sursaturation de la matrice  $C(t)/C_{lim}$ .

Il est important de comprendre que ce mécanisme de mûrissement d'Ostwald est régi par un processus de réduction de la surface totale des précipités et qu'il ne prend fin, à la limite, qu'avec un seul précipité de très grand rayon. Evidemment, le processus ralentit de plus en plus et on n'en arrive jamais jusqu'à cet extrême, mais à tout moment de son évolution, il existe un rayon moyen critique dont la valeur augmente avec le temps. Si on représente la vitesse de croissance des précipités ( $dR/dt$ ) en fonction de  $R$ , on constate qu'elle passe par un maximum pour  $R = 2R_m$ . Les précipités de cette taille grossissent donc plus vite que les autres et les tailles finissent par s'uniformiser autour de cette valeur moyenne, qui rappelle le, augmente avec le temps, mais de plus en plus lentement. En effet, pour les particules de rayon  $R = 2R_m$ , la vitesse maximale est de :

$$\left( \frac{dR}{dt} \right)_{R=2R_m} = D \frac{C_{lim}}{c_\beta^2} \frac{2\Gamma}{kT} \frac{1}{R^2} \quad (1.15)$$

et donc, par intégration, en supposant que le rayon initial des précipités est  $R_c$  :

$$R^3 - R_c^3 = \frac{6D\Gamma}{KT} \frac{C_{lim}}{c_\beta^2} t \quad (1.16)$$

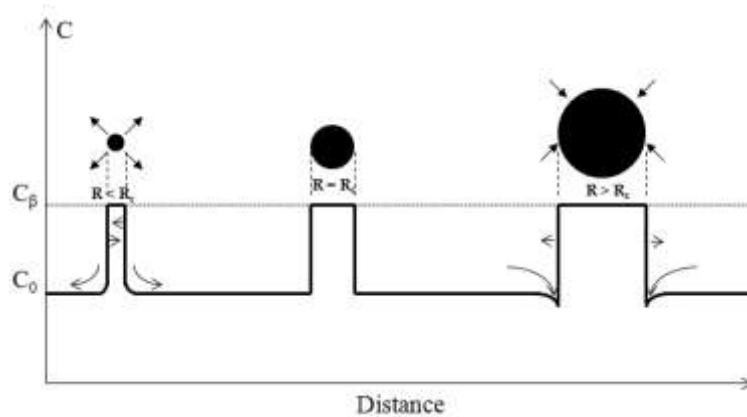


Figure I.17 Coalescence de particules sphériques,  $R_c$  rayon critique



On retrouve un résultat bien connu obtenu à l'aide de calculs plus élaborées développés par Lifshitz et Slyozov [76], d'une part et par Wagner [77], d'autre part (et qu'on regroupe sous le sigle de théorie LSW) : les particules qui croissent le plus vite obéissent à une cinétique en  $t^{1/3}$ . Si le processus est conservatif, ces auteurs montrent aussi que le nombre de précipités par unité de volume  $N_p(t)$  décroît en  $1/t$ .

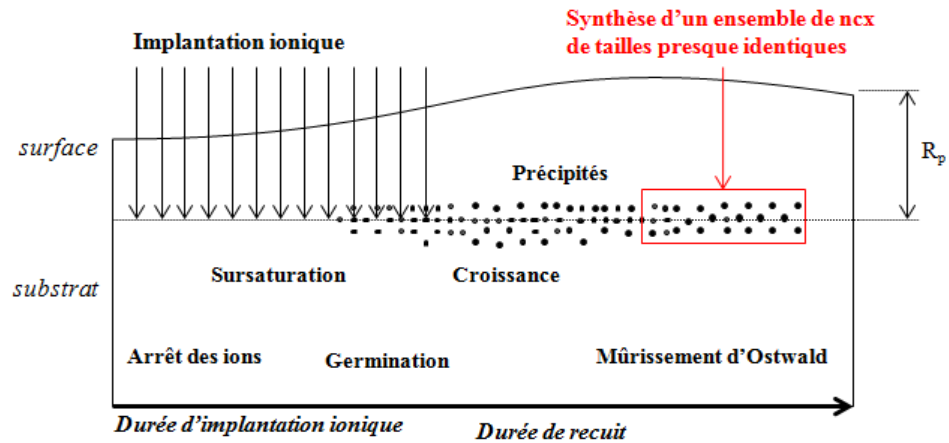
Cette description (relation 1.16) et la théorie LSW montrent aussi que le rayon des précipités est indépendant de la sursaturation. Ce résultat correspond à une hypothèse implicite dans ces théories : la concentration du soluté entre les précipités (ce qu'on a appelé  $C_B(t)$ , ci-dessus) atteint en tout point une même valeur d'équilibre (un champ moyen). Or, en augmentant la sursaturation (la dose), si le rayon moyen ne varie pas, c'est donc la densité des précipités qui va augmenter. On comprend alors intuitivement que les champs d'action (c'est-à-dire les zones de drainage) des agrégats vont finir par se recouvrir et que l'hypothèse du champ moyen ne tient plus.

Différents auteurs, en particulier Ardell [78] en 1971, ont proposé une version modifiée des théories LSW pour tenir compte de la densité de précipités (ce qu'Ardell appelle la fraction volumique). Cet auteur prévoit que la cinétique du grossissement reste en  $t^{1/3}$ , mais que la vitesse de ce grossissement augmente avec la fraction volumique.

Récemment, de nombreux travaux ont porté sur des traitements statistiques numériques (Monte Carlo, Dynamique Moléculaire) du phénomène de mûrissement d'Oswald [79, 80]. Ces auteurs confirment que pour des durées de recuit relativement longues, ce phénomène est une forme d'auto-organisation qui conduit à un nombre limité de précipités de tailles presque identiques.

En plus des calculs théoriques, des études expérimentales (microscopie électronique en transmission couplée avec la spectrométrie de photoluminescence) ont été réalisées sur l'influence du bilan thermique du recuit de croissance sur les propriétés optiques et structurales de ncx de Si enfouis dans une couche de  $\text{SiO}_2$  et formés par faisceau d'ions. L'étude principale a été réalisée par Garrido et al. [81] et ils montrent que l'ensemble des ncx évolue sous un processus de mûrissement d'Ostwald asymptotique et conservatif c'est-à-dire au bout d'un recuit relativement long ( $\sim 4$  h), la taille des ncx n'évolue quasiment plus [81].

La figure I.18 récapitule la séquence des différents processus conduisant à la synthèse de nanoparticules par faisceaux d'ions c'est-à-dire l'implantation ionique suivie par le recuit de croissance.



**Figure I.18** Illustration schématique des différentes étapes de la croissance des ncx

Il existe d'autres mécanismes de croissance des précipités, tous sont régis par un processus de réduction de l'énergie interfaciale. Dans le mécanisme de migration-coalescence, le précipité dans son ensemble se déplace, aléatoirement ou sous l'effet d'une force extérieure (gradient de température, contrainte). En fait, ce sont les atomes de la matrice qui diffusent le long de l'interface précipité/matrice. Lorsque deux précipités sphériques se rencontrent, ils n'en forment plus qu'un seul, sphérique lui aussi : il y a évidemment conservation du nombre d'atomes c'est-à-dire, en l'absence de contraintes, conservation du volume et donc, là aussi, diminution de la surface totale.

#### 1.4.4 Avantages et inconvénients de la synthèse ionique

L'implantation ionique est caractérisée essentiellement par :

- ◆ La pureté du faisceau sélectionné au niveau isotopique.
- ◆ Un contrôle précis de la dose et de la profondeur de pénétration des ions.
- ◆ La répartition spatiale des atomes : celle-ci est contrôlée par l'énergie des ions.
- ◆ C'est un processus athermique : la quantité d'atomes que l'on peut introduire dans une cible n'est pas soumise aux lois de la thermodynamique. En d'autres termes, la solubilité limite peut être largement dépassée
- ◆ Situation hors équilibre thermodynamique : l'équilibre thermodynamique reprend ses droits, par un traitement thermique adéquat provoquant souvent la précipitation d'une bonne partie des espèces implantées. Ces situations hors équilibre peuvent être maintenues en jouant sur les paramètres de recuit (faibles températures et/ou durées très brèves). Bien entendu, ces bilans thermiques limités permettent aussi de minimiser la redistribution des éléments implantés c'est ce qui explique l'apparition des techniques de recuit dites « rapides ».

Les inconvénients majeurs de la technique sont :

- ◆ Le phénomène d'érosion superficielle.
- ◆ L'endommagement inévitable de la cible durant le ralentissement des ions. Les collisions des projectiles avec les atomes de la cible déplacent en effet ces derniers de leur position initiale d'équilibre. Si l'atome ainsi déplacé acquiert lui-même suffisamment d'énergie, il peut provoquer d'autres déplacements, donnant naissance à ce qu'on appelle une cascade de collisions.
- ◆ La diffusion inévitable de certaines espèces implantées durant le recuit obligatoire après l'implantation.

Dans la littérature, il existe un nombre important d'articles consacré à l'élaboration et à la caractérisation de ncx de Si formés en particulier par synthèse ionique. Cependant, le nombre de travaux dédié au dopage des ncx est assez faible à cause de l'originalité du sujet.

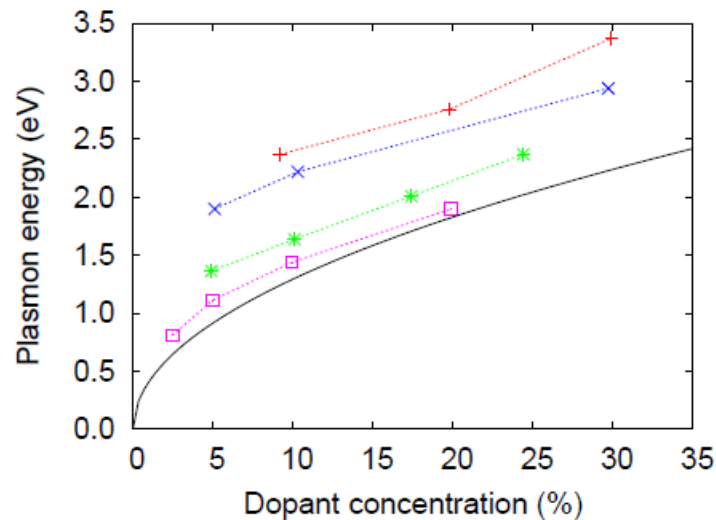
Dans la partie suivante, nous citons les principaux travaux montrant les intérêts du dopage des ncx de Si. Nous présentons ensuite des travaux théoriques réalisés récemment afin de connaître la position la plus favorable des dopants : volume ou surface dans le cas de ncx libres sans matrice. Dans le cas de ncx encapsulés dans des matrices le plus souvent isolantes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiN}_x\text{O}_y$ ), nous présentons les principales techniques expérimentales utilisées pour localiser les dopants dans la matrice.

## 1.5 Dopage des nanocristaux de Si

### 1.5.1 Intérêts

#### 1.5.1.1 Effet plasmonique de surface

C. Delerue et al. [82] ont montré, via des modèles théoriques, qu'une Résonance Plasmon de Surface (RPS) peut se produire dans la gamme visible dans le cas de ncx de Si hyper-dopés avec le phosphore (à partir d'une concentration atomique de 5 %). Ils montrent également que l'énergie de cette RPS varie avec la concentration du dopant (Figure I.19). Par conséquent, l'ajustement simultané de la concentration du dopant et de la taille des ncx pourrait moduler l'énergie du RPS ce qui présente un grand intérêt pour plusieurs applications, notamment, les détecteurs biologiques [83].

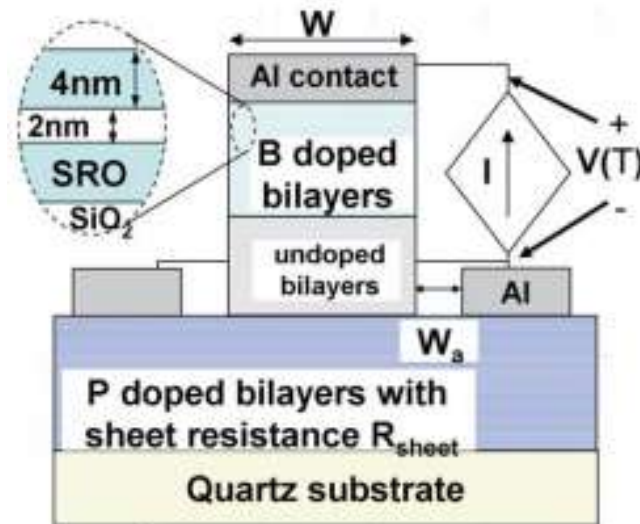


**Figure 1.19** Evolution de l'énergie du pic d'absorption en fonction de la concentration du dopant pour les ncx de Si ayant un diamètre de 1,8 (+), 2,2 (x), 3,2 (\*) et 4 nm (□). La ligne noire représente l'évolution de l'énergie de la RPS dans le cas du silicium massif [82].

### 1.5.1.2 Amélioration de la conversion photon / électron

L'activation électrique des dopants (n et / ou p) dans les ncx de Si pourrait améliorer significativement les performances électriques d'une cellule solaire à base de ncx, permettant d'améliorer l'efficacité de la conversion photon / électron de la cellule photovoltaïque [84 – 87].

Le groupe de Green d'UNSWA a utilisé la méthode de pulvérisation pour la fabrication de diodes p-i-n en alternant des couches de SiO<sub>2</sub> stœchiométriques d'épaisseur 2 nm et des couches de SiO<sub>2</sub> riches en silicium appelées SRO (pour Silicon Rich Oxid) d'épaisseur 4 nm intrinsèques et dopées *in situ* -p avec le bore et -n avec le phosphore. Pour déposer la couche de SRO, deux cibles de SiO<sub>2</sub> et de Si ont été utilisées avec un rapport O / Si égal à 0,7. Pour doper la couche de SRO, le phosphore et le bore ont été co-pulvérisés à partir de deux cibles de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de B, respectivement. Après le dépôt, les films ont été recuits sous N<sub>2</sub> à 1100 °C pendant 1 h pour croître les ncx de Si dopés. Un recuit de passivation sous une atmosphère hydrogénée à 650 °C pendant 20 min a été, également, appliqué sur ces films. La structure finale de la cellule, comme montrée sur la Figure I.20, est constituée d'une couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur égale à 10 nm (couche protectrice des films sous jacents de la cellule) et d'empilements de 25 bicouches dopés B, 10 bicouches intrinsèques et 35 bicouches dopés P. Grâce au dopage des couches de SRO, une efficacité maximale de conversion de 10,58 % a été atteinte [86].



**Figure I.20** Structure de la cellule solaire utilisée dans la référence [86].

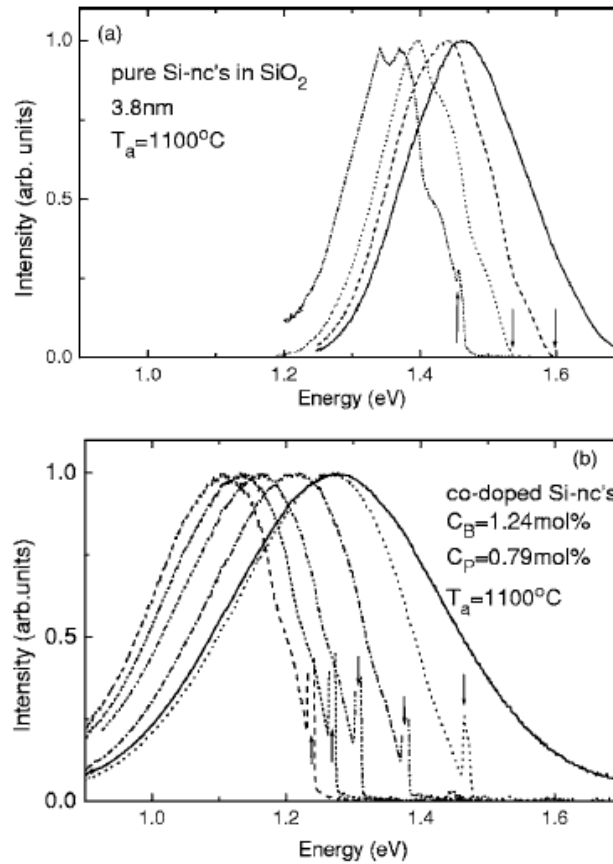
### 1.5.1.3 Modulation de l'énergie du gap des ncx

En outre, le dopage peut moduler l'énergie de la bande interdite des ncx de Si ce qui est très intéressant pour tout ce qui est sources optiques à base de silicium [63 - 67].

Fujii et al. [64] démontrent que le dopage simultané avec des dopants type-p (bore) et type-n (phosphore) peut changer la nature indirecte de la bande interdite des ncx de Si. Ces auteurs ont étudié l'évolution des spectres de photoluminescence (PL) de ncx de Si enfouis dans une couche de SiO<sub>2</sub> formés par pulvérisation, en fonction de l'énergie d'excitation. Ils ont choisi des énergies d'excitation laser relativement faibles ce qui permet a priori d'exciter un sous-ensemble de ncx ayant une énergie de gap (estimée à partir des mesures de la PL) en dessous de celle des ncx excités avec l'excitation laser conventionnelle (laser émettant à 2,33 eV). La Figure I.21 montre l'évolution des spectres de PL de ncx intrinsèques (Figure I.21.a) et de ncx co-dopés avec le phosphore et le bore (Figure I.21.b) en fonction de l'énergie d'excitation. L'énergie de l'excitation laser est montrée sur chaque spectre par une flèche. Les mesures ont été effectuées à 5 K.

Des caractères particuliers apparaissent sur les spectres de la PL des ncx intrinsèques quand l'énergie de l'excitation est décalée vers les faibles énergies jusqu'à une énergie d'excitation plus faible que l'énergie du pic de la PL mesurée avec l'excitation laser conventionnelle (courbe en trait solide, Figure I.21.a). Ces caractères sont de plus en plus prononcés avec la diminution de l'énergie de l'excitation. Fujii et al. ont attribué ces caractères à des transitions optiques au sein des ncx de Si intrinsèques assistés par des phonons [64]. Cette observation met en évidence que les ncx non dopés héritent énormément la nature indirecte de leurs bandes interdites du silicium massif.

A l'inverse des ncx non dopés, les spectres de PL des ncx co-dopés (Figure I.21.b) ne présentent aucuns traits marquant même pour l'excitation laser la plus faible. D'après la référence [64], l'absence de traits marquants sur les spectres de la PL des ncx co-dopés est un indice fort que les électrons et les trous se recombinent d'une façon directe montrant, ainsi, le changement de la nature du gap des ncx de Si co-dopés [64].



**Figure I.21** Spectres de PL de ncx de Si intrinsèques (a) et co-dopés P et B (b) mesurés à 5 K. L'énergie de l'excitation laser est indiquée par des flèches [64].

### 1.5.2 Détermination de la position des dopants

Malgré tous ces excellents avantages du dopage des ncx de Si, il existe encore une controverse sur la localisation des dopants dans les ncx et aussi sur l'interprétation des résultats expérimentaux. La détermination expérimentale de la position des dopants dans les ncx est extrêmement importante vue que l'activation électrique des dopants dépend énormément de leur localisation dans les ncx (volume ou surface) [88].

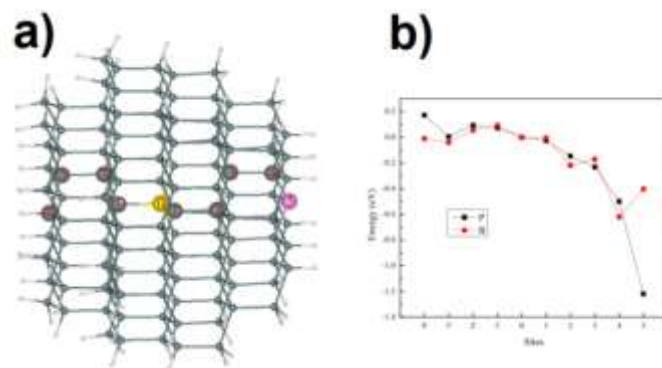
Généralement, dans le cas du silicium massif, le bore et le phosphore ont la tendance de rester dans des sites substitutionnels dans la maille de Si donnant, ainsi, des porteurs de charge libres (trous pour le bore et électrons pour le phosphore) utiles pour la conduction électrique. Par contre, quand la taille du silicium tend vers l'échelle nanoscopique, le comportement des dopants change.

### 1.5.2.1 Détermination théorique

Plusieurs simulations basées sur des modèles théoriques démontrent qu'un nc de Si tend à rester intrinsèque en poussant les atomes de dopant en dehors de son volume pendant le recuit de croissance (effet d'auto-purification) à cause de l'énergie très élevée nécessaire à la formation de ncx de Si dopés [89, 90]. De plus, l'augmentation significative du rapport surface/volume avec la diminution de la taille des ncx de Si facilite énormément la diffusion du dopant en dehors des ncx, ce qui rend, le dopage cinétiquement non-favorable [91]. Le dopage des ncx de Si est donc de plus en plus difficile avec la diminution de la taille des ncx.

La première principale étude théorique faite dans le but de déterminer la position exacte des dopants, a été réalisée sur des ncx de Si libres parfaitement passivés et ayant une taille moyenne de 2,2 nm [92, 93]. Ces auteurs ont montré que les atomes de bore et de phosphore peuvent être dans des sites substitutionnels même en se trouvant à la surface des ncx de Si.

Ma et Weil et al. ont calculé récemment l'énergie de formation de ncx de Si dopés avec le bore et le phosphore dans le cas de ncx partiellement passivés avec l'hydrogène [94]. La figure I.22.a montre une structure d'un nc dopé avec le bore et le phosphore. L'évolution des énergies de formation des dopants en fonction de leur localisation, qui s'étend tout au long du nc en passant par son centre (Figure I.22.a), est montrée sur la Figure I.22.b. Les auteurs de la référence [94] ont constaté que l'évolution de l'énergie de formation du bore est plus plate par rapport à celle du phosphore, par conséquent, ils ont conclu que le bore a une meilleure chance de s'étendre de la surface vers le volume du nc par rapport au phosphore [94]. Ce résultat est complètement contradictoire avec le comportement des dopants à l'interface Si / SiO<sub>2</sub> à l'échelle macroscopique où le coefficient de ségrégation du bore, à l'inverse de celui du phosphore, est en faveur du SiO<sub>2</sub>.

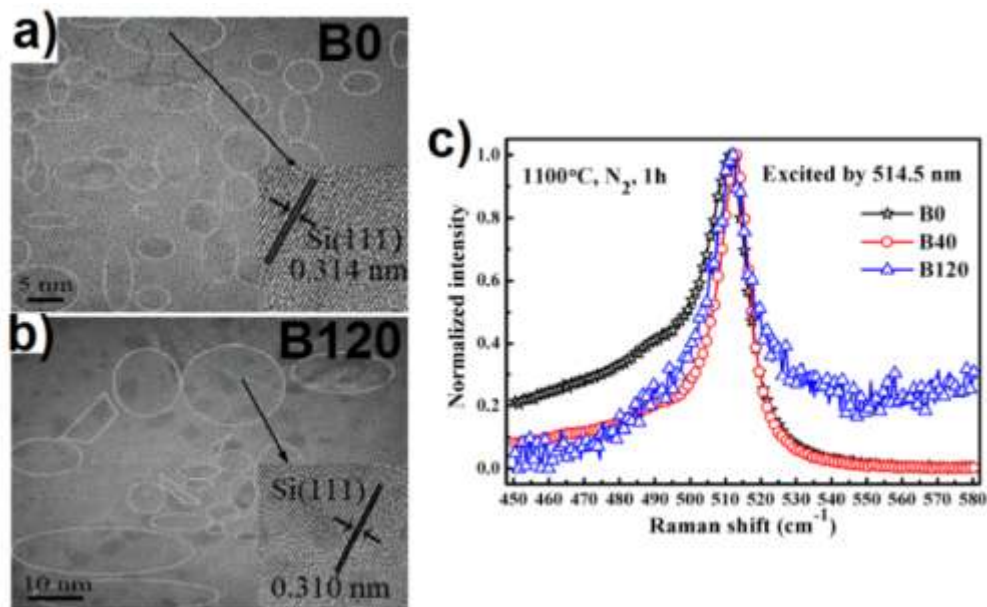


**Figure I.22** a) Structure du nc étudié contenant une carence d'hydrogène (site 5). Le site 0 représente le centre du nc. b) Courbes d'énergies du P et du B le long du trajet 4' → 5 [94].

### 1.5.2.2 Détermination expérimentale

A l'inverse des travaux théoriques, la détermination expérimentale de la position des dopants est plutôt difficile surtout dans le cas de ncx enfouis dans des matrices.

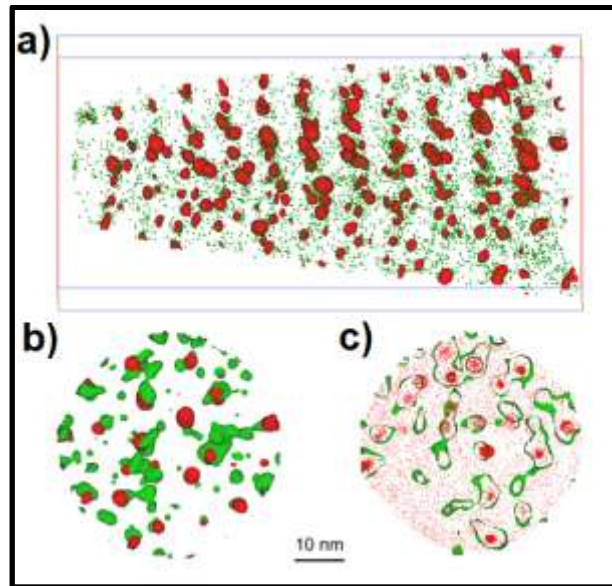
Récemment, Xie et al. ont étudié la synthèse et le dopage avec le bore de ncx de Si enfouis dans un film de  $\text{SiO}_2$ . La méthode de croissance des ncx dopés est la co-pulvérisation suivie par un recuit thermique à 1100 °C pendant 1h [68]. La position en site substitutionnelle du bore dans le réseau cristallin des ncx est mise en évidence par la diminution de la distance interréticulaire des plans (111) des atomes de silicium constituant les ncx dopés avec le bore (Figure I.23.b) Cette étude a été complétée par des analyses par spectroscopie Raman qui ont permis d'observer l'effet Fano c'est-à-dire un élargissement du pic Raman des ncx de Si côté faibles fréquences suite à leurs dopages avec le bore, comme montré sur la Figure I.23.c.



**Figure I.23** Images de microscopie électronique en haute résolution (HRTEM) en coupe transversale d'un film d'oxyde riche en silicium intrinsèque (B0) (a), et dopés B (B120) (b). c) Spectres Raman de ncx de Si intrinsèque (B0) et de ncx dopés B (B40, B120) [68]

Gnaser et al. ont étudié la position des atomes de phosphore dans une couche d'oxynitride riche en silicium SRON (pour Silicon Rich OxyNitride) formée par dépôt chimique en phase vapeur. La technique qui a permis la localisation du phosphore dans la couche de SRON est la Sonde Atomique Tomographique (SAT) [51]. L'image I.24 reporte un exemple d'un volume analysé en SAT où nous constatons la formation d'amas de Si entourés par des atomes de phosphore. Les analyses de ces images montrent que les ncx de Si ne contiennent que seulement ~ 1 % de phosphore confortant l'effet d'auto-purification des ncx de Si observé par les théoriciens [89 – 91].





**Figure 1.22** a) Distribution 3D du volume analysé. Les points verts sont les atomes de phosphore et les points rouges représentent la surface de l'iso-concentration de silicium. b) Silice (épaisseur 8 nm) extraite à partir de la distribution montrée dans a, vue le long de la direction z. c) Tranche transversale de b (épaisseur 0,5 nm) avec des iso-concentration de Si (> 65 %) et des iso-concentrations de P (> 0,6 %) [51].

En plus des ncx de Si, la synthèse ionique a été largement utilisée pour croître des ncx binaires de composés III-V et II-VI et également des ncx d'alliages d'éléments II et VI.

Dans la partie suivante, nous présentons une étude bibliographique sur la synthèse ionique de ncx de semi-conducteurs composés dans des matrices isolantes et semi-conductrices.

### 1.6 Synthèse ionique des nanocristaux composés

La synthèse ionique peut être une méthode attractive pour la production de ncx semi-conducteurs III-V. Ces semi-conducteurs sont réalisés, jusqu'à maintenant, en couches minces par croissance épitaxiale sur un substrat binaire avec un paramètre de maille le plus proche possible de celui du matériau III-V.

De plus, les matériaux III-V sont fragiles en particulier thermiquement dans la mesure où l'arsenic est un élément volatil qui a tendance à quitter la surface dès qu'on dépasse des températures de l'ordre de 500 °C. Il est donc intéressant de mettre au point des procédés d'encapsulation pour limiter les dégradations du matériau en surface lors de la réalisation des dispositifs et, justement, la synthèse ionique pourrait être une solution efficace vue que les ncx sont encapsulés par défaut dans des matrices et par conséquent, protégés de l'environnement extérieur.

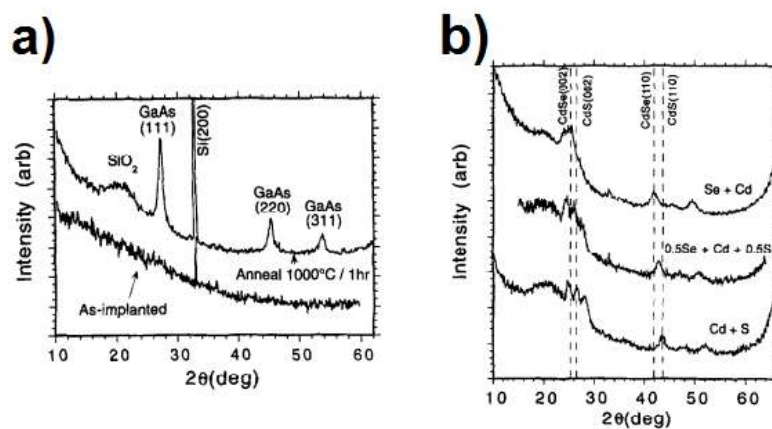
L'implantation séquentielle de différentes combinaisons d'ions peut être utilisée pour produire des ncx semi-conducteurs composés ou sous forme d'alliages dans différentes

matrices hôtes [95 – 117]. Les éléments constituant le composé semi-conducteur sont implantés avec des énergies permettant de superposer leurs profils d'implantation. Si les éléments sont insolubles dans la matrice et s'ils ont une forte affinité chimique entre eux, la croissance du composé pourrait avoir lieu lors du recuit de synthèse ou pendant l'implantation ionique à hautes températures [97 - 99, 102].

### 1.6.1 Synthèse dans SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

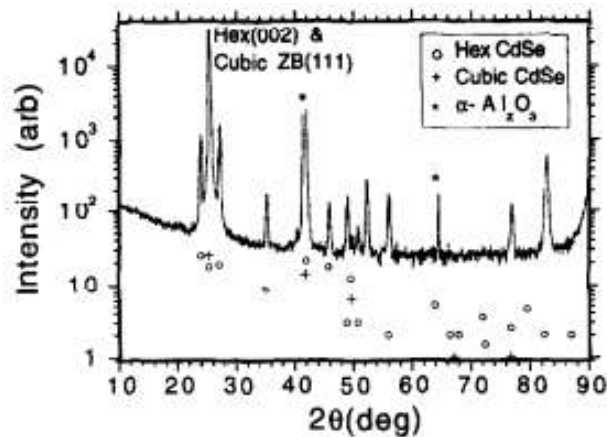
La Figure I.23.a montre que le GaAs peut être formé dans le SiO<sub>2</sub> [101]. La taille et la distribution de la taille dépendent fortement de l'ordre dans lequel les ions ont été implantés [104]. Si le gallium est implanté en premier, les ncx de GaAs résultant sont plus larges (diamètre jusqu'à 30 nm) que dans le cas où l'arsenic est implanté en premier (diamètre plus faible que 10 nm) après un recuit à 1000 °C. La différence de taille est probablement liée à la précipitation du gallium pour former des précipités de Ga larges quand il est implanté en premier. Ces précipités de Ga piègent l'arsenic implanté juste après, conduisant, ainsi, à des ncx de GaAs qui sont relativement larges [104].

Des ncx semi-conducteurs de II-VI peuvent être, également, produits dans le SiO<sub>2</sub> en implantant différentes combinaisons d'ions du groupe II et d'ions du groupe VI suivi par un recuit [96], comme montré sur la Figure I.23.b. La diffraction des rayons-X montre que le CdS et le CdSe sont formés en implantant le Cd+S et le Se+Cd, respectivement. Dans le cas du Cd+0,5Se+0,5S, les pics de diffraction sont intermédiaires à ceux du CdS et CdSe indiquant, ainsi, que l'alliage CdSe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub> est formé par l'implantation des trois ions. Ce résultat est conforté par des mesures Raman effectuées sur ces échantillons. Le diamètre des ncx est typiquement inférieur à 10 nm [96].



**Figure I.23** a) Diffraction des rayons-X montrant la formation de ncx de GaAs dans le SiO<sub>2</sub>. Doses égales ( $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) de Ga et d'As ont été implantées dans un film de SiO<sub>2</sub> sur Si [101]. b) Diffraction des rayons-X suivant l'implantation avec des doses égales ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) d'ions de groupe II et d'ions de groupe IV à des énergies permettant la superposition des profils. Ces échantillons ont été recuit à 1000 °C / 1 h [96].

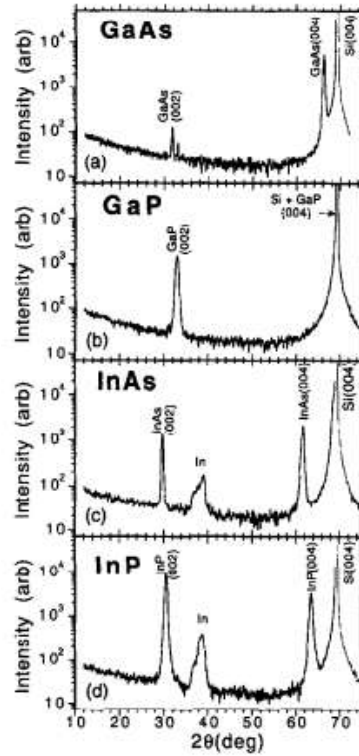
Des ncx de CdSe peuvent être également formés dans une matrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par implantation ionique [100, 101, 105]. La Figure I.24 montre la diffraction des rayons-X dans le cas de ncx de CdSe enfouis dans une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'après cette figure, les ncx de CdSe peuvent exister sous forme de structures hexagonales ou cubiques. Les résultats des rayons-X montrent que la structure hexagonale des ncx de CdSe est favorable si l'implantation est réalisée à des températures élevées de telle sorte que la matrice d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne devienne pas amorphe durant l'implantation. En revanche, la phase cubique du CdSe est favorable si l'implantation rend la matrice amorphe [106].



**Figure I.24** Diffraction des rayons-X montrant des ncx de CdSe dans  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dose égales ( $4,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) de Se (à 330 keV) et de Cd (à 450 keV) ont été implantés à 600 °C et après recuits à 1000 °C/1 h [106].

### 1.6.2 Synthèse dans Si

La technique de synthèse par faisceaux d'ions peut être, également, utilisée pour croître des ncx composés dans le silicium [95, 100, 102]. Les résultats de diffractions des rayons-X dans le cas de divers ncx semi-conducteurs de III-V formés par faisceau d'ions dans le silicium sont montrés sur la Figure I.25 [106]. Le balayage  $\theta - 2\theta$  tout au long de la direction [001] du Si montre l'apparition du pic de diffraction du Si (004). En outre, les mesures de diffractions des rayons-X contiennent plusieurs pics qui proviennent du GaAs, GaP, InAs et InP montrant, ainsi, que tous ces composés sont formés avec succès dans le Si. Ces composés sont orientés selon leurs plans (001) parallèlement aux plans (001) du Si [106]. Les implantations ioniques dans le silicium ont été effectuées à 500 °C pour préserver la structure cristalline du Si. Les mesures montrées sur les Figures I.25.a b et d ont été réalisées sur les échantillons implantés et recuits, par contre, la mesure montrée sur la Figure I.25.c a été effectuée sur l'échantillon implanté et non recuit. Des pics de diffractions provenant de l'indium ont été observés dans le cas de l'InAs et de l'InP montrant qu'une quantité d'indium précipite dans la matrice sous forme de précipités d'In [106, 107].

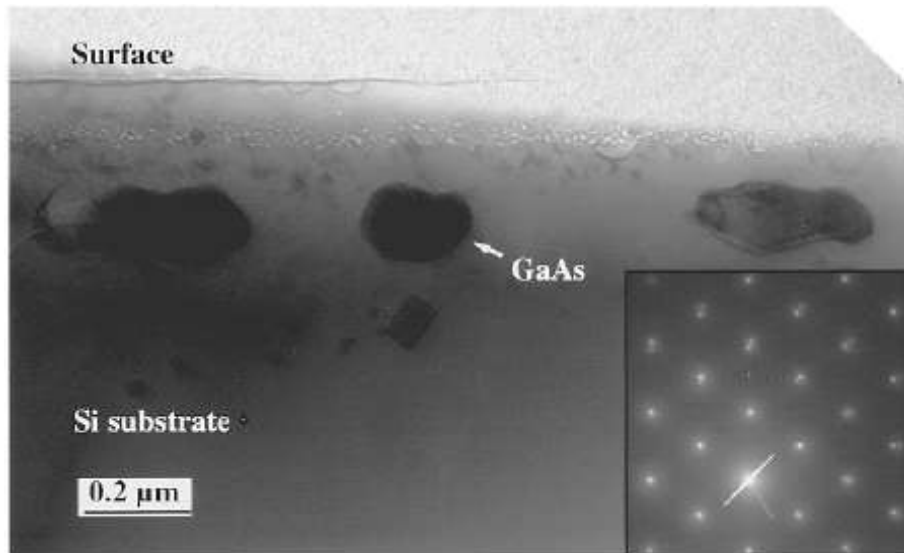


**Figure I.25** Résultats de diffraction de rayons-X montrant la présence d'un groupe de semi-conducteurs de III-V formés par implantation séquentielle dans le Si. Les implants ont été faits à 500 °C. Les doses et les énergies utilisées sont : (a)  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  pour le Ga (470 keV) et l'As (500 keV), (b)  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour le P (70 keV) et le Ga (160 keV), (c)  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  pour l'As (180 keV) et l'In (220 keV) et (d)  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  pour le P (120 keV) et l'In (320 keV). Ces implantations ont été suivies par des recuits de croissance à 1000 °C/ 1 h pour (a) et (b) et 800 °C/ 1 h pour (d). L'échantillon (c) n'a subi aucun recuit [106].

Dans le cas de GaAs dans Si, la microstructure et la taille des ncx dépendent énormément de l'ordre d'implantations. En effet, les ncx de GaAs sont relativement larges si le gallium est implanté en premier (diamètre de quelque centaine de nm), par contre, si l'arsenic est implanté en premier, les ncx sont plus petits [106]. La différence de taille qui dépendant de l'ordre d'implantation est liée, d'après la référence [106], à la précipitation du gallium pour former des précipités de Ga larges si le gallium est implanté en premier car ce dernier est relativement insoluble dans le Si. Et comme l'arsenic est très soluble dans le silicium, quand il est implanté en premier il est censé rester uniformément distribué dans la matrice et censé, également, qu'il se recombine avec le gallium implanté après pour former de petits précipités de GaAs uniformément distribués dans le Si [106]. La variation de l'énergie libre nécessaire à la précipitation du GaAs à partir de la solution est estimée égale à -0,53 eV / atome à 1000 °C ce qui représente une force motrice très élevée pour la formation de ce composé dans Si [102].

White et al. [102] ont calculé l'évolution de l'énergie de formation du GaAs dans le silicium en fonction de la température de recuit. Et ils ont montré que la synthèse de

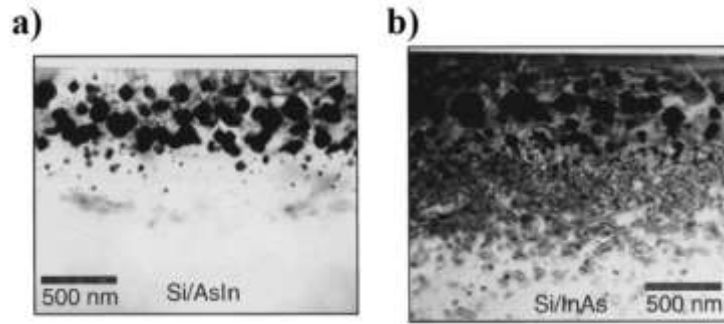
nanoprécipité de GaAs est possible à toutes les températures de recuit. Sur cette base de raisonnement, ils confirment la possibilité de croître une large gamme de composés dans le silicium, qui étendrait considérablement l'utilisation potentielle de la synthèse de ncx par faisceau d'ions à hautes doses. La Figure I.26 montre une image confirmant la synthèse de microstructure de GaAs dans une couche proche de la surface de Si par White et al.[102].



**Figure I.26** Microstructure de GaAs à la surface de Si implanté As et Ga à des dose égales ( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) et recuit à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h. L'image inset montre les points de diffraction des électrons [102].

Des analyses structurales en utilisant diverses techniques (diffraction rayons-X, spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), images de microscopie électronique en transmission (MET)) montrent que l'ordre d'implantation affecte, également, la taille et la distribution de tailles des ncx d'InAs enfouis dans le Si [108]. Quand l'arsenic est implanté en premier des ncx d'InAs sont formés dans la même couche dans le Si [108, 109]. En revanche, l'implantation de l'indium suivie par l'arsenic donne lieu à des ncx de différentes tailles localisées séparément dans la matrice [108, 109]. La Figure I.27 montre des images de MET mettant en évidence l'effet de l'ordre de l'implantation ionique sur les propriétés microstructurales des ncx d'InAs formés dans le Si.

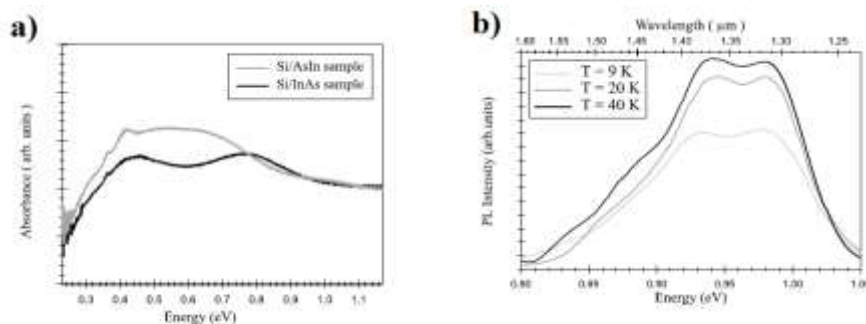
Les propriétés optiques des ncx d'InAs sont, également, affectées par l'ordre d'implantation. Des mesures d'absorption ont été réalisées sur les échantillons Si/(As+In) (implantation d'As puis d'In dans Si) et Si/(In+As) (implantation d'In puis d'As dans Si) dont leurs images MET sont montrés sur les Figures I.27 a et b, respectivement. La couche de silicium implantée, dans les deux cas, a subit un premier recuit à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h sous une atmosphère hydrogénée ( $\text{Ar} + 4 \text{ } \%$   $\text{H}_2$ ) et après un recuit à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h sous Ar [109].



**Figure I.27** Images de MET des échantillons implantés et recuits : Si/(As+In) (implantation d'As puis d'In Si) (a) et Si/(In+As) (implantation d'In puis d'As dans Si) (b) [109].

Les spectres d'absorption réalisés sur les échantillons Si/(As+In) et Si/(In+As) sont reportés sur la Figure I.28.a. Le spectre d'absorption de l'échantillon Si/(As+In) montre une large bande d'absorption dans la région 0,4 – 0,8 eV, par contre, le spectre de l'échantillon Si/(In+As) contient deux bandes d'absorption situées à 0,45 et 0,9 eV. Ce premier résultat pourrait être expliqué par une distribution bimodale des ncx d'InAs dans l'échantillon Si/(In+As) [108].

