



HAL
open science

Étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore

Sébastien Geiskopf

► **To cite this version:**

Sébastien Geiskopf. Étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0024 . tel-02132745

HAL Id: tel-02132745

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02132745>

Submitted on 17 May 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies, Institut Jean Lamour
École Doctorale C2MP " Chimie - Mécanique - Matériaux- Physique "

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique

Présentée par :

GEISKOPF Sébastien

ÉTUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES D'ALLIAGES DE SiP ET DE FILMS MINCES D'OXYDES DE SILICIUM RICHES EN PHOSPHORE

Thèse soutenue publiquement le 21 Mars 2019 à Nancy devant le jury composé de :

M. Fabrice Gourbilleau	Directeur de recherche	Rapporteur	CIMAP - Caen
M. Fuccio Cristiano	Directeur de recherche	Rapporteur	LAAS - Toulouse
Mme. Caroline Bonafos	Directeur de recherche	Examinatrice	CEMES - Toulouse
M. Etienne Talbot	Maître de Conférences	Examinateur	GPM - Rouen
M. Hervé Rinnert	Professeur	Directeur de thèse	IJL - Nancy
M. Mathieu Stoffel	Maître de Conférences	Codirecteur de thèse	IJL - Nancy

*Institut Jean Lamour - UMR 7198 - Département P2M - Équipe 104
Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement les membres du jury, Fabrice Gourbilleau, Fuccio Cristiano, Caroline Bonafos, et Etienne Talbot d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de l'équipe Nanomatériaux pour l'accueil au sein de l'équipe durant ces nombreuses années. Mais également les membres de l'Institut Jean Lamour pour leurs accueils.

Je remercie en particulier Hervé Rinnert d'avoir accepté de diriger cette thèse, pour sa sympathie, sa bonne humeur et le temps qu'il m'a accordés malgré son emploi du temps chargé, Mathieu Stoffel pour ses enseignements et sa rigueur durant les manipulations et son aide précieuse pour la rédaction de ce manuscrit et Michel Vergnat pour nos discussions et sa grande sympathie.

Je remercie également Alexandre Bouché pour sa bonne humeur et son bon humour qui m'a permis de tenir le coup durant les évaporations.

Je remercie Sylvie Robert pour les mesures XPS et pour m'avoir permis de rattraper mon retard sur Albatour.

Un grand merci à Xavier Devaux pour toutes ces séances de microscopie, nos discussions scientifiques et culinaires.

Merci à Denis Mangin pour les mesures de SIMS et sa disponibilité.

Je remercie également Cédric Carteret, Jérôme Grausem et Erwan André pour nous avoir accueillis au LCPME pour la spectroscopie infrarouge et UV-visible ainsi que les calculs de DFT et leur sympathie.

Un grand merci à Kathleen Toussaint, Florent Hild, Fatme Trad, Mahammed Salah El Hadri, Florian Ehré et Jennifer Weimmerskirch-Aubatin qui ont partagé mon bureau au fur et à mesure

de ces 3 années. Merci en particulier à Kath et Fatme qui furent mes dernières cobureau, qui m'ont nourris pendant ma rédaction et ont toujours soutenu.

Merci aux différents stagiaires qui sont passés dans l'équipe et qui ont travaillé avec moi : Victor Palin, Nabil M'Zali, Diego Turenne, Rovka Ramdani et Mohamed Aouad.

Je souhaite un bon courage à mes successeurs sur cette thématique : Alaa Eldin Abdel Azi Giba et Alix Valdenaire.

Je veux aussi remercier toutes les doctorant(e)s et post-doctorant(e)s que j'ai croisées durant ces trois années : Kosseila Ait Oukaci, Ziad Al Hallak, Fahad Mohammed Alnjiman, Joseph Antoine, Badreddine Assouar, Jean-Loïs Bello, Nawal Berrada, Christophe Celindano, Jérémy Chaulet, Julien Claudot, Mégane Collard, Solenne Collomb, Marwan Deb, Léo Décultot, Alexandre Dekens, Abdelhak Djefal, Chabha Djerroud, Zahra Doumandji, Lucas Eichenberger, Thibaud Fache, Tom Ferté, Cécile Floer, Xue Gao, Hugo Gattuso, Steve Gaudez, Benjamin Gilbert, Julien Granet, Charles Guillemard, Sami Hage Ali, Arnaud Hillon, Kaushalya Kaushalya, Geoffroy Kremer, Anton Kyianytsia, Marion Lavanant, Jordan Ledig, Damien Louis, Paul Mathieu, Gautier Masset, Maryam Massouras, Julien Medina, Mathieu Mirjolet, Elmer Montebianco, Lilian Moumaneix, Huyen Nong, Lucille Olive, Rafael Paiotti, Ludovic Pasquier, Thai Ha Pham, Thomas Pierron, Gaël Pierson, Jérôme Pirart, Aurélie Poerio, Vincent Polewczyk, Hélène Quehen, Cécile Rampelberg, Quentin Remy, Enzo Rosario, Redha Rouan, Charles Roux-Pertus, Catalina Ruano-Merchan, Guillaume Sala, Philippe Scheid, Hugo Tschirhart, Pierre Valobra, Christopher Vautrin, Arnaud Voignier et Sarah Xing.

Un grand merci à toutes ces personnes Stéphane Andrieu, Laurent Badie, Christine Belouard, Thierry Belmonte, Mohammed Belmahi, Xavier Caron, Olivier Copie, Dominique Daloz, Daniele Del Sarto, Erwan Deriaz, Karine Dumesnil, Thomas Easwarakhanthan, Jérôme Eugene, Yannick Fagot-Revurat, Hélène Fischer, Patricio Francisco, Alain Ghizzo, Jon Gorchon, Etienne Gravier, Thomas Hauet, Michel Hehn, Pierre Héquet, Stéphane Heuraux, David Horwat, Robert Hugon, Maud Jullien, Bertrand Kierren, Daniel Lacour, Julian Ledieu, Maxime Lesur, Yuan Lu, Grégory Malinowski, Daniel Malterre, Stéphane Mangin, Sylvie Migot-Choux, François Montaigne, Luc Moreau, Jérôme Moritz, Jean-Georges Mussot, Sébastien Petit-Watelot, Danielle Pierre, Jean-François Pierson, Philippe Pigeat, Thierry Reveille, Sylvie Robert, Juan Carlos Rojas-Sanchez, Patrice Roth, Didier Rouxel, Christian Senet, Muriel Sicot, Emmanuel Vatoux, Brigitte Vigolo pour nos discussions et votre sympathie.

Merci à tout le service administratif et de communication : Valérie Madeline, Anne-Sophie Latreille, Isabelle Fournelle, Martine Tailleur, Séverine Rollet, Nicolas Pagel, Anne-Marie Airault, Caroline Barjon et Jean-Pierre Messe.

Je remercie également Cédric Gérard, Sébastien Hupont et Cyril Noirel pour nos discussions professionnelles et musicales (Métal) autour d'une bonne bière.

Un grand merci à mes amis qui m'ont supporté pendant ces années et en particulier mon groupe de musique : Jerem, John, Alex, Yoyo, Clem, Val, Val2, Soi-même, Gaët, Mouss, Max et Chon qui, malgré la pression que l'on avait sur les concerts et les enregistrements m'ont toujours soutenu pendant les moments difficiles de la thèse. Et un grand merci à Emmy qui a eu le courage et la patience de relire ce manuscrit pour en corriger la plupart des erreurs grammaticales et coquilles.

Et je remercie Le Fauteuil du bureau sans qui je n'aurais pu lire les publications, me reposer, m'endormir et travailler confortablement.

Et surtout, je remercie ma famille. Notamment Gérard et Maryse, mes parents sans qui je ne serai rien aujourd'hui, mon frangin Stéphane et mes neveux et nièces, Marley et Cassandra, mes tantes, Françoise et Liliane ainsi que mes cousins et cousines, Stéphane et Nathalie.

Table des matières

Introduction Générale	13
Chapitre I Étude bibliographique	17
I. Contexte	19
I.1. Dopage du silicium massif	19
I.2. Nanocristaux de silicium	20
I.2.1. Effet de confinement	20
I.2.2. Élaboration des nanocristaux de silicium	23
I.2.2.1. Croissance par CVD	23
I.2.2.2. Synthèse chimique	23
I.2.2.3. Plasma non thermique	23
I.2.2.4. Croissance en matrice diélectrique	24
I.3. Dopage à l'échelle nanométrique	24
I.3.1. Autopurification des nanocristaux	25
I.3.2. Insertion des dopants	25
I.3.2.1. Localisation préférentielle des dopants	25
I.3.2.2. Structure électronique des nanocristaux de silicium dopés au phosphore	27
I.3.2.3. Limite de solubilité	27
II. État de l'art sur le dopage des nanocristaux de silicium	30
II.1. Élaboration de nanocristaux de silicium dopés	30
II.2. Propriétés optiques des nanocristaux de silicium dopés avec du phosphore	31
II.2.1. Effet de passivation par les dopants	33
II.2.2. Effet Auger	34
II.3. Concentration et localisation des dopants	34
III. Hyperdopage de nanoparticules de silicium avec du phosphore : Résonance de plasmons de surface localisée	37
III.1. Résonance de plasmons de surface localisée dans les nanocristaux	37
III.2. État de l'art sur l'hyperdopage avec du phosphore des nc-Si	39
III.2.1. Théorie	39