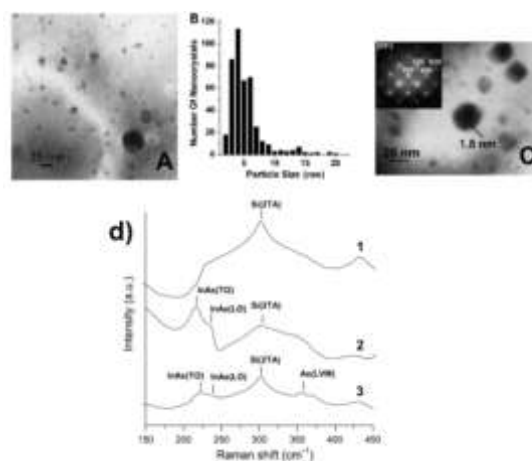
Des mesures de photoluminescence (PL) ont été également effectuées sur ces échantillons et elles sont montrées sur la Figure I.28.b. Elles révèlent la présence d'une large bande de PL située à 0,83 - 1,03 eV issue, probablement, de la recombinaison de l'exciton au sein des ncx d'InAs présents dans l'échantillon Si/(As+In), par contre, aucune PL n'a été observée dans le cas de l'échantillon Si/(In+As), probablement, à cause du nombre très important de défauts (observés par MET) présents dans cet échantillon sachant que ces défauts n'existent pas dans l'échantillon Si/(As+In) [109].



**Figure I.28** a) Spectres d'absorption dans l'infrarouge des échantillons Si/(As+In) (Si/AsIn sample) et Si/(In+As) (Si/InAs sample). b) Evolution des spectres de PL de l'échantillon Si/(As+In) en fonction de la température de mesure [109]

Récemment, des études plus approfondies ont été portées sur l'influence du type et du bilan thermique du recuit de croissance des ncx d'InAs sur la diffusion des éléments implantés dans le silicium pendant le recuit afin d'extraire les conditions du recuit les plus optimales permettant de croître des ncx uniformément distribués dans la matrice [100 – 117].

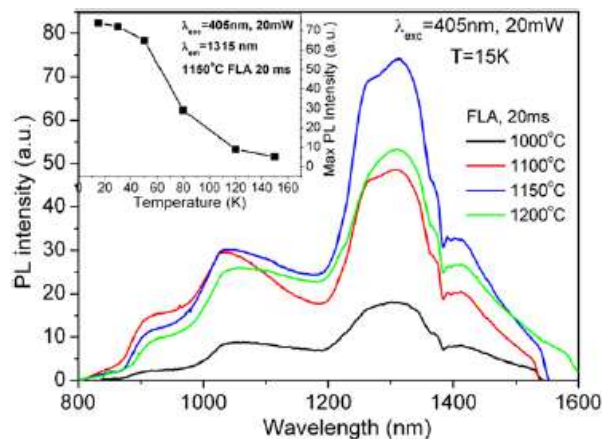
Komarov et al. [110 - 114] ont formé des ncx d'InAs dans le silicium par implantation séquentielle d'arsenic (245 keV,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) et d'indium (350 keV,  $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) suivie par un recuit thermique à 900 °C pendant 45 min. Des analyses en RBS sur l'échantillon implanté et recuit montrent une nette diminution de la quantité des atomes d'As et d'In à cause de leur diffusion vers la surface du silicium et leur évaporation pendant le recuit [110]. Par contre, cette diminution n'a pas empêché la croissance de ncx d'InAs lors du recuit d'après les images de MET montrés sur les Figures I.29.a et b mais avec une distribution de tailles assez large comme montré sur l'histogramme de la Figure II.29.b (tailles variant entre 3 et 20 nm). Des mesures de Spectroscopie Raman ont été également réalisées sur la couche de silicium implantée et recuite montrées sur la Figure I.29.d mettant en évidence l'apparition de pics Raman associés à l'InAs TO (Transversale Optical) et LO (Longitudinale Optical). Les pics Raman de l'InAs TO et LO apparaissent même dans le spectre de l'échantillon implanté et non recuit mettant en évidence la synthèse de ncx d'InAs pendant l'implantation ionique [110] comme cela avait été déjà observé auparavant par White et al. [106]. Les pics Raman associés à l'InAs sont moins prononcés dans le spectre de l'échantillon recuit, probablement à cause de la diminution de la quantité des espèces implantés après recuit. La guérison des défauts créés dans le silicium durant l'implantation ionique après le recuit est confirmée via l'apparition du pic Raman de Si (2TA) (Transversal Acoustic) dans le spectre Raman de la couche de silicium implantée et recuite (Figure I.29.d).



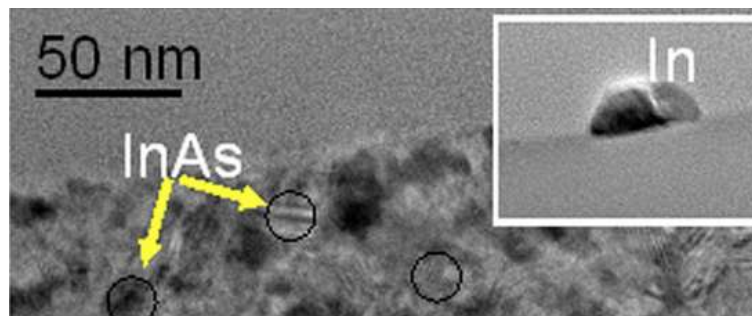
**Figure I.29** Images de microscopie électronique en transmission, vue en plan, réalisées en champ clair (A, C) et distribution de tailles des ncx d'InAs enfouis dans la couche de silicium implantée et recuite (B). D. Spectres Raman du substrat de silicium (1), de la couche de silicium implantée As et In (2) et recuite à 900 °C pendant 45 min (3) [110].

Malgré la formation des ncx d'InAs après recuit, les problèmes associés à la diffusion des éléments implantés [110] et aux défauts étendus créés lors des implantations [108] sont toujours présents. Pour résoudre ces problèmes, les auteurs des références [115 – 117] ont

introduit un nouveau type de recuit. Il s'agit du « Flash Lamp Annealing » (FLA) de l'ordre de quelques ms à 1000 – 1200 °C qui est appliqué aux échantillons implantés avec l'arsenic et l'indium à hautes doses et préchauffés après implantation à 600 °C pendant 1 min dans un four de « Rapid Thermal Annealing » (RTA) [115]. Les mesures RBS réalisées sur les échantillons recuits par FLA ne montrent aucune diffusion des éléments implantés et recuits à des températures jusqu'à 1100 °C [115]. D'après Prucnal et al [115], ce résultat ne peut pas exclure l'hypothèse qu'une quantité d'atomes des éléments implantés pourrait diffuser sans qu'elle soit détectée à cause de la limite de sensibilité de la RBS. D'après la référence [115], la bande de PL située à 1300 nm (Figure I.30) correspond à des ncx d'InAs ayant un diamètre moyen égal à 7,5 nm. L'évolution de l'intensité de la bande de PL située à 1315 nm en fonction de la température de recuit reportée dans l'encart de la Figure I.30 montre que le signal de la PL n'a été observé qu'à partir des températures de mesure de 150 K. Bien que les ions d'arsenic ont été implantés avant les ions d'indium, des cristallites d'In de forme pyramidale ont été observé par MET à la surface du silicium après recuit à 850 °C pendant 1 min (Figure I.31) montrant, ainsi, la contradiction des résultats expérimentaux.



**Figure I.30** Evolution des spectres de PL de la couche de silicium implantée As et In en fonction de la température de recuit. La durée du recuit FLA est fixe et elle vaut 20 ms. La figure en inset montre l'évolution de l'intensité de la PL située à 1300 nm en fonction de la température de mesure de la PL [115].



**Figure I.31** Image MET de la couche de silicium implantée séquentiellement avec l'arsenic puis l'indium et recuit à 850 °C pendant 1 min [115].



Plusieurs résultats expérimentaux qui existent dans la littérature démontrent la possibilité de réaliser des ncx composés binaires de III-V par implantation ionique suivie par un traitement thermique bien adapté, toutefois, à notre connaissance, la possibilité de croître des ncx plus complexes (ternaires) n'a jamais été investigués en détail.

De plus, la possibilité de jouer sur les compositions de tels alliages offre un degré de liberté pour contrôler indépendamment la largeur de la bande interdite et le paramètre de maille du cristal. La figure I.32 représente les variations de la largeur de la bande interdite de l'alliage en fonction du paramètre cristallin, qui varie lui même avec la composition. Ce diagramme montre qu'il est possible d'obtenir des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une large gamme.

Le contrôle de la largeur de la bande interdite des ncx de semi-conducteurs III-V dépend évidemment de leur composition chimique mais aussi, probablement, de l'état de contrainte des nanopréciptés (confinement quantique).

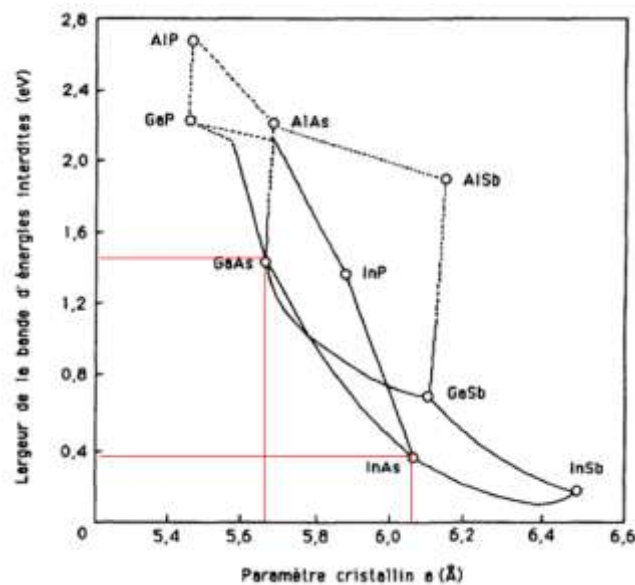


Figure I.32 Largeur de bande interdite en fonction du paramètre cristallin pour les alliages III-V.

## **1.7 Conclusion et objectifs de la thèse**

L'implantation ionique est une technique standard de la microélectronique, utilisée, en particulier, pour le dopage localisé du silicium (création de jonction), et donc tout procédé fondé sur cette technique est directement transférable au niveau industriel. Outre ces applications routinières, elle s'est également avérée être une technique puissante pour la synthèse de nanoprecipités enfouis dans différentes matrices permettant de créer des nanomatériaux aux propriétés particulières.

Dans le laboratoire ICube, nous disposons d'un implanteur ionique. Par conséquent, nous avons utilisé les potentialités de la synthèse ionique pour créer des ncx de Si dopés enfouis dans SiO<sub>2</sub> et également des ncx binaires et ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  enfouis directement dans le silicium. A notre connaissance, nous sommes les premiers à travailler sur le dopage de ncx de Si par l'implantation successive d'ions Si<sup>+</sup> et d'ions dopants suivie par une étape de recuit thermique. Des ncx binaires de GaAs et d'InAs enfouis dans le silicium ont été déjà étudiés dans la littérature, par contre, la possibilité de créer des ncx ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  n'a jamais été investiguée. Il s'agit donc de la deuxième partie de ce travail : la création de ncx ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  dans le silicium avec des compositions chimiques (paramètre de maille), x, variables et par conséquent, avec des énergies de gap ajustables.

Le contrôle de l'énergie du gap des ncx de Si dopés et des ncx ternaires en fonction de la taille (la dose) est une caractéristique très intéressante pour tout ce qui est application optoélectronique et en particulier les cellules solaires de troisième génération.

## **Références du Chapitre I**

- [1] M. D. Archer, A. J. Nozik, Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion, Vol. 3, Chapter 3. Imperial College Press, (2007).
- [2] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. **59**, 3168-3170 (1995).
- [3] S. S. Dosanjh, E. F. Bowser, and J. J. Harris, Appl. Phys. Lett. **64**, 2142 (1994).
- [4] 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, Thin Solid Film **516**, 6748-6756 (2008).
- [5] P. Harrison, Quantum Wells, Wires and Dots : Theoretical and Computational Physics of Semi-conductor Nanostructures, 3rd edition, Wiley, 2010.
- [6] I. M. Kupchak, D. V. Korbutyak, Y. V. Kryuchenko, A. V. Sachenko, I. O. Sokolovskii, O. M. Sreseli, Semiconductors **40**, 94-103 (2006).
- [7] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, and F. Huisken, Physical Review B **73**, 235318 (2006).
- [8] L. Brus, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-22, No. 9 (1986).
- [9] T. Takagahara, K. Takeda, Physical Review B **46**, 15578 (1992).
- [10] Y. Kanemitsu, Journal of Luminescence **70**, 333–342 (1996).
- [11] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. **56**, 2379 – 2380 (1990).
- [12] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, Physical Review B **62**, 16820 – 16825 (2000).
- [13] T.-Y. Kim, N.-M. Park, K.-H. Kim, Appl. Phys. Lett. **85**, 5355 – 5357 (2004).
- [14] T.-W. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim, and S.-J. Park, Appl. Phys. Lett. **88**, 123102, (2006).
- [15] A. Puzder, A. J. Williamson, J. C. Grossman, and G. Galli, Journal of Chemical Physics, **117**, 6721–6729 (2002).
- [16] E. -C. Cho, M. A. Green, G. Conibeer, D. Song, Y.-H. Cho, G. Scardera, S. Huang, S. Park, X. J. Hao, Y. Huang, and L. V. Dao, Advances in OptoElectronics **2007**, Article ID 69578.
- [17] J. Valenta, N. Lalic, J. Linnros, Appl. Phys. Lett. **84**, 1459 (2004).
- [18] 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, Thin Solid Films **516**, 6748 (2008).
- [19] L. M. Peter, Phil. Trans. R.Soc. A **369**, 1840-1856 (2011).

- [20] S. Lee, S. Huang, G. Conibeer, M.A. Green, Energy Procedia **10**, 20-27 (2011).
- [21] N. V. Yastrebova, High-efficiency multi-junction solar cells : Current status and future potential,2007,<http://sunlab.site.uottawa.ca/pdf/whitepapers/HiEfficMjScCurrStatus&FuturePotential.pdf>.
- [22] C. H. Henry, J. of Appl. Phys. **51**, 4495-4500 (1980).
- [23] J.H. Chen, T.F. Lei, D. Landheer, X.Wu, M.W. Ma,W.C.Wu, T.Y. Yang, T.S. Chao, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 6586 (2007).
- [24] G.F. Brown, J. Wu, Laser & Photon. Rev. **3**, (2009).
- [25] S. S. Lo, T. Mirokovic, C.-H. Chuang, C. Burda, G. D. Scholes, Advanced Materials **23**, 180-197 (2011).
- [26] S. Park, E.-C. Cho, D. Song, G. Conibeer, M. A. Green, Solar Energy Materials & Solar Cells **93**, 684-690 (2009).
- [27] M. A. Green, Physica E **14**, 65-70 (2002).
- [28] A. M. Kechiantz, L. M. Kocharyan, H. M. Kechiyants, Nanotechnology **18**, 405401 (2007).
- [29] A. Luque, A. Marti, C. Stanley, Nature Photonics **6**, (2012).
- [30] G. Gonzalez-Diaz, J. Olea, I. Martil, D. Pastor, A.Marti, E. Antolin, A.Luque, Solar Energy Materials & Solar Cells **93**, 1668-1673, (2009).
- [31] A. J. Nozik, Physica E **14**, 115-120 (2002).
- [32] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, Science **334**, 1530 (2011).
- [33] W.D. Brown, IEEE Press Series 1997.
- [34] International Technology Roadmap for Semiconductor, 2011 update, [www.itrs.net/links/2011ITRS/Home2011.htm](http://www.itrs.net/links/2011ITRS/Home2011.htm).
- [35] G. Molas et al., Proceeding of International Electron Device Meeting 2007, 453-456 (2007).
- [36] H. Tanakamaru et al., IEEE International Memory Workshop Technical Digests,1-4, (2010).
- [37] K. Kim et al., IEEE International Electron Device Meeting Technical Digest,,323-326 (2005).
- [38] D. Wellekens et al., IEEE European Solid State Device Research Conference Proceeding, 238-241 (2006).
- [39] P. Blomme et al., IEEE Electron Device Letters **33**, 333-335 (2012).

- [40] M. Van Duuren et al., IEEE International Conference on Integrated Circuits Design and Technology Proceeding.,1-4 (2006).
- [41] K. Prall et al., IEEE Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop Proceeding., 5-10, (2007).
- [42] J. Sel et al., IEEE International Electron Devices Meeting Technical Digest.,. 327-330 (2005).
- [43] J. Sel et al., 21st IEEE Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop, 54-55 (2006).
- [44] C.H. Lee et al., Symposium on VLSI Technology, Digest of Technical Papers.,. 21-22 (2006).
- [45] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [46] V. Lehman and U. Gösele, Appl. Phys. Lett, **58**, 856, (1991).
- [47] A. G. Culis, L. T. Canham, and P. D. J. Caicot.. J. Appl. Phys. **82**, 908 (1997).
- [48] W. Tlieiß. Surf, Sei. Reports **29** , 91 (1997).
- [49] R. Nishimura, H. P. Wu, H. Fujinurna, and K. Takayanagi. Proceedings of the international centennial symposium on the electron, (1997).
- [50] H-P. Wu, A. Okano, and K. Takayanagi. Appl.Phys. A **71**,643 (2000).
- [51] H. Gnaser, S. Gutsch, M. Wahl, R. Schiller,M. Kopnarski, D. Hiller, and M. Zacharias, Journal of Applied Physics **115**, 034304 (2014).
- [52] P. Photopoulos and A. G. Nassiopoulou.. Appl. Phys. Lett. 77,1816 (2000).
- [53] F. Iacona, G. Franzò, E. Ceretta Moreira, and F. Priolo, J. Appl. Phys.**89**, 8354 (2001).
- [54] P. Photopoulos, A. G. Nassiopoulou, D. N. Kouvatsos, and A. Travlos. Appl. Phys. Lett. **76**, 3588 (2000).
- [55] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitho, T. Fujita, and N. Itoh,. J. Appl. Phys. **75**,7779 (1994).
- [56] J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Withrow, and Y. Chen, J. Appl. Phys. **78**, 4386 (1995).
- [57] W. Skorupa, R. A. Yankov, I. E. Tyschenko, H. Fröb, T. Böhme, and K. Leo, Appl. Phys. Lett. **68**, 2410 (1996).
- [58] W K. S. Mm, K. V. Shcheglov. C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersna, and A. Polman, Appl. Phys. Lett. **69**, 2033 (1996).
- [59] J. Lirinros, N. Lalic, A. Galeckas, arid V. Grivickas, J. Appl. Phys. **86**, 6128 (1999).
- [60] G. Franzò, V. Vinciguerra, and F. Priolo, Appl. Phys. A **69**, 3 (1999).

- [61] G. Franzò, E.C. Moreira, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, and C. Spinella, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rev. B **175**, 140 (2001).
- [62] S. Charvet, R. Madelon, and R. Rizk, Solid-State Electron **45**, 1505 (2001).
- [63] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, and S. Hayashi, Appl. Phys. Lett. **85**, 1158 (2004).
- [64] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, and S. Hayashi, Appl. Phys. Lett. **87**, 211919 (2005).
- [65] K. Sato, K. Niino, N. Fukata, K. Hirakuri, and Y. Yamauchi, Nanotechnology **20**, 365207 (2009).
- [66] X. Pi, Q. Li, D. Li, and D. Yang, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 2941 (2011).
- [67] M. Fukuda, M. Fujii, H. Sugimoto, K. Imakita, and S. Hayashi, Opt. Lett. **36**, 4026 (2011).
- [68] M. Xie, D. Li, L. Chen, F. Wang, X. Zhu, and D. Yang, Appl. Phys. Lett. **102**, 123108 (2013).
- [69] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois and C. Reynaud, Appl. Phys. Lett. **80**, 4834 (2002).
- [70] M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M. A. Laguna and V. Paillard, Phys. Rev. B **56**, 6958 (1997).
- [71] W. Schockley, "Forming Semiconductive Devices By Ionic Bombardment", US Patent 2787564 (1954).
- [72] G.W. Arnold, J. Appl. Phys. **46**, 4466 (1975).
- [73] SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter, Program Manual J. F. Ziegler, 1996.
- [74] S.M. Sze, "Semiconductor devices", Wiley, New York, 1985.
- [75] C. Lehmann, NorthHolland Publishing Company,(1977).
- [76] I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [77] C. Wagner, Z. Elektrochem **65**, 581 (1961).
- [78] A.J. Ardell, Acta. Meta. **20**, 61 (1972).
- [79] K.-H. Heinig, T. Müller, B. Schmidt, M. Strobel, and W. Möller, App. Phys. A, Materials-Science-Processing A **77**, 17 (2003).
- [80] J.P. Stoquert, R. Cerruti, PIANO, summer school proceedings, 2005.
- [81] B Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada and A. Claverie, J. Appl. Phys. **91**, 798 (2002)
- [82] X. D. Pi and C. Delerue, Phys. Rev. Lett. **111**, 177402 (2013).

- [83] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.* **7**, 442 (2008).
- [84] I. Perez-Wurfl, X. J. Hao, A. Gentle, D.-H. Kim, G. Conibeer, and M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 153506 (2009).
- [85] X. J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn, Y. S. Shen, S. C. Park, G. Conibeer, and M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 273 (2009).
- [86] S. W. Park, E.-C. Cho, D. Y. Song, G. Conibeer, and M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 684 (2009).
- [87] X. J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, Y. S. Shen, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, G. Conibeer, and M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1524 (2009).
- [88] X. Pi, *J. Nanomater.* **2012**, 912903 (2012).
- [89] G. M. Dalpian and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226802 (2006).
- [90] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, and S. Ossicini, *Phys. Rev. B* **72**, 113303 (2005).
- [91] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, and D. J. Norris, *Nature* **436**, 91 (2005).
- [92] X. Chen, X. Pi, and D. Yang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 661 (2011).
- [93] X. Pi, X. Chen, and D. Yang, *J. Phys. Chem. C* **115**, 9838 (2011).
- [94] J. Ma, S.-H. Wei, N. R. Neale, and A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 173103 (2011).
- [95] P. Madakson, E. Ganin and J. Karasinski, *J. Appl. Phys.* **67**, 4053 (1990).
- [96] C.W. White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Withrow, D.M. Hembree, D.O. Henderson, A. Ueda, Y.S. Tung and R. MU, *Mater. Res. Sot. Symp. Proc.* **396**, 377 (1996).
- [97] S. Yu. Shiryayev, A. Nylandsted Larsen and M. Deicher, *J. Appl. Phys.* **72**, 410 (1992).
- [98] S. Yu. Shiryayev and A. Nylandsted Larsen, *Nucl. Instr. and Meth. B* **80/81**, 846 (1993).
- [99] A.K. Rai, R.S. Bhattacharya and S.C. Kung, *Mater. Lett.* **13**, 35 (1992).
- [100] C.W. White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Withrow, R.A. Zuhr, Y. Chen, D.M. Hembree, R.H. Magruder and D.O. Hender- son, *Mater. Res. Sot. Symp. Proc.* **358**, 169 (1995).
- [101] C.W. White, J.D. Budai, J.G. Zhu, S.P. Withrow, R.A. Zuhr, D.M. Hembree, D.O. Henderson, A. Ueda, Y.S. Tung, R. Mu and R.H. Magruder, *J. Appl. Phys.* **79**, 1876 (1996).
- [102] C.W. White, J.D. Budai. J.G. Zhu, S.P. Withrow and M.J. Aziz, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2389 (1996); Addendum, *Appl. Phys. lett.* **69**, 2297 (1996).
- [103] R.H. Magruder, J.E. Wittig and R.A. Zuhr, *J. Non-Cryst. Solids* **163**, 162 (1993)
- [104] J.G. Zhu, C.W. White, D.J. Wallis, I.D. Budai, S.P. Withrow and D.O. Henderson, *Mater. Res. Sot. Symp. Proc.* **396**, 447 (1996)

- [105] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, S.J. Pennycook, D.M. Hembree, Jr., D.S. Zhou, T. Yo-Dihn and R.H. Magruder, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **316**, 487 (1994).
- [106] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhu, S.J. Pennycook, R.A. Zuhr, D.M. Hembree Jr, D.O. Henderson, R.H. Magruder, M.J. Yacaman, G. Mondragon, S. Praver, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **127/128**, 545-552 (1997).
- [107] S. Yu. Shiryayev, A. Nylandsted Larsen and M. Deicher, *J. Appl. Phys.* **72**, 410 (1992).
- [108] A. L. Tchebotareva, J. L. Brebner, S. Roorda, C. W. White, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **175/177**, 187-192 (2001).
- [109] A. Tchebotareva, J. L. Brebner, S. Roorda, P. Desjardins, and C. W. White, *J. Appl. Phys.* **92**, 4664 (2002).
- [110] F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch, A. Kamarou, O. Milchanin, S. Grachnyi, A. Mudryi, A. Ivaniukovich, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **266**, 3557 (2008).
- [111] F. Komarov, L. Vlasukova, O. Milchanin, A. Komarov, W. Wesch, and A.K. Togambayeva, *Lithuanian Journal of Physics* **49**, 105 (2009).
- [112] F. F. Komarova, O. V. Mil'chanin, L. A. Vlasukova, W. Wesch, A. F. Komarova, and A. V. Mudryi, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **74**, 252–255 (2010).
- [113] F. Komarov, L. Vlasukova, O. Milchanin, A. Mudryi, J. Zuk, K. Pyszniak and M. Kulik, *Proceedings of the VIII International Conference ION 2010, Kazimierz Dolny, Poland, June 14–17, 2010*
- [114] F. F. Komarov, L. A. Vlasukova, O. V. Milchanin, M. V. Greben, A. V. Mudryi, W. Wesch, *Nanomaterials: Applications and Properties* **1**, 409 – 415 (2011).
- [115] S. Prucnal, M. Turek, A. Drozdziel, K. Pyszniak, S.Q. Zhou, A. Kanjilal, W. Skorupa, J. Zuk, *Appl Phys B* **101**, 315 (2010).
- [116] S. Prucnal, M. Turek, A. Drozdziel, K. Pyszniak, A. Wójtowicz, S.- Q. Zhou, A. Kanjilal, A. Shalimov, W. Skorupa, J. Zuk, *Cent. Eur. J. Phys.* **9**, 338-343 (2011).
- [117] S. Prucnal, S. Facsko, C. Baumgart, H. Schmidt, M. O. Liedke, L. Rebohle, A. Shalimov, H. Reuther, A. Kanjilal, A. Meucklich, M. Helm, J. Zuk, and W. Skorupa, *Nano Lett.* **11**, 2814–2818 (2011).



## **Chapitre II Techniques expérimentales mises en œuvre**

Le but de ce chapitre est la description des techniques utilisées pour la fabrication et la caractérisation structurale, optique et électrique des échantillons étudiés au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous nous intéressons à la préparation des couches (conditions des implantations ioniques, types et bilans thermiques des recuits) et dans une deuxième partie, les techniques d'analyse utilisées durant cette thèse seront abordées.

### **2.1 Dispositifs expérimentaux pour la synthèse des nanocristaux**

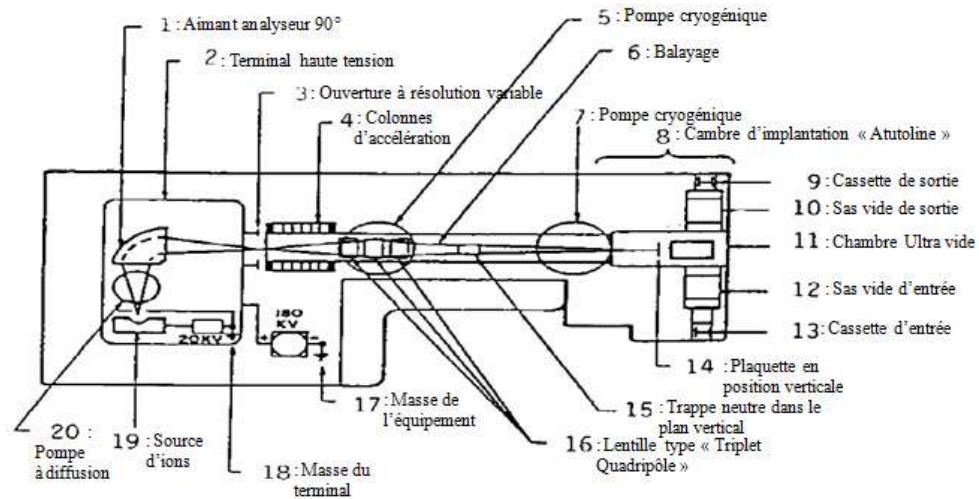
#### **2.1.1 Implanter ionique**

L'implanteur ionique que nous avons utilisé est un accélérateur électrostatique. Il permet d'accélérer des ions jusqu'à la masse 130 (Xe) à des tensions comprises entre 20 et 180 kV. L'implanteur ionique de 200 kV du laboratoire ICube est du type EATON 200MC. Il est équipé d'un aimant d'analyse pour la sélection en masse après une préaccélération de 20 kV. Les principaux composants d'un implanteur sont représentés dans la Figure II.1.

L'implanteur est constitué essentiellement de trois parties distinctes :

1. La source : c'est une source d'ions à filament (éléments solides ou gazeux) et les optiques d'extraction et de formation du faisceau produisent un faisceau d'ions positifs à énergie assez basse (15 KeV).
2. Mise en forme du faisceau : à la sortie de l'aimant, le faisceau passe à travers une ouverture de résolution, puis il est accéléré dans une colonne d'accélération (jusqu'à 180 kV). Après l'accélération, le faisceau est focalisé en traversant les lentilles quadripôles, puis il passe à travers un système de déflexion (pour éliminer les espèces neutres). Enfin, il est soumis à des plaques de balayage sur X et Y, afin de balayer toute la cible à implanter.
3. Chambre d'implantation : elle est dotée d'un goniomètre qui permet de positionner l'échantillon.

L'ensemble des trois parties est soumis à un vide poussé de l'ordre de  $10^{-6}$  torr.



**Figure II.1** Schéma de principe du faisceau d'ions pour l'implanteur NV3200.

### 2.1.2 Systèmes de recuit

Au laboratoire ICube, il existe différents systèmes disponibles pour recuire les couches implantées. Deux types de four disponibles ont été utilisés :

1. Four tubulaire Carbolite : ce four, à trois zones traditionnel chauffé par des résistances, est programmable jusqu'à 1100 °C. Les échantillons y sont placés dans un tube de quartz sous un flux de gaz. L'introduction et l'extraction rapides des échantillons des zones chaudes permettent de définir un temps de recuit assez précis. Les temps de montée sont de l'ordre de quelques minutes.
2. Four à recuit rapide (RTA) JIPELEC : la gamme de température du four RTA varie de quelques centaines de degré à 1300 °C et ceci sous balayage gazeux. Le chauffage est effectué par des lampes halogènes et la température est contrôlée par thermocouple. Ces recuits peuvent durer de plusieurs secondes à quelques minutes. Le cycle thermique est bien défini avec, en particulier, des temps de montée programmables de quelques secondes à quelques minutes.

## 2.2 Préparation des échantillons

### 2.2.1 Matrices hôtes

Dans le cas de fabrication des ncx III-V, les implants ont été effectués directement dans un substrat de silicium d'orientation <100>. Par conséquent, aucune préparation particulière n'a été réalisée sur cette matrice.

Par contre, dans le cas de la synthèse des ncx de Si dopés, la matrice implantée est l'oxyde de silicium. Les couches d'oxydes ont été réalisées dans la salle blanche du

laboratoire ICube et ont été obtenues par l'oxydation thermique d'un substrat de silicium. C'est la technique la plus couramment utilisée depuis les années 50, car c'est elle qui donne les oxydes de meilleure qualité, à l'origine du succès de la microélectronique à base de silicium.

Deux couches de SiO<sub>2</sub> ont été étudiées dans ce travail, d'épaisseur 50 et 200 nm, oxydées à partir de deux substrats de Si préalablement nettoyés. Le premier substrat utilisé pour croître l'oxyde d'épaisseur 50 nm est dopé n avec une résistivité assez faible de 0,4 – 0,75 Ω.cm (dopage avec le phosphore d'environ  $6 \times 10^{15} - 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) et le deuxième substrat utilisé dans le cas de l'oxyde d'épaisseur 200 nm est dopé p avec une résistivité plus élevée de 1 – 5 Ω.cm (dopage avec le bore d'environ  $3 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

Les oxydations thermiques du silicium ont été effectuées à 1050 °C pendant 32 min pour le SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 50 nm et à 1100 °C pendant 2h15 pour le SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm. Les deux oxydations ont été réalisées dans un four parcouru par un courant gazeux d'oxygène sec.

Un autre type de substrat a été utilisé. Il s'agit d'une couche de Si enrichie en <sup>28</sup>Si fabriquée par épitaxie par la société Isonics Corporation. L'oxyde <sup>28</sup>SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm correspondant à cette couche est dédiée aux analyses en sonde atomique tomographique afin de localiser les atomes dopants dans la matrice.

### **2.2.2 Séries d'échantillons préparées**

Nous avons préparé trois grandes séries :

- ◆ Une série d'implantation de Si dans une couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm avec des profils gaussiens et des énergies bien calculées afin d'avoir des sursaturations en Si allant de 16 à 38 % à R<sub>p</sub>.
- ◆ Une série d'implantation de Si + dopant (As, P ou B) dans des couches de SiO<sub>2</sub> d'épaisseurs 200 et 50 nm avec des profils gaussiens.
- ◆ Une série d'implantation de As + In + Ga dans le silicium avec des profils gaussiens et des énergies permettant de superposer les profils à ~ 90 nm avec des concentrations atomiques maximales au pic de l'ordre de 15 %.

Les séries ont été préparées avec différentes énergies et différentes doses afin d'étudier le rôle joué par les conditions d'implantation. Après implantation les différents échantillons ont subi des traitements thermiques afin de provoquer la précipitation et guérir les défauts. Dans les prochains chapitres, les résultats de chaque série seront exposés.

Les profils d'implantation ont été estimés par le code SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [1]. Ce logiciel permet de simuler l'implantation de n'importe quel élément dans un substrat quelconque dont on connaît avec précision les propriétés (densité...). Le code SRIM calcule différents paramètres liés à l'interaction d'un faisceau d'ion avec un solide en utilisant l'algorithme Monte-Carlo. Toutefois, SRIM ne peut pas prendre en compte des effets liés à l'accumulation des atomes implantés dans la cible qui, dans le cadre de ce travail, peuvent avoir un rôle déterminant (modification du pouvoir d'arrêt, gonflement, érosion). Il reste, cependant, une solution rapide et efficace pour estimer les profils d'implantation.

### 2.2.2.1 nanocristaux de Si dopés dans SiO<sub>2</sub>

Pour la synthèse des nanoprecipités (nps) de Si, le silicium a été implanté à une énergie fixe de 50 keV dans la couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm. La dose de Si a été variée entre 2,5 (sursaturation de Si de 16 %) et  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (sursaturation de Si de 38 %). Dans ces conditions d'implantation, le silicium implanté est situé à une profondeur moyenne de pénétration,  $R_p$ , de 73 nm avec un  $\Delta R_p$  de 26 nm (SRIM) ce qui explique le choix de la couche de SiO<sub>2</sub> assez épaisse afin d'éviter les effets de l'interface SiO<sub>2</sub> / substrat sur la croissance des ncx pendant le recuit. Cette série est dédiée essentiellement aux mesures optiques et électriques (PL / PLE, durée de vie de la PL et I(V)).

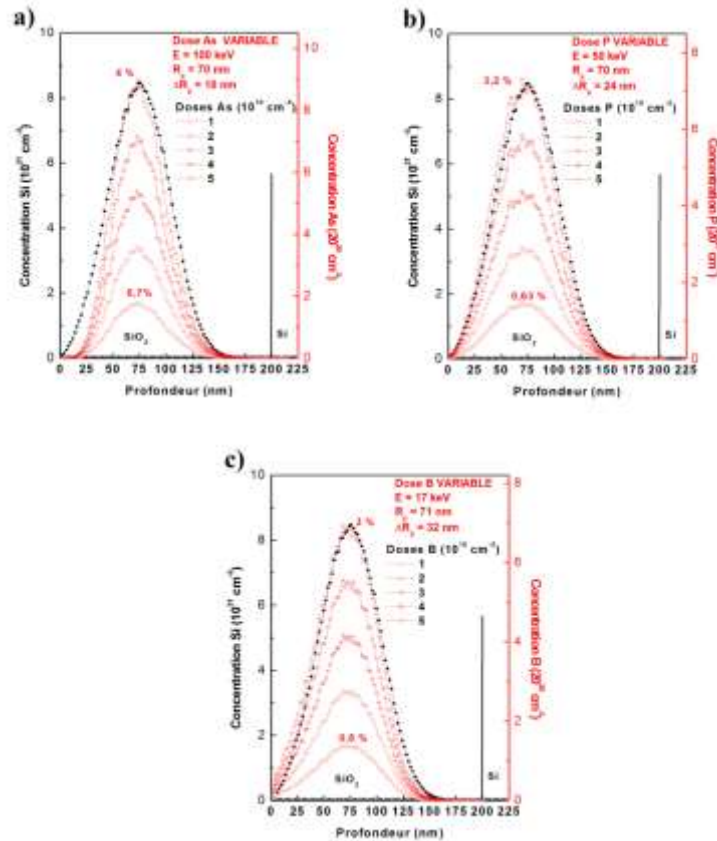
Pour les analyses en sonde atomique tomographique (SAT), nous avons implanté l'isotope <sup>29</sup>Si (abondance 5 %) à la dose la plus élevée ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) dans la matrice de <sup>28</sup>SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm. Cette procédure permet d'identifier l'origine des atomes constituant les nanoparticules de silicium : atomes de Si initialement présents dans la matrice (<sup>28</sup>Si) ou atomes apportés par l'implantation (<sup>29</sup>Si). Cette procédure permet, également, de localiser les atomes de phosphore (<sup>31</sup>P) dans la matrice de manière plus fiable, sans risque de confusion avec les molécules de <sup>1</sup>H<sup>30</sup>Si pouvant être détectées en SAT.

Pour les mesures Raman, l'implant de Si à la dose la plus élevée a été effectué dans deux autres types de substrats : le verre de silice et le quartz cristallin afin de s'affranchir du pic Raman de Si massif à  $520,8 \text{ cm}^{-1}$ .

L'échantillon implanté Si à la dose la plus élevée ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) a été retenu pour étudier le dopage des ncx. Les atomes dopants utilisés dans ce travail sont l'arsenic, le phosphore (type-n) et le bore (type-p). L'implantation du dopant vient après celle du silicium. Nous avons implanté l'isotope le plus abondant à chaque fois, à savoir <sup>75</sup>As<sup>+</sup>, <sup>31</sup>P<sup>+</sup> et le <sup>11</sup>B<sup>+</sup>.

Les énergies d'implantation ont été choisies afin de bien superposer les profils d'implantation de Si et du dopant à des profondeurs de pénétration ( $R_p$ ) très proches de l'ordre

de 70 nm dans la couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm (Figure II.2). Les doses d'implantation des dopants ont été choisies relativement faibles : entre 1 et 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> pour ne pas dépasser leurs limites de solubilité dans SiO<sub>2</sub>. La Figure II.2 montre les simulations SRIM des profils d'implantation de Si + As (Figure II.2.a), Si + P (Figure II.2.b) et Si + B (Figure II.2.c) en précisant à chaque fois l'énergie choisie, R<sub>p</sub> et ΔR<sub>p</sub>.



**Figure II.2** Simulation SRIM de l'implantation d'As (a), de P (b) et du B (d) dans la couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm sur substrat de Si.

Des implantations d'arsenic et de phosphore dans les mêmes conditions (énergies et doses) ont été également effectuées dans le quartz cristallin déjà implanté avec le silicium à la dose la plus élevée. Cette procédure est faite pour étudier l'influence de la présence des dopants dans les ncx de Si sur les spectres Raman.

Une autre série a été également réalisée et dédiée aux mesures électriques. Nous avons réduit l'épaisseur de l'oxyde thermique à 50 nm afin de minimiser le maximum possible les épaisseurs des oxydes de contrôle et de tunnel. Nous avons donc adapté les énergies d'implantation de Si et du dopant dans cette nouvelle épaisseur de SiO<sub>2</sub>. Nous avons implanté d'abord le silicium à 15 keV puis l'arsenic ou le phosphore à, respectivement, 15 keV et 25 keV. La profondeur moyenne de pénétration de Si + dopant est de l'ordre de 25 nm avec un ΔR<sub>p</sub> qui vaut ~ 10 nm.

Il est important de préciser que l'introduction des dopants dans la couche de SiO<sub>2</sub> implantée déjà avec le silicium précède l'étape du recuit de croissance afin de croître les ncx de silicium contenant les atomes de dopant dans leurs volumes durant le recuit.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'ensemble des ncx évolue sous un processus de mûrissement d'Ostwald asymptotique et conservatif c'est-à-dire au bout d'un recuit assez long (~ 4 h), la taille des ncx n'évolue quasiment plus [2]. Comme le but de cette thèse est la vérification de la possibilité du dopage des ncx de Si et non l'étude de la cinétique de croissance des ncx de Si, nous avons chauffé les différentes couches de SiO<sub>2</sub> décrites ci-dessus à haute température (1100 °C) pendant 4 h dans le four tubulaire sous un flux d'azote.

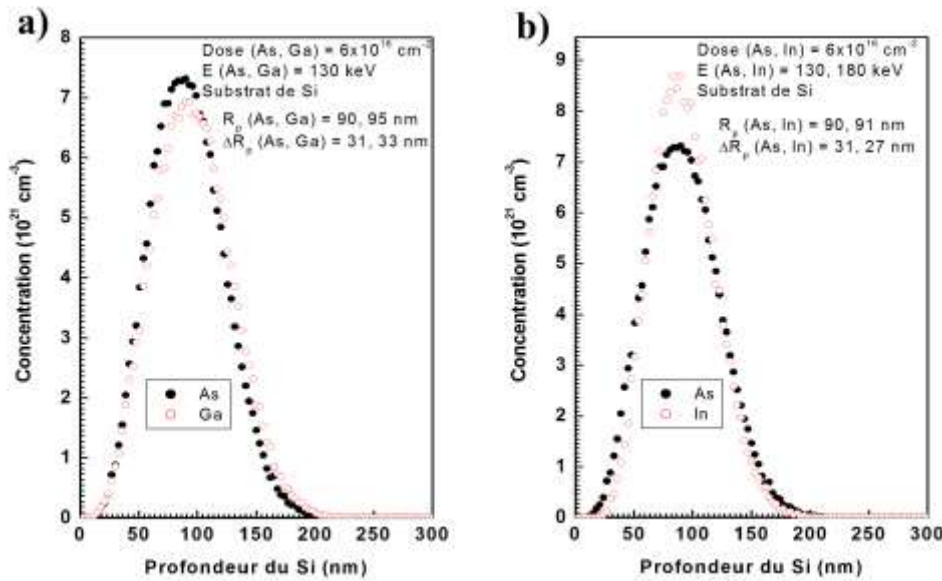
Un recuit de passivation à 450 °C pendant 20 min dans le four tubulaire sous une atmosphère hydrogénée (90 % N<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>) a été réalisé systématiquement après le recuit de croissance. L'efficacité de ce recuit a été vérifiée et sera décrite dans le chapitre III.

#### 2.2.2.2 nanocristaux d'InAs, de GaAs et d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub> dans Si

Concernant les nps de III-V, des ions <sup>75</sup>As<sup>+</sup>, <sup>115</sup>In<sup>+</sup> et <sup>69</sup>Ga<sup>+</sup> (les isotopes les plus abondants) ont été implantés séquentiellement dans le silicium, dans cet ordre à hautes doses (6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> la dose la plus élevée).

Cette série d'échantillons a pour objectif de déterminer le meilleur bilan thermique pour croître des ncx binaires d'InAs et de GaAs. Une fois la gamme de température nécessaire à la formation des ncx binaires déterminée, nous avons essayé de créer des ncx ternaires d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As avec différentes compositions chimiques, x.

Dans le chapitre I, nous avons vu que l'ordre d'implantation joue un rôle très important dans la croissance de ncx avec une taille moyenne faible et une distribution de tailles uniforme. Nous avons donc implanté, dans le cas des ncx d'InAs, l'arsenic à 130 keV puis l'indium à 180 keV à haute dose : 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> pour chaque élément. Nous avons effectué la même procédure dans le cas des ncx de GaAs : implantation As à 130 keV puis Ga à 130 keV à forte dose : 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. Ces conditions d'implantations ont été choisies afin d'avoir des concentrations de ~ 15 % à la même profondeur R<sub>p</sub>. Les simulations SRIM des profils d'implantations de ces deux échantillons sont montrées sur la Figure II.3.