III.2.2.	Mise en évidence expérimentale d'une résonance de plasmons de surface localisée	41
IV.	Alliage SiP_x	44
IV.1.	Thermodynamique du système Si-P	44
IV.2.	Composé SiP	45
IV.3.	Composé SiP_2	47
V.	Objectifs de la thèse	50
Chapitre II Techniques expérimentales		53
I.	Élaboration des films minces	55
I.1.	L'enceinte d'évaporation sous ultravide	55
I.2.	Cellule à décomposition de GaP	56
I.3.	Four tubulaire	57
I.4.	Four à recuit rapide	58
II.	Spectroscopie optique	59
II.1.	Photoluminescence continue	59
III.	Spectroscopie vibrationnelle	61
III.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge	61
III.1.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge des oxydes de silicium	61
III.1.2.	Dispositif expérimental	62
III.2.	Spectroscopie Raman	63
III.2.1.	Principe	63
III.2.2.	Dispositif expérimental	64
III.3.	Calculs DFT	65
IV.	Techniques de caractérisation structurale des échantillons	66
IV.1.	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)	66
IV.2.	Microscopie électronique à transmission	67
IV.2.1.	Préparation des échantillons	67
IV.2.2.	Microscopie Électronique à Transmission (MET)	69
IV.2.3.	Microscopie Électronique à Balayage en Transmission (STEM)	71
IV.2.4.	Spectroscopies associées à la microscopie électronique à transmission et à balayage	72
IV.2.4.1.	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	72
IV.2.4.2.	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	72
IV.2.4.2.1.	Principe	72
IV.2.4.2.2.	Couplage de l'imagerie et de la spectrométrie	74
IV.2.5.	Microscopie Électronique à transmission Filtrée en Énergie (EFTEM)	76
IV.2.6.	Dispositif expérimental	76

IV.3.	Spectroscopie de photoémission X (XPS)	78
IV.3.1.	Principe	78
IV.3.2.	Spectroscopie XPS de films minces d'oxydes de silicium	78
IV.3.3.	Quantification en XPS	80
IV.4.	Diffraction des rayons X	81
IV.4.1.	Principe	81
IV.4.2.	Dispositif expérimental	81

Chapitre III Étude du matériau SiP en couche mince **83**

I.	Élaboration des couches minces SiP _x	86
I.1.	Contrôle de la concentration en phosphore	86
I.2.	Détermination de la concentration en phosphore	88
II.	Propriétés structurales et optiques des couches minces de SiP _x	92
II.1.	Étude vibrationnelle des films minces en fonction de la concentration en phosphore	92
II.1.1.	Influence de la concentration en phosphore sur les spectres Raman des films minces	92
II.1.1.1.	Caractérisation des structures amorphes	92
II.1.1.2.	Caractérisation des structures cristallisées	93
II.1.2.	Modélisation de la signature Raman et discussion	95
II.1.3.	Influence de la concentration en phosphore sur l'absorption infra-rouge des films minces	97
II.1.3.1.	Caractérisation des films amorphes	97
II.1.3.2.	Caractérisation des films recuits	98
II.2.	Caractérisation structurale des films minces en fonction de la concentration en phosphore	100
II.2.1.	Mise en évidence du composé SiP par diffraction des rayons X	100
II.2.2.	Étude de la structure et de la composition chimique de SiP par microscopie électronique à transmission et spectroscopies associées	103
II.2.2.1.	Microstructure de la couche mince	103
II.2.2.2.	Détermination de la composition chimique des cristaux	104
II.2.2.3.	Mise en évidence de la structure orthorhombique de SiP	106
II.2.2.3.1.	Axe de zone [100]	106
II.2.2.3.2.	Axe de zone [310]	107
II.3.	Photoluminescence de films minces en fonction de la concentration en phosphore	110
III.	Influence d'une couche barrière de SiO ₂ sur la croissance des films	113

III.1.	Influence de la couche barrière de SiO ₂ sur les propriétés vibrationnelles des échantillons.	113
III.1.1.	Caractérisation du composé SiP par spectroscopie Raman	113
III.1.2.	Caractérisation de la phase de SiP par spectroscopie d'absorption infrarouge	114
III.2.	Influence de la couche barrière de SiO ₂ sur la structure des échantillons . .	116
III.2.1.	Modification de la structure de la couche mince avec la barrière de SiO ₂	116
III.2.2.	Influence de la barrière de SiO ₂ sur la microstructure des films minces	120

Chapitre IV Étude optique et structurale de couches minces de SiO_{1,5} contenant du phosphore 123

I.	Quantification du phosphore présent dans des couches minces d'oxyde de silicium	126
II.	Propriétés des nanocristaux de silicium non-dopés : Système de référence	130
II.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge de nanocristaux de silicium non-dopés	130
II.2.	Photoluminescence des nanocristaux de silicium	131
II.3.	Photoluminescence à basse température de nanocristaux de silicium	132
II.4.	Microscopie électronique des couches minces de SiO _{1,5}	133
III.	Dopage de nanocristaux de silicium	136
III.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge de films d'oxyde de silicium dopés au phosphore	136
III.1.1.	Influence du phosphore sur l'excès de silicium pour les échantillons non-recuits	136
III.1.2.	Mise en évidence de la diffusion du phosphore avec le recuit . . .	137
III.2.	Influence du phosphore sur la luminescence des nanocristaux de silicium .	138
III.3.	Étude par MET de l'influence du phosphore sur la formation des nanocristaux de silicium	139
III.4.	Étude par photoluminescence de l'activation du phosphore dans les nanocristaux de silicium	141
III.4.1.	Mise en évidence de l'activation optique d'atomes de phosphore dans les nanocristaux de silicium	141
III.4.2.	Effet de passivation et état électronique localisé lié au phosphore dans les nanocristaux de silicium	144
III.5.	Mise en évidence d'un alliage SiP ₂ à l'échelle nanométrique	147
III.6.	Discussions	150

Chapitre V Étude structurale et optique de films minces de SiO_{1,5} riches en phosphore 153

I.	Propriétés structurales et chimiques de films minces de SiO _{1,5} riches en phosphore	156
----	--	-----

I.1.	Caractérisation microstructurale	156
I.1.1.	Mise en évidence des nano-objets	156
I.1.2.	Influence de la concentration en phosphore sur la taille et la forme des nano-objets	158
I.1.2.1.	Nanoparticules de SiP_2	158
I.1.2.2.	Excroissances de silicium	159
I.1.3.	Stabilité du film mince	160
I.2.	Mécanismes de croissance	162
I.2.1.	Mécanismes de formation des nanoparticules de SiP_2	162
I.2.2.	Mécanismes de formation des excroissances	165
I.3.	Caractérisations chimiques des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore .	166
II.	Étude vibrationnelle des particules de SiP_2	170
III.	Étude des propriétés plasmoniques des excroissances de silicium isolées	173
III.1.	Méthode soustractive par décapage à l'acide fluorhydrique	174
III.1.1.	Protocole expérimental	174
III.1.2.	Effet du temps de recuit à l'air sur l'absorption infrarouge et mé- canisme de diffusion	175
III.1.3.	Mise en évidence d'une contribution plasmonique	176
III.1.4.	Influence de la concentration en phosphore sur la contribution plasmonique et simulation	177
III.1.5.	Discussion	181
III.2.	Dépôt sur SOI	182
III.2.1.	Étude de la microstructure des films minces déposés sur substrat SOI et recuits à 1100°C	182
III.2.2.	Étude vibrationnelle des films minces déposés sur SOI	185

Liste des abréviations

BF	Champ clair
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
CVT	Réaction de transport chimique
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DRX	Diffraction des rayons X
EFTEM	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie
ESR	Résonance de spin électronique
FIB	Faisceau d'ions focalisé
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HAADF	Champ sombre annulaire aux grands-angles
HF	Acide fluorhydrique
LCPME	Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement
LSPR	Résonance plasmon de surface localisée
Nc-Si	Nanocristaux de silicium
PL	Photoluminescence
RTA	Four à recuit rapide
SIMS	Spectromètre de masse à ionisation secondaire
SOI	Silicium sur isolant
STEM	Microscope électronique à balayage par transmission
TEM	Microscopie Électronique à Transmission
XPS	Spectrométrie de Photoélectrons X