**Figure II.3** Simulation SRIM des profils d'implantation de l'arsenic de gallium et de l'indium dans le silicium. La dose d'implantation est identique pour les trois éléments As, Ga et In et elle vaut  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et les énergies d'implantation ont été choisie afin de superposer les profils à une profondeur égale à  $\sim 90 \text{ nm}$  dans le silicium.

Dans le cas de la synthèse des ncx ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , la dose d'implantation du gallium et de l'indium a été variée de telle sorte que  $\text{dose}_{\text{In}} + \text{dose}_{\text{Ga}} = \text{dose}_{\text{As}}$  et que la variation relative  $\text{dose}_{\text{In}} / \text{dose}_{\text{As}}$  permet de viser des alliages ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  avec des compositions chimiques,  $x$ , prévues de 0,25 à 0,75. Les indices dans les nomenclatures des échantillons ternaires correspondent à la dose d'In par rapport à celle d'As c'est-à-dire, à titre d'exemple, pour  $x = 0,25$ , nous avons implanté l'indium à  $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et le gallium à  $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . La dose d'As est maintenue constante à  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les autres paramètres de l'implantation ionique ont été maintenus constants c'est à dire une plaquette de silicium monocristallin d'orientation cristallographique  $\langle 100 \rangle$  et d'épaisseur  $\sim 500 \mu\text{m}$  implantée séquentiellement avec de l'arsenic à 130 KeV puis du gallium à 130 keV et à la fin avec de l'indium à 180 KeV. L'ordre d'implantation est toujours identique.

Dans le chapitre I, nous avons vu que des recuits thermiques de longue durée dans un four tubulaire ne sont pas adaptés à la synthèse de ncx d' $\text{InAs}$  uniformément distribués dans le silicium à cause de la diffusion rapide des éléments implantés pendant le recuit. Nous avons, également, vu que les températures de formation des nanoparticules cristallines de GaAs et d' $\text{InAs}$  ont été trouvées dans la littérature entre 600 et 900 °C. Pour ces deux raisons, nous avons introduit le recuit rapide (RTA) et nous avons varié la température de recuit entre 650 et 800 °C. Par contre, la durée de recuit a été maintenue constante à une minute.

Le Tableau II.4 résume les conditions de préparation de cette série d'échantillons.

**Tableau II.1** Récapitulatif des conditions d'implantation pour l'étude de l'influence de la température de recuit dans le four RTA sur la synthèse de ncx d' $In_xGa_{1-x}As$ , d' $InAs$  et de  $GaAs$  enfouis dans le Si.

<b>Désignation</b>	<b>Conditions d'implantation</b>		<b>Conditions du recuit</b>		
	<b>Dose</b> ( $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	<b>Energie</b> (keV)	<b>Température</b> (°C)	<b>Temps</b> (min)	<b>Atmosphère</b>
<b><i>In / As</i></b>	6 / 6	180 / 130	650	1	Ar
	6 / 6	180 / 130	700	1	Ar
	6 / 6	180 / 130	750	1	Ar
	6 / 6	180 / 130	800	1	Ar
<b><i>Ga / As</i></b>	6 / 6	130 / 130	650	1	Ar
	6 / 6	130 / 130	700	1	Ar
	6 / 6	130 / 130	750	1	Ar
	6 / 6	130 / 130	800	1	Ar
<b><i>In<sub>0,25</sub> / Ga<sub>0,75</sub> / As</i></b>	1,5 / 4,5 / 6	180 / 130 / 130	650	1	Ar
	1,5 / 4,5 / 6	180 / 130 / 130	700	1	Ar
	1,5 / 4,5 / 6	180 / 130 / 130	750	1	Ar
	1,5 / 4,5 / 6	180 / 130 / 130	800	1	Ar
<b><i>In<sub>0,5</sub> / Ga<sub>0,5</sub> / As</i></b>	3 / 3 / 6	180 / 130 / 130	650	1	Ar
	3 / 3 / 6	180 / 130 / 130	700	1	Ar
	3 / 3 / 6	180 / 130 / 130	750	1	Ar
	3 / 3 / 6	180 / 130 / 130	800	1	Ar
<b><i>In<sub>0,75</sub> / Ga<sub>0,25</sub> / As</i></b>	4,5 / 1,5 / 6	180 / 130 / 130	650	1	Ar
	4,5 / 1,5 / 6	180 / 130 / 130	700	1	Ar
	4,5 / 1,5 / 6	180 / 130 / 130	750	1	Ar
	4,5 / 1,5 / 6	180 / 130 / 130	800	1	Ar



## 2.3 Dispositifs expérimentaux pour la caractérisation des nanocristaux

### 2.3.1 Caractérisations structurales

Afin d'analyser les couches implantées précédemment décrites et extraire les paramètres structuraux (taille, paramètre de maille, structure cristalline, ...) des ncx obtenus, nous avons utilisé des outils disponibles au sein du laboratoire ICube et dans certain cas, des outils d'autres laboratoires qui ont été utilisés dans le cadre de collaborations. La partie suivante est un bref passage en revue de ces techniques et de leur intérêt pour la caractérisation structurale de ncx semi-conducteurs enfouis dans des matrices.

#### 2.3.1.1 Sonde atomique tomographique (SAT)

La sonde atomique tomographique (SAT) est un outil qui permet d'étudier la matière à l'échelle atomique. Elle permet également la reconstruction en 3D des volumes analysés. Nous avons eu l'opportunité d'utiliser cette technique pour connaître l'origine des atomes formant les nanoparticules de silicium enfouis dans le SiO<sub>2</sub> et également connaître la position des dopants dans la matrice. C'est dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Physique des Matériaux (GPM) de Rouen, que nous avons eu la possibilité de caractériser en SAT les couches de SiO<sub>2</sub> contenant les ncx de silicium dopés.

Cette méthode d'analyse est destructive et réalisée sous vide ( $10^{-13}$  Bar) et à des températures très basse ( $\leq 80$  K). L'échantillon est préparé sous forme d'une pointe dont le rayon de courbure à l'extrémité ne dépasse pas 50 nm. Une tension positive de quelques kilovolts est appliquée à l'échantillon. Le champ électrique crée à l'apex de la pointe est légèrement inférieur au champ d'évaporation des atomes de la pointe.

Des impulsions laser femto seconde ( $\lambda = 343$  nm) envoyées à une fréquence,  $f$ , déclenchent l'évaporation des atomes de la pointe en leur fournissant l'énergie nécessaire pour les ioniser. Les paramètres expérimentaux des impulsions laser utilisés dans le cas des couches de SiO<sub>2</sub> contenant les ncx de Si intrinsèques et dopé sont :  $E_{\text{pulse}} = 50$  nJ,  $\Delta t_{\text{pulse}} = 350$  fs et  $f = 100$  kHz.

L'impulsion laser permet également de savoir à quel moment l'ion quitte l'échantillon, une étape indispensable pour mesurer le temps de vol d'un ion. L'identification des ions évaporés est basée donc sur le principe de la spectrométrie de masse à temps de vol.

Les ions évaporés sont alors détectés par un détecteur. Deux galettes de microcanaux transforment dans un 1<sup>er</sup> temps les impacts des ions en gerbes d'électrons. Ces gerbes

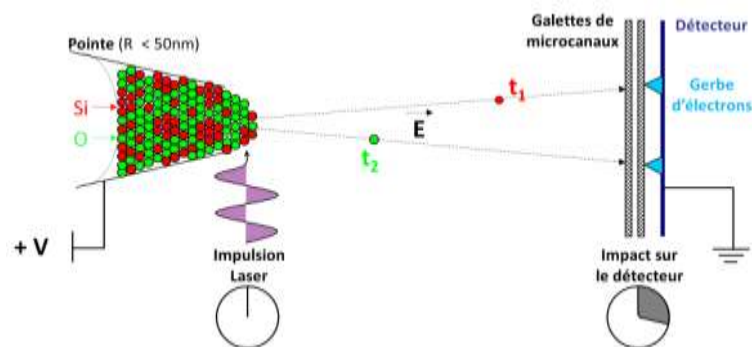
d'électrons sont ensuite détectées par un détecteur, dit « aDLD » (pour advance Delay Line Detector), sensible à la position des impacts.

La reconstruction tridimensionnelle du volume analysé est faite de la manière suivante :

- ◆ La position de chaque impact sur le détecteur aDLD est repérée en coordonnées  $x$  et  $y$ .
- ◆ La profondeur  $z$  correspond à l'évaporation d'une tranche de matériau de volume  $v$  et l'incrément  $\Delta z$  est calculée donc pour chaque événement.

La nature chimique et les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  permettent de reconstruire le volume analysé atome par atome.

Le principe de fonctionnement de la SAT est reporté sur la Figure II.4 [3].



**Figure II.4** Principe de fonctionnement d'une sonde atomique Laser. Les atomes de l'échantillon sont ionisés à l'aide d'un potentiel positif et d'impulsions laser et accélérés vers un détecteur aDLD sensible en position. Le temps de vol d'un ion est mesuré entre l'impulsion laser et l'impact sur le détecteur [3].

### 2.3.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse rapide, commode et non destructive pour les études vibrationnelles et structurales. Cette technique est très sensible aux arrangements locaux et aux vibrations des atomes dans un matériau. Elle se base sur la diffusion inélastique du faisceau laser incident par l'échantillon ce qui implique un échange d'énergie entre le photon incident et le matériau analysé via la création ou l'annihilation d'un phonon. Parmi les informations que peut fournir un spectre Raman, nous pouvons citer :

- ◆ La nature des espèces chimiques contenues dans le matériau à travers la position des pics.
- ◆ La taille des cristaux des espèces contenues dans le matériau décrite par la largeur du pic à mi-hauteur.
- ◆ La valeur de la contrainte à partir du décalage du pic par rapport à celui du matériau de référence.

Les mesures Raman ont été enregistrées en utilisant un spectromètre LabRAM ARAMIS (Horiba Jobin Yvon) équipé d'un laser émettant à 532 nm. L'objectif utilisé est (x100) et la détection est assurée avec une caméra CCD refroidie par un module Peltier. La taille du spot laser est  $\sim 0,4 \mu\text{m}$  avec une puissance variable entre 0,9 et 90 mW afin de ne pas provoquer l'échauffement local de l'échantillon. La lumière diffusée par effet Raman passe d'abord par un trou confocal de  $50 \mu\text{m}$  puis elle est dispersée avec un monochromateur équipé d'un réseau de 2400 traits / mm offrant une résolution spectrale de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante et avant chaque mesure le système est calibré avec la bande transversale optique (TO) à  $520,8 \text{ cm}^{-1}$  d'un échantillon de silicium monocristallin.

### 2.3.1.3 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Outre son système d'implantation, le laboratoire ICube possède un accélérateur 4 MeV de type Van de Graaf. Cet accélérateur permet d'une part d'irradier des échantillons mais offre aussi la possibilité d'accéder à des méthodes originales d'analyse de couches minces ( $\sim 1 \mu\text{m}$  d'épaisseur).

L'analyse par faisceau d'ions est un terme générique qui reprend toutes les méthodes qui sont basées sur les interactions, aux niveaux nucléaire et atomique, d'un faisceau de particules chargées avec un échantillon-cible. Lorsqu'une particule chargée énergétique (de l'ordre du MeV) pénètre dans un matériau, elle interagit avec les électrons et les noyaux des atomes constitutifs de la cible. Il en résulte un ralentissement et une éventuelle modification de sa trajectoire, mais aussi une émission secondaire de rayonnements X caractéristique des éléments contenus dans l'échantillon.

La rétrodiffusion Rutherford (RBS) d'ions légers est une méthode d'analyse quantitative basée sur les interactions coulombiennes entre les noyaux du projectile et ceux des atomes de la cible. Elle est non destructive et indépendante des liaisons chimiques. Elle permet de déterminer la composition chimique des régions proches de la surface ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) d'un matériau.

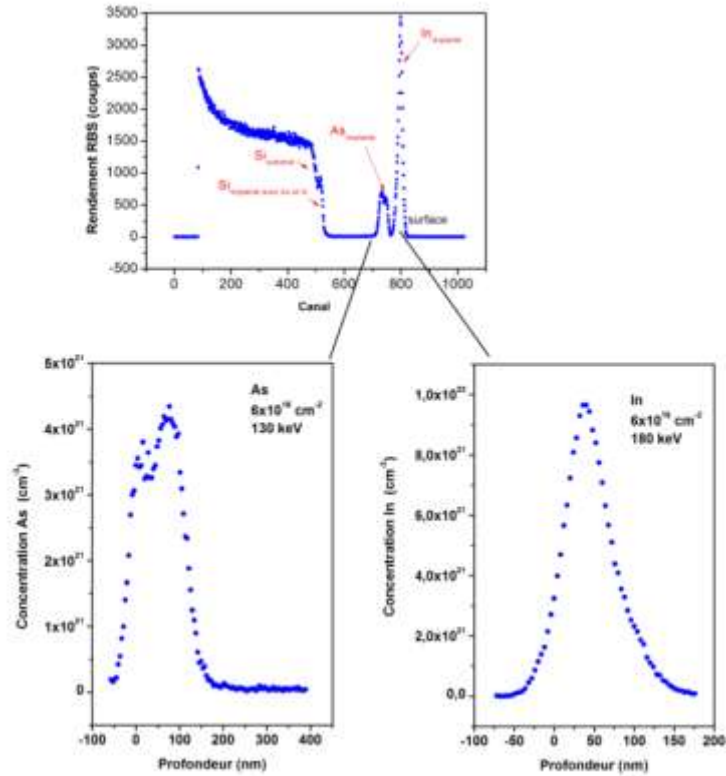
La technique de RBS consiste à mesurer le nombre et l'énergie d'ions rétrodiffusés selon un angle donné après interaction avec les atomes de la cible. Ces informations permettent d'accéder aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires des constituants de la cible en fonction de la profondeur.

En RBS, l'énergie des ions rétrodiffusés est mesurée par un détecteur solide au silicium (une jonction p-n polarisée à quelques dizaines de volts) placé, dans notre cas, à  $160^\circ$  du faisceau incident. Des charges sont créées par chaque particule dans la zone de charge

d'espace du détecteur en quantité proportionnelle à son énergie. A l'aide du champ électrique intense qui règne dans cette région, elles sont rapidement collectées, créant une impulsion de tension aux bornes de la résistance de charge du préamplificateur. Ces impulsions sont encore amplifiées et mises en forme pour finalement être classées en fonction de leur importance (c'est-à-dire en fonction de l'énergie des particules), constituant un « spectre » - nombre d'évènements en ordonnée, énergie en abscisse. La résolution en énergie du détecteur est de l'ordre de 13 keV et elle se dégrade rapidement si on utilise des projectiles de masse élevée. Un bon compromis consiste à utiliser l'hélium. Les échantillons à analyser sont placés dans la chambre d'analyse qui est une sorte d'enceinte cylindrique où règne un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  torr.

Le cas le plus favorable est celui d'une impureté lourde dans une matrice légère. C'est le cas de l'indium, l'arsenic et le gallium ( $M_{In} \sim 115$  et  $M_{As,Ga} \sim 70$ ) dans la couche de silicium ( $M_{Si} = 28$ ). L'exemple de la Figure II.5 (en haut) illustre un spectre typique obtenu pour une couche de silicium implantée séquentiellement avec l'arsenic et le l'indium. Il s'agit de l'échantillon In / As avant le recuit. Les profils en profondeur des atomes d'As et d'In dans le Si ont été mesurés en utilisant un faisceau d'ions  $^4He^+$  à 2 MeV incliné à une incidence de  $10^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon et avec un angle de diffusion de  $160^\circ$ . L'angle de sortie résultant de  $30^\circ$  par rapport à la normale conduit à une résolution en profondeur suffisante pour analyser les couches implantées et pour séparer les profils des deux éléments enfouis dans le silicium. Par contre, dans le cas de l'échantillon Ga / As la séparation des profils n'est pas possible à cause de leurs masses atomiques très proches.

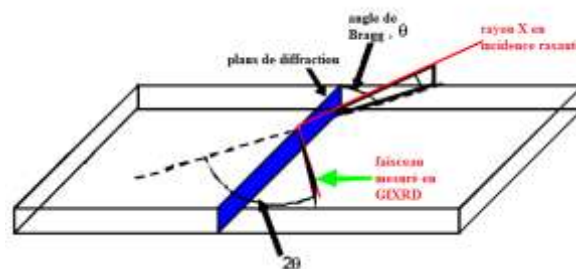
Un spectre RBS contient en effet une information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible, comme montré dans l'exemple de la Figure II.5. Lorsqu'une rétrodiffusion se produit à la profondeur  $x$  dans la cible, la particule a perdu de l'énergie pour arriver jusqu'à  $x$ , puis elle devra encore en perdre pour revenir vers le détecteur. Connaissant les pouvoirs d'arrêt ( $\frac{dE}{dx}$ ) et les facteurs cinématiques  $K$  (ils sont caractéristiques de chaque type d'atome entrant en collision et sont connus et référencés dans les logiciels de traitement de spectres), on peut convertir le spectre, initialement représenté en énergie de particules rétrodiffusées, en un profil de concentration en profondeur pour chaque élément présent dans l'échantillon, comme montré sur les profils reportés sur la Figure II.5 correspondant au cas d'une implantation consécutive d'As et d'In dans une couche de Si (échantillon In / As).



**Figure II.5** Exemple d'un spectre RBS (en haut) après acquisition pour l'échantillon In / As (Tableau III4). Une fois les données traitées, on obtient les distributions en profondeur de l'indium (en bas à droite) et de l'arsenic (en bas à gauche) dans la couche de Si.

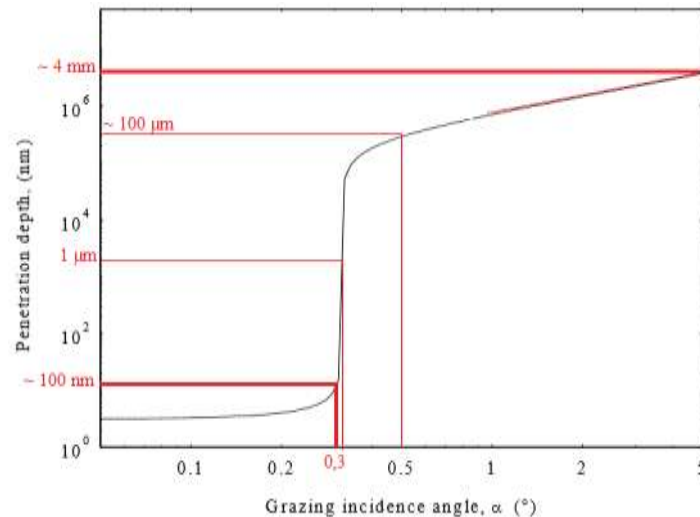
### 2.3.1.4 Diffraction des rayons-X en incidence rasante (GIXRD)

Pour l'extraction des paramètres structuraux (paramètre de maille et composition chimique  $x$ ) des ncx d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  obtenus par synthèse ionique dans le silicium, nous avons utilisé la diffraction de rayons-X en incidence rasante (GIXRD : Grazing Incidence X Ray Diffraction) car elle permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de l'extrême surface des couches implantées et recuites (Figure II.6). L'utilisation d'un angle d'incidence très faible (généralement inférieur à  $3^\circ$ ) entraîne une faible pénétration des rayons X dans le matériau, ce qui permet de limiter l'analyse aux couches superficielles du matériau.



**Figure II.6** schéma montrant le rayon X en incidence rasante et le faisceau de diffraction.

Un partenariat avec l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) a permis d'effectuer des mesures de GIRXD sur les couches de silicium implantées et recuites. L'équipement utilisé est un diffractomètre Rigaku Smartlab® équipé d'un tube scellé Cu (K $\alpha$ 1, 45 kV, 200 mA,  $\lambda=0.15406$  nm), d'un monochromateur avant configuré par une succession de deux monocristaux de Ge orientés (220). La détection est assurée par un photomultiplicateur à comptage de scintillation avec préamplificateur. La collecte des données a été réalisée pour  $2\theta$  compris entre  $20$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$ . Les analyses ont été réalisées avec des angles d'incidences  $\alpha$  compris entre  $0,3^\circ$  et  $8^\circ$ . La Figure II.9 montre l'évolution de la profondeur de pénétration des rayons X dans le silicium en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$ . Il est clair que, pour un angle d'incidence égal à  $0,3^\circ$ , la couche de silicium analysée s'étend de la surface jusqu'à une profondeur de  $\sim 100$  nm. Pour des angles d'incidence supérieurs à  $0,3^\circ$ , la profondeur de pénétration augmente rapidement et elle atteint environ  $100 \mu\text{m}$  pour  $\alpha = 0,5^\circ$ , et pour  $\alpha = 5^\circ$  on est sûr que tout le substrat est analysé [4].



**Figure II.7** Evolution de la profondeur de pénétration du rayon X dans le silicium en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$  [4].

Lorsqu'un rayon X pénètre dans un cristal, celui-ci est diffracté si son angle d'incidence satisfait la loi de Bragg décrite dans l'équation (2.1):

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

avec :

- \*  $d_{hkl}$  : la distance entre deux plans cristallographiques d'indice hkl (h, k et l sont les indices de Miller) (en nm).
- \*  $\theta$  : angle d'incidence du rayon X (appelé angle de Bragg) (en  $^\circ$ ).
- \* n : ordre de la diffraction (nombre entier).
- \*  $\lambda$  : longueur d'onde du rayon X d'incidence (en nm).

A partir de la position des pics de diffraction, la loi de Bragg permet de déduire les distances interréticulaires et, donc, de déterminer la structure cristallographique du matériau. Chaque phase cristalline possède un spectre de diffraction unique car la position des pics dépend des dimensions de la maille élémentaire et de la structure et les intensités des pics dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal.

En comparant la position des pics de diffraction à des fichiers de référence (ICDD : Internationale Centre for Diffraction Data), il est donc possible d'identifier les phases cristallines.

Les pics de diffraction théoriques sont des pics de Dirac qui s'élargissent dans le cas de cristaux de petites tailles, principalement à cause de trois effets :

- ◆ Le nombre de plans diffractant est nettement moins important que pour une structure parfaite.
- ◆ Le rapport surface/volume devient important, ce qui produit une relaxation au niveau de la surface et modifie les distances entre les plans. Les pics de diffraction se décalent légèrement avec la taille des cristallites. Le pic final, qui est une superposition des différents pics, est donc élargi.
- ◆ Les défauts apparaissant en surface rompent la continuité des plans en provoquant ainsi un décalage des pics.

De ce fait, un composé avec une cristallinité importante aura un pic très fin. Ce pic verra sa largeur à mi-hauteur augmenter au fur et à mesure de la diminution de la taille des cristallites. La variation de cette largeur permet de mesurer la taille de cristallites.

#### 2.3.1.4.1 Détermination de la taille des cristallites

De nombreuses études sont consacrées à la détermination de la taille des cristallites [5 - 8]. Mais la méthode la plus simple et la plus rapide est d'utiliser la formule de Scherrer [5] qui relie la taille des cristallites supposant avoir des formes sphériques et la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction selon la loi :

$$\varnothing = \frac{0,9 \times \lambda}{\cos \theta \times FWHM} \quad (2.2)$$

où  $\varnothing$  est le diamètre des cristallites.

De nombreux résultats obtenus en utilisant cette formule montrent une erreur de 10 à 30 % sur les tailles. La taille des cristallites a tendance à être surestimée.

Nous avons utilisé cette équation pour estimer la taille moyenne des ncx d'InAs, de GaAs et d'In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As.

#### 2.3.1.4.2 Détermination de la composition chimique des cristallites d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

La distance interréticulaire,  $d_{hkl}$ , dans le cas d'une maille cubique comme celle de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{a_{exp}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.3)$$

où  $a_{exp}$  est le paramètre de maille expérimental d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Les différents indices de Miller (hkl), ont été identifiés en comparant la position des pics de diffractions des rayons X dans le spectre expérimental avec ceux de la fiche ICDD. Cette identification a permis de calculer  $a_{exp}$ .

Une fois que le paramètre de maille des cristallites d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  est connu, nous avons utilisé la loi de Vegard (2.4) pour calculer la composition chimique, x :

$$a_{exp} = a_{InAs}x + a_{GaAs}(1 - x) \quad (2.4)$$

où  $a_{InAs}$  et  $a_{GaAs}$  sont les paramètres de maille connus d'InAs et de GaAs massifs valant respectivement 0,60583 et 0,5653 nm [9].

### 2.3.2 Caractérisations optiques

#### 2.3.2.1 Spectrométrie de Photoluminescence (PL)

L'observation de la recombinaison radiative des paires électron-trou dans les semi-conducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie  $hc/\lambda$  supérieure à la largeur de la bande interdite  $E_G$ .

Le principe de cette technique est d'exciter des électrons de la bande de valence pour les faire passer dans la bande de conduction. Après un certain temps, ces électrons vont se relaxer et lors de la recombinaison entre les paires électrons-trous (appelés excitons) ils émettront des photons, des phonons ou des électrons Auger. La spectrométrie de PL s'intéresse aux photons émis.

Des recombinaisons radiatives dans un matériau 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 qui peuvent former des centres de recombinaison dans la bande interdite d'un semi-conducteur



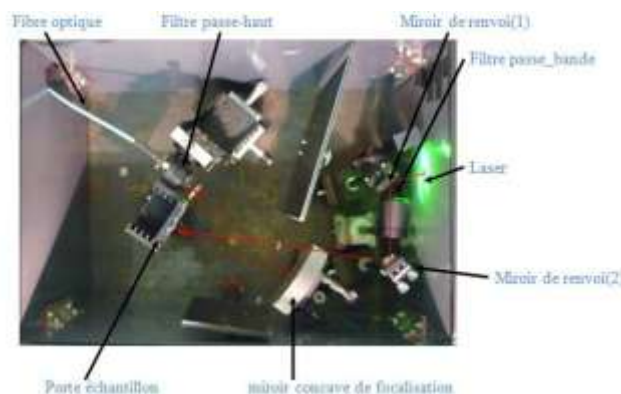
- ◆ la surface des semi-conducteurs où des états de surface peuvent être présents et constituer des sites privilégiés pour la recombinaison.

Des défauts à l'interface ncx / matrice peuvent agir comme des centres non recombinants et tuer la PL.

L'énergie du pic du spectre de photoluminescence (PL) des couches de SiO<sub>2</sub> implantées avec le silicium et recuites est une estimation de l'énergie du gap des ncx de Si confinés dans SiO<sub>2</sub>. Dans la littérature, on trouve souvent des courbes de confinements expérimentales qui sont des courbes montrant l'évolution de la taille des ncx (souvent déduites à partir des images de microscopie électronique en transmission) en fonction de l'énergie du pic de la PL. Par conséquent, la spectrométrie de PL est une technique très intéressante permettant de mettre en évidence l'effet de confinement quantique d'un matériau de petit gap inséré dans un autre matériau de grand gap. Elle est aussi une méthode non destructive.

Toutes les mesures de la PL effectuées dans ce travail ont été enregistrées à température ambiante en utilisant un laser YAG de classe 4 triplé émettant à 355 nm (~ 3,5 eV) et à 532 nm (~ 2,2 eV) et de puissance ~ 60 mW. La taille du spot laser est ~ 1 mm. La fréquence de modulation du signal laser est 15 kHz. La sélection de l'excitation à 355 nm (excitation utilisée dans de ce travail) est faite par un filtre passe bande qui permet de couper l'autre longueur d'onde d'excitation située à 532 nm.

La luminescence de l'échantillon, focalisée à l'aide d'une lentille convergente, est filtrée par un filtre passe haut en plexiglas afin d'atténuer la diffusion laser à 355 nm. Finalement, le rayonnement de la luminescence est collecté par une fibre optique reliée au spectromètre BWTek BCR 112E couplée avec une caméra CCD ayant une résolution en longueur d'onde de 5 nm. Le système est calibré avec une lampe tungstène de spectre connu. La Figure II.8 montre le chemin optique du laser et les différents dispositifs expérimentaux décrits ci-dessus.



**Figure II.10** Montage expérimental utilisé pour la caractérisation optique des ncx de Si dopés par spectrométrie de PL.

### 2.3.2.2 Durée de vie de la PL

Les mesures de la durée de vie de la PL ont été enregistrées à une longueur d'onde d'émission fixe, généralement, celle du pic de la PL. La source et l'excitation laser sont identiques à celles utilisées lors des mesures de la PL, par contre, la fréquence de modulation du signal est de 1 kHz. La dispersion de la luminescence de l'échantillon est assurée par un monochromateur équipé d'un réseau de 1200 traits / mm blazé à 500 nm. La détection est effectuée, par la suite, par un tube photomultiplicateur (PMT) à comptage de photons. La résolution temporelle des impulsions laser,  $\Delta t_{\text{pulse}}$ , est d'environ 1 ns.

### 2.3.2.3 Spectrométrie d'absorption : PL en mode excitation (PLE)

Lors des mesures de PLE, l'intensité de la PL à une longueur d'onde d'émission fixe (généralement celle du pic du spectre de la PL) a été mesurée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les spectres PLE ont été enregistrés pour avoir des données sur le comportement d'absorption des ncx de Si. En effet, la spectrométrie de PLE donne une idée directe sur le coefficient d'absorption des ncx de Si si la couche de SiO<sub>2</sub> est assez fine et si le temps de relaxation de l'excitation vers le niveau émetteur est faible par rapport au temps de réponse de la PL [9]. Nos échantillons satisfont ces conditions.

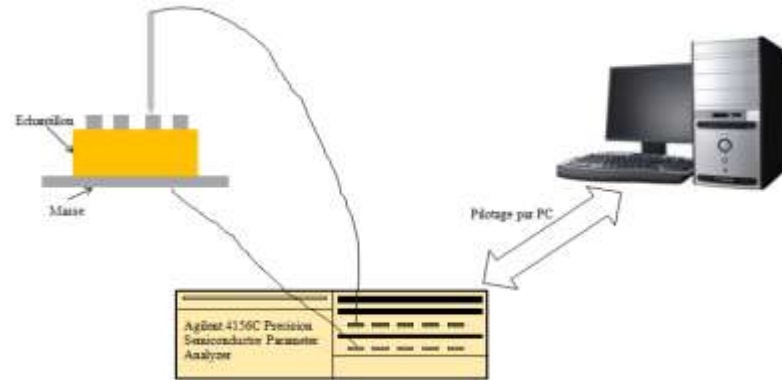
Les mesures de PLE ont été réalisées, en collaboration avec l'Institut Pluridisciplinaire Hubert CURIEN (IPHC) de Strasbourg, par un spectrofluorimètre Fluoromax 4 (Horiba Jobin Yvon). Cet appareil est équipé d'une lampe blanche à Xénon de puissance 150 W, utilisée comme source d'excitation. La dispersion de la lumière est effectuée par deux monochromateurs équipés de réseaux de 1200 traits / mm blazés à 330 nm (excitation) et à 500 nm (émission). La détection en émission est assurée par un tube photomultiplicateur à comptage de photons. La résolution en excitation et en émission est de 6 nm.

## 2.3.3 Caractérisations électriques

Des capacités Métal Oxyde Semiconducteur (MOS) ont été réalisées sur les couches de SiO<sub>2</sub> co-implantées avec le silicium et le dopant (arsenic, phosphore et bore) et recuites.

Les contacts en face arrière (ohmiques) ont été réalisés par évaporation d'aluminium (substrat de silicium de type n) ou d'or (substrat de silicium de type p) sur la totalité de la surface arrière, préalablement grattée au diamant. Les contacts en face avant (Grille) ont été formés par évaporation d'aluminium avec un masque ce qui a permis l'obtention de plots circulaires d'Al avec une surface de 1 mm<sup>2</sup>. Les épaisseurs des couches métalliques en faces avant et arrière sont identiques et valent 100 nm.

Les mesures ont été effectuées sous pointes à l'aide d'un Agilent 4156C. La face arrière est maintenue à la masse, la tension étant appliquée sur le contact face avant (Figure II.11).



**Figure II.11** Dispositif pour les mesures I(V).

## **Références du Chapitre II**

- [1] SRIM: The Stopping and Range of Ions in Matter, Program Manual J. F. Ziegler, 1996.
- [2] B Garrido Fernandez, M. López, C. García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002)
- [3] M. Roussel, Etude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques, Thèse, Université de Rouen, 2013.
- [4] D. S. Eastwood, « Grazing Incidence X-ray Scattering from Magnetic Thin Films and Nanostructures », Thèse, université de Durham (2009).
- [5] P. Scherrer, *Math. Phys.* K1 **98**, (1918)
- [6] H. P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley & Sons, NY **642**, (1974)
- [7] T.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittermeijer, A.B.P. Vogels, *J. Appl. Crystall.* **15**, 308 (1982).
- [8] B.E. Warren, B.L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21**, 595 (1950).
- [9] Handbook Series on Semiconductor Parameters; M. Levinstein, S. Rumyantsev, S Shur, M. Eds, World Scientific:Singapore 2 (1996).

## Chapitre III : Synthèse et dopage des nanocristaux de Si enfouis dans SiO<sub>2</sub>

Dans ce chapitre, je présente l'étude réalisée sur la possibilité de croître des ncx de Si dopés enfouis dans le SiO<sub>2</sub> par la co-implantation du Si + dopant suivie par un recuit thermique classique dans un four. La mise en évidence du dopage est montrée par des mesures de Sonde Atomique Tomographique\* et également par des mesures de spectroscopie Raman. Des mesures électriques  $I(V_G)$  sont aussi réalisées sur ces couches de SiO<sub>2</sub>. Une fois que le dopage des ncx est confirmé, nous passons à l'étude des propriétés optiques de ces ncx par PL / PLE et par l'évolution de la durée de vie de la PL en fonction de la dose de Si et des atomes de dopants. Les résultats optiques sont finalement comparés à un modèle statistique simple.

### 3.1 Mise en évidence du dopage des nanocristaux de Si

#### 3.1.1 Analyses par Sonde Atomique Tomographique

Pour cette analyse, nous avons utilisé un substrat enrichi en <sup>28</sup>Si. Le film de <sup>28</sup>SiO<sub>2</sub> correspondant a été implanté séquentiellement avec le <sup>29</sup>Si ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 50 keV) et le dopant avec la dose la plus élevée ( $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) et à l'énergie convenable permettant de superposer les profils d'implantation (Chapitre II).

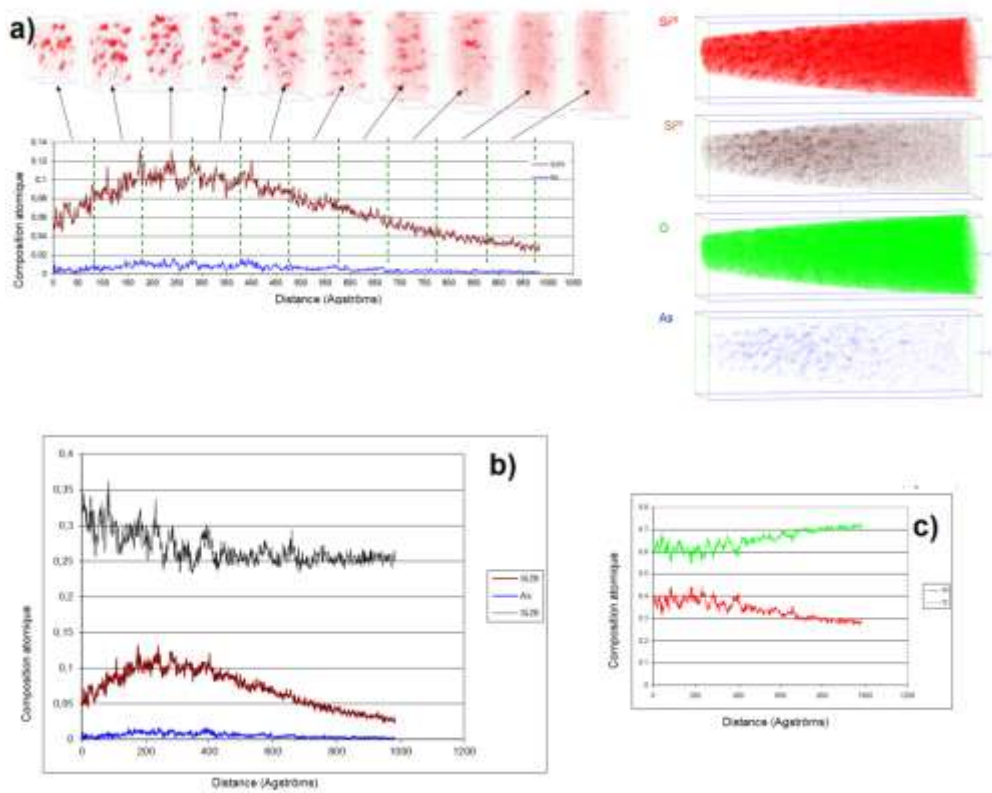
##### 3.1.1.1 Analyse macroscopique de la couche de <sup>28</sup>SiO<sub>2</sub>

La composition générale de la couche de SiO<sub>2</sub> co-implantée Si+dopant et recuite a été mesurée. La Figure III.1.a montre le profil de concentration des atomes de <sup>29</sup>Si et de l'As implantés dans chaque couche analysée. Nous voyons bien que les profils de Si et de l'As se superposent bien dans le film de SiO<sub>2</sub>. Sur le graphe de la figure III.1.b, nous voyons, en plus des profils de Si implanté et d'As, le profil de <sup>28</sup>Si de la matrice (signal noir) qui augmente vers la surface de l'échantillon. Après la superposition des profils d'O (signal vert sur la Figure III.1.c) et de <sup>28</sup>Si (signal rouge sur la Figure III.1.c), nous constatons que le manque d'O et l'accumulation du Si se produisent au même endroit dans SiO<sub>2</sub>. Cette observation indique la couche de SiO<sub>2</sub> dans la quelle les nps de Si sont probablement formés.

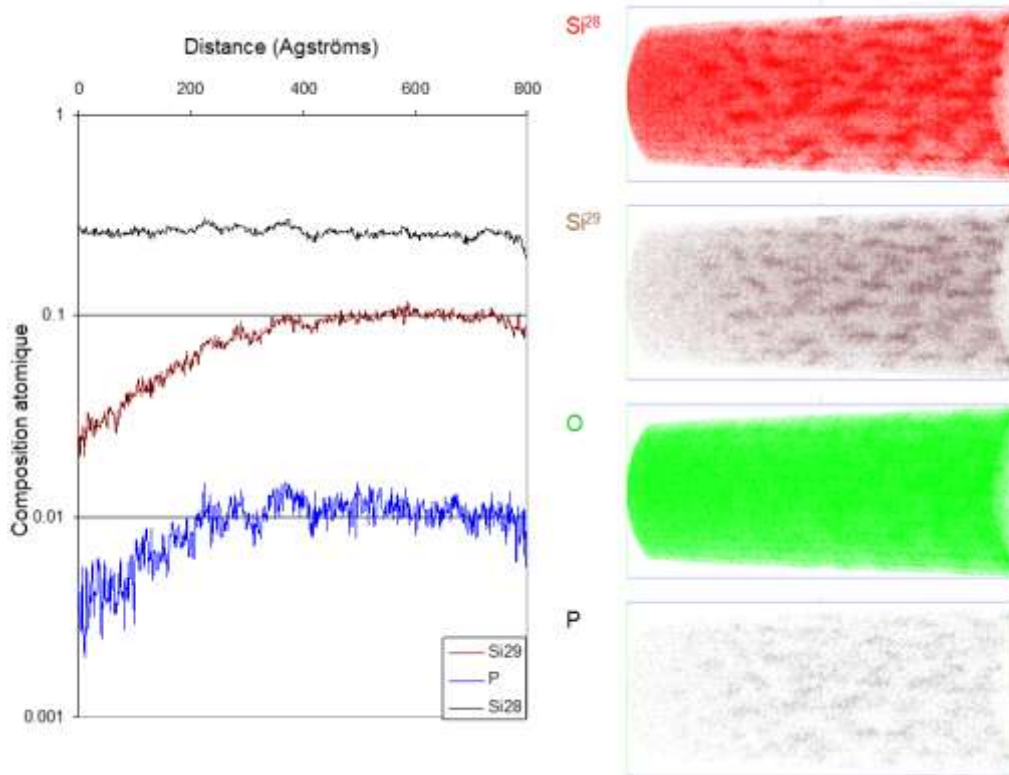
Dans l'échantillon dopé P, le profil du <sup>28</sup>Si de la couche implantée (signal noir sur la Figure III.2) n'évolue pas de la même façon que celle dans l'échantillon dopé As. En effet, le profil de <sup>28</sup>Si reste constant dans la couche. Par contre, le silicium et le phosphore co-implantés (Figure III.2) sont bien superposés dans la couche de SiO<sub>2</sub>.

---

\* effectuées au laboratoire GPM de Rouen



**Figure III.1** Profils de concentration en <sup>28,29</sup>Si, As et O réalisés sur la couche de SiO<sub>2</sub> co-implantée Si+As [Cliché GPM, Rouen].



**Figure III.2** Profils de concentration en <sup>28,29</sup>Si, et P réalisés sur la couche de SiO<sub>2</sub> co-implantée Si+P [Cliché GPM, Rouen].

Dans les échantillons dopés As et P, les profils du <sup>29</sup>Si et du dopants co-implantés augmentent ensemble jusqu' à atteindre un maximum de 10 % pour le <sup>29</sup>Si et 1 % pour le dopant. Ces concentrations correspondent à celles estimées par SRIM qui indiquent une concentration atomique maximale de Si de ~ 13 % et des concentrations atomiques d'As et de P égales à 1,35 et 1,1 %, respectivement, à ~ 76 nm.

Des mesures de SIMS sont effectuées sur les deux échantillons dopés As et P. Ces mesures sont montrés sur les Figures III.3.a (As) III.3.b (P). D'après ces mesures, nous trouvons des doses d'As et de P de 5,65 et 6,8x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>, respectivement. Et nous trouvons également, des concentrations au pic égales à 1,5 et 1,7 % pour l'As et le P, respectivement. Ces deux mesures nous ont permis de confirmer la conservation des doses implantées des dopants et nous ont permis également de montrer que les profils du <sup>29</sup>Si et du dopant sont bien superposés dans la couche de SiO<sub>2</sub> avec des pics situés à 55 nm.

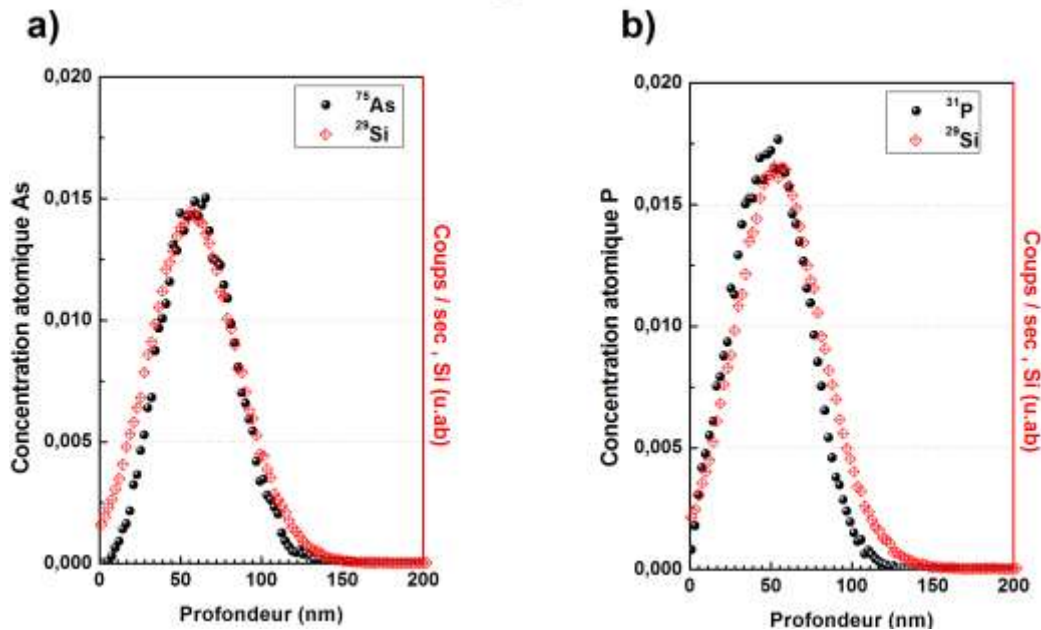


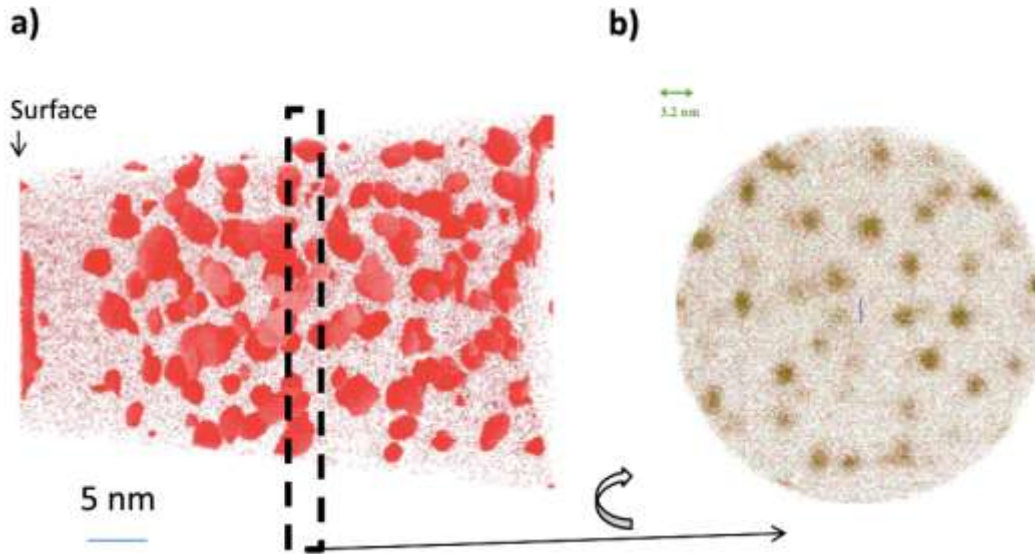
Figure III.3 Mesures SIMS effectuées sur les deux échantillons dopés As (a) et P (b).