Introduction générale

Le silicium (Si) est le matériau de base de la micro-électronique en raison de son abondance et de sa technologie bien maîtrisée. En revanche, c'est un très mauvais émetteur de lumière car le Si est un semi-conducteur à gap indirect. Il nécessite la participation d'un phonon pour satisfaire la conservation de l'impulsion. Dans ce cas, la recombinaison radiative entre électrons et trous est très peu probable ce qui limite fortement le rendement de luminescence. D'un point de vue pratique, il serait intéressant de pouvoir intégrer sur un même substrat de silicium des couches ayant des fonctionnalités à la fois électroniques et optoélectroniques. Par conséquent, de nombreuses équipes de recherche ont tenté de développer des approches alternatives permettant de contourner les limitations imposées par le silicium massif. L'une d'entre elles consiste à réduire les dimensions de façon à créer des nanocristaux. Lorsque leurs dimensions sont inférieures au rayon de Bohr de l'exciton dans le silicium (typiquement 5 nm), la loi de conservation de l'impulsion est relaxée. En effet, les porteurs de charge sont confinés spatialement ce qui conduit à un étalement de la fonction d'onde dans l'espace réciproque et à des transitions « quasi-directes » ne nécessitant pas la participation d'un phonon. De plus, le confinement des porteurs de charge conduit à une augmentation du gap ce qui permet d'observer une luminescence des nanocristaux de silicium dans le visible-proche infrarouge à température ambiante. Cependant, l'intensité de luminescence demeure faible ce qui limite les applications potentielles.

Les propriétés optoélectroniques des nanocristaux de silicium peuvent être ajustées par dopage avec des ions de terres rares optiquement actifs. Pendant ces dernières années, des films minces d'oxyde de Si contenant des nanocristaux de Si et dopés avec soit de l'erbium (Er) [1] ou du néodyme (Nd) [2] ont été étudiés. Dans ces deux cas, un transfert d'énergie a été mis en évidence entre les nano-objets agissant comme sensibilisateurs et le lanthanide (Er/Nd), ce qui permet d'exalter la luminescence des ions de terres rares. Des films minces de nitrure de silicium et d'oxynitrure de silicium ont également été utilisés pour réaliser des nanocristaux de silicium dopés avec soit du cérium (Ce), de l'ytterbium (Yb) ou le couple terbium (Tb) et ytterbium (Yb), afin d'obtenir des mécanismes de *down-conversion* [3,4]. Enfin, plus récemment, des films minces d'oxyde de silicium dopés avec du cérium ont été étudiés pour l'émission optique dans le bleu [5].

Dans ce travail, je vais m'intéresser au dopage électrique de films minces d'oxyde de silicium contenant des nanocristaux de Si. Le dopant considéré ici sera le phosphore qui est un dopant de type n (donneur) bien connu dans le Si massif. Alors que le dopage de films minces de Si est bien maîtrisé aujourd'hui, beaucoup de questions restent ouvertes concernant la possibilité de doper électriquement des nanocristaux de Si. Bien que les premières études concernant le dopage électrique des nanocristaux de Si remontent à 1998, des résultats souvent contradictoires ont été publiés et nécessitent donc une clarification. En particulier, la question de la localisation du dopant (à l'intérieur ou en périphérie du nanocristal) n'est pas encore tranchée à ce jour. Depuis quelques années, la possibilité de générer des résonances plasmon de surface localisées suscite un grand intérêt. En effet, les plasmons sont largement étudiés dans les métaux nobles tels que l'or ou l'argent, mais la densité électronique étant fixe, la fréquence de résonance du plasmon ne peut être modifiée. L'avantage des nanocristaux semi-conducteurs est leur capacité à pouvoir être dopés, et donc, cela permettrait de modifier et de contrôler la densité électronique. Ces études ouvrent la voie à diverses applications potentielles dans le domaine du photovoltaïque [6-8], le développement de composants optoélectroniques [9] et dans les télécommunications [10].

Dans la littérature, des études ont déjà été menées sur la mise en évidence de résonance plasmon de surface localisée dans des nanocristaux de silicium dopés au phosphore ou au bore [11-15]. Les nanocristaux sont préparés par voie plasma et ne sont pas insérés dans une matrice. Leurs propriétés sont donc sensibles à l'environnement. Dans ce travail, on se propose d'étudier les propriétés structurales et optiques des nanocristaux de silicium contenant du phosphore et inclus dans une matrice de silice afin de les protéger de l'environnement.