### 3.1.1.2 Analyse atomique des nanoprécipités de Si

La distribution 3D des atomes de <sup>28</sup>Si de la couche de SiO<sub>2</sub> implantée uniquement avec du <sup>29</sup>Si est montrée sur la Figure III.4.

Les contours d'iso-concentrations des atomes de <sup>28</sup>Si mettent en évidence l'existence d'une zone avec des amas de silicium. En outre, un examen attentif de la distribution 3D des atomes de <sup>28</sup>Si et de <sup>29</sup>Si (Figure III.4.b) montre que les amas formés sont composés d'un mélange des atomes de <sup>28</sup>Si de la matrice hôte (points rouges) et des atomes de <sup>29</sup>Si implantés

(points verts). De plus, une faible concentration de <sup>29</sup>Si reste dissoute dans l'oxyde. La taille moyenne des amas est de l'ordre de 3 nm.

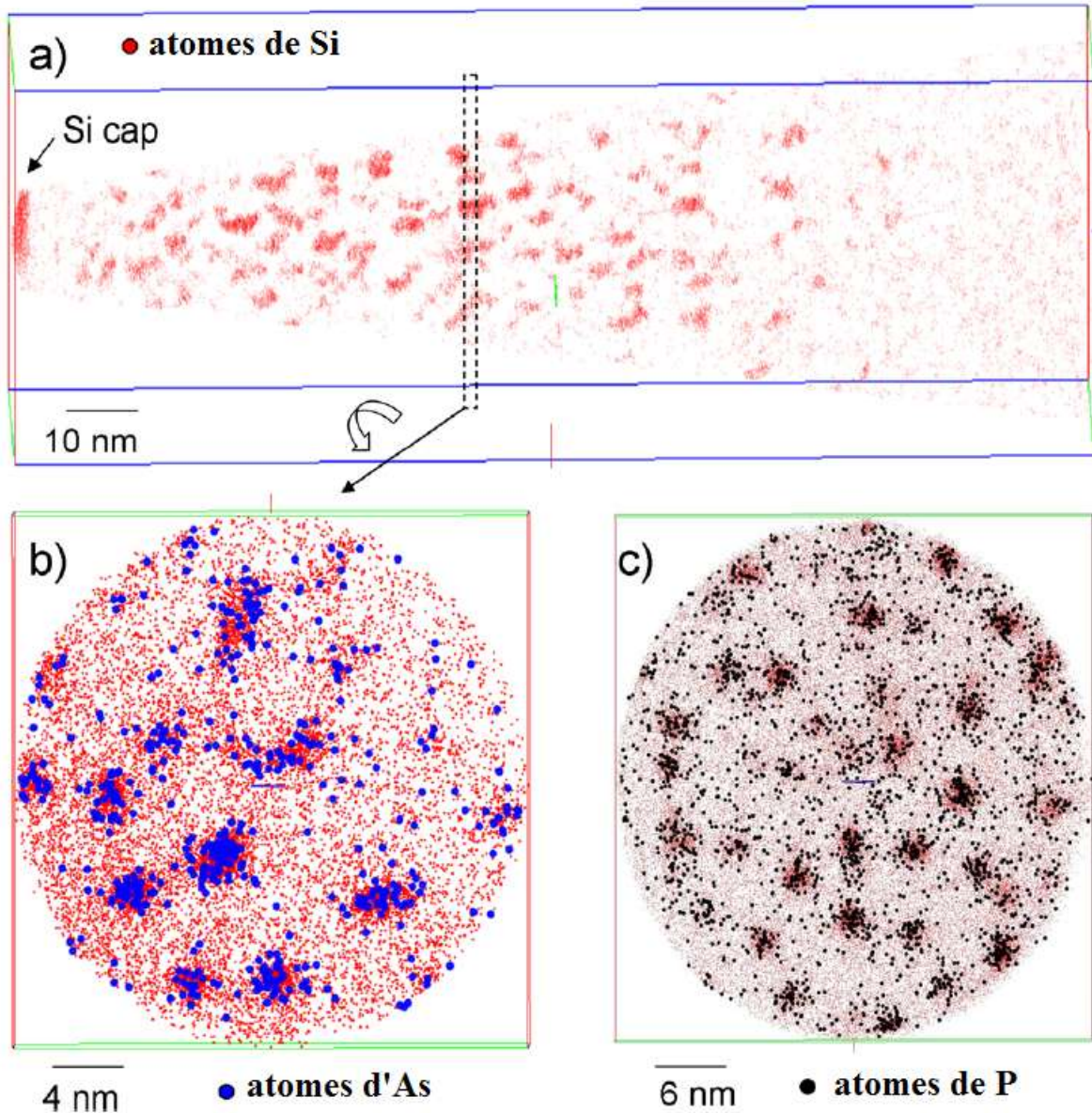


**Figure III.4** a) Carte 3D des atomes de <sup>28</sup>Si dans l'échantillon implanté Si et recuit. Un point représente un atome. Les amas sont révélés à partir des contours des iso-concentrations. b) Une tranche de 2 nm d'épaisseur reconstruit à partir du volume 3D montré dans a). Les atomes de <sup>28</sup>Si (points rouges) et de <sup>29</sup>Si (points verts) sont montrés [Cliché GPM, Rouen].

La Figure III.5.b montre une vue typique du volume analysé représentant les atomes de silicium et des atomes d'arsenic dans l'échantillon co-implanté <sup>28</sup>Si + <sup>75</sup>As et recuit. Cette image montre clairement une accumulation des atomes d'arsenic dans la zone des nanoprecipités (nps) de silicium avec une faible quantité restant dans l'oxyde. La même chose est observée pour les atomes de phosphore dans l'échantillon co-implanté <sup>29</sup>Si+ <sup>31</sup>P comme montré sur la Figure III.5.c.

Le phosphore a la particularité de s'évaporer facilement sous forme d'ions moléculaires, et, en fait, des ions de <sup>31</sup>P<sub>2</sub><sup>+</sup> et de <sup>28</sup>Si<sup>31</sup>P<sup>+</sup> ont été détectés dans les nps prouvant qu'une grande concentration de phosphore est réellement intégrée à l'intérieur des nps de silicium. Par ailleurs, quelques molécules d'OP<sup>+</sup> ont été aussi détectées. Une analyse fine des reconstructions 3D montrent que ces derniers sont préférentiellement localisées dans la matrice et aussi à l'interface des nps, mettant en évidence que les atomes d'oxygène ne sont pas présents à l'intérieur des nps de silicium. Après la manipulation de ces images 3D (Figure III.5.b et III.5.c), nous concluons sans ambiguïté que les atomes de phosphore et de l'arsenic sont effectivement inclus à l'intérieur des nps de silicium, sans aucune accumulation significative aux interfaces ncx / SiO<sub>2</sub>, même en considérant les molécules d'OP<sup>+</sup>.

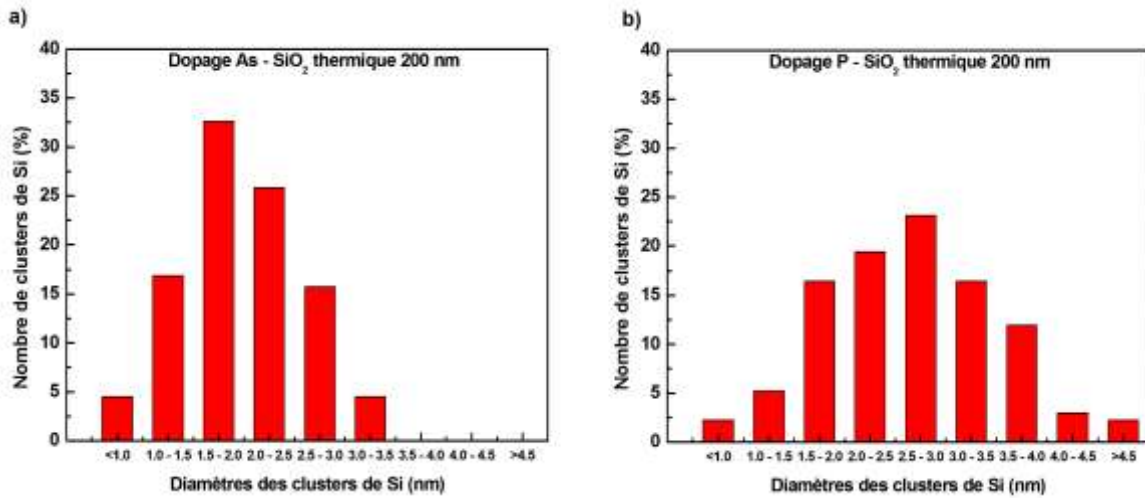




**Figure III.5** a) Analyses des images de la SAT de l'échantillon co-implanté Si+As. Les atomes de <sup>28</sup>Si sont montrés par des points rouges mettant en évidence la présence de nps de Si dans la région sursaturée en Si. b) Une vue de plan d'une fine couche de ~2 nm d'épaisseur prise à partir de la reconstruction du volume montré dans (a) : les atomes d'<sup>75</sup>As (points bleus) sont montrés en plus des atomes de <sup>28</sup>Si, montrant la présence d'une grande quantité d'As dans les nps du Si. c) Une vue de plan homologue est extraite à partir de l'échantillon co-implanté Si+P : les atomes de <sup>31</sup>P (points noirs) sont montrés aussi en plus des atomes de Si mettant en évidence la présence d'une grande quantité de P à l'intérieur des nps de Si [cliché GPM, Rouen].

En plus de la détermination de la position exacte des dopants, les analyses en SAT nous ont permis d'obtenir une distribution de taille des nps à travers le film de SiO<sub>2</sub>. Les histogrammes correspondant, montrés sur la Figure III.6, indiquent que la distribution de taille des nps contenant les atomes d'arsenic s'étend de moins d'1 nm jusqu'à 3,5 nm, avec une taille moyenne de ~2 nm (Figure III.6.a). Par contre, la distribution de la taille des nps contenant les atomes de phosphore s'étend de moins 1 nm jusqu'à 4,5 nm avec une taille moyenne de 3 nm (Figure III.6.b). Ces résultats montrent que la nature du dopant affecte la

distribution de la taille des nps : une distribution de tailles plus fine avec une taille moyenne plus petite de nps contenant l'arsenic en comparaison avec la distribution des tailles et la taille moyenne de ceux contenant le phosphore.



**Figure III.6** Distribution de la taille des nps de Si dans les deux couches de SiO<sub>2</sub> : co-implantées Si+As (a) et Si+P (b) avec les doses les plus élevées :  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Si) et  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (dopants).

Dans le cas du bore, nous avons obtenu un résultat inverse. Dans ce cas, les atomes de bore sont essentiellement localisés à la surface des nps.

Les mesures de SAT ont permis de mesurer la densité volumique des nps contenant l'arsenic et le phosphore et également de mesurer la concentration atomique des dopants se trouvant à l'intérieur de ces nps. Ces mesures ont été faites sur 8 couches de 5 nm dans le cas de l'échantillon dopé As et sur 7 couches de 5 nm dans le cas de l'échantillon dopé P comme montré dans le Tableau III.1. La densité volumique des nps contenant l'arsenic varie entre  $\sim 3,6 \times 10^{18}$  et  $\sim 1,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  avec une densité moyenne de  $8,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . La concentration d'atomes d'As au sein de ces nps varie entre  $\sim 6$  et  $\sim 9$  % avec une concentration moyenne de  $\sim 7,13$  %. Dans le cas des nps contenant le phosphore, ils présentent une densité volumique relativement plus faible variant entre  $\sim 4,4$  et  $\sim 6,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  avec une densité moyenne de  $4,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Par contre, la concentration d'atomes de P au sein des nps est plus élevée que celle des atomes d'As variant entre  $\sim 8,8$  et  $\sim 12$  % avec une concentration moyenne de  $8,5$  %. Les pourcentages moyens des atomes de dopants se trouvant dans le volume de ces nps sont élevés par rapport à ceux trouvés dans la littérature pour des nps de Si dopés avec le phosphore formés dans l'oxy-nitride par un dépôt chimique en phase vapeur [1].

**Tableau III.1** Evolution de la densité volumique des nps contenant les atomes de dopants et de la concentration atomique des dopants dans ces nps en fonction des couches analysées. Une couche a une épaisseur de 5 nm.

couche	Densité nps contenant l'As (cm <sup>-3</sup> )	Densité atomique As (%)	Diamètre nps (nm)	Densité nps contenant le P (cm <sup>-3</sup> )	Densité atomique P (%)	Diamètre nps (nm)
1	1,37E19	6,26	2	0	0	0
2	9,84E18	1,19	2,3	5,04E18	11,98	2
3	1,01E19	9,65	2,1	6,55E18	10,74	2,7
4	6,95E18	6,18	2,3	6,53E18	9,87	2,8
5	6,77E18	9,17	2,1	4,43E18	9,25	2,84
6	6,94E18	8,72	1,7	4,56E18	9,02	3,0
7	7,89E18	8,20	1,5	5,57E18	8,87	2,6
8	3,60E18	7,59	1,7	-	-	-
<b>Moyenne</b>	<b>8,24E18</b>	<b>7,13</b>	<b>2</b>	<b>4,67E18</b>	<b>8,54</b>	<b>2,7</b>

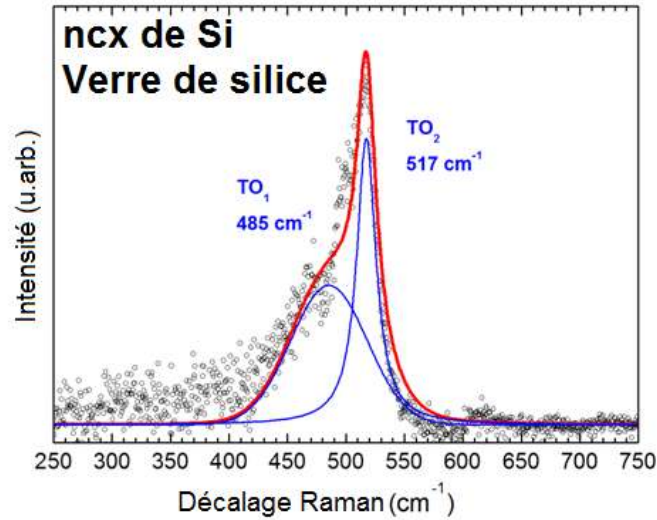
A la fin de cette partie, nous pouvons dire que les analyses en SAT réalisées sur les couches de SiO<sub>2</sub> co-implantées Si + dopants montrent que les atomes donneurs (P et As) et les atomes accepteurs (B) ont des comportements différents dans la couche de SiO<sub>2</sub> contenant les nps de Si. Par contre, il est intéressant de réaliser que le comportement des dopants à l'échelle nanoscopique est exactement similaire à celui à l'échelle macroscopique aux interfaces Si / SiO<sub>2</sub>. En effet, dans le système massif, à l'équilibre thermique, une ségrégation en faveur du silicium est observée dans le cas du phosphore et de l'arsenic, par contre, la ségrégation est en faveur de l'oxyde dans le cas du bore. Il semble que, au moins pour nos conditions expérimentales, l'effet de la taille n'a pas altéré significativement la ségrégation thermodynamique des dopants.

### 3.1.2 Analyse Raman

Les analyses en SAT ont confirmé la présence de nps de Si contenant les dopants n, cependant, elles ne renseignent pas sur l'état structural de ces nps. Pour cette raison, la spectroscopie Raman est réalisée sur des couche de SiO<sub>2</sub> co-implantées Si+dopant et recuites.

Pour cette étude, nous avons utilisé deux types de matrices hôtes : le verre de silice et le quartz cristallin. Nous avons utilisé ce type de substrats pour nous affranchir du pic de silicium massif situé à 520,8 cm<sup>-1</sup>.

Nous commençons par la mise en évidence de la présence de ncx de Si enfouis dans le verre de silice. La Figure III.7 montre le spectre Raman de la couche de verre de silice implantée avec le Si (6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>, 50 keV) et recuite. Nous identifions clairement le mode optique transversal (TO) des phonons dans le Si. Cette bande peut être divisée en deux parties : une branche (TO<sub>1</sub>) avec un pic à 485 cm<sup>-1</sup> et une autre branche (TO<sub>2</sub>) avec un pic à 517 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux contributions du Si amorphe (Si-a) et du Si cristallin (Si-c), respectivement [2].



**Figure III.7** Spectre Raman des ncx de Si non dopés enfouis dans le SiO<sub>2</sub> (Quartz amorphe). Le spectre en rouge représente la convolution des deux gaussiennes bleues des deux pics TO<sub>1</sub> et TO<sub>2</sub>.

Notons que la position du pic TO<sub>2</sub> est décalée vers le rouge par rapport au pic Raman TO du Si-c massif (520,8 cm<sup>-1</sup>). Ce décalage ( $\Delta\omega$ ) montre que le silicium partiellement cristallin dans les films est soumis aux effets de confinements quantiques [2]. Ce résultat confirme que les nanoprécipités observés dans les images de la SAT sont bien des nanocristaux.

Un modèle théorique établi par Zi et al. [3] relie le décalage Raman  $\Delta\omega$  à la taille moyenne des ncx supposés ayant une forme sphérique. Le modèle de Zi est décrit par l'équation (3.1) ci-dessous :

$$\Delta\omega (D) = -A\left(\frac{a}{D}\right)^\gamma \quad (3.1)$$

où  $D$  est le diamètre des ncx de Si formés,  $a = 0,543$  nm est le paramètre de maille du Si et  $A = 47,41$  cm<sup>-1</sup> et  $\gamma = 1,44$  sont les paramètres qui décrivent le confinement des objets de tailles nanométriques et de formes sphériques. En utilisant cette équation, nous avons estimé un diamètre moyen de ncx  $D = 3,1$  nm avec  $\Delta\omega = -3,8$  cm<sup>-1</sup>.

La fraction du Si-c dans cet échantillon a été également quantifiée à partir de l'intégrale des intensités des pics Raman du Si-a et du Si-c :  $I_a$  et  $I_c$ , respectivement. Cette fraction est donnée par l'équation (3.2) :

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + \rho I_a} \quad (3.2)$$

où  $\rho$  est le rapport des efficacités Raman pour le Si-a et le Si-c. Bustarret et al. [4] ont établi la relation (3.3) qui relie  $\rho$  et  $D$  (en angström) en considérant un confinement sphérique des phonons :

$$\rho(D) = 0,1 + e^{-\left(\frac{D}{250}\right)} \quad (3.3)$$

Selon cette équation, le rapport des efficacités Raman ( $\rho$ ) entre le Si-a et le Si-c tend vers 1 quand la taille des cristallites diminue. Nous avons utilisé cette formule pour trouver  $\rho = 0,98$  et  $X_c = 47 \%$ . Ce pourcentage de Si-c présent dans notre échantillon est proche des valeurs trouvées dans la littérature [2, 5].

Nous avons utilisé aussi la formule de Richter pour obtenir une estimation de D à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic Raman des ncx de Si [6]. La formule de Richter est décrite ci-dessous :

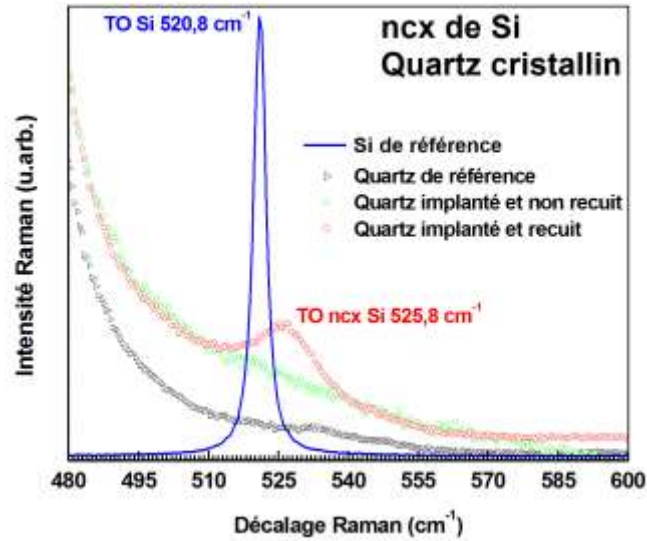
$$FWHM/2 = \frac{D+3,1309}{0,81004 \times D - 1,6053} \quad (3.4)$$

En utilisant cette formule, nous trouvons  $D = 2,8$  nm avec  $FWHM = 8,57$  cm<sup>-1</sup>. Par conséquent, la mesure Raman montrée sur la Figure III.7 présente une preuve directe de la formation de ncx de Si d'une taille moyenne  $\sim 3$  nm enfouis dans le SiO<sub>2</sub>.

Il est important de mentionner qu'une mesure Raman a été effectuée dans les mêmes conditions sur le verre implanté Si avant le recuit et aucun pic associé au Si-c n'a été observé. Ce dernier résultat confirme encore une fois que le pic Raman à 517 cm<sup>-1</sup> est associé à la présence des ncx de Si dans la couche de silice. En plus, les deux tailles trouvées à partir de la formule de Zi ( $D = 3,1$  nm) et de la formule de Richter ( $D = 2,8$  nm) sont complètement en cohérence avec celle extraite à partir des analyses en SAT ( $D = 3$  nm).

Dans le cas des échantillons dopés n, les co-implantations du Si + dopant ont été effectuées dans le quartz cristallin.

Etant donné que nous avons changé de matrice hôte, nous avons implanté au départ le Si seul dans les mêmes conditions ( $6 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> à 50 keV) pour vérifier la formation des ncx de Si avant l'étape du dopage. La Figure III.8 montre le spectre Raman de cet échantillon avant et après le recuit. Des mesures Raman sont aussi effectuées sur un substrat de silicium (ligne nommée Si de référence sur la Figure III.8) et aussi effectuées sur le quartz utilisé dans cette étude (ligne nommée Quartz de référence sur la Figure III.8). Nous ne voyons clairement l'apparition d'un pic à 525,8 cm<sup>-1</sup> que dans le quartz implanté et recuit. Par conséquent, le pic peut être attribué à la formation de ncx de Si dans la matrice. Par contre, ce pic est décalé vers le bleu par rapport au pic du Si massif (520,8 cm<sup>-1</sup>) ce qui est contradictoire avec les effets de confinement quantique.



**Figure III.8.** Spectres Raman des ncx de Si non dopés enfouis dans le quartz cristallin formés après implantation ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) suivie par les deux recuits (croissance et passivation) et de l'échantillon implanté non recuit. Les spectres de référence du Si cristallin massif et du quartz pure avant implantation sont aussi présentés.

Cependant, le désaccord est seulement apparent et peut être résolu une fois les effets de contraintes pris en compte. En effet, une contrainte de compression exercée sur les ncx par la matrice peut engendrer ce décalage vers les hautes fréquences du pic Raman des ncx ( $\Delta\omega = + 5 \text{ cm}^{-1}$  dans notre cas) [7 - 10]. Arguirov et al. [7] ont observé une contrainte de compression résiduelle dans leurs ncx de Si formés dans des couches très fines de SiO<sub>2</sub> par voie chimique dont la valeur augmente avec la diminution de l'épaisseur des couches. Ils attribuent cette contrainte à une tension hydrostatique résiduelle exercée par la matrice sur les premiers grains de ncx de Si formés durant les premiers stades du recuit. Zacharias et al. [8] ont montré que cette contrainte résiduelle dans ces ncx est induite à partir de la surface des ncx et qu'elle est due essentiellement au désaccord de maille entre les deux réseaux : ncx et matrice environnante (SiO<sub>2</sub>).

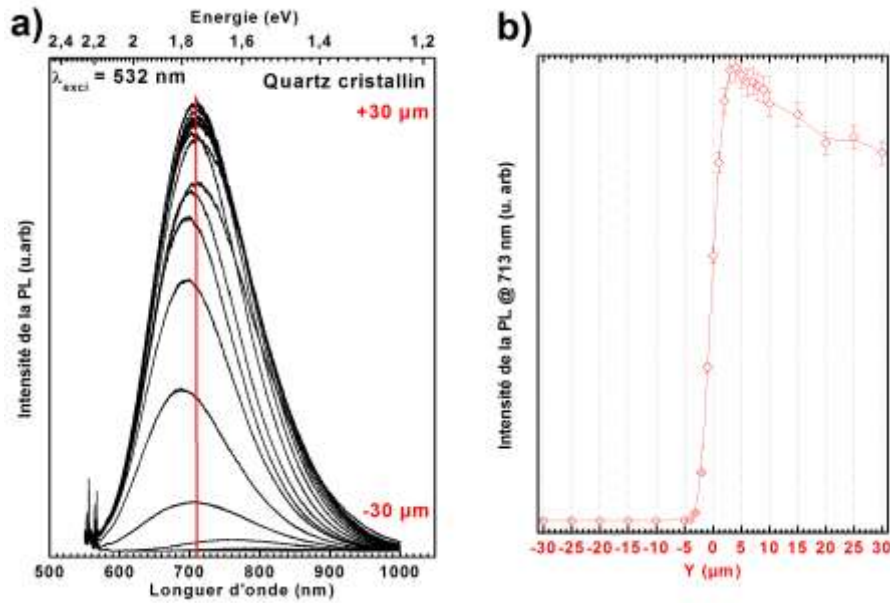
Pour le silicium [9], la valeur de la compression résiduelle peut être estimée à partir de la formule (3.5).

$$p = \Delta\omega / 1,88 \text{ (GPa)} \quad (3.5)$$

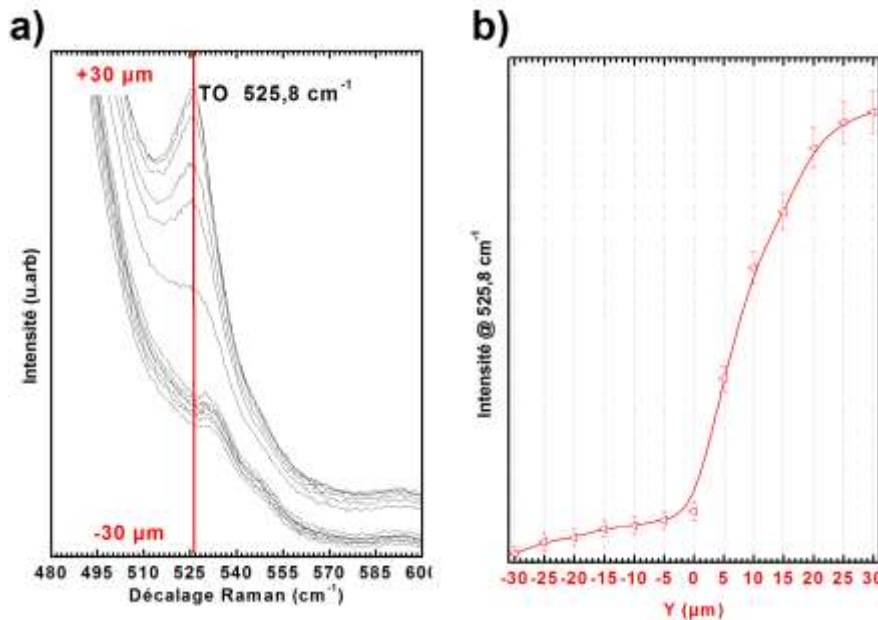
$p$  la compression, et  $\Delta\omega$  le décalage entre le mode TO des ncx de Si et celui du Si-massif. En utilisant cette l'équation, la compression est estimée être égale à 2,7 GPa. Cette valeur de compression est dans l'ordre de grandeur par rapport de ce qu'on peut trouver dans la littérature [7].

Due au système de fixation de l'échantillon lors de l'implantation ionique, une petite zone au bord de l'échantillon est masquée et demeure non implantée. Donc, nous avons effectué deux cartographies (1D) de PL et de Raman pour balayer les deux zones (zone non

implantée et zone implantée) de l'échantillon après le recuit. Les deux cartographies sont montrées sur les Figures III.9.a et III.10.a.



**Figure III.9** a) Cartographie 1D de PL du quartz cristallin implanté Si et recuit. La cartographie est faite selon l'axe y de -30 à 30  $\mu\text{m}$  avec un pas de 5  $\mu\text{m}$  et un pas de 1  $\mu\text{m}$  à l'interface zone implantée/zone non implantée prise comme origine (y = 0). -30  $\mu\text{m}$  correspond à la surface de l'échantillon non implanté et recuit b) Evolution de l'intensité du pic de la PL situé à 713 nm en fonction de y.



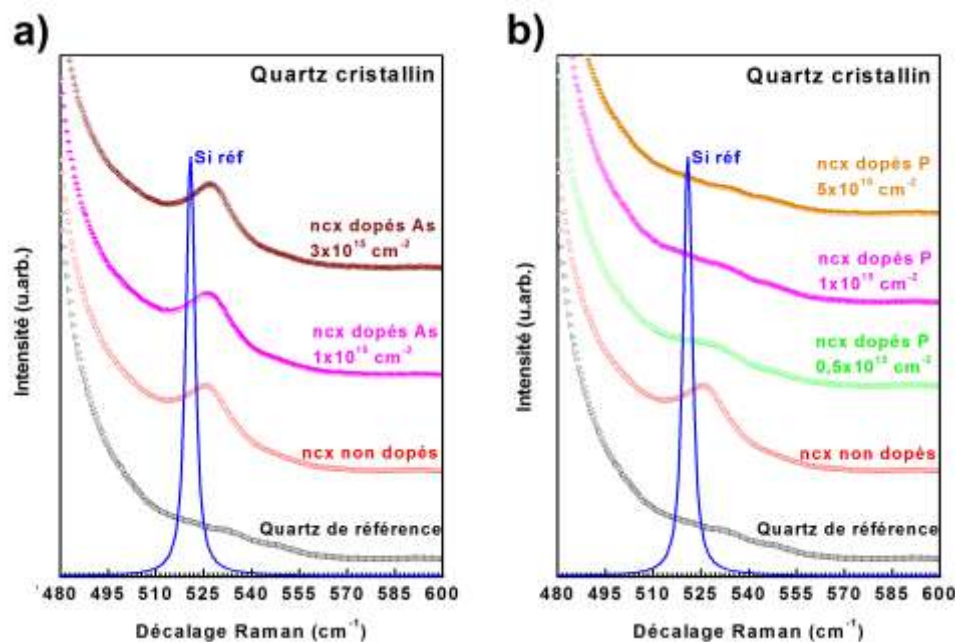
**Figure III.10** a) Cartographie Raman 1D du quartz cristallin implanté Si et recuit. La cartographie est faite selon l'axe y de -30 à 30  $\mu\text{m}$  avec un pas de 5  $\mu\text{m}$ . b) Evolution de l'intensité du pic Raman à 526  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de y.

L'évolution de l'intensité du pic de la PL situé à 713 nm et du pic Raman à 525,8  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de Y (l'axe de balayage du faisceau laser en  $\mu\text{m}$ ) est montrée sur les Figures III.9.b et III.10.b, respectivement. Ce qui est intéressant dans ces deux graphes est la parfaite

corrélation entre le signal de la PL et celui du Raman. En fait, les intensités de la bande de PL située à 713 nm et du pic Raman situé à 525,8 cm<sup>-1</sup> sont significatives uniquement sur la partie implantée. Par conséquent, nous pouvons conclure avec certitude que le pic Raman observé à 525,8 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations des atomes de Si-c constituant les ncx de Si enfouis dans la couche de quartz.

Une fois que la synthèse des ncx de Si dans cette nouvelle matrice (quartz cristallin) est confirmée, nous passons à l'effet du dopage sur les spectres Raman.

Cerdreira et al. [11] ont montré que des porteurs libres dans le Si-c massif fournis par le dopage n (As et P) n'affectent pas le spectre Raman de Si à l'inverse du dopage p (B et Ga) qui, lui, élargit le spectre. Par contre, quand le silicium est ramené à des petites tailles, nous devons prendre en compte les effets de confinement quantique des phonons et aussi les effets de contraintes résiduelles dans les ncx induites par la matrice environnante. Les évolutions des spectres Raman en fonction de la dose d'implantation des dopants d'As et de P sont montrées sur les Figures III.11.a et III.11.b, respectivement. La dose d'implantation de phosphore a été variée entre 0,5 et 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> par contre celle de l'arsenic a été variée entre 1 et 3x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>.



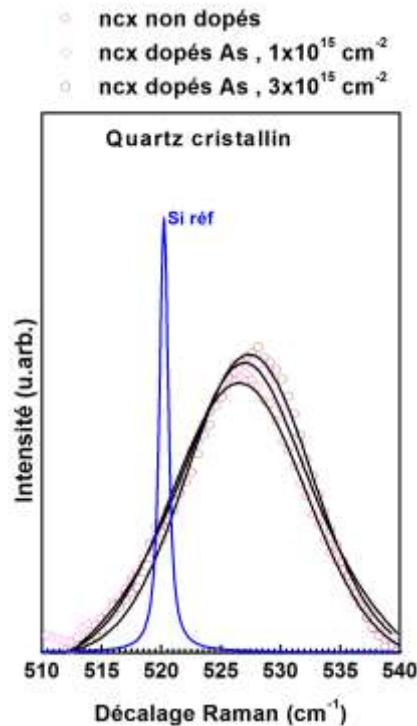
**Figure III.11** Evolution des spectres Raman des ncx de Si enfouis dans le quartz cristallin en fonction de la dose d'implantation de l'As (a) et de P (b).

Nous commençons par le dopage des ncx avec l'arsenic. A première vue, en regardant l'évolution des spectres Raman sur la Figure III.11.a, on pourrait penser que le dopage n'affecte pas le pic Raman des ncx. Cependant, une analyse plus fine en ajustant les spectres



avec des fonctions gaussiennes après la soustraction de la contribution du bruit de fond de la matrice comme montré sur la Figure III.12, révèle que le dopage avec l'arsenic décale de plus en plus le pic Raman des ncx vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la dose d'As. La position de ce pic passe de 525,8 à 527,3 cm<sup>-1</sup> quand la dose d'As passe de 0 à 3x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>. Par contre, la largeur à mi-hauteur n'évolue pas après le dopage et elle vaut 11 cm<sup>-1</sup>.

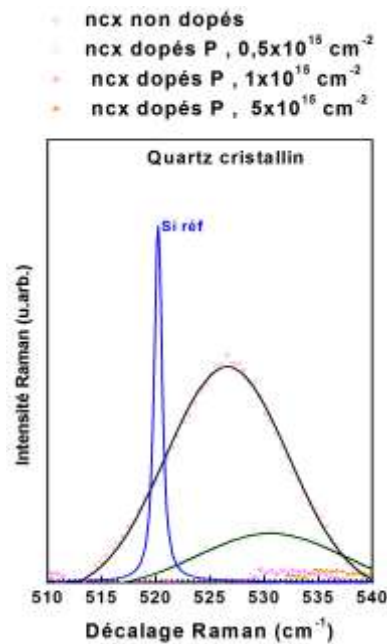
En effet, les analyses en SAT montrent sans ambiguïté que les atomes d'arsenic sont introduits à l'intérieur des ncx avec des concentrations atomiques de l'ordre de 8 %. Par conséquent, les atomes d'As (atomes beaucoup plus larges que les atomes de Si) pourraient rendre la relaxation des ncx de Si enfouis dans le quartz cristallin plus difficile ce qui pourrait contribuer à l'augmentation des contraintes résiduelles dans les ncx. L'augmentation des contraintes de compression résiduelles dans les ncx décale le pic Raman vers les hautes fréquences sans affecter significativement la largeur à mi-hauteur [7].



**Figure III.12** Evolution des spectres Raman des ncx de Si en fonction de la dose de Si. Les lignes noires représentent les courbes gaussiennes utilisées pour ajuster les spectres expérimentaux.

La différence entre la position du pic Raman des ncx dopés As à 3x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> et du pic de Si-massif est  $\Delta\omega = 6,5 \text{ cm}^{-1}$ . En utilisant l'équation (3.5), nous trouvons une contrainte  $p = 3,5 \text{ GPa}$ . Cette valeur correspond exactement à la valeur trouvée dans la référence [10] :  $p = 3,5 \text{ GPa}$  pour des ncx formés par dépôt chimique en phase vapeur et ayant une taille moyenne de 2,5 nm. Cette taille est proche de celle extraite à partir des images de SAT (2 nm).

Nous passons maintenant à l'effet du dopage avec le phosphore sur le spectre Raman. Les spectres Raman de la Figure III.10.b ont été aussi ajustés avec des fonctions gaussiennes. L'évolution du pic Raman des ncx de Si en fonction de la dose de phosphore est montrée sur la Figure III.13. Le dopage P cause l'augmentation de la largeur du pic Raman et la diminution de son intensité jusqu'à sa disparition complète après le dopage à une dose de  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . La largeur à mi-hauteur passe de 11 à  $14 \text{ cm}^{-1}$  quand la dose du dopant passe de 0 à  $0,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ . En fait, le phosphore est introduit dans les ncx de Si avec une concentration moyenne  $\sim 9 \%$  (pour la dose de phosphore la plus élevée). Ce pourcentage de phosphore dans les ncx peut générer un désordre important du réseau cristallin dans les ncx de Si [12]. Par conséquent, la durée de vie des phonons confinés dans les ncx contenant le phosphore diminue ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la largeur du pic Raman des ncx de Si avec l'augmentation de la dose du phosphore jusqu'à sa disparition. Le dopage P cause aussi un décalage de la position du pic Raman vers les hautes fréquences, elle passe de  $525,8 \text{ cm}^{-1}$  (ncx non dopés) à  $530,6 \text{ cm}^{-1}$  (ncx dopés P à  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). Ce décalage significatif est du probablement au désordre important introduit par les atomes de phosphore dans les ncx.



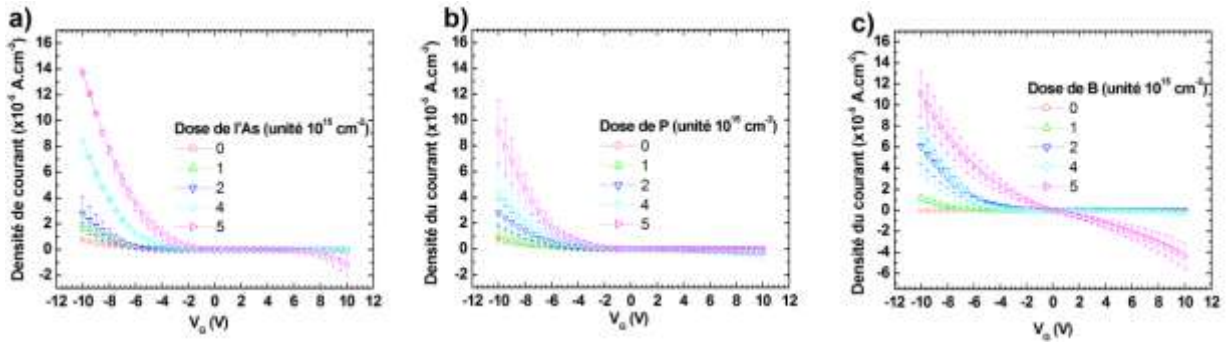
**Figure III.13** Evolution du pic Raman des ncx de Si en fonction de la dose de P.

### 3.1.3 Caractérisations électriques

Les analyses en SAT ont montré la formation de nps de Si contenant les dopants n et la spectroscopie Raman a confirmé la qualité cristalline de ces nps contenant les dopants. Maintenant, nous allons montrer que ces dopants sont électriquement actifs dans les ncx de Si.

L'activation électrique du dopage des ncx de Si enfouis dans une couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 200 nm est examinée à travers l'influence de la dose des dopants sur les caractéristiques des courbes  $I(V_G)$  des structures MOS contenant ces ncx. Les courbes  $I(V_G)$  mesurées à température ambiante en obscurité sont montrées sur les Figures III.14.a, III.14.b et III.14.c pour les échantillons co-implantés Si+As, Si+P et Si+B, respectivement. Dans ces trois figures, la ligne nommée 0 correspond à l'échantillon non dopé (implanté uniquement avec du Si avec une sursaturation de 38 %). Bien que ces caractéristiques présentent une assez grande dispersion expérimentale (illustrée par les barres d'erreurs sur la Figure III.14), il est clair que l'augmentation de la dose du dopant augmente significativement la densité du courant pour  $V_G < 0$  (substrat type-p en régime d'accumulation). Pour  $V_G$  égale à -10 V, la densité du courant vaut  $0,75 \times 10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup> pour les ncx non dopés, et augmente, respectivement, à des valeurs de  $9 \times 10^{-5}$  et  $1,4 \times 10^{-4}$  A.cm<sup>-2</sup> pour les ncx dopés P et As pour les doses d'implantation les plus élevées utilisées dans ce travail ( $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>). D'autre part, même pour les tensions et les doses d'implantation les plus élevées, la densité du courant reste très faible pour  $V_G > 0$ , de l'ordre de  $4 \times 10^{-7}$  A.cm<sup>-2</sup> pour une tension de 5 V pour la dose d'implantation  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. Par conséquent, les dispositifs contenant les ncx de Si dopés As et P manifestent un net comportement redresseur c'est-à-dire que  $V_G < 0$  correspondant à une polarisation directe, par contre,  $V_G > 0$  correspond à la condition de la polarisation inverse.

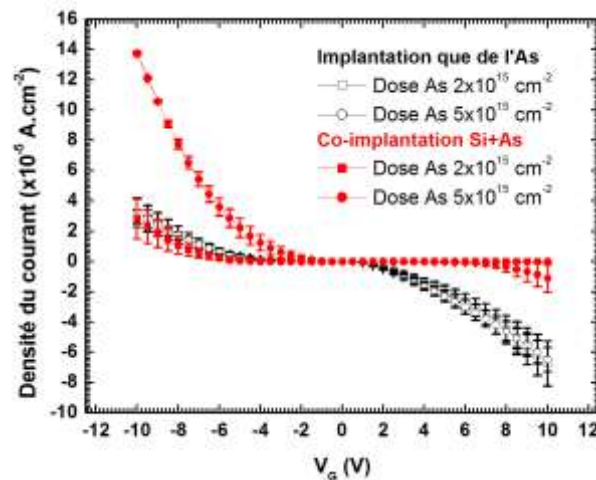
Par contre, les caractéristiques des courbes  $I(V_G)$  des structures MOS contenant les ncx de Si dopés B sont complètement différentes (Figure III.14.c). A l'exception des doses faibles de bore, la densité du courant est très élevée pour  $V_G > 0$ , par exemple, pour la tension 5 V elle vaut  $1,73 \times 10^{-2}$  A.cm<sup>-2</sup> pour la dose de B  $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. La densité de courant est de même ordre de grandeur ( $3,18 \times 10^{-2}$  A.cm<sup>-2</sup>) pour la tension -5V. Par conséquent, cette structure ne présente pas d'effet redresseur.



**Figure III.14** Evolution des caractéristiques des courbes  $I(V_G)$  de la structure MOS contenant les ncx de Si dopés As (a), P (b) et B (c) en fonction de la dose de ces dopants.

L'explication la plus logique de ce résultat c'est le fait que les atomes de bore sont accumulés aux l'interfaces ncx / SiO<sub>2</sub> d'après les analyses de la SAT et par conséquent, l'activation électrique de ces dopants n'est pas sûre. En plus du bore détecté aux interfaces, le bore restant dans la matrice peut introduire des pièges augmentant ainsi la densité du courant dans les deux sens de polarisation.

Il est important de mentionner que les courbes  $I(V_G)$  des échantillons implantés uniquement avec les dopants n et recuits dans les mêmes conditions présentent une très faible densité de courant en polarisation directe comme nous pouvons le voir sur la Figure III.15. La densité du courant dans les échantillons implantés uniquement avec les dopants ne varie pas en fonction de la dose de ces dopants. En plus, ces structures ne présentent aucun effet redresseur. Ce résultat nous a permis d'éliminer l'attribution de la conduction observée dans les échantillons dopés n aux défauts d'implantation résiduels ou bien à la présence des dopants dans la couche d'oxyde. L'augmentation de la densité du courant de la structure est effectivement liée à la présence des électrons fournis par le dopage n dans les ncx de Si.

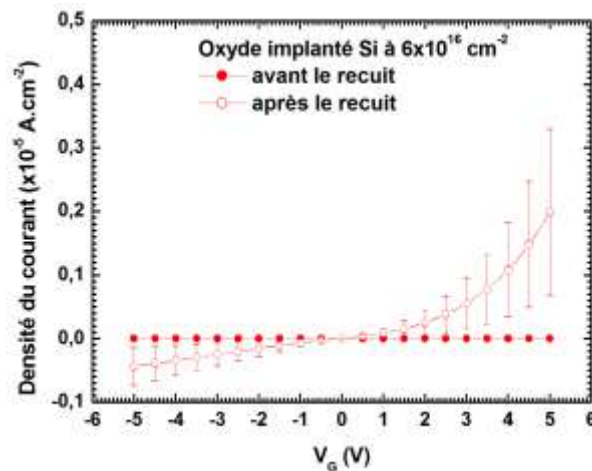


**Figure III.15** Evolution des courbes  $I(V_G)$  en fonction de la dose de l'As dans deux types d'échantillons : échantillons implantés qu'As et échantillons co-implantés As + Si.

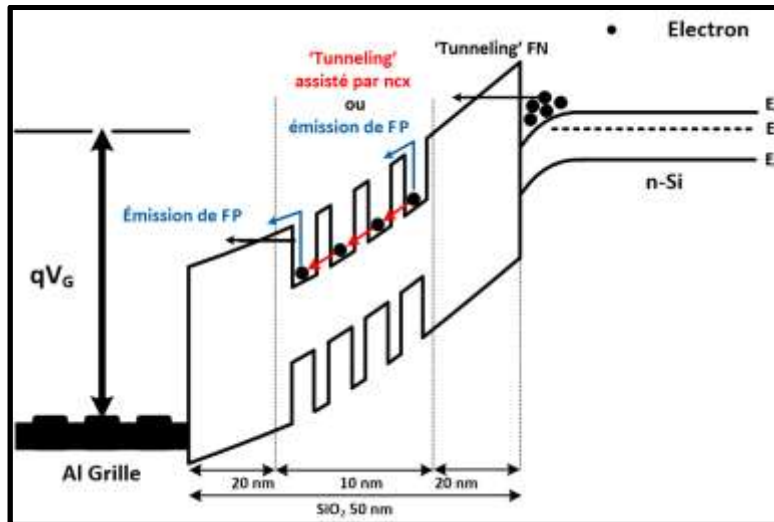
Afin de mieux examiner l'efficacité du dopage n (As et P) des ncx de Si, nous avons diminué l'épaisseur de l'oxyde. La nouvelle épaisseur est 50 nm. Dans cette nouvelle couche, nous avons implanté le Si + dopant à des énergies permettant d'avoir R<sub>p</sub> (Si+dopant) (la profondeur moyenne de pénétration des atomes implantés) à ~ 25 nm. Par conséquent, nous nous retrouvons dans cette nouvelle configuration avec un oxyde de contrôle et de tunneling plus faibles que dans le cas des oxydes épais (200 nm d'épaisseur). Nous avons également choisi le substrat du même type que le dopant (type n) pour éviter de créer une jonction sous l'interface SiO<sub>2</sub> / substrat de Si à cause de la queue du profil d'implantation des dopants qui dépasse l'oxyde.

Dans cette série d'échantillons, nous avons tout d'abord étudié l'influence du recuit de croissance sur les caractéristiques des courbes I(V<sub>G</sub>) des structures MOS contenant les ncx de Si non dopé. La Figure III.16 montre l'effet du recuit de croissance sur les caractéristiques de la courbe I(V<sub>G</sub>) des structures MOS implantées uniquement avec le Si à 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. Nous voyons bien l'augmentation de la densité du courant après le recuit de croissance pour V<sub>G</sub> > 0 (substrat type-n en régime d'accumulation). La densité de courant passe de 1,48x10<sup>-9</sup> A.cm<sup>-2</sup> avant le recuit à 1,9x10<sup>-6</sup> A.cm<sup>-2</sup> après le recuit pour V<sub>G</sub> = + 5 V.

Le schéma montré sur la Figure III.17 propose les mécanismes possibles pour expliquer l'augmentation de la densité du courant pour V<sub>G</sub> > 0 associée à la présence des ncx. En effet, une fois que les électrons passent du substrat vers l'oxyde via le « tunneling FN » [13], ces électrons peuvent passer d'un nc adjacent à l'autre soit par un « tunneling » directe (« tunneling assisté par ncx ») soit par l'émission de Frenkel-Poole (FP) [14]. Les électrons seront à la fin collectés par le métal soit par l'émission de FP ou par tunneling FN à travers la dernière couche de SiO<sub>2</sub>.

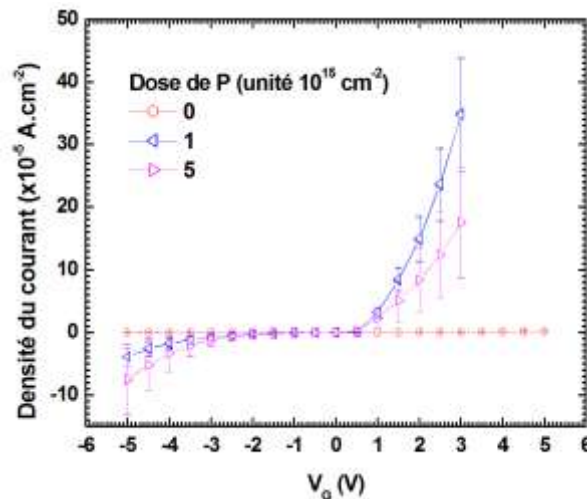


**Figure III.16** Evolution de la courbe I(V<sub>G</sub>) des structures MOS implantées Si (6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>, 15 keV) après le recuit de croissance.



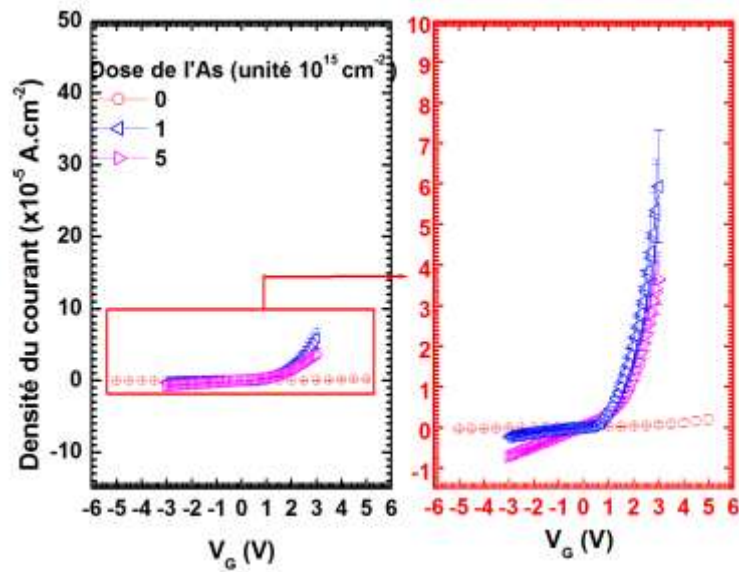
**Figure III.17** Schéma explicatif des mécanismes de conduction proposés pour expliquer l'évolution de la courbe  $I(V_G)$  après le recuit présentée pour  $V_G > 0$  V.

Nous passons maintenant à l'étude de l'évolution des caractéristiques des courbes  $I(V_G)$  en fonction de la dose d'As et de P. L'évolution des courbes  $I(V_G)$  en fonction de la dose de P est montrée sur la Figure III.18. On constate une augmentation rapide de la densité du courant après le dopage pour  $V_G > 0$ . Le comportement redresseur est aussi observé après le dopage, même si un courant inverse non négligeable existe pour  $V_G < -3$  V.



**Figure III.18** Evolution des courbes  $I(V_G)$  en fonction de la dose du P. L'épaisseur de l'oxyde utilisé est 50 nm et la dose du Si est  $6 \times 10^{16}$  cm $^{-2}$  (15 keV).

L'évolution de la densité du courant en fonction de la dose d'As est montrée sur la Figure III.19. La première remarque à tirer est que les valeurs des densités de courant en polarisation directe ( $V_G > 0$ ) sont clairement plus faibles que celles enregistrées dans le cas du dopage avec le phosphore dû probablement à un dopage plus efficace avec le phosphore. La densité du courant augmente également après le dopage arsenic en gardant toujours l'effet redresseur de la structure.



**Figure III.19** Evolution des courbes  $I(V_g)$  en fonction de la dose de l'As. L'épaisseur de l'oxyde utilisé est 50 nm et la dose du Si est  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (15 keV).

Dans les deux cas, le dopage augmente la densité du courant de la structure MOS tout en gardant l'effet redresseur. Cela est probablement dû aux porteurs libres fournis par l'ionisation des dopants dans les ncx.

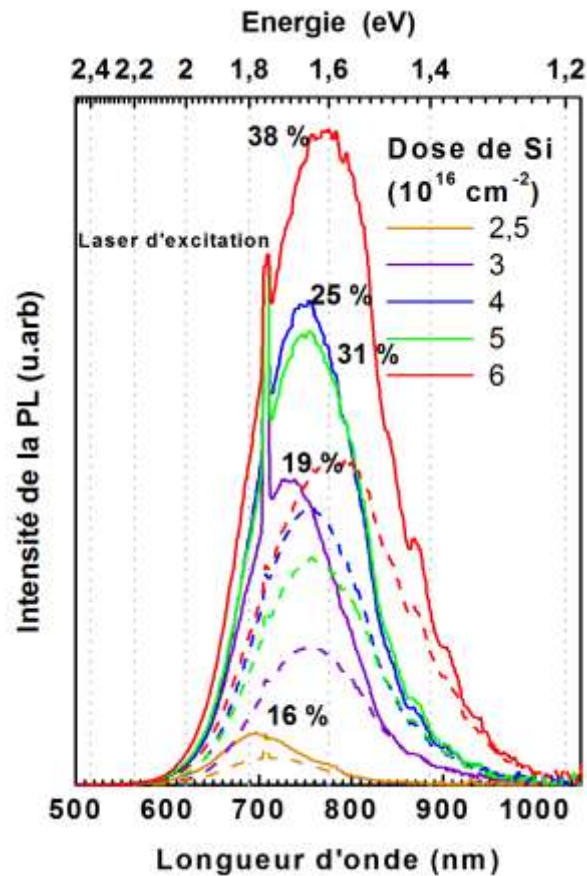
### 3.2 Caractérisations optiques des nanocristaux de Si dopés

#### 3.2.1 Analyses PL / PLE

##### 3.2.1.1 nanocristaux non dopés

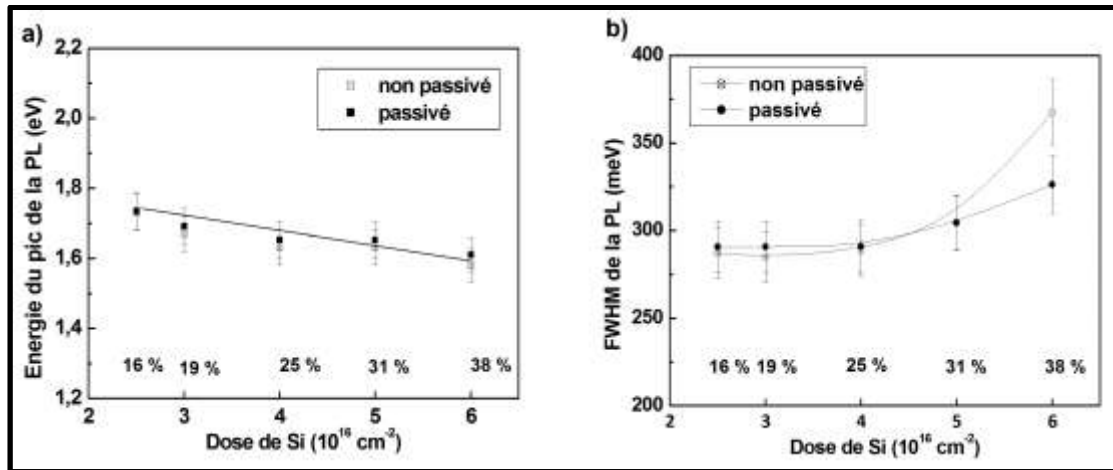
La Figure III.20 montre les mesures de la PL faites à température ambiante sur les couches de SiO<sub>2</sub> implantées avec différentes doses de Si et recuites. Elle montre l'effet de la dose d'implantation de Si et aussi l'effet de l'étape de passivation par le forming gaz (FG) sur les caractéristiques des spectres de PL. Il est important de préciser que les couches de SiO<sub>2</sub> juste après l'implantation du Si ne révèlent aucune PL. Ce résultat est important et il montre clairement que la bande de PL observée dans les échantillons après le recuit est liée à la présence des ncx dans la couche de SiO<sub>2</sub>. Sur la Figure III.20 nous voyons très bien que le recuit de passivation augmente l'intensité de la PL sans altérer sa forme générale. L'intensité au pic de la PL augmente de ~ 80 % quelle que soit la dose d'implantation du Si. Ce résultat confirme l'effet bénéfique de cette étape de passivation des centres non radiatifs situés aux interfaces ncx / SiO<sub>2</sub>. La Figure III.21.a montre l'évolution de l'énergie du pic de la PL en fonction de la dose d'implantation du Si. Elle met en évidence un décalage vers le rouge du spectre de la PL quand la dose de silicium augmente. En effet, le pic de la PL des échantillons passivés passe de 1,73 à 1,61 eV quand la dose du Si passe de  $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (16 % de

sursaturation de Si au pic du profil SRIM) à  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (38 % de sursaturation de Si au pic du profil SRIM). Ce décalage est dû aux effets du confinement quantique : quand la dose de silicium augmente, la taille moyenne des ncx augmente. L'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des spectres de PL des échantillons passivés et non passivés en fonction de la dose d'implantation du Si est montrée sur la Figure III.21.b. En fait, la largeur à mi-hauteur des spectres de PL ne varie pas significativement après la passivation pour des doses de Si inférieures à  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Par contre, on constate une nette diminution après passivation pour la dose de Si la plus élevée due probablement à une passivation plus efficace par le FG. Il est intéressant de remarquer l'augmentation de la largeur à mi-hauteur avec l'augmentation de la dose de Si probablement liée à une augmentation de la dispersion de tailles intrinsèquement liée à la méthode d'élobaration des ncx au sein de la matrice de SiO<sub>2</sub>.



**Figure III.20** Evolution des spectres de la PL des ncx de Si formés dans le SiO<sub>2</sub> après le recuit de croissance en fonction de la dose de Si. Les spectres sont enregistrés avant et après le recuit de passivation et sont présentés, respectivement, en pointillés et en traits pleins. Les pourcentages présentent les sursaturations de Si calculées à partir de SRIM dans chaque échantillon.

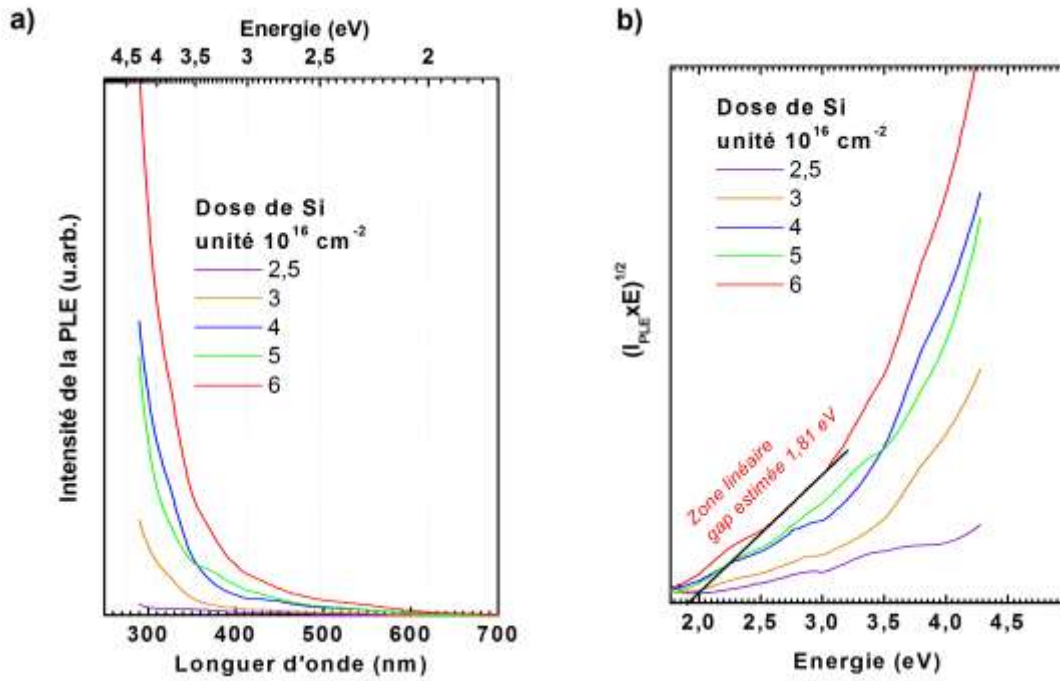




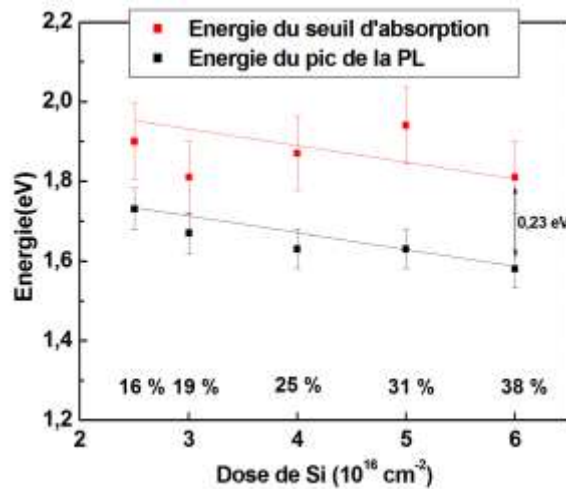
**Figure III.21** Evolution de l'énergie du pic (a) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (b) du spectre de la PL des ncx de Si enregistés avant et après le recuit de passivation en fonction de la dose d'implantation du Si. Les pourcentages présentent la sursaturation de Si dans chaque échantillon.

L'évolution des spectres de PLE en fonction de la dose du Si est montrée sur la Figure III.22.a. Les spectres sont lisses, sans traits marquants et d'allures quadratiques avec l'énergie comme les spectres d'absorption d'un semi-conducteur à gap indirect. Donc, même pour des dimensions nanoscopiques, le silicium reste fondamentalement un semi-conducteur à gap indirect [15]. De ce fait, l'énergie du seuil d'absorption (i.e. du gap) des ncx est obtenue à partir de l'intersection de  $\sqrt{(I_{PLE} \times E)}$  avec l'axe des énergies. Ce graphe, appelé « tracé de Tauc », est montré sur la Figure III.22.b.

L'évolution de l'énergie du seuil d'absorption déduite à partir du « tracé de Tauc » en fonction de la dose d'implantation de Si est présentée en carré rouges sur la Figure III.23. L'énergie du seuil d'absorption des ncx diminue quand la dose de Si augmente. Elle passe de 1,9 à 1,8 eV quand la dose d'implantation passe de 2,5 à 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> due à l'augmentation de la taille moyenne des ncx (effet de confinement quantique). Sur le même graphe de la Figure III.23 nous avons tracé l'évolution de l'énergie du pic de la PL (carrés noirs). Les évolutions des deux énergies en fonction de la dose de Si sont similaires avec une différence d'énergie entre les deux, appelée le décalage de Stock, quasiment constante. Le décalage de Stock vaut 0,23 eV dans l'échantillon implanté Si à 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> (38 % de sursaturation). Ce décalage vaut approximativement le double de l'énergie de vibration des liaisons Si-O (0,134 eV).



**Figure III.22** a) Evolution des spectres de PLE des ncx de Si non dopés et passivés en fonction de la dose d'implantation du Si. b) Les tracés de Tauc déterminés à partir des spectres de PLE présentés sur (a).

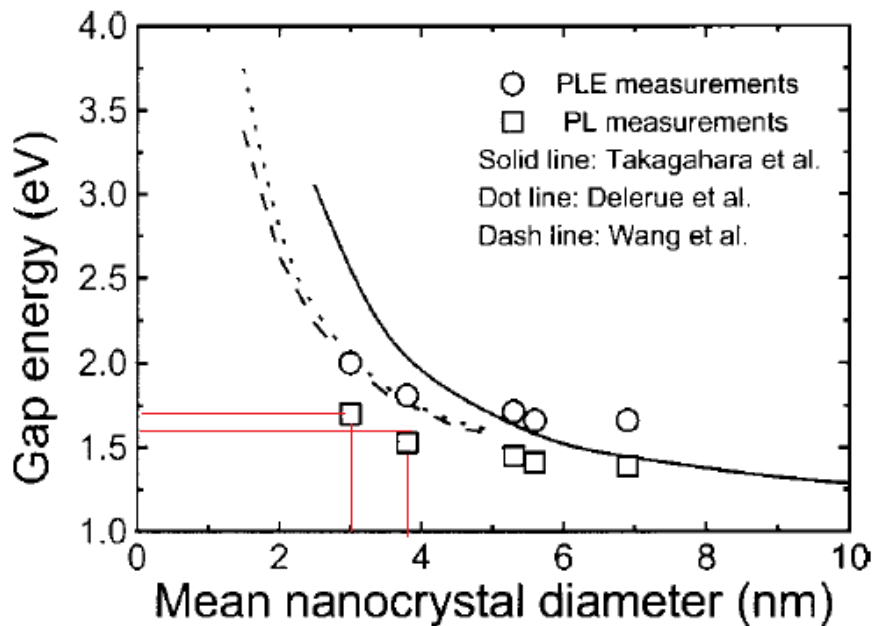


**Figure III.23** Evolution de l'énergie du seuil d'absorption et de l'énergie du pic de la PL en fonction de la dose de Si. Les pourcentages présentent la sursaturation de Si dans chaque échantillon.

Ce résultat correspond à la suggestion faite par Bonafos et al. sur les ncx de Si enfouis dans SiO<sub>2</sub> obtenus par synthèse ionique [15]. Le chemin de recombinaison de l'exciton dans les ncx peut passer par une transition indirecte assistée par des interactions avec des vibrations Si-O à l'interface ncx / SiO<sub>2</sub> [16]. Cet effet est prépondérant dans le cas des ncx vue que le volume et la surface sont fortement couplés. Néanmoins, l'existence de ce chemin de recombinaison n'exclue pas *a priori* une recombinaison via le centre Si=O de la surface ou bien une éventuelle recombinaison directe [17]. Cependant, une recombinaison directe bande

à bande est improbable si nous admettons que les ncx de Si formés restent des semi-conducteurs à gaps indirects d'après les mesures de PLE. D'après des modèles théoriques [18 - 21], ces valeurs d'absorption et d'émission correspondent à des ncx avec une taille moyenne de 3 nm ce qui correspond bien à nos résultats de SAT.

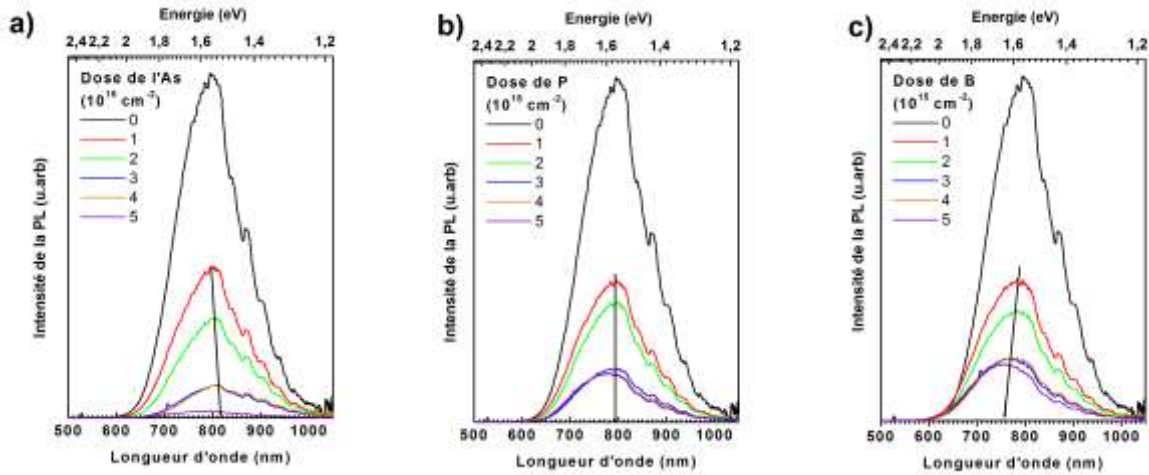
Les auteurs des références [15, 16] ont utilisé l'implantation ionique suivie par un recuit thermique pour croître leurs ncx de Si enfouis dans le SiO<sub>2</sub> et grâce à la microscopie électronique en transmission (MET), ils ont pu imager les ncx formés dans le SiO<sub>2</sub> et corréler l'énergie du pic de la PL et de la PLE à la taille moyenne de ces ncx observés par MET. La Figure III.24 montre le travail fait par ce groupe et en positionnant nos énergies obtenues à partir des spectres de PL sur leur graphe, nous obtenons des tailles moyennes qui varient entre 3 et 3,8 nm pour des sursaturations de Si qui varient, respectivement, entre 16 et 38 %. Il est important de noter que le rapport des sursaturations (38/16) est cohérent avec le rapport des diamètres obtenus au cube ((3,8/3)<sup>3</sup>). Ce résultat est attendu vue que le nombre volumique de silicium dans un nc est proportionnel à la dose implantée.



**Figure III.24** Evolution de l'énergie du gap des ncx de Si formés dans le SiO<sub>2</sub> par implantation ionique suivie par un recuit thermique en fonction de la taille moyenne. L'énergie du gap est déduite à partir des résultats de PL (carré) et de PLE (cercle) et la taille moyenne est déduite à partir des analyse des images de MET [16]. Des énergies de gap théoriques ont été également présentées en fonction de la taille moyenne des ncx : la ligne de points présente les combinaisons linéaires de calcul orbital atomique de Delerue et al. [19], la ligne en pointillée présente l'évolution de l'énergie du gap à partir des calculs pseudo-potentiels de Wang et Zunger [20] et la ligne en trait plein présente l'évolution de l'énergie du gap déduite à partir de l'approximation de masse effective de Takagahara et Takeda [21]. Les traits en rouges correspondent aux mesures des énergies de gap déduites à partir de nos spectres de PL après passivation des deux échantillons implantés Si à 2,5 (16 % la sursaturation de Si) et 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> (38 % la sursaturation de Si) et recuits.

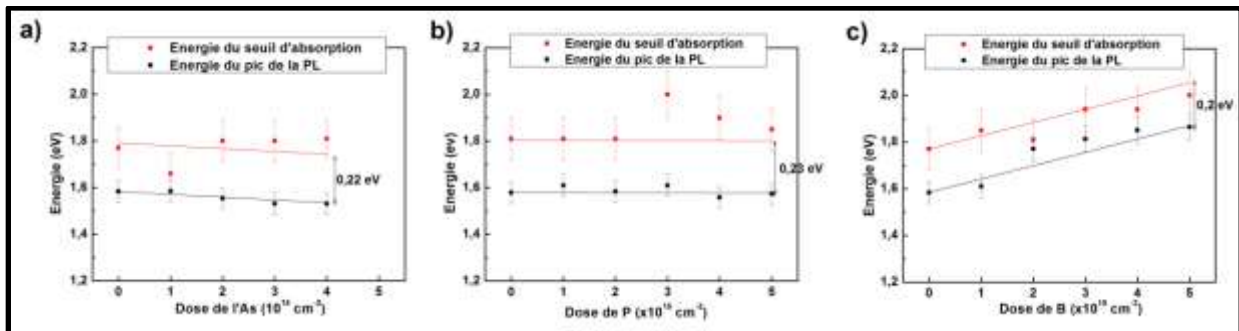
### 3.2.1.2 nanocristaux dopés

L'influence du dopage des ncx sur la position et l'intensité des spectres de la PL est montrée sur la Figure III.25. Pour obtenir la meilleure sensibilité en intensité, ces spectres ont été enregistrés après le recuit de passivation. Encore une fois, aucune PL n'est observée dans les échantillons co-implantés avant le recuit de croissance. Des mesures de PLE ont été également effectuées sur ces échantillons après la passivation.



**Figure III.25** Evolution des spectres de la PL des échantillons co-implantés Si+As (a), Si+P (b) et Si+B (c) en fonction de la dose d'implantation du dopant. Tous ces échantillons sont recuits et passivés.

L'évolution des énergies du seuil d'absorption (carrés rouges, Figure III.26) et du pic de la PL (carrés noirs, Figure III.26) en fonction de la dose de l'arsenic, de phosphore et de bore est montrée sur les Figures III.26.a, III.26.b et III.26.c, respectivement. L'énergie du seuil d'absorption varie de la même façon que l'énergie du pic de la PL avec une différence d'énergie  $\sim 0,2$  eV. Ce résultat semble montrer que le dopage des ncx n'affecte pas, de façon significative, le chemin de recombinaison de l'exciton.



**Figure 26** Evolution des énergies du seuil d'absorption et du pic de la PL en fonction de la dose d'implantation de l'As (a), de P (b) et de B (c).

### 3.2.1.2.1 Origine de la diminution de l'intensité de la PL après le dopage

Le premier effet apparent sur la Figure III.25 est la diminution importante de l'intensité de la PL dans les échantillons co-implantés pour les trois dopants étudiés. En outre, l'intensité de la PL diminue de plus en plus avec l'augmentation de la dose des dopants avec un effet de saturation dans le cas du phosphore et du bore. Fujii et al. [22] ont montré que la diminution de l'intensité de la PL des ncx dopés peut être attribuée aux recombinaisons non radiatives Auger liées à l'augmentation de la concentration des porteurs libres due à l'ionisation des dopants au sein des ncx. Donc, nous considérons ce premier résultat comme un indice fort de l'activation des dopants n et peut-être p.

Une autre explication possible pouvant contribuer à la diminution de l'intensité de la PL des ncx dans le cas du dopage B est que les atomes de bore bloquent l'émission des photons des ncx pour deux raisons simples :

- ◆ Le bore est accumulé à l'interface ncx/SiO<sub>2</sub> (SAT).
- ◆ La recombinaison radiative de l'exciton est assistée par un phonon localisé à cette interface où le bore est localisé (PL / PLE).

### 3.2.1.2.2 Origine du décalage du spectre de la PL après le dopage

Le phosphore n'altère pas significativement la position du maximum de la PL, par contre, le bore induit un faible décalage vers le bleu (qui augmente avec l'augmentation de la dose de B) et l'arsenic induit un décalage vers le rouge (qui augmente aussi avec l'augmentation de la dose d'As).

Premièrement, il est important de mentionner que ce n'est pas un pur effet de charge qui influence les spectres de PL vue que nous n'observons pas le même comportement pour le phosphore et l'arsenic, sachant que tous les deux sont des dopants donneurs dans le silicium. Ils introduisent le même schéma de charge (un atome positivement ionisé et un électron libre par atome dopant).

Le décalage vers le **rouge** de la position de la PL des **ncx dopés As** n'est pas probablement lié à des effets de tailles, mais plutôt à des contraintes résiduelles dans les ncx dopés As enfouis dans le SiO<sub>2</sub>. En effet, il a été montré que, pour une certaine taille de ncx, la tension compressive exercée sur les ncx de Si enfouis dans SiO<sub>2</sub> par la matrice environnante induit un décalage vers le rouge significatif du spectre de la PL comparée à des ncx libres non enfouis dans des matrices [23]. Due à la large différence de taille entre l'arsenic et le silicium par rapport à celle entre le phosphore et le silicium, nous nous attendons à une tension plus compressive quand des gros atomes comme l'arsenic sont introduits dans les ncx de Si qui ne

peuvent pas se relaxer aisément à cause de la matrice environnante. En conséquence, suivant l'argument de la référence [23], les contraintes compressives résiduelles dans les ncx de Si dopés As qui sont plus élevées que celle des **ncx dopés P** semblent la raison du décalage vers le rouge de la PL observé. Et de la même manière, les atomes de silicium et de phosphore ont quasiment la même taille donc, introduire des atomes de phosphore dans des ncx de Si ne peut pas introduire de tension significative dans la maille du Si pour induire un décalage significatif vers le rouge du spectre de la PL ce qui peut expliquer le fait que la dose de phosphore ne décale pas le spectre de la PL. En plus, ce résultat est complètement en cohérence avec les analyses Raman des ncx dopés n enfouis dans le quartz cristallin.

Les analyses des images de SAT de l'échantillon co-implanté Si + B avec la dose la plus élevée ( $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) et recuit tendent à démontrer que :

- ◆ Les atomes de B sont localisés aux interfaces ncx / SiO<sub>2</sub> et pas à l'intérieur des ncx.
- ◆ La taille moyenne des ncx semble être plus petite que celle des ncx non dopés.

Donc, si le bore entoure le nc pendant la croissance, il peut empêcher ou bien au moins limiter le processus de croissance des ncx. Par conséquent, les ncx formés à la fin seront plus petits qu'attendu ce qui peut expliquer le décalage vers le **bleu** de la PL. En plus, d'après la référence [8], la contrainte exercée par la matrice sur les ncx est induite à partir de la surface des ncx Cette surface est, en quelque sorte, protégée par le bore ce qui pourra expliquer l'absence de contrainte résiduelle dans les **ncx dopés B** et, par conséquent, l'absence de décalage vers le rouge de la PL.

Avant de conclure sur l'effet du dopage sur l'énergie du pic du spectre de PL, nous soulignons le fait que les analyses des images de SAT obtenues sur les échantillons co-implantés Si + dopants et recuits montrent aussi que des atomes dopants n et p ont été détectés dans la matrice de SiO<sub>2</sub> environnante en plus de ceux dans les ncx de Si (dopants n) et de ceux à la périphérie (dopants p). Par conséquent, la constante diélectrique de la matrice peut être modifiée variant ainsi les effets de confinement quantique ce qui peut éventuellement contribuer aussi aux décalages des pics des spectres de la PL.

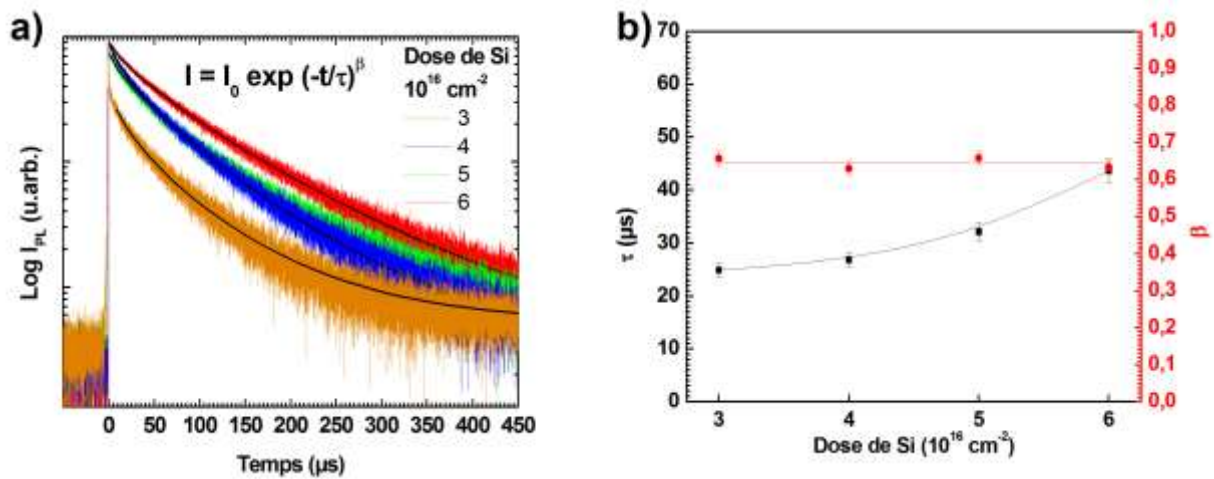
### 3.2.2 Durée de vie de la PL

Pour compléter la caractérisation optique, des mesures de la durée de vie de la PL sont effectuées sur les échantillons passivés.

La Figure III.27.a montre l'évolution des courbes de décroissance de l'intensité de la PL mesurées à l'énergie du pic en fonction de la dose d'implantation de Si. Ces données sont bien décrites par une fonction exponentielle étirée donnée par l'expression suivante:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (3.6)$$

où  $I_0$  est l'intensité de la PL à  $t = 0$  (arrêt de l'excitation laser),  $\tau$  est la durée de vie caractérisant la décroissance de la PL et  $\beta$  une constante comprise entre 0 et 1 ( $0 < \beta \leq 1$ ) qui représente le facteur de dispersion. Plus  $\beta$  est petit plus l'exponentielle est étirée.

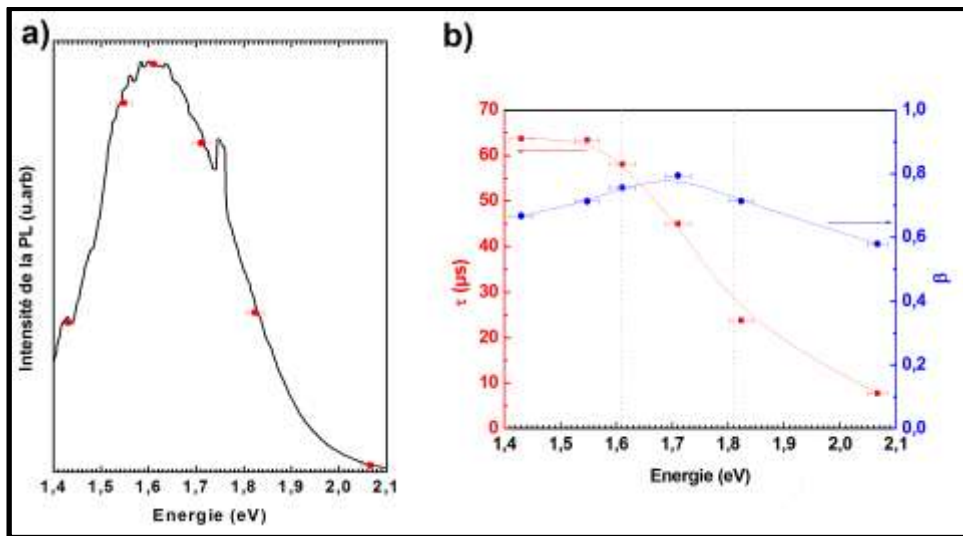


**Figure III.27** a) Courbe de décroissance des spectres de PL des ncx de Si non dopés et passivés en fonction de la dose du Si. Les courbes ont été mesurées au pic de la PL. Les lignes noires représentent les exponentielles étirées utilisées pour trouver  $\tau$  et  $\beta$ . b) Evolution de la durée de vie de la PL et valeurs de  $\beta$  correspondantes en fonction de la dose du Si.

Dans notre cas,  $\beta$  est quasiment constant pour tous les échantillons et vaut  $0,65 \pm 0,1$ . Cette valeur de  $\beta$  est en accord avec les valeurs typiques trouvées dans la littérature pour des ncx de Si obtenus par faisceau d'ions [24]. En général,  $\beta < 1$  représente une distribution de plusieurs exponentielles indépendantes avec différentes durées de vie ( $\tau$ ) [24, 25], mais une telle exponentielle étirée peut aussi être attribuée à une redistribution d'énergie dans l'échantillon avec un transfert d'énergie à partir des petits ncx (ayant un gap plus large) vers les gros ncx (ayant un gap plus étroits) [26, 27]. Les résultats de SAT montrent que les densités des ncx dans l'échantillon implanté à la dose de Si la plus élevée (38 % de sursaturation en Si au pic du profil SRIM) sont comprises entre 5 et  $8 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, correspondant à des ncx individuels séparés d'au moins 4 nm dans le SiO<sub>2</sub>. Donc, un « tunneling » direct des électrons excités entre les ncx semble peu probable. Par conséquent,

nous suggérons un couplage optique : les photons les plus énergétiques émis par les petits ncx peuvent être partiellement réabsorbés par les ncx les plus grands.

Pour confirmer notre hypothèse, des mesures de durée de vie de la PL ont été réalisées à différentes énergies d'émission (allant de 1,4 jusqu'à 2 eV) sur tous les échantillons implantés Si. Comme nous avons constaté que l'évolution des taux de décroissance de la PL en fonction de l'énergie d'émission est la même quelle que soit la dose d'implantation de Si, nous ne montrons sur la Figure III.28 que les mesures faites sur l'échantillon implanté Si à  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (la dose la plus élevée qui est aussi la dose choisie pour étudier l'effet du dopage)



**Figure III.28** a) Position des énergies d'émission (cercles rouges), auxquelles les mesure de durée de vie de la PL sont effectuées, dans le spectre de PL de l'échantillon implanté Si à  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (ligne noire). b) Evolution des durées de vie (carrés rouges) et de facteur de dispersion correspondant (cercle bleus) en fonction de l'énergie d'émission choisie dans la partie a. Les lignes grises en pointillés à 1,61 et 1,81 eV représentent l'énergie du maximum de la PL et l'énergie du seuil d'absorption, respectivement.

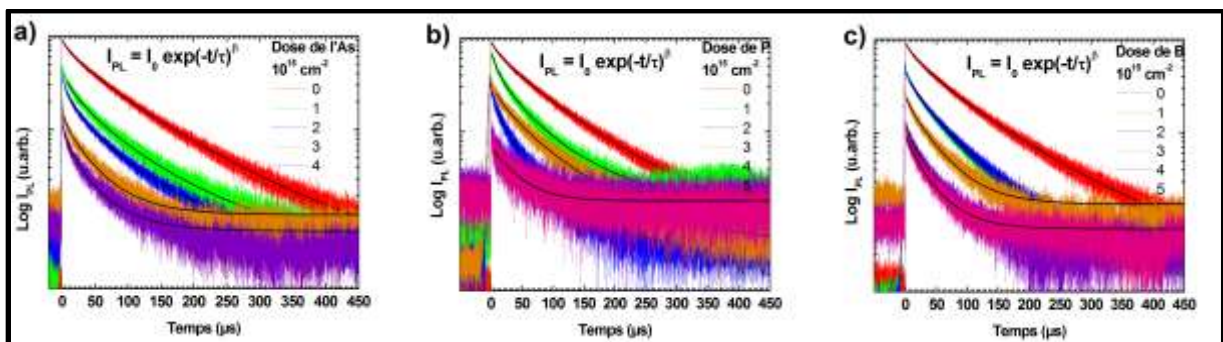
Comme chaque taille de nc a sa propre énergie d'émission, cette procédure nous permet de mesurer la durée de vie de la PL associée à chaque gamme de taille de ncx dans l'échantillon. Comme nous le voyons sur la Figure III.28.b, les gros ncx (énergie d'émission faible) ont une durée de vie 6 fois plus élevée que celle des petits ncx (énergie d'émission élevée). Ce résultat correspond bien à la suggestion du couplage optique entre les ncx : les gros ncx sont excités directement à partir du pompage laser mais aussi excités indirectement à partir des petits ncx. En outre, nous avons remarqué que le comportement du facteur de dispersion  $\beta$  est toujours le même, que se soit pour les échantillons mono-implantés avec différentes dose de Si ou pour les échantillons co-implantés (Si + dopant) et aussi quel que soit le type de dopant. En fait,  $\beta$  est toujours compris entre 0,6 et 0,8 et il est maximum (moins d'effets de couplage) dans la zone d'énergie comprise entre l'énergie du pic de la PL (ligne grise en pointillée sur la Figure III.27.b à 1,61 eV) et l'énergie du seuil d'absorption



(ligne grise en pointillée sur la Figure III.28.b à 1,81 eV). Ces observations ont été déjà rapportées par Linnros et al [24] sur des échantillons préparés par implantation ionique suivi par un recuit thermique à des températures comprises entre 1000 et 1200 °C.

Pour le reste de cette partie, nous allons nous focaliser sur la durée de vie mesurée au pic du spectre de la PL. La Figure III.27.b montre l'évolution de la durée de vie de la PL en fonction de la dose d'implantation de Si après passivation. La durée de vie passe de 24,87 à 43,6 μs quand la dose d'implantation de Si passe de 3 (19 % la sursaturation de Si) à 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> (38% la sursaturation de Si). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans des études précédentes pour des ncx de Si formés par faisceau d'ions [24 - 26, 28]. L'augmentation de la durée de vie de la PL avec la dose de Si est expliquée par une distribution de taille plus large due à l'augmentation de la sursaturation de Si dans l'échantillon. Et par conséquent, un transfert optique entre les ncx est plus probable ce qui explique l'augmentation de la durée de vie de la PL. Par contre, l'échantillon implanté Si à 3x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup> présente une distribution de taille plus étroite donc le transfert d'énergie entre les ncx est moins important, ce qui explique la diminution de la durée de vie de la PL.

L'évolution des courbes de décroissance des échantillons dopés As, P et B en fonction de la dose du dopant est montrée sur les Figures III.29.a, III.29.b et III.29.c, respectivement. Après le dopage (As, P ou B), la durée de vie mesurée diminue clairement, comparée à celle des ncx non dopés. Pour le dopage As et B, elle diminue graduellement avec l'augmentation de la dose des dopants, passant de 18,5 à 13,3 μs et de 32,7 à 24,6 μs, respectivement. Dans le cas du dopage P, elle reste indépendante de la dose du dopant (aux alentours de 20,9 ± 3,8 μs) même pour les doses les plus élevées. Toutes ces données sont rassemblées dans le Tableau III.2.



**Figure III.29** Courbe de décroissance des spectres de PL des ncx de Si dopés As (a), P (b) et B (c) et passivés en fonction de la dose du dopant à chaque fois. Les courbes ont été mesurées au pic de la PL. Les lignes noires représentent les exponentielles étirées utilisées pour trouver  $\tau$  et  $\beta$ .

**Tableau III.2** Durée de vie extraite à partir des courbes de décroissance mesurées pour l'échantillon implanté  $6 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> Si (ncx non dopés et passivés) et pour les échantillons co-implantés Si+dopants (ncx dopés et passivés) et recuits. Le facteur de dispersion est fixé à 0,65.

Doses des dopants unité $10^{15}$ cm <sup>-2</sup>	Temps de décroissance $\tau$ ( $\mu$ s)		
	ncx dopés As	ncx dopés P	ncx dopés B
0	43,6	43,6	43,6
1	18,5	18,3	32,7
2	16,1	16,6	28,5
3	17,4	25,3	28,9
4	16,4	19,4	26,8
5	13,3	24,5	24,5

Les ncx optiquement inactifs (électriquement dopés) vont affecter la durée de vie globale de la PL par l'empêchement du transfert optique entre les ncx ce qui explique la diminution de la durée de vie de la PL dans les échantillons dopés. D'un point de vue statistique, c'est probablement les gros ncx qui seront préférentiellement dopés avant les plus petits. Si c'est bien le cas, nous devrions observer une diminution graduelle de la durée de vie de la PL avec l'augmentation de la dose du dopant. C'est le cas pour le dopage As et B. Par contre, les ncx dopés P semblent ne pas suivre cette tendance.

La durée de vie de la PL diminue après le dopage P mais elle reste indépendante de la dose de phosphore même pour les doses les plus élevées. Une explication possible pourrait être que les ncx de Si sont déjà saturés en phosphore avec la dose la plus faible  $1 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. En effet, des études récentes en SAT faites sur des ncx de Si dopés P obtenus par voie chimique dans une matrice différente (oxynitride) [1] semblent montrer que seulement 1% d'atomes de phosphore peuvent être incorporés dans un nc de Si et qu'au delà, le phosphore est éliminé par un processus dit d'auto-purification. A première vue, nous pourrions penser qu'un processus similaire peut se produire dans notre cas (matrice SiO<sub>2</sub>). Malheureusement, cette explication ne semble pas être applicable dans le cas de notre échantillon car les données de SAT montrent sans ambiguïté qu'un nombre important d'atomes de phosphore est introduit dans le volume des ncx, en plus de ceux restés dans la matrice environnante et, à l'inverse des ncx dopés B, il n'y a pas d'accumulation de phosphore à l'interface nc / SiO<sub>2</sub>. Pour la dose de P la plus élevée ( $5 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>), les résultats de SAT montrent que nous sommes capable d'introduire jusqu'à 11 % d'atomes de phosphore dans les ncx tandis que seulement 1 % est détecté dans les échantillons préparés dans l'oxynitride de Si [1]. Ce résultat suggère que les

conditions expérimentales de préparation des échantillons dopés affectent énormément le comportement des atomes de dopants à l'interfaces ncx / SiO<sub>2</sub>.

Avant de finir cette partie, nous allons comparer nos résultats expérimentaux avec un modèle statistique très simple. Ce modèle est basé sur une hypothèse grossière : un nc incluant au moins un atome de dopant est complètement inactif optiquement, donc il ne contribue pas au spectre de PL détecté. Comme déjà signalé par A.L Tchegotareva et al. [26], quand une distribution uniforme de concentration de dopants est introduite dans un échantillon contenant des ncx, la probabilité du dopage des ncx dépend à la fois de la concentration du dopant et de la taille moyenne des ncx. La probabilité qu'un nc avec un volume V<sub>NC</sub> contienne k dopants en présence d'une concentration, n, uniforme de dopants, est donnée par une distribution Poissonnienne :

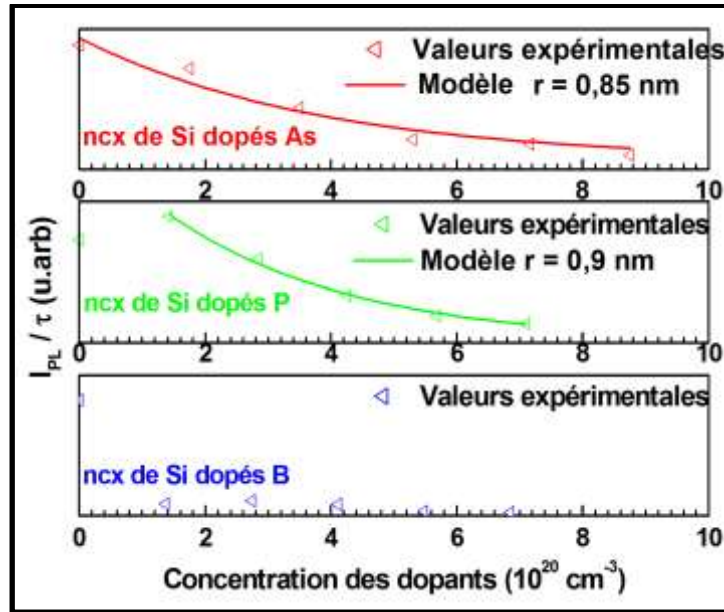
$$P(k) = \frac{e^{-V_{nc}n}(V_{nc}n)^k}{k!} \quad (3.7)$$

En supposant qu'un seul dopant dans le nc tue complètement toute émission de PL, tous les ncx contenant au moins un dopant n'émettent pas de lumière. Ainsi, la probabilité qu'un nc soit optiquement actif est donnée par la probabilité qu'un nc contiendra zéro dopant :

$$P(k = 0) = e^{-V_{nc}n} \quad (3.8)$$

La Figure III.30 montre l'évolution de l'intensité maximale de la PL divisée par sa durée de vie en fonction de la concentration maximale d'arsenic, de phosphore et de bore estimée à partir des simulations SRIM. Ce rapport I<sub>PL</sub> / τ représente la quantité de ncx optiquement actifs dans l'échantillon [26]. La quantité totale de ncx optiquement actifs diminue avec l'augmentation de la concentration des dopants. Cette tendance n'est pas observée pour les faibles concentrations de phosphore, ce qui peut être attribué à un effet initial de passivation par les atomes de phosphore [26, 29]. La diminution du rapport I<sub>PL</sub> / τ montrée sur la Figure III.30 peut être comparée avec le modèle statistique mentionné à l'équation (3.8). Après l'ajustement des données expérimentales avec ce modèle (qui décrit la probabilité qu'un nc soit optiquement actif), nous avons estimé un diamètre moyen de 1,8 et 1,7 nm pour les ncx dopés P et As, respectivement. Ces valeurs sont à comparer à celles obtenues par les analyses des images de SAT. En fait, les diamètres obtenus par SAT varie entre 2 et 3 nm pour les ncx dopés P (à 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>) avec une taille moyenne de 2,7 nm alors que des diamètres allant de 1,5 à 2,3 nm ont été trouvés pour les ncx dopés As (à 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>) avec un diamètre moyen de 2 nm. Bien que le modèle tende à sous estimer la taille réelle des ncx, il permet, néanmoins, de décrire rapidement la tendance générale des dopants n dans l'échantillon.

Par contre, dans le cas du dopage p (avec le bore), un ajustement des données expérimentales avec le modèle proposé est totalement impossible. Ce résultat peut être attribué au fait que l'efficacité du dopage p est toujours douteuse vu que le bore est localisé préférentiellement aux périphéries des ncx, selon les résultats de SAT. Dans tous les cas, il semble que le comportement optique des ncx dopés dépend fortement du type de dopant (n ou p).



**Figure III.30** Intensité de la PL divisée par le temps de décroissance des échantillons contenant les ncx de Si dopés en fonction de la concentration des dopants (du haut en bas) As, P et B. Ces valeurs expérimentales donnent le nombre de ncx optiquement actifs en fonction de la concentration de l'espèce dopante. Par ajustement de ces données avec le modèle proposé dans l'équation 3.10, nous avons estimé le rayon moyen des ncx optiquement actifs.

### 3.3 Conclusion du chapitre III

En conclusion de ce chapitre, nous avons vérifié la formation de nps de Si en utilisant la SAT. Elle nous a permis de conclure avec certitude la formation de nps de Si avec une taille moyenne de l'ordre de 3 nm dans l'échantillon contenant une sursaturation de Si de ~ 38 % et recuit. Le dopage de ces nps par l'arsenic, le phosphore et le bore est vérifié également par les analyses en SAT qui montrent que les atomes dopants n sont bien introduits à l'intérieur des nps. Par contre, les atomes de bore sont accumulés préférentiellement aux interfaces ncx / SiO<sub>2</sub>. Ces analyses montrent aussi que le dopage As cause un rétrécissement de la distribution de la taille des ncx avec une taille moyenne plus faible de l'ordre de 2 nm.

La microscopie Raman confirme la formation de ncx de Si dans le SiO<sub>2</sub> via l'apparition du pic TO de Si-c à 517 cm<sup>-1</sup>. En utilisant la formule de Zi, reliant  $\Delta\omega$  ( $\omega_{\text{Si-ncx}} - \omega_{\text{Si-massif}}$ ) au diamètre moyen des ncx, nous trouvons une taille qui vaut 3,1 nm avec

$\Delta\omega = -3,8 \text{ cm}^{-1}$ . Et en utilisant la formule de Richter reliant la largeur à mi-hauteur du pic Raman à la taille moyenne, nous trouvons une taille de 2,8 nm avec  $\text{FWHM} = 8,57 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux valeurs trouvées sont complètement en cohérence avec les analyses en SAT des ncx non dopés.

Des mesures électriques  $I(V_G)$  effectuées sur des structures MOS contenant les ncx montrent une augmentation de la densité du courant après le dopage n et p. Un net effet redresseur est observé dans les structures dopés n, par contre, cet effet disparaît après le dopage p. Ce premier résultat tend à confirmer l'activation électrique des dopants n dans les ncx mais le dopage p n'est pas sûr.

Les propriétés optiques des ncx sont examinées par PL / PLE et par des mesures de durée de vie de la PL. Les mesures de la PL et de la PLE montrent la formation de ncx avec une taille moyenne de l'ordre de 3 nm. Elles montrent également que la recombinaison radiative de l'exciton dans les ncx dopés et non dopés pourrait être assistée par un phonon localisé à l'interface ncx / SiO<sub>2</sub>. Les mesures de la PL montrent que l'arsenic, le phosphore et le bore sont des « tueurs » efficaces de la PL. Comme le bore est accumulé à l'interfaces ncx / SiO<sub>2</sub>, il pourrait bloquer l'émission des photons des ncx ce qui pourra expliquer la diminution de l'intensité de la PL. Par contre, dans le cas des ncx dopés As et P, la diminution de l'intensité de la PL est due probablement à l'ionisation des atomes de dopants au sein des ncx (effet Auger). Ce résultat est très important et montre l'activation électrique des dopants n dans les ncx.

La décroissance de l'intensité de la PL des ncx dopés et non dopés suit une fonction exponentielle étirée expliquée par un transfert optique des petits ncx vers les gros ncx. La durée de vie de la PL,  $\tau$ , augmente avec l'augmentation de la dose de Si dû probablement à l'augmentation de la dispersion de la taille des ncx dans le SiO<sub>2</sub>, un effet purement lié à la méthode de la synthèse des ncx. Par contre,  $\tau$  diminue après le dopage n et p probablement à cause de la diminution du transfert optique entre les ncx dopés. Le rapport  $I_{PL} / \tau$  (nombre de ncx optiquement actifs) diminue exponentiellement avec l'augmentation de la concentration des dopants. En ajustant cette diminution avec un modèle statistique qui relie le nombre des ncx optiquement actifs à la taille moyenne des ncx, nous trouvons des tailles de 1,7 et 1,8 nm pour les ncx dopés As et P, respectivement. Ces tailles sont sous-estimées par rapport à celles déduites à partir des analyses en SAT : 2 et 3 nm pour les ncx dopés As et P, respectivement. Par contre, l'ajustement des résultats expérimentaux obtenus dans le cas des ncx dopés B avec ce modèle était totalement impossible. Ce résultat confirme le dopage n des ncx de Si enfouis dans le SiO<sub>2</sub> et obtenus par faisceau d'ions par contre, le dopage p est toujours douteux.

**Références du chapitre III**

- [1] H. Gnaser, S. Gutsch, M. Wahl, R. Schiller, M. Kopnarski, D. Hiller, and M. Zacharias, *Journal of Applied Physics* **115**, 034304 (2014).
- [2] J. López-Vidrier, S. Hernández, D. Hiller, S. Gutsch, L. López-Conesa, S. Estradé, F. Peiró, M. Zacharias, and B. Garrido, *Journal of Applied Physics* **116**, 133505 (2014).
- [3] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwing, K. Zhang, and X. Xie, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 200 (1996).
- [4] E. Bustarret, M. A. Hachicha, and M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1675 (1988).
- [5] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **90**, 4175 (2001).
- [6] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [7] T. Arguirov, T. Mchedlidze, M. Kittler, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 053111 (2006).
- [8] M. Zacharias et P. Streitenberger, *Phys. Rev. B* **62**, 8391 (2000).
- [9] E. Anastassakis, A. Cantarero, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **41**, 7529 (1990).
- [10] S. Hernández, A. Martínez, P. Pellegrino, Y. Lebour, B. Garrido, E. Jordana, and J. M. Fedeli, *Journal of Applied Physics* **104**, 044304 (2008).
- [11] F Cerdeira, M. Cardona, *Phys Rev B* **5**, 1440 (1972).
- [12] W. Wei, G. Xub, J. Wang, T. Wang, *Vacuum* **81**, 656-662 (2007).
- [13] J. I. Wong, T. P. Chen, M. Yang, Y. Liu, C. Y. Ng and L. Ding , *Journal of Applied Physics* **106**, 013718 (2009).
- [14] W.R. Harrella, J. Frey, *Thin Solid Films* **352**, 195-204 (1999).
- [15] C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M.Lopez, A. Perez-Rodriguez, J.R. Morante, and A. Claverie, *Nucl. Instrum. Meth. B* **178**, 17 (2004).
- [16] B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garcia, A. Perez-Rodriguez, J.R Morante, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, *J. Appl. Phys.* **91**, 798 (2002).
- [17] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, *Physical Review Letters* **82**, 197 (1999).
- [18] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, and F. Huisken, *Physical Review B* **73**, 235318 (2006).
- [19] C. Delerue, M. Lannoo, and G. Allan, *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993).
- [20] L. W. Wang and A. Zunger, *J. Phys. Chem.* **98**, 2158 (1994).
- [21] T. Takagahara and K. Takeda, *Phys. Rev. B* **46**, 15578 (1992).

- [22] M. Fujii, K. Toshiakiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **94**, 1990 (2003).
- [23] K. Kůsová, L. Ondič, E. Klimešová, K. Herynková, I. Pelant, S. Daniš, . Valenta, M. allart, M. Ziegler, B. Hönerlage, and P. Gilliot, *Applied Physics Letters* **101**, 143101 (2012).
- [24] J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas, *Journal of Applied Physics* **86**, 6128 (1999).
- [25] F. Sangghaleh, B. Bruhn, T. Schmidt, and J. Linnros, *Nanotechnology* **24**, 225204 (2013).
- [26] A. L. Tchegotareva, M. J. A. de Dood, J. S. Biteen, H. A. Atwater, and A. Polman, *Journal of Luminescence* **114**, 137 (2005).
- [27] F. Priolo, G. Franzò, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Iacona, and A. Irrera, *Journal of Applied Physics* **89**, 264 (2001).
- [28] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Applied Physics Letters* **69**, 2033 (1996).
- [29] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 184 (1999).

## Chapitre IV Synthèse et caractérisation des nanocristaux d'alliages III-V dans Si

Dans ce chapitre, je présente l'étude réalisée sur la formation de ncx d'alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  dans le Si avec différentes compositions chimiques  $x$ . Cependant, avant de commencer cette étude, nous avons effectué une étude préliminaire sur les conditions thermiques optimales permettant dans un premier temps de croître des ncx binaires d'InAs et de GaAs enfouis dans le Si. Une fois que les conditions du recuit optimales sont connues, nous passons à la deuxième partie qui est l'étude de l'influence des doses d'implantation et de la température du recuit sur la composition chimique  $x$  des ncx ternaires formés dans Si.

### 4.1 Synthèse et caractérisation des nanocristaux d'InAs

Pour cette étude, nous avons implanté l'arsenic à 130 keV ( $R_p = 90$  nm,  $\Delta R_p = 31$  nm) puis l'indium à 180 keV ( $R_p = 91$  nm,  $\Delta R_p = 27$  nm). La dose d'implantation des deux espèces est  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour obtenir des concentrations  $\sim 7$  et  $\sim 9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  d'As et d'In au pic des profils SRIM, respectivement. Nous avons implanté l'arsenic avant l'indium car cet ordre d'implantation permet de croître des ncx d'InAs dans le Si ayant une distribution de taille uniforme avec une taille moyenne faible [1, 2]. Après l'implantation ionique, nous avons réalisé des recuits rapides (RTA) pendant 1 min à une température de recuit qui a été variée de 650 jusqu'à 800 °C afin de déterminer la température optimale nécessaire à la synthèse de ncx d'InAs dans le Si.

#### 4.1.1 Evolution des profils d'impuretés

##### 4.1.1.1 Profils d'implantations avant recuit

Les profils RBS de l'arsenic et de l'indium dans le silicium sont montrés sur la Figure IV.1. La première remarque à tirer de cette figure est la déformation du spectre RBS d'As à cause du déplacement des atomes de l'arsenic durant l'implantation de l'indium. S. Prucnal et al. ont observé le même phénomène en implantant l'arsenic (170 keV,  $3,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) puis l'indium (240 keV,  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) dans le silicium [3].

La deuxième remarque est le décalage des profils implantés vers la surface par rapport au profil simulé par SRIM ( $R_p \sim 90$  nm) à cause probablement de l'érosion de la surface du silicium durant l'implantation de l'indium. L'érosion dépend de l'ion incident, de sa masse et de son énergie. Elle dépend bien sûr également de la matrice à planter. Des modèles

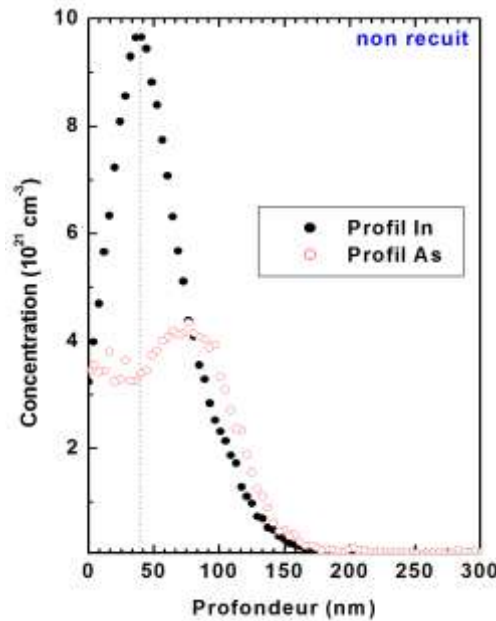


théoriques ont été établis pour évaluer la couche décapée lors d'une implantation ionique [4]. La couche décapée  $d$  est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{S}{N_s} N \quad (4.1)$$

où  $N_s = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  est la densité volumique du Si,  $N$  est la dose d'implantation, et  $S$  le facteur d'érosion (« *Sputtering* ») qui représente le nombre d'atomes érodés par ion incident. Dans le cas de l'indium,  $S$  est compris entre 1 et 5 pour des énergies d'implantation comprises entre 10 et 1000 keV [4, 5].

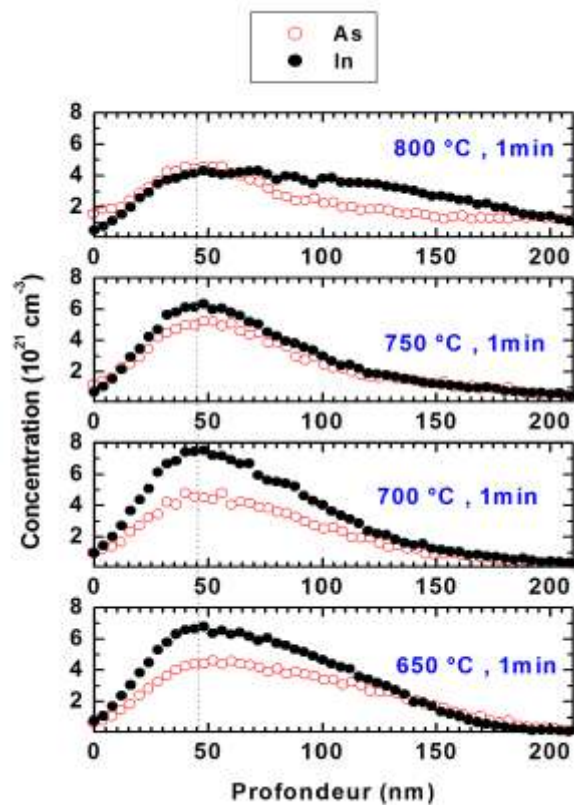
Pour la dose d'implantation d'In utilisée dans ce travail ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), nous trouvons  $d = 60 \text{ nm}$  en utilisant la formule (4.1) et en prenant  $S = 5$  (correspondant à une énergie d'In égale à 180 keV). Comme le pic d'In est situé à 40 nm d'après son profil RBS montré sur la Figure IV.1, nous nous attendons à avoir  $R_p = 100 \text{ nm}$ . Hors les simulations SRIM donnent une valeur de  $R_p = 90 \text{ nm}$ . Cette différence est expliquée par le fait que le logiciel de simulation SRIM ne prend pas en compte l'accumulation des atomes implantés (As et In) dans le silicium ce qui cause *a priori* la diminution de leurs pouvoirs d'arrêts et par conséquent, une sous-estimation de la valeur de  $R_p$  des éléments implantés est produite par SRIM.



**Figure IV.1** Profils RBS de l'arsenic et de l'indium dans le silicium avant le recuit. La couche de Si a été séquentiellement implantée avec As ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 130 keV) puis avec In ( $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 180 keV).

#### 4.1.1.2 Profils d'implantations après recuit

La Figure IV.2 montre l'évolution des profils des deux espèces en fonction de la température de recuit. On constate, d'après cette figure, que les profils d'As et d'In sont bien confinés ensemble dans une couche d'épaisseur  $\sim 200$  nm à partir de la surface de l'échantillon après le recuit quelle que soit la température. Nous remarquons également que les profils se resserrent avec l'augmentation de la température jusqu'à 750 °C. Et à partir du recuit à 800 °C, les deux profils s'élargissent de nouveau. Le Tableau IV.1 montre l'évolution de la concentration d'As et d'In au pic en fonction de la température de recuit. On constate que le recuit à 750 °C engendre la meilleure concentration relative d'In (proche de 50 %) avec des profils bien serrés. Ce constat est un fort indice de la présence potentielle de ncx d'InAs.

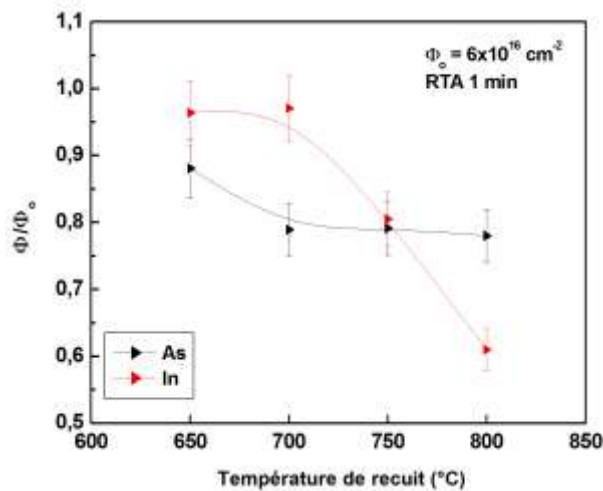


**Figure IV.2** Evolution des profils RBS de d'As et d'In dans le Si en fonction de la température de recuit.

**Tableau IV.1** Evolution des concentrations RBS maximales d'As et d'In en fonction de la température de recuit

Température (°C)	Concentration au pic ( $\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )		Concentration relative au pic (%) $\frac{[\text{In}]}{[\text{In}] + [\text{As}]}$
	As	In	
650	4,62±0,2	6,78±0,3	59
700	4,8±0,2	7,55±0,3	61
750	5,26±0,2	6,34±0,3	54
800	4,61±0,2	4,31±0,2	48

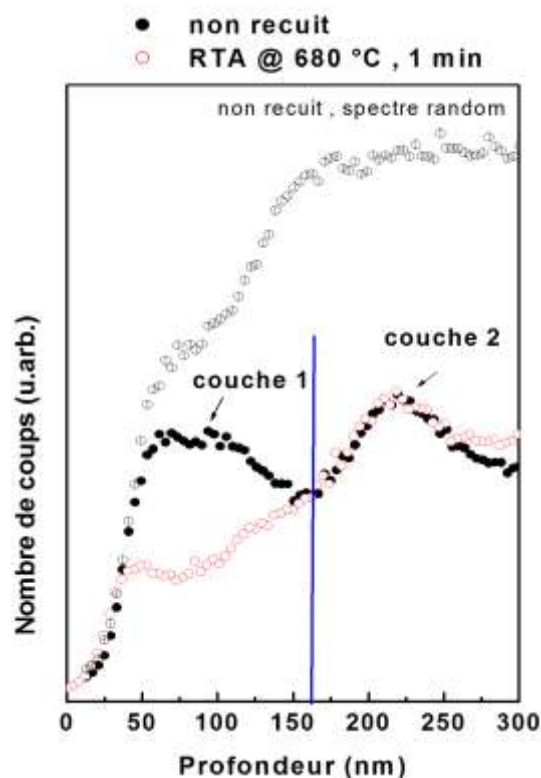
L'évolution du rapport de la dose résiduelle d'As et d'In ( $\Phi$ ) sur la dose initialement implantée ( $\Phi_0$ ) en fonction de la température de recuit est montrée sur la Figure IV.3. Le rapport de la dose résiduelle d'As par rapport à la dose implantée se stabilise à 700 °C avec une perte de ~ 20 %. La perte d'In dans le Si n'est pas significative (~ 3 %) après les recuits à 650 - 700 °C, par contre, elle devient très importante dès un recuit à 800 °C (40 %). La perte d'In est due au phénomène d'exo-diffusion : l'indium diffuse vers la surface de l'échantillon et s'évapore.



**Figure IV.3** Evolution du rapport de la dose de l'As et de l'In contenue dans le Si sur la dose implantée en fonction de la température de recuit.

D'après les observations précédentes, un recuit vers 750 °C pendant une minute semble être un bilan thermique adapté à la formation de ncx d'InAs, par contre, nous n'avons à ce stade aucune idée sur la guérison des défauts créés lors des deux implantations. Pour cette raison, une mesure RBS en canalisation avec l'axe (100) du silicium a été effectuée sur la couche de silicium implantée et recuite à une température assez faible (680 °C).

L'évolution de la contribution du Si dans le spectre RBS canalisé de l'échantillon recuit à 680 °C est montrée sur la Figure IV.4. Sur cette figure nous observons la formation de deux couches de silicium après l'implantation. La première couche (couche nommée 1 sur la figure IV.4) correspond à la couche près de la surface contenant les atomes d'As et d'In. Cette couche est complètement endommagée après les deux implantations. La diminution du signal RBS canalisé de silicium dans cette couche après le recuit indique la diminution de nombre d'atomes de silicium se trouvant dans des sites interstitiels et par conséquent la recristallisation partielle de la couche implantée. Par contre, la deuxième couche (couche nommée 2 sur la figure IV.4) demeure non guérie après le recuit. Cette couche correspond à des défauts étendus et dislocations qui se forment généralement au-delà du parcours des ions dans le volume du silicium après des implantations à fortes doses à cause la relaxation du réseau cristallin après l'accumulation des atomes de l'arsenic et de l'indium dans l'échantillon [6].



**Figure IV.4** Evolutions du signal de Si implanté As puis In dans le spectre RBS en canalisation après le recuit à 680 °C pendant 1 min.

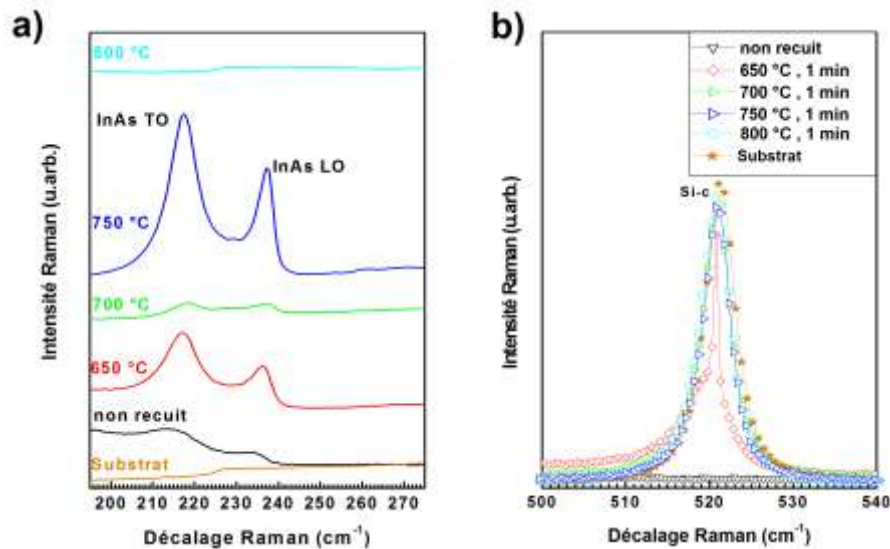
D'après les analyses RBS, nous constatons que le réarrangement de la couche de silicium complètement endommagée lors des deux implantations est possible après un recuit à une température assez faible (680 °C) pendant 1 minute. Par conséquent, le recuit d'une minute à 750 °C semble être le recuit idéal à la synthèse de ncx d'InAs dans le Si car il nous a

permis d'avoir des doses d'As et d'In résiduelles très proches (Figure IV.3). Pour confirmer la formation de ncx d'InAs et aussi la guérison des défauts d'implantation après ces recuits des mesures Raman ont été effectuées sur ces échantillons.

## 4.1 2 Analyses structurales

### 4.1.2.1 Par spectroscopie Raman

Les spectres Raman de la couche de silicium implantée après les différents recuits sont montrés sur la Figure IV.5. Les deux modes Raman : Transversal Optique (TO) et Longitudinal Optique (LO) d'InAs sont situés à 217 et 234  $\text{cm}^{-1}$  [7]. Ces deux modes apparaissent sous formes de deux bandes à  $\sim 215$  et à  $\sim 234,2$   $\text{cm}^{-1}$  dans le silicium juste après implantation montrant que quelques cristallites d'InAs sont déjà formés avant le recuit. Après le recuit à 650 °C les deux modes apparaissent plus clairement et ils sont situés à 217 et 236  $\text{cm}^{-1}$ . Par contre, le mode TO du Si dans cet échantillon, montré sur la Figure IV.5.b (spectre rouge), est divisé en deux branches : une branche à 520,8  $\text{cm}^{-1}$  correspond au Si-c et une branche à 517,2  $\text{cm}^{-1}$  correspond au Si-a. Par conséquent, le recuit à 650 °C ne permet pas la guérison totale de la couche de silicium implantée. Nous pouvons conclure donc que le recuit à basse température (650 °C) a permis la croissance de ncx d'InAs mais il n'est pas suffisant pour guérir les défauts créés dans le silicium lors des deux implants.



**Figure IV.5** a) Evolution des spectres Raman de la couche de Si implantée As et In en fonction de la température de recuit. b) Evolution du signal du Si-c du silicium implanté en fonction de la température de recuit.

Les deux modes Raman d'InAs apparaissent légèrement après le recuit à 700 °C, probablement, à cause de la diminution rapide de la dose d'As par rapport à celle d'In dans

cet échantillon (voir Figure IV.3). Cette diminution pourrait être expliquée par la diffusion rapide d'As pendant ce recuit vers la surface et son évaporation. Par contre, la couche de Si est complètement guérie à partir de ce recuit comme attesté par l'apparition du pic TO de Si-c à  $520,8 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur qui vaut  $4 \text{ cm}^{-1}$  et la disparition de la bande Raman de Si-a.

Le recuit à  $750 \text{ °C}$  semble être le recuit le plus optimum. En effet, les deux pics Raman TO et LO situés à  $217,3$  et  $237,3 \text{ cm}^{-1}$  sont clairement identifiés après ce recuit. Ce résultat est complètement en cohérence avec les analyses RBS.

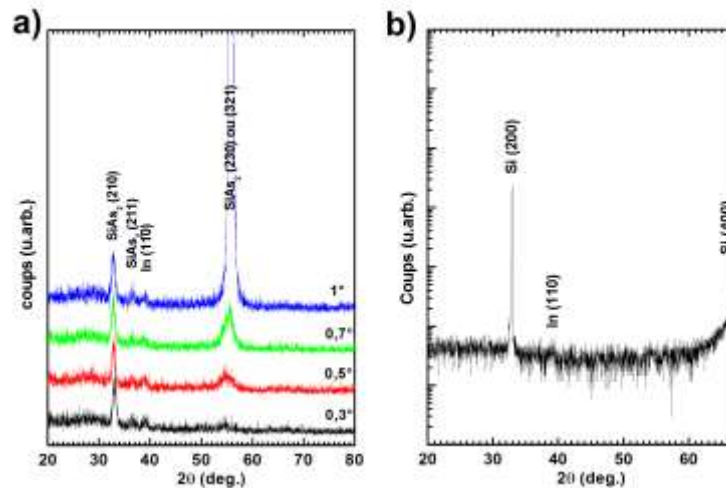
Et à la fin, le spectre Raman de l'échantillon recuit à  $800 \text{ °C}$  ne contient aucun pic associé à l'InAs, probablement, à cause de la forte exo-diffusion de l'indium suite à ce recuit.

Pour résumer cette étude, nous confirmons à partir de l'évolution des spectres Raman des couches de Si implantées As et In à fortes doses en fonction de la température de recuit les résultats obtenus par les analyses RBS c'est-à-dire, le recuit à  $750 \text{ °C}$  permet, à la fois, d'éviter l'exodiffusion rapide d'As et d'In et l'apparition de pics Raman très intenses associés aux vibrations des atomes In-As donc une synthèse potentielle de ncx d'InAs enfouis dans Si est probable. L'évolution des paramètres structuraux des ncx d'InAs (tailles et paramètres de mailles) en fonction de la température du RTA est présentée dans la prochaine partie via des mesures de GIXRD.

#### 4.1.2.2 Par GIXRD

##### 4.1.2.2.1 GIXRD de l'échantillon implanté et non recuit

La figure IV.6.a montre l'évolution des mesures de GIXRD de la couche de silicium implantée non recuite en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$ . Un pic d'In (110) cristallin est présent à partir de la surface jusqu'à une profondeur de  $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$  ( $\alpha = 1^\circ$ ). Nous voyons également sur la Figure IV.6.a la présence de composé  $\text{SiAs}_2$  diffracté selon 3 plans : (210), (211) et (230) ou (321). Ces pics montrent que les atomes d'As précipitent au cours de l'implantation et forment avec le silicium un composé stable. Et l'indium précipite aussi en formant des cristallites d'In. Une mesure de XRD, réalisée sur cet échantillon, est montrée sur la Figure IV.6.b où nous voyons très bien le pic de Si (200) et le pic d'In (110). Les mesures de GIXRD et de XRD ne détectent aucuns pics associés à l'InAs, par conséquent, les deux bandes Raman observés dans cet échantillon (Figure IV.5.a) sont associées, probablement, à la formation d'amas d'InAs mal cristallisés.



**Figure IV.6** a) Evolution des mesures de GIXRD en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$  qui est varié de  $0,3^\circ$  (quelque nm de la surface de l'échantillon) à  $1^\circ$  ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) de la couche de Si implantée As et In et non recuite. b) spectre de XRD de la couche de Si implantée As et In et non recuite.

#### 4.1.2.2 Evolution des mesures de GIXRD en fonction de la température de recuit

Des mesures de GIXRD ont été effectuées sur les échantillons recuits en variant l'angle d'incidence  $\alpha$  de  $0,3^\circ$  (correspondant à une profondeur sondée de  $\sim 100 \text{ nm}$ ) à  $8^\circ$  (tout le volume du silicium est sondé).

D'après cette figure, on constate que des ncx d'InAs cubiques sont formés après des recuits inférieurs à  $800^\circ\text{C}$  conduisant à des diffractions selon les six plans indiqués dans le Tableau IV.2. Par contre, tous les atomes d'arsenic et d'indium présents dans la couche ne précipitent pas pour former des ncx d'InAs mais nous observons également la formation de deux composés cristallins :  $\text{Si}_3\text{As}_4$  et  $\text{SiAs}_2$  et également la formation de cristaux d'indium.

Les mesures effectuées sur l'échantillon recuit à  $750^\circ\text{C}$  (Figure IV.7.c) sont caractérisées par :

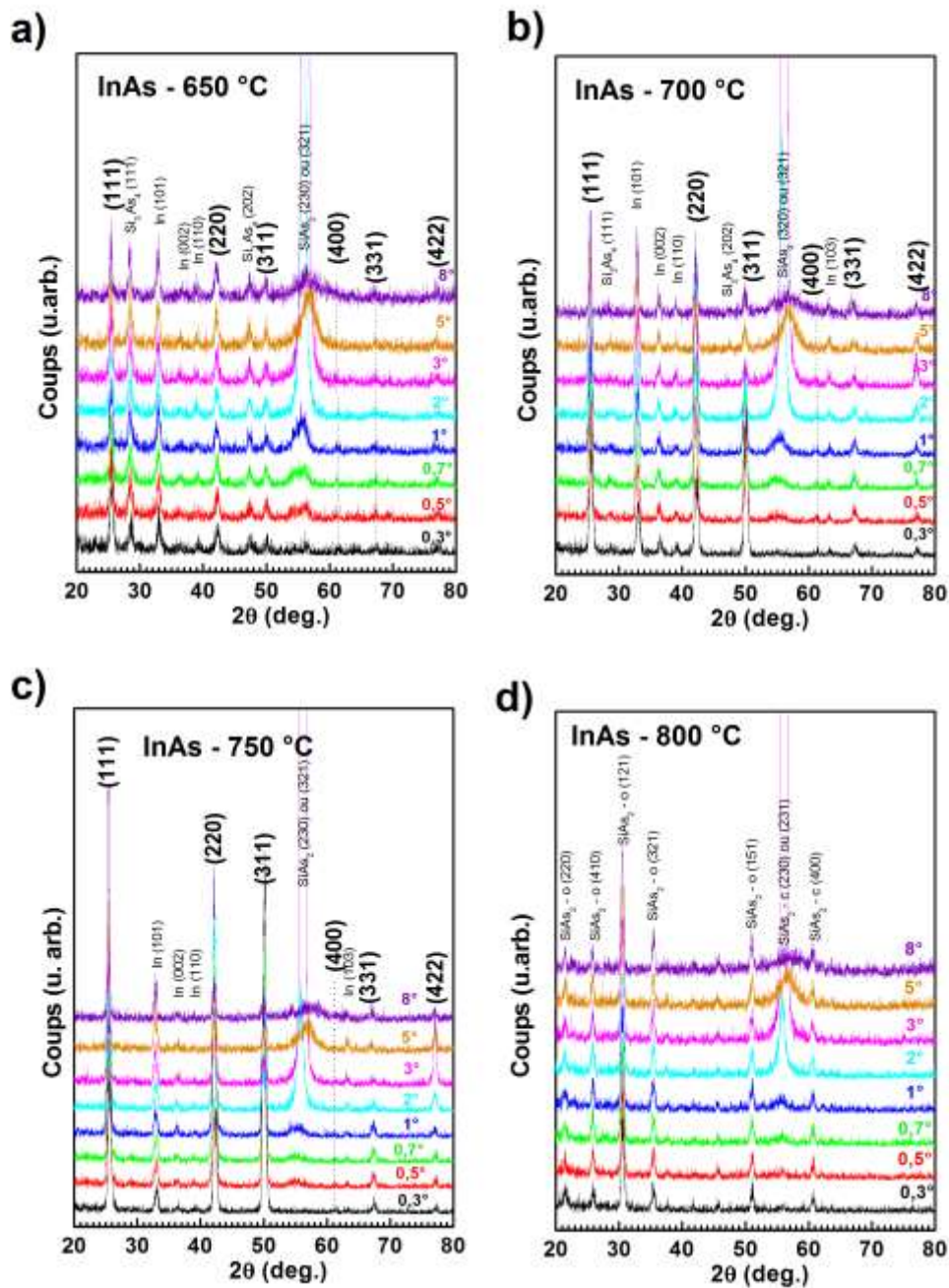
- ◆ La disparition des pics associés aux deux composés cristallins  $\text{Si}_3\text{As}_4$  et  $\text{SiAs}_2$  (sauf le pic intense associé à  $\text{SiAs}_2$  (230) ou (231))
- ◆ La disparition de la majorité des pics associés à l'indium cristallin.
- ◆ Des pics d'InAs les plus intenses par rapport à ceux détectés dans les échantillons recuits à  $650^\circ\text{C}$  (Figure IV.7.a) et  $700^\circ\text{C}$  (Figure IV.7.b).

Finalement, les mesures effectuées sur l'échantillon recuit à  $800^\circ\text{C}$  ne contiennent aucun pic associé à l'InAs cristallin. Ces mesures montrent que les atomes d'arsenic précipitent pour former le composé  $\text{SiAs}_2$  cubique et orthorhombique, par contre, aucun pic associé à la précipitation d'In n'est détecté.

Ce résultat est attendu vu que nous avons montré à partir des analyses RBS que pour des températures élevées (800 °C), l'indium exo-diffuse et atteint une perte de 40 % ce qui explique :

- ◆ L'absence de ncx d'InAs et de cristaux d'In
- ◆ La formation de SiAs<sub>2</sub>

Les mesures de GIXRD confirment donc qu'une température aux alentours de 750 °C est optimale pour former les ncx d'InAs pour nos conditions d'implantation.



**Figure IV.7** Evolution des spectres de GIXRD de la couche de Si implantée séquentiellement avec l'As et l'In et recuite en fonction de la température de recuit.



L'identification des pics d'InAs a été effectuée à partir de la fiche ICDD (International Centre for Diffraction Data) N° 01-078-3755. Les positions des angles ( $2\theta$ ) de diffraction de l'InAs cubique dans les échantillons recuits avec les plans correspondant (hkl) sont indiquées dans le Tableau IV.2.

**Tableau IV.2** Evolution des positions des angles  $2\theta$  de diffraction de l'InAs cubique dans la couche de silicium en fonction de la température de recuit.

Température (°C)	650	700	750	800
<b>hkl</b>				
<b>111</b>	25,46	25,47	25,52	-
<b>220</b>	42,19	42,19	42,21	-
<b>311</b>	49,95	49,93	49,96	-
<b>400</b>	61,2	61,27	61,23	-
<b>331</b>	67,22	67,23	67,33	-
<b>422</b>	76,93	77,10	77,13	-

En utilisant la formule de Scherrer (2.2), nous trouvons des tailles moyennes  $\varnothing = 13$ , 15 et 16 nm pour les échantillons recuits, respectivement, à 650, 700 et 750 °C.

Nous avons également calculé l'évolution du paramètre de maille d'InAs,  $a_{exp}$  (calculé en utilisant l'équation (2.3)), en fonction de la température de recuit. La tension relative de l'InAs formé après le recuit dans le silicium est estimée à partir de l'équation (4.2) :

$$\varepsilon = \frac{(a_{exp} - a_0)}{a_0} \quad (4.2)$$

où  $a_{exp}$  et  $a_0 = 0,6058$  nm sont, respectivement, les paramètres de maille d'InAs obtenus expérimentalement dans nos échantillons et d'InAs non contraint [8]. L'évolution de  $a_{exp}$ ,  $\varnothing$  et  $\varepsilon$  en fonction de la température de recuit est montrée dans le Tableau IV.3. Ces valeurs de la tension relative obtenues sont en cohérence avec celles obtenues dans la littérature [9]. La tension relative d'InAs augmente avec la température de recuit à cause, probablement, de la matrice cristalline qui empêche la relaxation des ncx après le recuit.

**Tableau IV.3** Evolution du paramètre de maille, de la taille moyenne et de la tension relative de l'InAs en fonction de la température de recuit

Température (°C)	$a_{exp}$ (nm)	$\varnothing$ (nm)	$\varepsilon$ (%)
<b>650</b>	0,6057	13	-0,0065
<b>700</b>	0,6054	15	-0,059
<b>750</b>	0,6049	16	-0,14

## 4.2 Synthèse et caractérisation des nanocristaux de GaAs

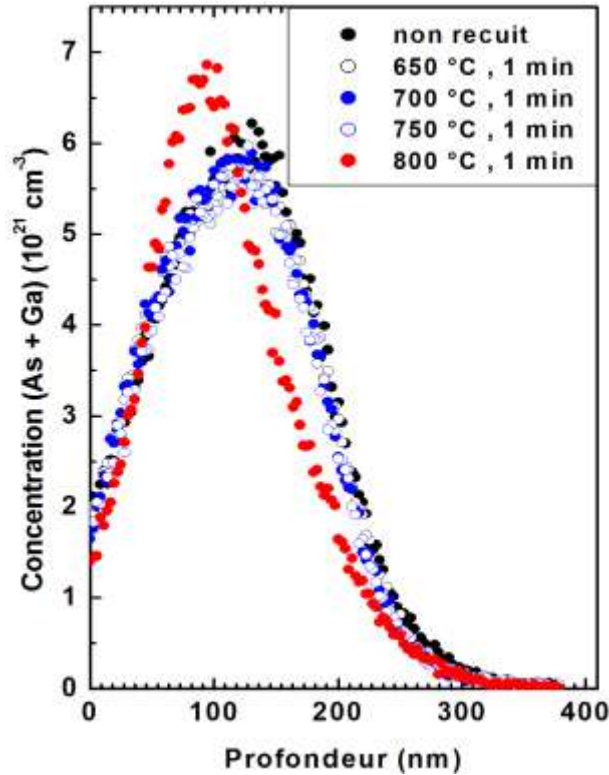
Pour cette étude, nous avons implanté séquentiellement l'arsenic puis le gallium dans le silicium à une dose de  $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et à une énergie de 130 keV. Cet ordre d'implantation permet de croître des ncx de GaAs de tailles uniformes avec une taille moyenne relativement faible [10]. D'après les simulations SRIM, dans ces conditions d'implantation les profondeurs moyennes de pénétration,  $R_p$ , de l'arsenic et du gallium valent, respectivement, 90 et 95 nm avec un  $\Delta R_p \sim 30 \text{ nm}$ . La concentration au pic des deux éléments vaut  $\sim 7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Après implantation, la couche de silicium a subi les mêmes recuits thermiques que ceux utilisés pour faire croître les ncx d'InAs.

### 4.2.1 Evolution des profils d'impuretés

Etant données qu'il n'est pas possible d'extraire les profils individuels de chaque espèce (Ga, As) des mesures RBS, nous avons considéré un facteur cinématique moyen pour donner une tendance des profils en profondeur des deux espèces (Ga+As).

L'évolution des profils RBS de (Ga+As) en fonction de la température de recuit est montrée sur la Figure IV.8. Cette Figure montre clairement que les deux éléments sont situés à la même profondeur dans le silicium. Le pic du profil de (Ga+As) avant recuit est situé à 128 nm. Cette profondeur ne correspond pas à la profondeur moyenne de pénétration estimée par SRIM ( $R_p \sim 90 \text{ nm}$ ) à cause, probablement, du choix du facteur cinématique moyen.

Le profil de (Ga+As) est stable avec un pic situé à 128 nm jusqu'au recuit à 800 °C où le profil se resserre et se décale un peu vers la surface (pic à 92 nm). Le resserrement du profil à cette température est un indice indirect mais très fort de la formation de cristaux de GaAs dans le silicium.

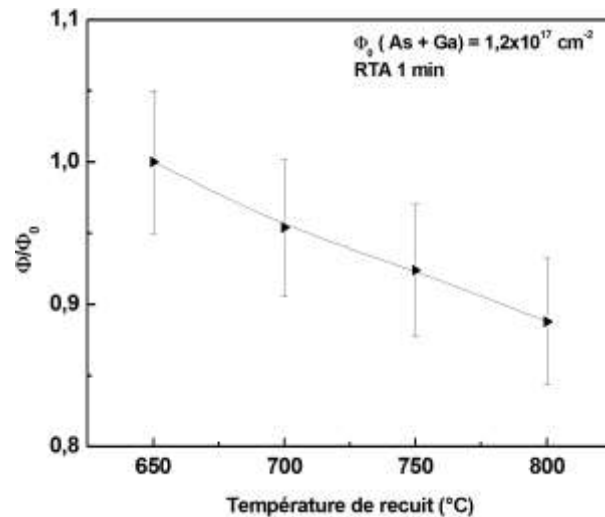


**Figure IV.8** Evolution des Profils RBS de (As+Ga) en fonction de la température de recuit.

La figure IV.9 montre l'évolution du rapport de la dose de (As+Ga) contenue dans la couche du Si sur la somme des deux doses implantées ( $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) en fonction de la température de recuit. D'après la Figure IV.9, nous constatons que la perte de la dose implantée augmente avec la température de recuit. Elle passe de 0 à 12 % quand la température de recuit passe de 650 à 800 °C. Cette perte n'est pas significative comparée à celle d'As (~20 %) enregistrée dans l'échantillon implanté As et In et recuit à 800 °C.

Nous remarquons à partir des Figures IV.8 et IV.9 que la croissance (potentielle) des ncx de GaAs à 800 °C est relativement rapide par rapport à la diffusion des éléments. Ce constat pourrait expliquer la perte négligeable des éléments implantés après ce recuit.

Afin de confirmer la synthèse des ncx de GaAs, des analyses Raman et des mesures de GIXRD ont été effectués sur ces couches de Si implantées As et Ga et recuites.



**Figure IV.9** Evolution du rapport de la dose de (As+Ga) contenue dans la couche de Si sur la dose implantée ( $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) en fonction de la température de recuit.

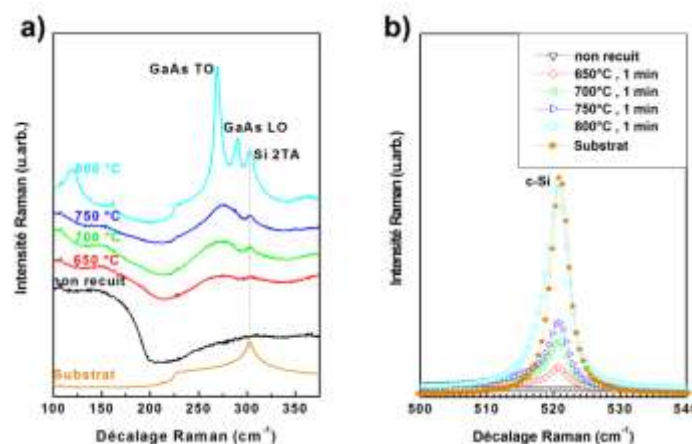
## 4.2.2 Analyses structurales

### 4.2.2.1 Par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été également utilisée pour caractériser les couches de silicium implantées et recuites. Les pics Raman TO et LO du GaAs sont situés à 269 et 290,4  $\text{cm}^{-1}$  [11].

L'évolution des spectres Raman de la couche de silicium en fonction de la température de recuit est montrée sur la Figure IV.10.a. D'après cette Figure, nous n'observons l'apparition des pics Raman de GaAs qu'après le recuit à 800 °C. Ce résultat est complètement en cohérence avec les analyses RBS.

Nous voyons également à partir de la Figure IV.10.b que 800 °C est la température optimale permettant la guérison totale des défauts créés lors des deux implantations

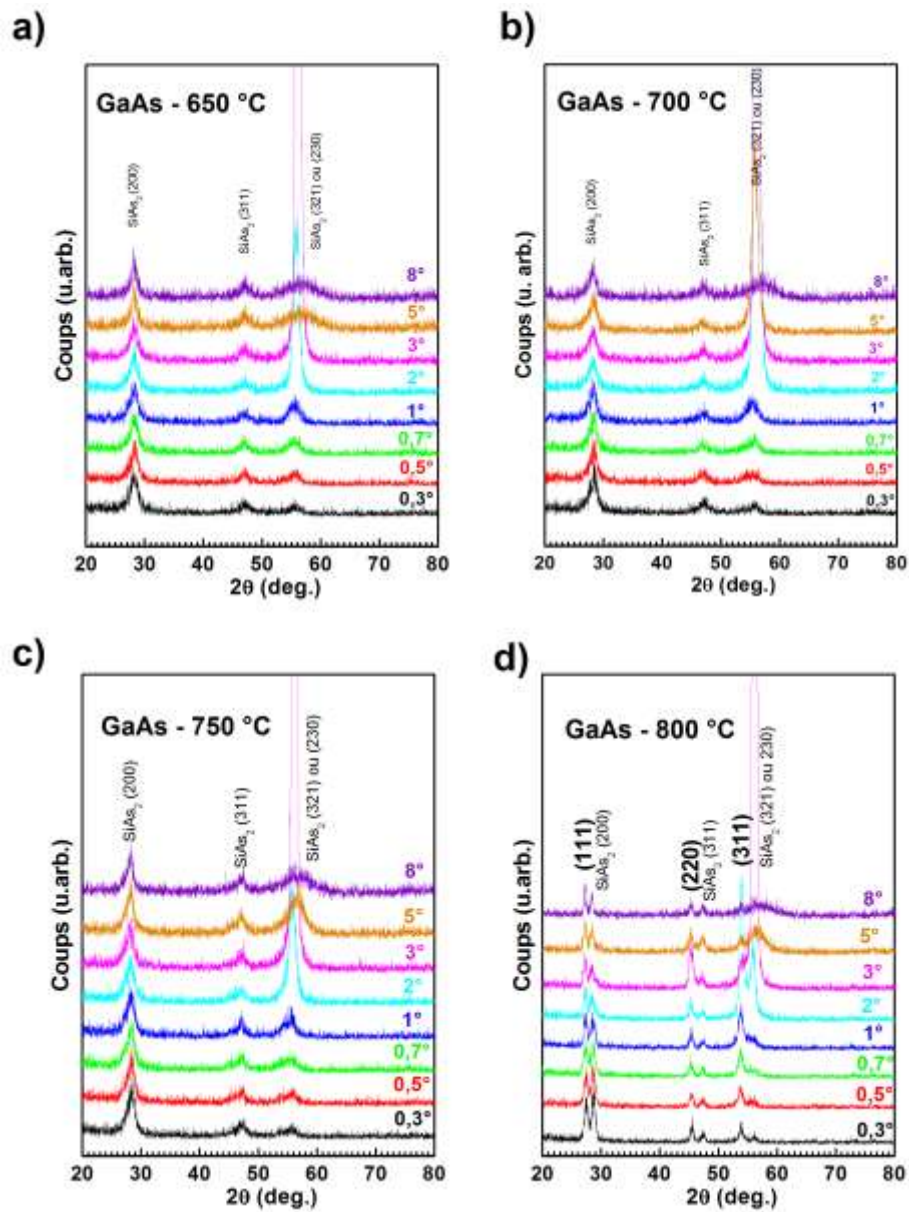


**Figure VI.10.a)** Evolution des spectres Raman de la couche de Si implantée en fonction de la température de recuit. **b)** Evolution du pic du Si-c en fonction de la température du recuit.

#### 4.2.2.2 Par GIXRD

Les mesures de GIXRD sont réalisées sur la couche de silicium implantée et recuite. Ces mesures sont montrées sur la figure IV.11. Ces mesures confirment que le composé GaAs n'est formé qu'après le recuit à 800 °C. A l'inverse de l'InAs, le GaAs ne diffracte que selon 3 plans : (111), (220) et (311) (Tableau IV.4). L'identification des pics de GaAs a été réalisée à partir de la fiche ICDD N° 00-014-0450.

Les faibles températures conduisent à la croissance du composé cubique SiAs<sub>2</sub> sans aucune trace de gallium métallique.



**Figure IV.11** Evolution des mesures de GIXRD de la couche de silicium implantée séquentiellement avec l'arsenic et le gallium et recuite à 650 (a) , 700 (b) , 750 (c) et 800 °C (d) en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha$ .

**Tableau IV.4** Positions des angles  $2\theta$  de diffraction de GaAs cubique dans l'échantillon recuit à 800 °C.

Température (°C)	650	700	750	800
<b>hkl</b>				
<b>111</b>	-	-	-	27,51
<b>220</b>	-	-	-	45,52
<b>311</b>	-	-	-	53,86
<b>400</b>	-	-	-	-
<b>331</b>	-	-	-	-
<b>422</b>	-	-	-	-

A partir des formules (2.2) et (4.2), nous avons estimé la taille moyenne  $\varnothing$  et la tension résiduelle  $\varepsilon$  du GaAs formé dans le silicium après le recuit à 800 °C où  $a_{\text{exp}}$  et  $a_0$  valent 0,5639 et 0,5653 nm, respectivement. Les résultats sont montrés dans le Tableau IV.5 où nous remarquons que les ncx de GaAs formés après le recuit à 800 °C contiennent plus de tension résiduelle par rapport aux ncx d'InAs formés à 750 °C. L'explication de cette tension est identique que celle proposée dans le cas des ncx d'InAs : contraintes induites par la matrice de Si empêchant les ncx de se relaxer.

**Tableau IV.5** Paramètre de maille, taille moyenne et tension relative de GaAs dans l'échantillon recuit à 800 °C.

Température (°C)	$a_{\text{exp}}$ (nm)	$\varnothing$ (nm)	$\varepsilon$ (%)
<b>650</b>	-	-	-
<b>700</b>	-	-	-
<b>750</b>	-	-	-
<b>800</b>	0,5639	14	-0,23

### 4.3 Synthèse et caractérisation des nanocristaux ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Dans cette partie, nous allons étudier trois séries d'échantillons. Les nomenclatures de ces échantillons et les conditions d'implantation sont rappelées dans le Tableau IV.6. Nous rappelons que dose In + dose Ga = dose As et que la variation relative  $[\text{In}] / [\text{Ga}]$  est choisie afin de viser des compositions chimiques,  $x$ , d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  allant de  $\sim 0,25$  jusqu'à  $\sim 0,75$ .

**Tableau IV.6** Nomenclature et conditions d'implantation des échantillons étudiés Les concentrations au pic ont été calculées à partir de SRIM.

Echantillon	Dose implantée	Concen. au pic
	( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	( $\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )
	In/Ga/As	In/Ga/As
<b><math>\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}</math></b>	1,5/4,5/6	2,17/5,2/7,32
<b><math>\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}</math></b>	3/3/6	4,35/3,46/7,32
<b><math>\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}</math></b>	4,5/1,5/6	6,52/1,73/7,32

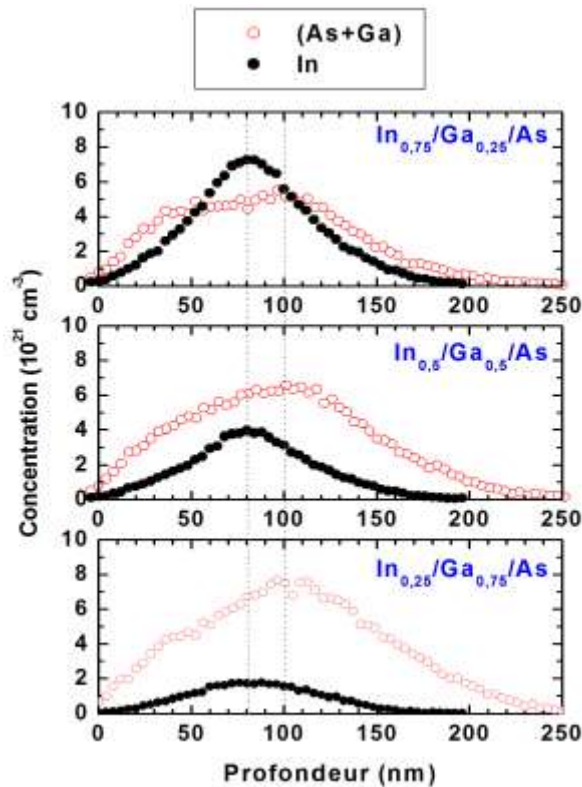
#### 4.3.1 Evolution des profils d'impuretés

##### 4.3.1.1 Profils d'implantations avant recuit

La figure IV.12 montre les profils RBS des échantillons  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$ ,  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  et  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  avant le recuit. Ces profils sont similaires à ceux de l'échantillon In / As (implanté uniquement As et In). Nous remarquons la déformation des profils de (As+Ga) suite à l'implantation de l'indium. Cette déformation est de plus en plus importante avec l'augmentation de la dose d'In à cause du déplacement des atomes d'As et de Ga durant l'implantation d'In. Par conséquent, le profil de (As+Ga) dans l'échantillon  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  est quasiment plat. Les implantations d'In dans les deux autres échantillons ne changent pas beaucoup les allures des profils de (As+Ga) c'est-à-dire nous avons toujours des profils presque gaussiens mais qui sont décalés vers le volume du Si par rapport au pic d'In. En effet, le profil de (As+Ga) est situé à 100 nm par contre celui d'In est situé à 80 nm dans les échantillons  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  et  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$ .

Malgré cette déformation, les profils restent comme même assez bien superposés dans une couche d'épaisseur  $\sim 200$  nm à partir de la surface du silicium.

Nous avons vérifié les doses de (As+Ga) et d'In implantées dans les trois échantillons et on ne retrouve aucune perte.



**Figure IV.12** Profils RBS des échantillons  $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$ ,  $In_{0,5}/Ga_{0,5}/As$  et  $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$  avant le recuit.

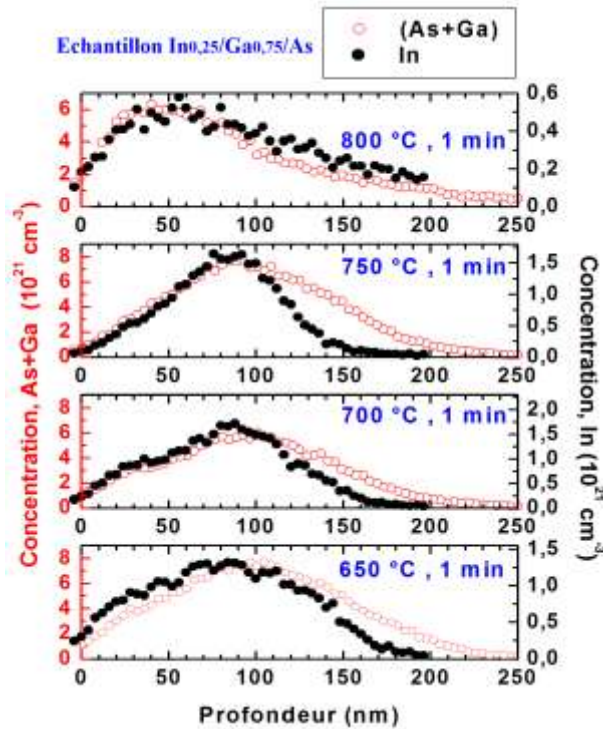
#### 4.3.1.2 Profils d'implantations après recuit

##### 4.3.1.2.1 Echantillon $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$

La Figure IV.13 montre l'évolution des profils de (As+Ga) et d'In dans le silicium en fonction de la température de recuit. D'après cette Figure, plusieurs remarques peuvent être tirées :

- ◆ Pour les recuits à 650 et 700 °C, nous remarquons que les profils de (As+Ga) et d'In sont très bien superposés surtout à la surface de l'échantillon. Cette superposition indique une synthèse potentielle de ncx ternaires riches en Ga.
- ◆ Pour le recuit à 750 °C, un resserrement net du profil d'In est produit avec une superposition parfaite des profils à partir de la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur de 100 nm. Le resserrement des profils indique souvent une éventuelle formation de ncx.
- ◆ Enfin, pour le recuit à 800 °C, nous observons un décalage important des profils vers la surface de l'échantillon. Ce décalage pourrait indiquer une nette diminution des doses implantées surtout dans le cas d'In où sa concentration au pic a fortement diminuée : elle passe de  $1,55 \times 10^{21}$  à  $5,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  quand la température passe de 750 à 800 °C.



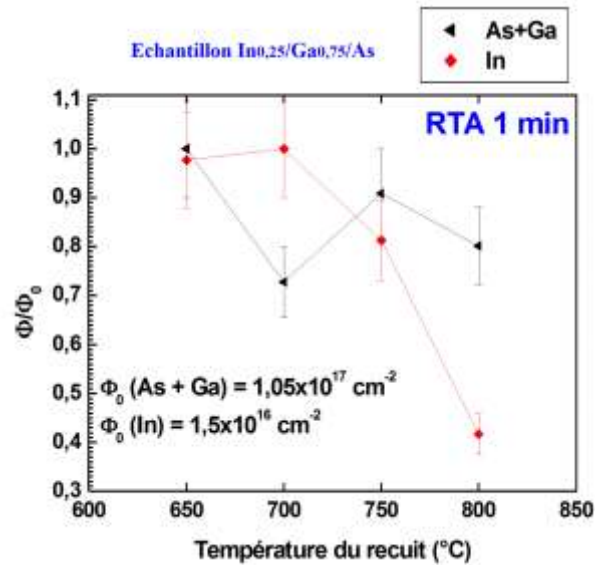


**Figure IV.13** Evolution des profils d'implantations de (As+Ga) et d'In en fonction de la température de recuit. Deux différentes échelles en concentrations pour (As+Ga) et In ont été utilisées afin de mieux évaluer les profils.

La perte des doses est montrée sur la Figure IV.14 où nous observons la diminution d'In avec l'augmentation de la température de recuit. Après le recuit à 800 °C seul 60 % de la dose implantée d'In demeure dans l'échantillon. Cette perte a été déjà soupçonnée avec l'observation de la diffusion d'In vers la surface après ce recuit (Figure IV.13). L'indium diffuse donc rapidement vers la surface et s'évapore à cette température (800 °C). Ce comportement a été déjà observé dans le cas de l'échantillon In / As (implanté As et In sans Ga) recuit à 800 °C.

La dose de (As+Ga) quant à elle n'est pas stable après les différents recuits. En fait, cette dose diminue après un recuit à 700 °C puis elle augmente de nouveau après des recuits à des températures plus élevées. Nous avons montré, dans le cas de l'échantillon In / As recuit à 700 °C, que les atomes d'As diffusent rapidement vers la surface et s'évaporent. La même chose pourrait se produire dans cet échantillon avec également une diffusion possible de gallium. La diminution de la perte de (As+Ga) à des températures plus élevées pourrait être expliquée par une éventuelle formation de ncx ternaires.

D'après cette analyse RBS, un recuit à 750 °C pourrait être le recuit optimal pour croître des ncx ternaires pour deux principale raisons : resserrement des profils (Figure IV.13) et perte des doses implantées qui est relativement faible (Figure IV.14).



**Figure IV.14** Evolution des dose résiduelles de (As+Ga) et d'In en fonction de la température de recuit dans l'échantillon  $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$ .

#### 4.3.1.2.2 Echantillon $In_{0,5}/Ga_{0,5}/As$

Le comportement du profil de (As+Ga) après des recuits à des températures faibles (650 et 700 °C) ne change pas par rapport à celui que nous venons de décrire dans l'échantillon  $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$  : profils stables. Par contre, le profil d'In est différent : accumulation d'atomes d'In à la surface de l'échantillon après ces recuits.

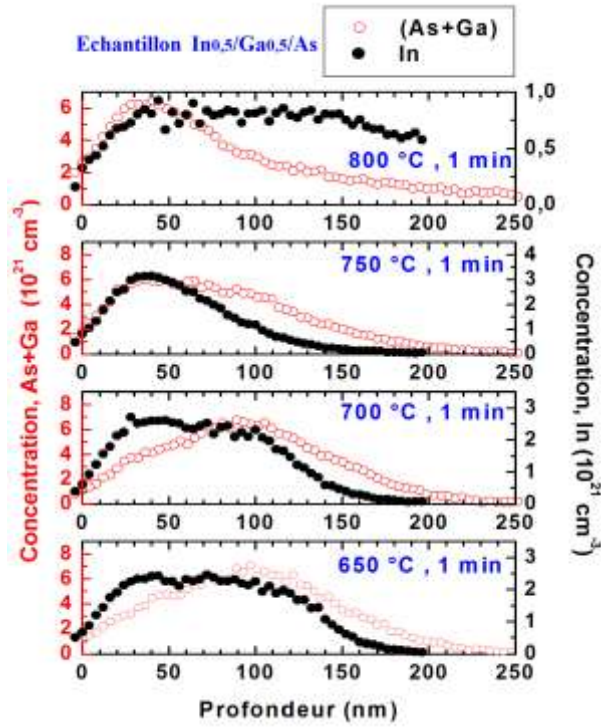
Nous remarquons une superposition parfaite des profils à partir de la surface jusqu'à une profondeur d'environ 70 nm à 750 °C. Ce résultat semble suggérer encore une fois que cette température est bien adaptée à la formation de ncx ternaires avec une composition chimique, x, proche de 0,5.

Une diffusion rapide avec une diminution nette de la quantité d'In au pic après le recuit à 800 °C est également observée. La concentration d'In au pic diminue d'un pourcentage de 71 % quand la température passe de 750 à 800 °C.

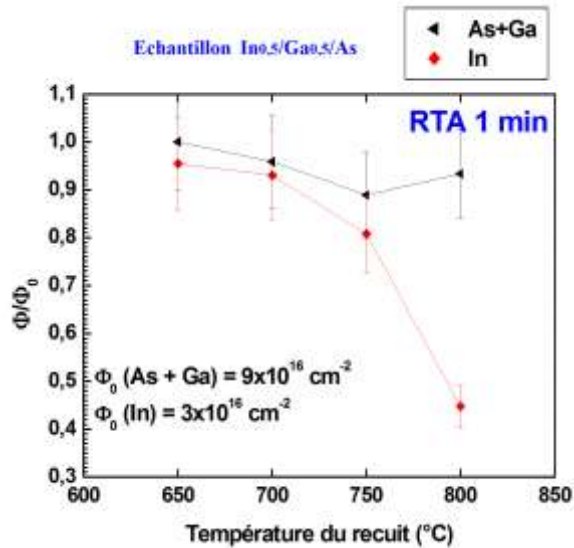
Sur la Figure IV.16 nous observons l'évolution de la perte de la dose d'In avec l'augmentation de la température de recuit. Cette évolution est identique à celle observée dans l'échantillon précédent. L'explication de cette perte est toujours la même : c'est l'exodiffusion d'In et son évaporation à la surface de l'échantillon.

Par contre, la dose de (As+Ga) après le recuit à 700 °C ne diminue pas rapidement comme déjà observé dans le cas des échantillons In /As et  $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$ . Ce constat signifie que les atomes de (Ga+As), qui ont la tendance d'exodiffuser à cette température, vont

participer à la formation de ncx avec l'indium. La synthèse de ncx ternaires avec des quantités proches de Ga et d'In pourrait donc avoir lieu à 700 °C.



**Figure IV.15** Evolution des profils d'implantations de (As+Ga) et d'In en fonction de la température de recuit. Deux différentes échelles en concentrations pour (As+Ga) et In ont été utilisées afin de mieux évaluer les profils.

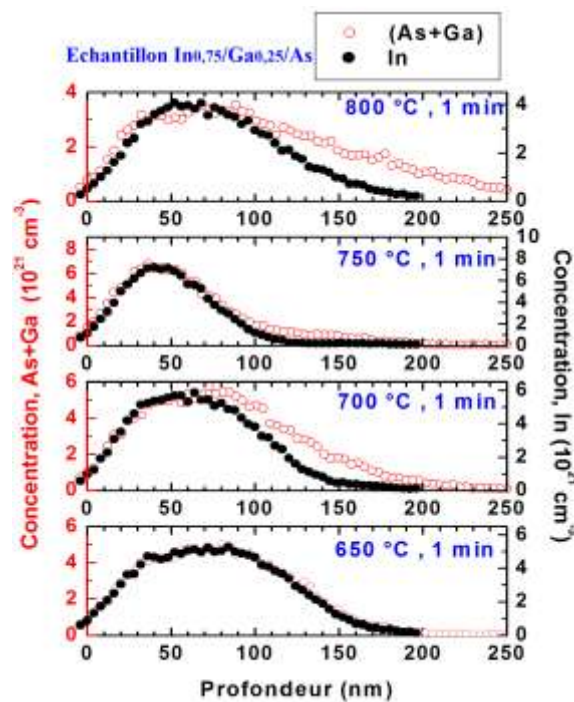


**Figure IV.16** Evolution des dose résiduelles de (As+Ga) et d'In en fonction de la température de recuit dans l'échantillon  $In_{0.5}/Ga_{0.5}/As$ .

#### 4.3.1.2.3 Echantillon $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$

L'évolution des profils des éléments implantés dans l'échantillon  $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$  en fonction de la température de recuit est montrée sur la Figure IV.17. Plusieurs remarques peuvent être tirées à partir de ces profils :

- ◆ Une parfaite superposition des profils à des températures inférieurs à 800 °C : synthèse éventuelle de ncx ternaires avec x proche de 0,75.
- ◆ Resserrement des profils au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à 750 °C : recuit le plus optimum.
- ◆ Décalage des profils vers la surface de l'échantillon avec l'augmentation des températures.
- ◆ Diminution nette des concentrations au pic avec un élargissement des profils à 800 °C.



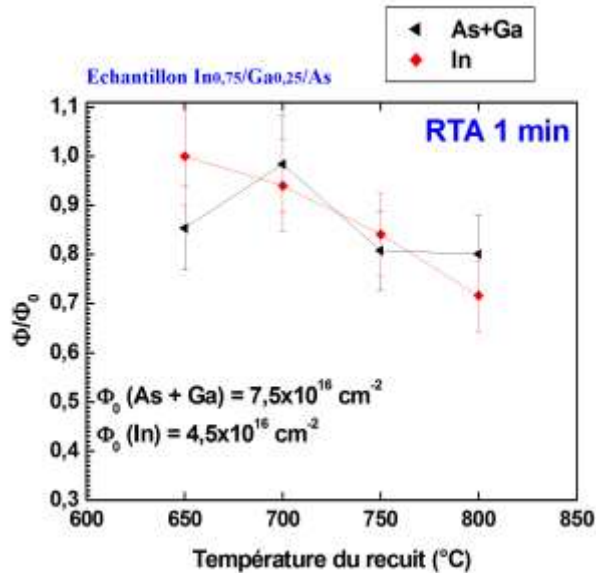
**Figure IV.17** Evolution des profils d'implantations de (As+Ga) et d'In en fonction de la température de recuit. Deux différentes échelles en concentrations pour (As+Ga) et In ont été utilisées afin de mieux évaluer les profils.

La dose d'In diminue toujours avec la température de recuit. Par contre, elle diminue moins dans cet échantillon à 800 °C par rapport aux pertes enregistrées dans les deux autres échantillons. La perte d'In à 800 °C dans cet échantillon est estimée à 29 % (Figure IV.18).

Nous trouvons quasiment la même perte de (As+Ga) à 800 °C (20 %).

La perte de (As+Ga) est plus forte à 650 °C qu'à 700 °C. Cette perte est quasiment nulle à 700 °C. Ce résultat semble suggérer que 700 °C est la température la plus optimale à la formation de ncx ternaires avec x proche à 0,75.

Après le recuit à 750 °C, la perte de (As+Ga) est plus importante (~ 20 %). Cette perte pourrait empêcher la formation de ncx ternaires.



**Figure IV.18** Evolution des dose résiduelles de (As+Ga) et d'In en fonction de la température de recuit dans l'échantillon  $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$ .

A la fin de cette partie, nous concluons sur l'importance de la RBS car elle nous a permis de déterminer les profils des espèces implantées après recuit. Elle nous a permis également de connaître les doses résiduelles de (As+Ga) et d'In après chaque recuit. Par contre, la RBS ne peut pas nous renseigner sur la guérison des défauts créés lors de l'implantation ionique (sauf en configuration de canalisation) et sur une éventuelle présence de nano alliages d' $In_xGa_{1-x}As$  dans le silicium. Ces informations sont fournies par les analyses de spectroscopie Raman décrites dans le paragraphe suivant.

## 4.3.2 Analyses structurales

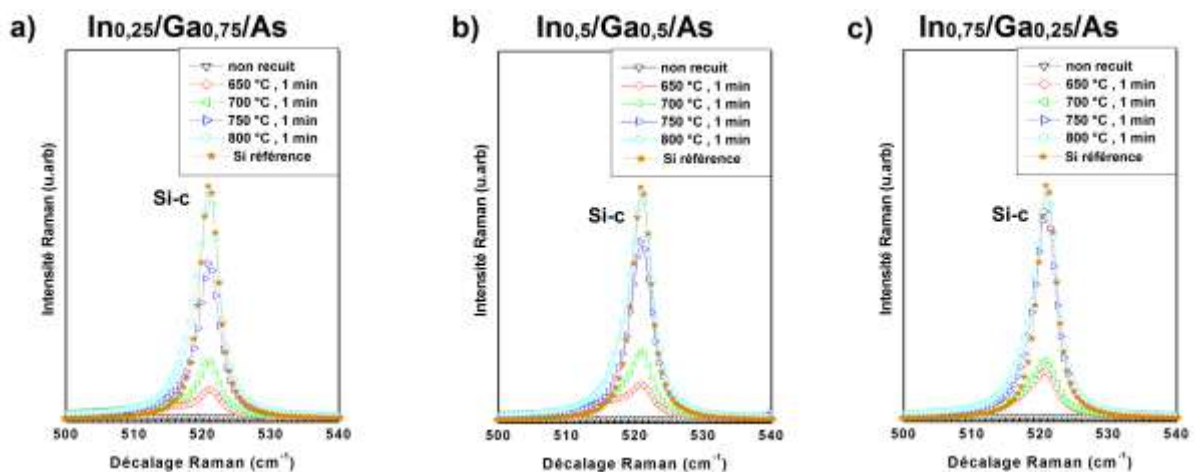
### 4.3.2.1 Par spectroscopie Raman

#### 4.3.2.1.1 Etude de la guérison des défauts d'implantation après recuit

Les spectres Raman des échantillons  $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$ ,  $In_{0,5}/Ga_{0,5}/As$  et  $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$  enregistrés dans la gamme  $500 - 540 \text{ cm}^{-1}$  sont montrés, respectivement, sur les Figures IV.19.a, IV.19.b et IV.19.c.

La disparition complète du pic de Si-c à  $520,8 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman de tous les échantillons non recuits indique l'endommagement total de la couche de silicium implantée. Les spectres des échantillons  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$  et  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  recuits à  $650 \text{ °C}$  présentent une bande à  $513,6 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au Si-a en plus de la bande à  $520,8 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au Si-c. Par conséquent, les couches de silicium implantées dans ces deux échantillons ne sont que partiellement guéries après le recuit à  $650 \text{ °C}$ . Par contre, à partir des recuits à  $700 \text{ °C}$ , nous observons la disparition du pic de Si-a et l'augmentation du pic de Si-c avec la température de recuit jusqu'à la guérison totale de la couche de Si après le recuit à  $800 \text{ °C}$  dans tous les échantillons.

Il est intéressant de remarquer que l'intensité du pic de Si-c dans les échantillons recuits à  $750 \text{ °C}$  augmente avec la dose de l'indium. En plus, l'échantillon riche en In et recuit à  $650 \text{ °C}$  ne présente pas la bande Raman attribuée au Si-a. Ces deux constats semblent donc suggérer que la présence d'In aide le processus de la guérison de la couche de silicium complètement endommagée après les trois implantations successives.



**Figure IV.19** Evolution du pic Raman de Si-c en fonction de la température de recuit dans les échantillon  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$  (a),  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  (b), et  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  (c).

#### 4.3.2.1.2 Etude de la synthèse des nanocristaux ternaires après recuit

##### a) Etude qualitative des spectres Raman

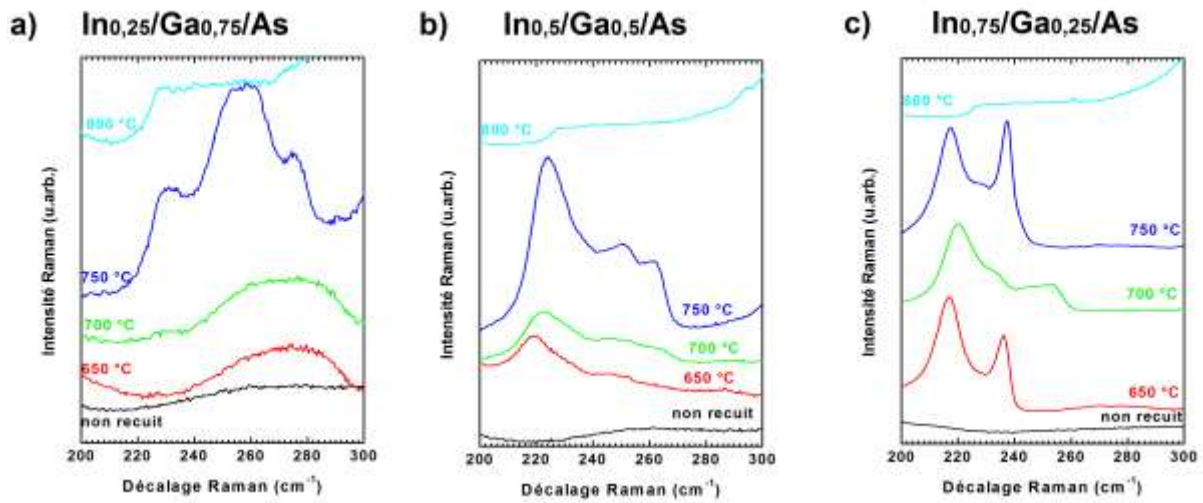
L'évolution des spectres Raman enregistrés dans la gamme  $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température de recuit est montrée sur la Figure IV.20. Les spectres Raman des échantillons juste après implantations et des échantillons recuits à  $800 \text{ °C}$  ne révèlent la présence d'aucun pic Raman associé à la formation de ncx binaires ou ternaires.

Les spectres Raman de l'échantillon  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$  (Figure IV.20.a) recuit à des températures faibles ( $650$  et  $700 \text{ °C}$ ) montrent la présence d'une large bande située entre  $240$

et  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, le spectre Raman de cet échantillon recuit à  $750 \text{ °C}$  est totalement différent et il contient quatre bandes situées à  $230, 252, 260$  et  $275 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres Raman de l'échantillon  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  (Figure IV.20.b) recuit à  $650 - 750 \text{ °C}$  révèle aussi la présence de quatre bandes situées à  $225, 230, 250$  et  $260 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont plus prononcées après le recuit à  $750 \text{ °C}$ .

Finalement, le spectre Raman de l'échantillon  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  (Figure IV.20.c) recuit à  $700 \text{ °C}$  montre la présence de quatre bandes Raman situées à  $220, 230, 246$  et  $253 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre, les spectres Raman de cet échantillon recuit à  $650$  et à  $750 \text{ °C}$  montrent la présence de deux intenses pics à  $\sim 217$  et  $234 \text{ cm}^{-1}$  attribués, respectivement, aux vibrations In-As-TO et In-As-LO [7].



**Figure IV.20** Evolution des spectres Raman dans la gamme  $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$  des échantillon  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$  (a),  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  (b) et  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  (c) en fonction de la température de recuit.

### b) Identification des pics Raman associés aux nanocristaux ternaires

Les quatre pics Raman détectés dans les échantillons recuits sont associés aux vibrations In-As TO et LO (InAs-like TO et LO) d'une part et Ga-As TO et LO (GaAs-like TO et LO) d'autre part dans les alliages InGaAs [12 – 14]. Ce résultat est complètement en cohérence avec les analyses RBS : Synthèse de ncx ternaires à des températures de recuit comprises entre  $650$  et  $750 \text{ °C}$ .

Les quatre pics Raman associés à l'alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  se superposent partiellement et apparaissent donc sous formes de bandes à cause de la faible différence de fréquences entre ces modes. Pour cette raison, nous avons ajusté les spectres contenant ces modes avec quatre fonctions de Lorentz après la soustraction du bruit de fond comme montrés sur les Figures IV.21 - IV.23.

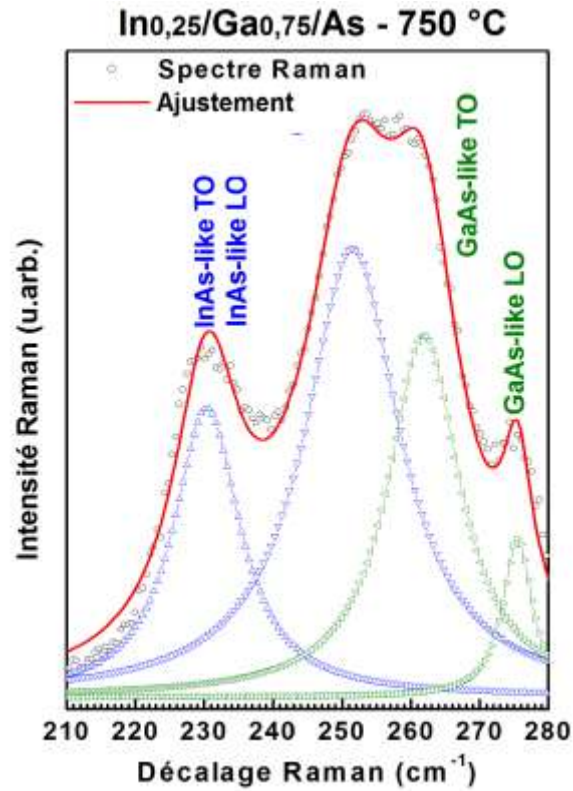


Figure IV.21 Ajustement du spectre Raman de l'échantillon  $\text{In}_{0.25}/\text{Ga}_{0.75}/\text{As}$  recuit à  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les quatre fonctions de Lorentz utilisées pour l'ajustement sont également montrées.

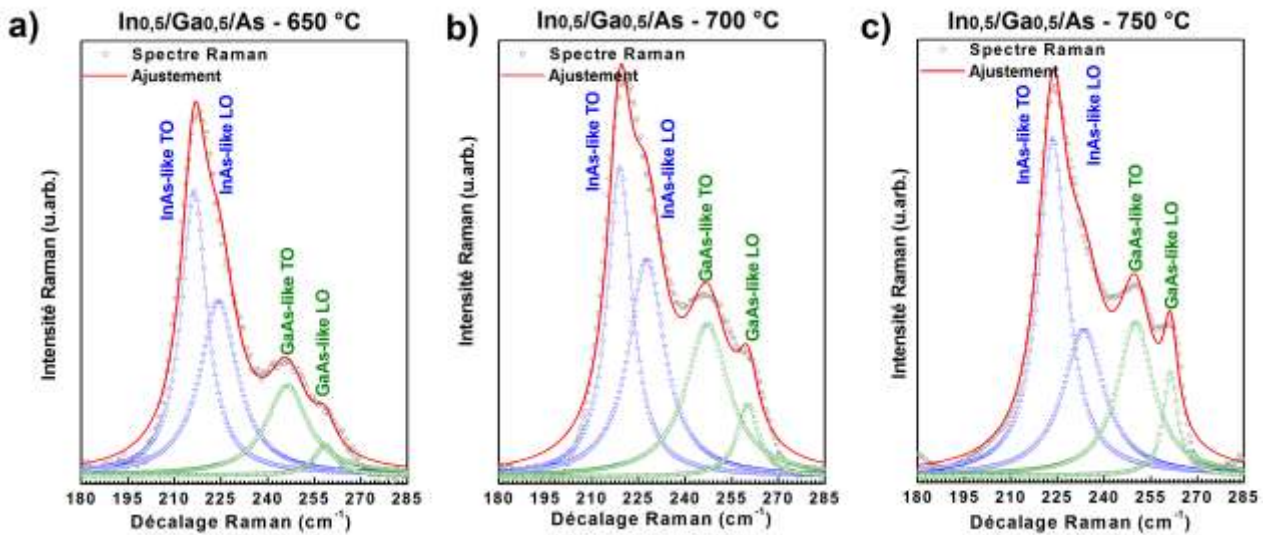
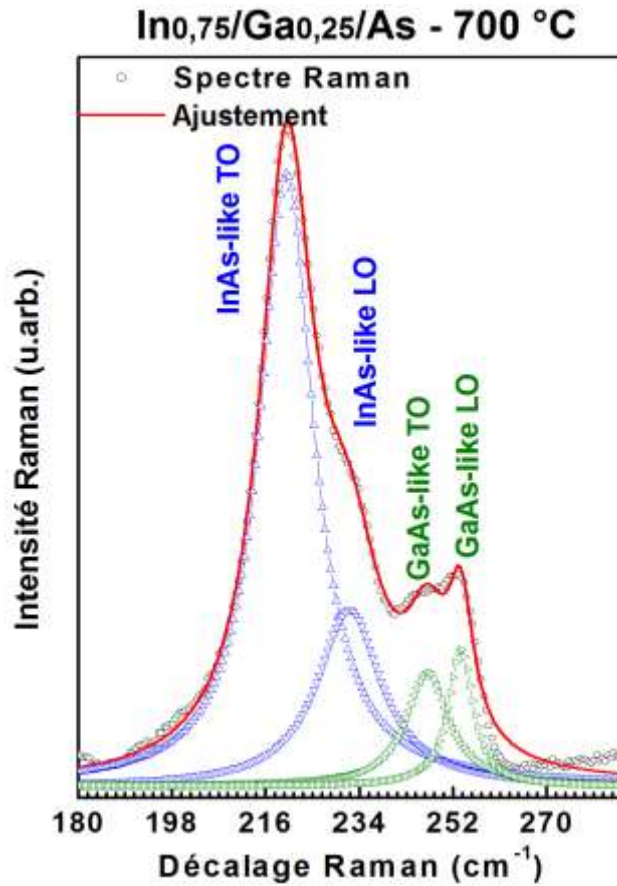


Figure IV.22 Ajustements des spectres Raman de l'échantillon  $\text{In}_{0.5}/\text{Ga}_{0.5}/\text{As}$  recuit à  $650$  (a),  $700$  (b) et  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c). Les quatre fonctions de Lorentz utilisées pour l'ajustement sont également montrées.





**Figure IV.23** Ajustement du spectre Raman de l'échantillon  $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$  recuit à 700 °C. Les quatre fonctions de Lorentz utilisées pour l'ajustement sont également montrées.

c) Extraction de la composition chimique ,x , des nanocristaux ternaires

Suivant les analyses de la référence [15], les positions des pics Raman sont liées à la fraction de la composition moyenne, x, de l'alliage  $In_xGa_{1-x}As$  formés après le recuit selon les équations suivantes :

$$\omega_{InAs-like TO} = -16,5x^2 + 233,7 \quad (4.3)$$

$$\omega_{InAs-like LO} = 8,92x^2 - 7,7x + 234,9 \quad (4.4)$$

$$\omega_{GaAs-like TO} = -29x^2 - 5,3x + 265,1 \quad (4.5)$$

$$\omega_{GaAs-like LO} = -32,4x^2 - 18,6x + 290 \quad (4.6)$$

Les évolutions de la fraction x déduites à partir des équations (4.3 – 4.6) et de la position des pics Raman déduites à partir des Figures IV.21 - IV.23 en fonction de la température de recuit sont montrées dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV.8** Evolution de la position du pic Raman et de la fraction moyenne de la composition de l'alliage  $In_xGa_{1-x}As$  ( $x$ ) en fonction de la température de recuit  $x$  est la moyenne des quatre solutions ( $x_1, x_2, x_3$  et  $x_4$ ).

y	RTA (°C)	InAs – Like		InAs – Like		GaAs – Like		GaAs – Like		Valeur moyenne, x
		TO		LO		TO		LO		
		$\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$x_1$	$\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$x_2$	$\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$x_3$	$\omega$ ( $cm^{-1}$ )	$x_4$	
0,25	650	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	700	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	750	227,9	0,59	233,7	0,2	261,7	0,26	275,5	0,44	$0,37 \pm 0,14$
0,5	650	218,4	0,96	236	0,98	248,3	0,67	258,2	0,74	$0,84 \pm 0,13$
	700	222,3	0,83	234	0,72	249,5	0,65	261,5	0,69	$0,72 \pm 0,05$
	750	223,5	0,78	233,4	0,56	250,1	0,63	261,4	0,69	$0,66 \pm 0,07$
0,75	650	216,9	1,01	235,5	0,93	-	-	-	-	$0,97 \pm 0,03$
	700	220,6	0,89	233,8	0,68	247,2	0,7	253,4	0,81	$0,77 \pm 0,08$
	750	217,5	0,99	237,3	1,12	-	-	-	-	$1 \pm 0,06$

La composition chimique,  $x$ , déduite à partir des analyses Raman est la moyenne des quatre solutions obtenues à partir des positions des pics Raman.

La première remarque à tirer du Tableau IV.8 est la dispersion importante de la composition chimique déduite à partir des analyses Raman causée, probablement, par les contraintes imposées par le silicium sur les ncx d' $In_xGa_{1-x}As$  vue que le désaccord de maille entre InGaAs (massif) et Si est relativement important. Dans la référence [15], les équations (4,3 – 4.6) ont été obtenues après l'ajustement de valeurs expérimentales de  $x$  pour des couches d' $In_xGa_{1-x}As$  épitaxiées sur un substrat d'InP. Le degré de désaccord entre ces couches et le substrat d'InP est très faible et a été estimée égal à  $2 \times 10^{-4}$  [15].

D'après ces analyses Raman, l'échantillon **In<sub>0,25</sub>/Ga<sub>0,75</sub>/As** recuit à 750 °C permet de faire croître des ncx d'alliage  $In_{0,37}Ga_{0,63}As$ . Par contre, les spectres Raman de cet échantillon recuit à des températures plus faibles ne contiennent aucune signature Raman attribuée à la synthèse de ncx ternaires.

Un recuit à 650 °C sur l'échantillon **In<sub>0,5</sub>/Ga<sub>0,5</sub>/As** permet d'obtenir des ncx avec  $x$  proche de 1. Ce résultat est cohérent avec la formation de ncx binaires d'InAs à des températures de recuit faibles. En plus, d'après les analyses RBS effectuées sur cet

échantillon, la perte de la dose implantée d'In est quasiment nulle à 650 °C avec une accumulation nette de ces atomes à la surface de l'échantillon. Par contre, des recuits à 700 – 750 °C permettent d'obtenir des ncx ternaires avec x égal à 0,72 et 0,66, respectivement. La perte d'In est assez faible après le recuit à 700 °C ce qui pourrait expliquer la synthèse de ncx ternaires riches en In à cette température. A 750 °C, les pertes des éléments implantés sont plus importantes mais nous avons observé des profils parfaitement superposés à la surface de l'échantillon (Figure IV.15) d'où la synthèse de ncx ternaires avec x plus proche de 0,5.

Concernant l'échantillon **In<sub>0,75</sub>/Ga<sub>0,25</sub>/As**, un recuit à 700 °C donne une fraction  $x = 0,77$  de l'alliage formé. Cette fraction est très proche de la fraction implantée  $y = 0,75$ . Par contre les recuits aux deux autres températures (650 et 750 °C) produisent des ncx binaires d'InAs. Ce résultat n'est pas en cohérence avec la parfaite superposition des profils de (As+Ga) et d'In observée après ces deux derniers recuits (Figure IV.17). Plusieurs explications sont possibles :

- ◆ La synthèse de ncx d'InAs commence à des températures faibles (aux alentours de 650 °C) par contre les faibles températures ne suffisent pas pour faire diffuser le gallium et croître des ncx ternaires (ncx de GaAs ne sont formés qu'après un recuit à 800 °C). D'où la synthèse de ncx d'InAs.
- ◆ A 700 °C, la perte de (As+Ga) est beaucoup plus faible que celle enregistrée après les recuits à 650 et à 750 °C (Figure IV.18). D'où la formation des ncx ternaires avec proche de 0,75.
- ◆ 750 °C est la température optimale pour la formation de ncx binaires d'InAs. La croissance relativement rapide des ncx binaires à cette température pourrait donc expliquer ce résultat.

#### 4.3.2.2 Par GIXRD

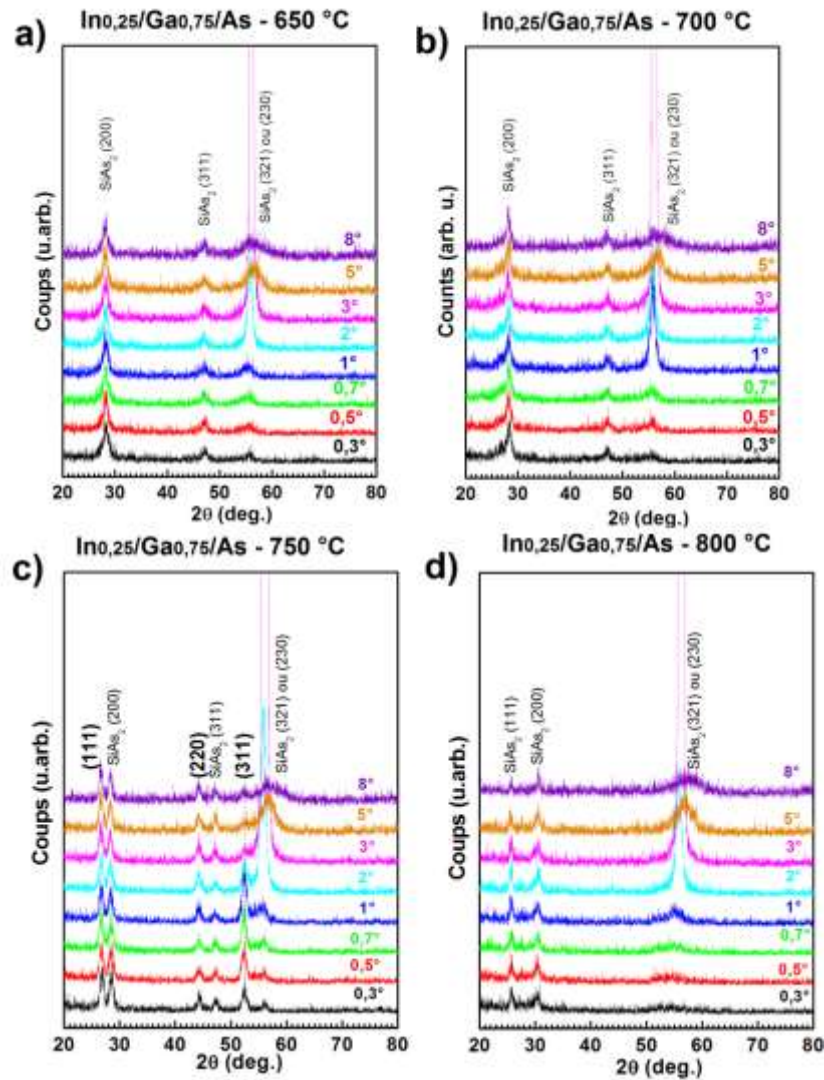
La fiche ICDD N° 03-065-9847 a été utilisée pour identifier les pics de l'**In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As**. Toutes les couches de Si implantées et recuites ont été mesurées en GIXRD. Nous commençons par l'échantillon **In<sub>0,25</sub>/Ga<sub>0,75</sub>/As**.

L'évolution des mesures de GIXRD de l'échantillon **In<sub>0,25</sub>/Ga<sub>0,75</sub>/As** en fonction de la température de recuit est montrée sur la Figure IV.24. Les plans de diffractions associés à l'**In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As** n'apparaissent qu'après le recuit à 750 °C. Ce résultat est complètement en cohérence avec les analyses RBS et Raman. Pour les températures plus faibles que 750 °C,

seul des précipités de  $\text{SiAs}_2$  sont formés dans le silicium. Les positions des pics associés au composé ternaire sont notées dans le Tableau IV.9.

**Tableau IV.9** Positions des angles  $2\theta$  de diffraction de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  dans l'échantillon  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$  recuit à  $750^\circ\text{C}$ .

Température (°C)	650	700	750	800
hkl				
111	-	-	26,73	-
220	-	-	44,31	-
311	-	-	52,35	-
400	-	-	-	-
331	-	-	-	-
422	-	-	-	-



**Figure IV.24** Evolution des mesures de GIXRD de l'échantillon  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$  en fonction de la température de recuit.

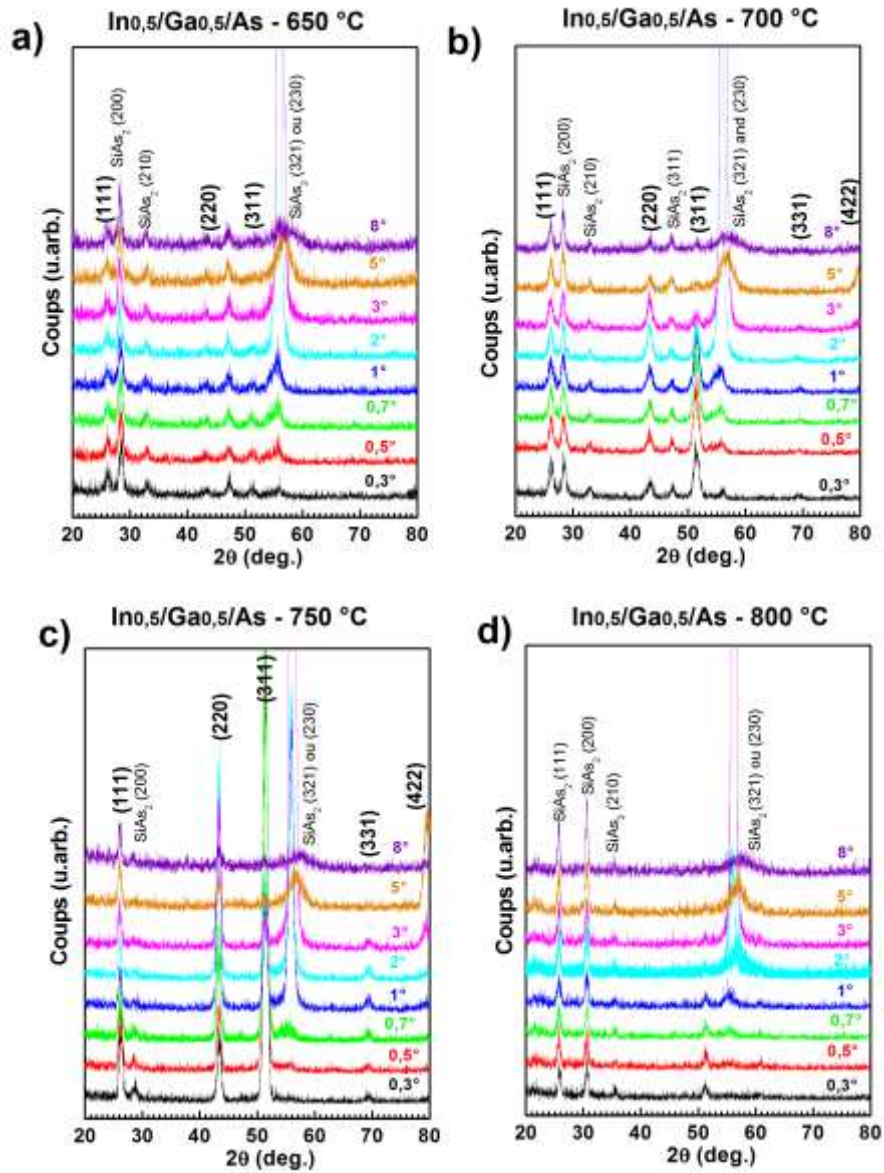
Après le recuit à 750 °C, des ncx d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sont formés avec une taille moyenne de l'ordre de 10 nm estimée à partir de l'équation de Scherrer (2.2). Le paramètre de maille  $a_{\text{exp}} = 0,5778$  nm d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  a été également calculée à partir des mesures de GIXRD effectuées sur cet échantillon en utilisant l'équation (2.3). La valeur du paramètre de maille obtenue est proche à celle obtenue dans la référence [16]  $a = 0,572$  nm pour une couche d' $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$  formée par épitaxie sur un substrat de GaAs.

Connaissant le paramètre de maille,  $a_{\text{exp}}$ , nous avons pu calculer la fraction de la composition chimique,  $x$ , dans l'échantillon recuit à 750 °C en utilisant la loi de Vegard décrite dans l'équation (2.4). On en déduit qu'après le recuit à 750 °C, l'échantillon contient des ncx d' $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ . La valeur  $x = 0,3$  déduite à partir des mesures de GIXRD est cohérente avec celle déduite à partir des analyses Raman ( $x = 0,37$ ). Le tableau IV.10 rassemble les valeurs obtenues à partir des mesures GIXRD et également à partir des analyses Raman.

**Tableau IV.10** Evolution du paramètre de maille, de la taille moyenne et de la fraction de la composition chimique de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  formés dans l'échantillon  $\text{In}_{0,25}/\text{Ga}_{0,75}/\text{As}$  en fonction de la température de recuit.

Température (°C)	$a_{\text{exp}}$ (nm)	$\emptyset$ (nm)	$x_{\text{GIXRD}}$	$x_{\text{Raman}}$
650	-	-	-	-
700	-	-	-	-
750	0,5778	10	0,3	$0,37 \pm 0,14$
800	-	-	-	-

La figure IV.25 montre les mesures de GIXRD de l'échantillon  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  après les recuits à 650 (a), 700 (b), 750 (c) et 800 °C (d). Le tableau IV.11 met en évidence l'évolution des positions de l'angle de Bragg ( $2\theta$ ) en fonction de la température de recuit. D'après la Figure IV.25, nous constatons que l'intensité des pics de GIXRD associés au composé ternaire augmente avec la température de recuit jusqu'au recuit à 750 °C. Après le recuit à 800 °C, les mesures de GIXRD ne contiennent aucun pic associé au ternaire dans toute la couche examinée ce qui est attendu, étant donnée la perte importante de l'indium (60 %) d'après les analyses RBS réalisées sur cette échantillon.



**Figure IV.25** Evolution des mesures de GIXRD de l'échantillon  $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$  en fonction de la température de recuit.

**Tableau IV.11** Positions des angles  $2\theta$  de diffraction de l' $In_xGa_{1-x}As$  dans l'échantillon  $In_{0,25}/Ga_{0,75}/As$  recuit à 750 °C.

Température (°C)	650	700	750	800
<b>hkl</b>				
<b>111</b>	26,10	26,17	26,19	-
<b>220</b>	43,25	43,38	43,34	-
<b>311</b>	51,18	51,46	51,35	-
<b>400</b>	-	-	-	-
<b>331</b>	-	69,29	69,27	-
<b>422</b>	-	79,69	79,62	-

Le paramètre de maille,  $a_{\text{exp}}$ , des ncx formés a été également calculé. L'évolution du paramètre de maille ( $a_{\text{exp}}$  en nm), du diamètre des ncx ( $\emptyset$  en nm) et leur composition, x, en fonction de la température de recuit est montrée dans le tableau IV.12. D'après ce tableau, nous remarquons un écart non négligeable entre la composition déduite à partir des analyses Raman et celle déduite à partir des mesures de GIXRD. Les analyses Raman surestiment la composition chimique de l'alliage formé après les recuits à 650 et 700 °C à cause probablement des effets de contraintes induites par le silicium cristallin sur les ncx.

**Tableau IV.12** Evolution du paramètre de maille, de la taille moyenne et de la fraction de la composition chimique de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  formés dans l'échantillon  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  en fonction de la température de recuit.

Température (°C)	$a_{\text{exp}}$ (nm)	$\emptyset$ (nm)	$x_{\text{GIXRD}}$	$x_{\text{Raman}}$
650	0,5910	10	0,63	$0,84 \pm 0,13$
700	0,5891	11	0,58	$0,72 \pm 0,05$
750	0,5896	12	0,61	$0,66 \pm 0,07$
800	-	-	-	-

Selon la référence [17], le composé ternaire  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  se forme avec un paramètre de maille  $a = 0,584$  nm. D'après les mesures de GIXRD, les recuits à 650, 700 et 750 °C effectués sur l'échantillon  $\text{In}_{0,5}/\text{Ga}_{0,5}/\text{As}$  permettent la croissance de ncx d' $\text{In}_{0,63}\text{Ga}_{0,37}\text{As}$ ,  $\text{In}_{0,58}\text{Ga}_{0,42}\text{As}$  et  $\text{In}_{0,61}\text{Ga}_{0,39}\text{As}$ . Les valeurs de x déduites des analyses Raman trouvées après le recuit à 750 °C ( $x = 0,66$ ) sont proches des valeurs estimés par GIXRD. Ce résultat pourrait indiquer la relaxation partielle des ncx ternaires après le recuit à 750 °C.

L'évolution des mesures de GIXRD de l'échantillon  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  en fonction de la température de recuit est montrée sur la Figure IV.26. Comme attendu d'après les analyses Raman, seul l'échantillon recuit à 700 °C contient des ncx ternaires, avec une fraction  $x = 0,79$  et un paramètre de maille  $a_{\text{exp}} = 0,5976$  nm (Tableau IV.14).

Les échantillons recuits à 650 °C et à 750 °C ne contiennent que des ncx d'InAs purs. En effet, le premier recuit (à 650 °C) est relativement faible pour croître des ncx ternaires riches en Ga mais suffisant pour activer l'indium et faire croître des ncx ternaires riches en In (ou binaires d'InAs) et le recuit à 750 °C s'avère être le recuit optimum pour former les ncx binaires d'InAs dans l'échantillon implanté uniquement In et As et recuit.

Les positions des pics de GIXRD sont montrées dans le Tableau IV.13. Le Tableau IV.14 rassemble les paramètres structuraux des échantillons recuits. Dans le cas de cet échantillon, la fraction x déduite à partir des mesures GIXRD est complètement en cohérence

avec celle déduite à partir des analyses Raman pour toutes les températures de recuit. En plus, la dispersion de la composition chimique déduite des analyses Raman est faible pour toutes les températures. Ces deux constats indiquent bien que les ncx ternaires formés sont peu contraints.

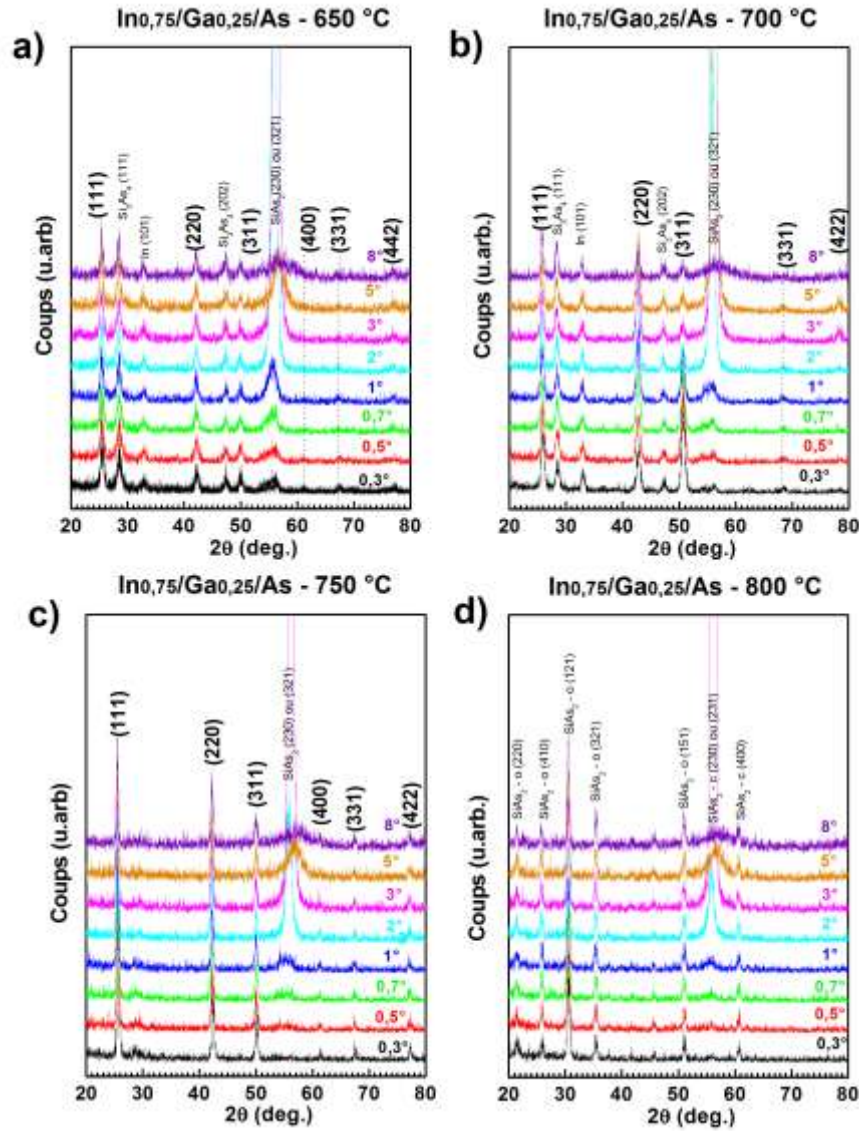
**Tableau IV.13** Evolution des positions des angles  $2\theta$  de diffraction de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  dans l'échantillon  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  en fonction de la température de recuit.

Température (°C)	650	700	750	800
<b>hkl</b>				
<b>111</b>	25,46	25,8	25,54	-
<b>220</b>	42,18	42,72	42,28	-
<b>311</b>	49,9	50,64	50,01	-
<b>400</b>	61,24		61,25	-
<b>331</b>	67,35	68,51	67,42	-
<b>422</b>	76,96	78,28	77,19	-

**Tableau IV.14** Evolution du paramètre de maille, de la taille moyenne et de la fraction de la composition chimique de l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  formés dans l'échantillon  $\text{In}_{0,75}/\text{Ga}_{0,25}/\text{As}$  en fonction de la température de recuit.

Température (°C)	$a_{\text{exp}}$ (nm)	$\emptyset$ (nm)	$x_{\text{GIXRD}}$	$x_{\text{Raman}}$
<b>650</b>	0,6056	13	0,96	$0,97 \pm 0,03$
<b>700</b>	0,5976	14	0,79	$0,77 \pm 0,08$
<b>750</b>	0,6043	22	0,99	$1 \pm 0,06$
<b>800</b>	-	-	-	-



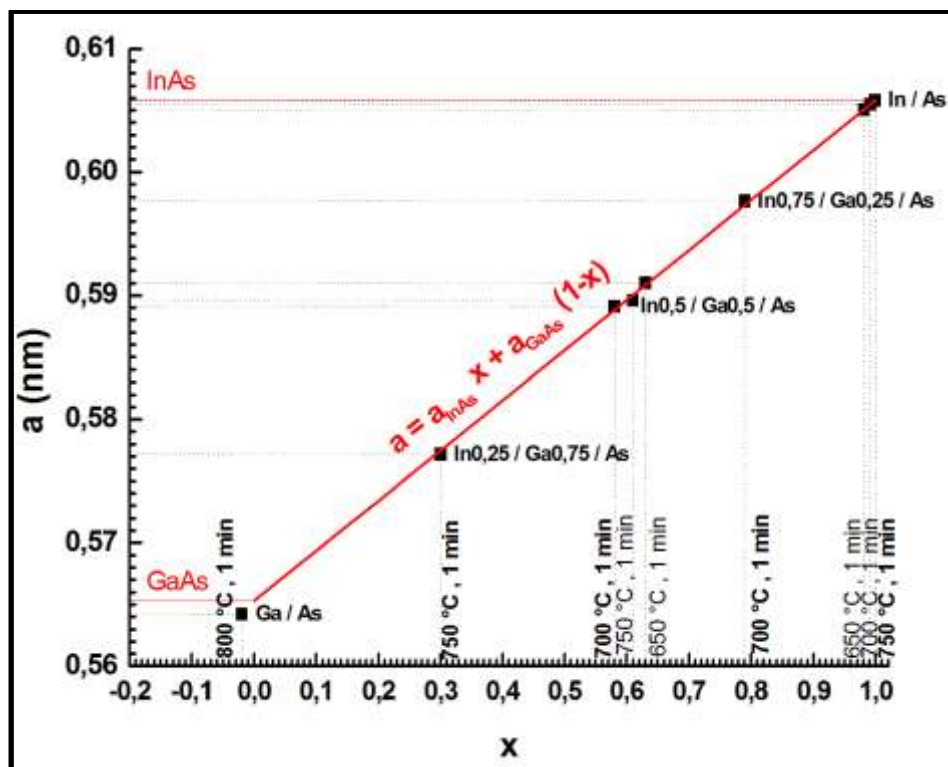


**Figure IV.26** Evolution des mesures de GIXRD de l'échantillon  $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$  en fonction de la température de recuit.

#### 4.4 Conclusion du chapitre IV

Les analyses Raman et les mesures de GIXRD démontrent la possibilité de faire croître des ncx d'alliages III-As enfouis dans Si par l'implantation ionique suivie par un recuit rapide d'une minute. L'échantillon  $In_{0,25}Ga_{0,75}As$  recuit à 750 °C contient des ncx d' $In_{0,3}Ga_{0,7}As$  avec une taille moyenne de 10 nm. Par contre, les recuits à des faibles températures ne génèrent que des ncx binaires d' $InAs$ . Et pour l'échantillon  $In_{0,5}/Ga_{0,5}/As$ , les recuits à 650 – 750 °C permettent la production de ncx ternaires d' $In_xGa_{1-x}As$  avec x proche de 0,6 et avec des tailles moyennes qui augmentent avec la température de recuit d'après les mesures GIXRD. Dans l'échantillon  $In_{0,75}/Ga_{0,25}/As$ , le recuit à 650 °C permet la synthèse de ncx d' $InAs$ , par contre, le recuit à 700 °C engendre la croissance d' $In_xGa_{1-x}As$  avec  $x = 0,79$ .

Il est intéressant de remarquer que cette valeur vaut exactement le rapport des concentrations maximales  $x_{\text{SRIM}} = [\text{In}] / [\text{As}] = 0,79$  selon les simulations SRIM. Par conséquent, il est très important de prendre en compte le rapport des concentrations au pic des profils d'implantation pour le choix de la composition chimique  $x$  souhaitée. Enfin, il est remarquable de noter que les analyses Raman et les mesures de GIXRD sont complètement en cohérence avec les données SRIM et les profils RBS. La Figure IV.27 qui rassemble tous les résultats obtenus à partir des mesures de GIXRD indique qu'un choix judicieux des doses d'implantation ionique et de conditions de recuit doit permettre de couvrir toute la gamme de composition  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  pour  $x \in [0, 1]$ .



**Figure IV.27** Composition chimique  $x$  (carrés noirs) issue des mesures GIXRD dans les échantillons étudiés dans ce travail.

**Références du chapitre IV**

- [1] A. Tchebotareva, J. L. Brebner, S. Roorda, P. Desjardins, and C. W. White, *J. Appl. Phys.* **92**, 4664 (2002).
- [2] A. Tchebotareva, J. L. Brebner, S. Roorda, C. W. White, *Nucl. Instr. and Meth.B* **175**, 187 (2001).
- [3] S. Prucnal, M. Turek, A. Drozdziel, K. Pyszniak, S.Q. Zhou, A. Kanjilal, W. Skorupa, J. Zuk, *Appl Phys B* **101**, 315–319 (2010).
- [4] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [5] H.H. Andersen and H.L Bay, *J. Appl. Phys.* **46**, 1919 (1975).
- [6] F.F. Komarov, L.A Vlasukova, W. Wesch, A. Kamarou, O. Milchanin, S. Grechnyi, A. Mudryi, A. Ivaniukovich, *Nucl. Instr. and Meth.B* **266**, 3557 (2008).
- [7] M. Landolt, J. Börnstein, *Series Numerical data and functional relationships in science and technology*, Springer-Verlag, Berlin- Heidelberg (1989).
- [8] *Handbook Series on Semiconductor Parameters*; M. Levinstein, S. Rumyantsev, S Shur, M. Eds, World Scientific:Singapore 2 (1996).
- [9] S. Prucnal, S. Facsko, C. Baumgart, H. Schmidt, M O. Liedke, L. Rebohle, A. Shalimov, H. Reuther, A. Kanjilal, A. Meucklich, M. Helm, J. Zuk, and W. Skorupa, *Nano Lett.* **11**, 2814–2818 (2011).
- [10] C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, J.G. Zhu, S.J. Pennycook, R.A. Zuhr, D.M. Hembree Jr, D.O. Henderson, R.H. Magruder, M.J. Yacaman, G. Mondragon, S. Prawer, *Nuc. Inst. and Meth. in Phys. Res. B* **127/128**, 545-552 (1997).
- [11] J. Nayak, S. Nozaki, S. N. Sahu, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 2867 (2005).
- [12] T. P. Pearsall, R. Calres, and J.C. Portel, *Appl Phys. Lett.* **42**, 436 (1983).
- [13] M. H. Brodsky and G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 990 (1968).
- [14] K. Kakimoto and T. Katoda, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 826 (1982).
- [15] S. Emura, S. Gonda, Y. Matsui and H. Hayashi, *Phys. Rev. B* **38**, 3280(1988).
- [16] R. E. Enstrom, P. J. Zanzucchi, J. R. Appert, *J. Appl. Phys.* **45**, 300 (1974).
- [17] I. Katayama, T. Nakai, T. Inomoto, Z. Kozuka, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **30**, 354 (1989).

## Conclusion générale et perspectives

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 notamment pour les applications photovoltaïques.

Ce travail de thèse s'est focalisé sur la synthèse et la caractérisation de nanocristaux semi-conducteurs : de silicium dopés enfouis dans  $\text{SiO}_2$  et de composés binaires (InAs et GaAs) et ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  enfouis dans Si. Du point de vue de la synthèse, nous avons étudié une technique originale de synthèse de nanoparticules composées dans différentes matrices, la synthèse ionique c'est à dire la co-implantation suivie par un recuit adapté. Ce dispositif est basé sur l'implantation successive d'ions à des énergies permettant la superposition de leurs profils dans la cible (matrice hôte) et à avec des doses fortes permettant le dépassement de la limite de solubilité de ces éléments afin de croître les nanocristaux lors d'un post-recuit.

Nous avons, en particulier, démontré la possibilité de synthétiser des nanocristaux de silicium dopés avec le phosphore et l'arsenic enfouis dans une matrice de  $\text{SiO}_2$ . Cette méthode de synthèse, très peu utilisée pour le dopage de nanocristaux, offre de nombreux avantages concernant la maîtrise de la distribution de taille des nanocristaux synthétisés et de la quantité de dopants incorporée aux nanocristaux. La synthèse par faisceaux d'ions permet l'élaboration de nanocristaux de silicium de taille moyenne typiquement comprise entre 2 et 3 nm. La densité volumique de nanocristaux contenant les dopants varie entre  $10^{18}$  et quelques  $10^{19}$  particules. $\text{cm}^{-3}$  avec une concentration atomique moyenne de dopant dans les nanocristaux de  $\sim 8\%$ .

Par ailleurs, la synthèse par faisceaux d'ions a été judicieusement utilisée pour croître un autre type de nanocristaux enfouis dans une autre matrice hôte. Il s'agit de la synthèse de nanocristaux binaires d'InAs et de GaAs et ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  directement dans le silicium avec une taille moyenne typiquement comprise entre 10 et 20 nm. Nous avons pu déterminer l'influence de la température de recuit sur le paramètre de maille des nanocristaux. Trois compositions chimiques, x, de nanocristaux ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ont été étudiées : 0,25, 0,5 et 0,75, contrôlables à partir du rapport des doses d'implantations (In/As). L'interprétation des mesures Raman et GIXRD effectués sur les échantillons implantés et

recuits a permis de démontrer la présence de nanocristaux ternaires avec des compositions chimiques proches au rapport des doses d'implantations. Nous avons donc montré la possibilité de moduler la composition chimique des nanocristaux ternaires soit à l'aide de la température de recuit soit en modifiant la dose d'implantation.

Concernant les perspectives, il serait intéressant de continuer à améliorer les conditions de préparation des échantillons pour plusieurs raisons :

- ◆ Etudier dans le détail les propriétés de transport électronique des nanocristaux de Si dopés.
- ◆ Diminuer le bilan thermique utilisé pour le dopage des ncx de Si.
- ◆ Utiliser différentes matrices d'encapsulation des ncx de Si dopés et des nanocristaux d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (oxyde pur, nitrure ou oxy-nitrure, ...) et étudier l'influence de la nature de la matrice sur les propriétés optoélectroniques des ncx.
- ◆ La passivation des nanocristaux de III-V. Ce sujet n'a pas été traité dans ce travail et mérite d'être étudié. Passiver les nanocristaux d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  et les nanocristaux binaires en introduisant par exemple le recuit de passivation sous une atmosphère hydrogénée permettrait la caractérisation par photoluminescence : une méthode rapide et efficace pour estimer la valeur de l'énergie du gap optique.

Une autre perspective dans la thématique photovoltaïque est l'utilisation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium pour faire de la conversion spectrale, étant donné que la passivation des nanocristaux à l'hydrogène est efficace. Il serait également intéressant de tester l'efficacité des nanocristaux de silicium dopé dans des cellules solaires à bande intermédiaire.

## Listes des publications issues des travaux de thèse

### Revue internationale à comité de lecture

\* *Efficient n-type doping of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> by ion beam synthesis.*

Rim khelifi, Daniel Mathiot, Raghav Gupta, Dominique Muller, and Sébastien Duguay  
Appl. Phys. Lett. **102**, 013116 (2013).

\* *Optical characterizations of doped silicon nanocrystals grown by co-implantation of Si and dopants in SiO<sub>2</sub>.*

M. Frégnaux, R. Khelifi, D. Muller, and D. Mathiot  
Journal of Applied Physics **116**, 143505 (2014).

### Conférences internationales à comité de lecture et proceeding

\* *Co-implantation: A simple way to grow doped Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>.*

Daniel Mathiot, Rim Khelifi, Dominique Muller, and Sébastien Duguay  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.**1455** (2012).

\* *Ion beam synthesis of embedded III-As nanocrystals in silicon substrate.*

Rim Khelifi, Mathieu Frégnaux, Dominique Muller, Yann Le Gall, Guy Schmerber, and Daniel Mathiot.

E-MRS 2014 Spring Meeting Symp E conference proceedings, Phys. Status Solidi C **12**, No. 1–2, 55–59 (2015).

\* *Influence of doping on the optical properties of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>.*

Mathieu Frégnaux, Rim Khelifi, Yann Le Gall, Dominique Muller and Daniel Mathiot  
E-MRS 2014 Spring Meeting Symp E conference proceedings, accepted for publication in Physica Stat. Sol. c.

### Autres conférences

\* *Synthèse par faisceaux d'ions et caractérisation de nanocristaux de silicium dopés dans SiO<sub>2</sub>.*

Rim Khelifi, Daniel Mathiot, Dominique Muller et Sébastien Duguay  
Présentation orale, 13<sup>ème</sup> journée de la matière condensée JMC13, MONTPELLIER, 27 - 31 aout 2012.

\* *Caractérisation électrique du dopage des nanocristaux de Si enfouis dans une matrice de SiO<sub>2</sub>.*

Rim Khelifi, Raghav Gupta, Dominique Muller et Daniel Mathiot  
Poster, Workshop Nacre CEMES-CNRS, Toulouse, 8 - 10 Octobre 2012.

\* *Doping of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>: Ion beam synthesis and characterization.*

Rim Khelifi, Dominique Muller and Daniel Mathiot

Oral presentation, Workshop on recent development on Photovoltaic : Nanoparticles and Plasmonic (Nacre), Cabourg, 3-5 Avril 2013.

\* *Electrical characterization of MOS structures including embedded doped Si nanocrystals formed by ion beam synthesis.*

Rim khelifi, Raghav Gupta, Dominique Muller and Daniel Mathiot

Oral presentation, GDR Nacre, Caen, 10-12 Septembre 2013.

\* *Ion beam synthesis of embedded III-As nanocrystals in silicon substrate.*

Rim Khelifi, Mathieu Frégnaux, Yann Le Gall, Dominique Muller, Guy Schmerber, and Daniel Mathiot

Poster, EMRS, Lille, 26-30 Mai 2014.

\* *Formation d'alliages In,Ga/As enfouis dans le silicium par implantation séquentielle.*

Rim Khelifi, Mathieu Frégnaux, Dominique Muller, Yann Le Gall, Guy Schmerber, et Daniel Mathiot

Poster, IBAF, Obernai, 7-10 Octobre 2014.

# Synthèse par faisceaux d'ions de nanocristaux semi conducteurs fonctionnels en technologie silicium

## Résumé

Les boîtes quantiques sous formes de nanocristaux semi-conducteurs permettent de réaliser des matériaux à énergie de gap variable, propriété très intéressante pour les composants optoélectroniques. Ce travail est dédié à la création de nanocristaux de silicium dopés enfouis dans  $\text{SiO}_2$  et de nanocristaux binaires (InAs et GaAs) et ternaires d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  enfouis dans Si et à leurs caractérisations structurales, électriques et optiques. La synthèse par faisceaux d'ions permet d'avoir un contrôle de la quantité et de la taille des nanocristaux synthétisés. Des caractérisations structurales ont pu démontrer le dopage des nanocristaux de silicium avec le phosphore et l'arsenic à une concentration atomique moyenne de 8 %. Nous avons également montré la possibilité de moduler la taille et la composition chimique des nanocristaux d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  sur une large gamme à l'aide de la dose d'implantation et de la température de recuit.

**Mots clé : silicium, InAs, GaAs,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , nanocristaux, dopage**

## Résumé en anglais

Semiconductor nanocrystals can be used as quantum dots to produce band gap engineering by varying the nanocrystals size, which is a very interesting property for optoelectronic components. This work is dedicated to the creation of doped silicon nanocrystals embedded in  $\text{SiO}_2$  and binary (InAs and GaAs) and ternary nanocrystals of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  embedded in Si and also to investigate their structural, electrical and optical properties. Ion beam synthesis allows a control of the nanocrystals amount and size. Structural characterizations were able to demonstrate the doping of silicon nanocrystals with phosphorus and arsenic at an average atomic concentration of 8 %. We have also shown the ability to modulate the size and the chemical composition of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  nanocrystals in a large range by varying the implantation dose and the annealing temperature.

**Keywords : silicon, InAs, GaAs,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , nanocrystals, doping**