Les films minces de $\text{SiO}_{1.5}$ contenant du phosphore sont obtenus par évaporation sous vide. Ces couches sont recuites afin d'activer une séparation de phase entre la silice et l'excès de Si qui s'agglomère pour former des nc-Si à haute température. La technique d'évaporation est bien maîtrisée puisque c'est une méthode utilisée depuis vingt ans pour les différentes thématiques de l'équipe 104 "Nanomatériaux" de l'Institut Jean Lamour. Elle présente l'avantage de pouvoir élaborer des multicouches, permettant un excellent contrôle de la taille des nano-objets.

Le premier chapitre sera consacré à l'ensemble des études réalisées sur le sujet en commençant par montrer le contexte et l'intérêt de l'étude. Puis, un rappel général sur les propriétés des nanocristaux de silicium et sur les films minces d'oxyde de silicium dopés au phosphore sera donné. Ensuite, les diverses études réalisées sur les résonances de plasmons de surfaces localisées et les principaux résultats seront décrits plus en détail. Le chapitre sera clôturé par les propriétés connues des alliages de type SiP_x .

Le deuxième chapitre détaillera les divers dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail. Il décrira notamment les techniques de dépôt et de traitement thermique, les techniques de caractérisations optiques, vibrationnelles et structurales.

Dans un troisième chapitre, une étude préliminaire sur le matériau Si :P en couche mince sera menée. Une caractérisation structurale et optique sera réalisée sur des couches de Si :P avec différentes concentrations de phosphore.

Le quatrième chapitre s'intéressera aux films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant du phosphore allant des plus faibles concentrations aux plus fortes. Dans un premier temps, les propriétés d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ non dopé qui constituera notre référence seront étudiées. Puis, dans un second temps, une étude en fonction de la quantité de phosphore sera menée. Elle couplera une caractérisation structurale et une caractérisation optique afin de comprendre l'influence du phosphore sur les propriétés des nanocristaux de silicium.

Le dernier chapitre sera dans la continuité du précédent mais sera focalisé sur les propriétés des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore. D'abord, une caractérisation structurale du système sera menée pour mettre en évidence les différents nano-objets présents dans la couche mince. Ensuite, les propriétés vibrationnelles de différents nano-objets, tels que des nanostructures de Si dopées, de SiP_2 ou encore des excroissances de Si, seront étudiées. Enfin, plusieurs méthodes seront proposées pour étudier les propriétés plasmoniques des excroissances de silicium.



Chapitre I

Étude bibliographique

Sommaire

I.	Contexte	19
I.1.	Dopage du silicium massif	19
I.2.	Nanocristaux de silicium	20
I.2.1.	Effet de confinement	20
I.2.2.	Élaboration des nanocristaux de silicium	23
I.2.2.1.	Croissance par CVD	23
I.2.2.2.	Synthèse chimique	23
I.2.2.3.	Plasma non thermique	23
I.2.2.4.	Croissance en matrice diélectrique	24
I.3.	Dopage à l'échelle nanométrique	24
I.3.1.	Autopurification des nanocristaux	25
I.3.2.	Insertion des dopants	25
I.3.2.1.	Localisation préférentielle des dopants	25
I.3.2.2.	Structure électronique des nanocristaux de silicium dopés au phosphore	27
I.3.2.3.	Limite de solubilité	27
II.	État de l'art sur le dopage des nanocristaux de silicium	30
II.1.	Élaboration de nanocristaux de silicium dopés	30
II.2.	Propriétés optiques des nanocristaux de silicium dopés avec du phosphore	31
II.2.1.	Effet de passivation par les dopants	33
II.2.2.	Effet Auger	34
II.3.	Concentration et localisation des dopants	34
III.	Hyperdopage de nanoparticules de silicium avec du phosphore : Résonance de plasmons de surface localisée	37
III.1.	Résonance de plasmons de surface localisée dans les nanocristaux	37

III.2.	État de l'art sur l'hyperdopage avec du phosphore des nc-Si	39
III.2.1.	Théorie	39
III.2.2.	Mise en évidence expérimentale d'une résonance de plasmons de surface localisée	41
IV.	Alliage SiP_x	44
IV.1.	Thermodynamique du système Si-P	44
IV.2.	Composé SiP	45
IV.3.	Composé SiP_2	47
V.	Objectifs de la thèse	50

Dans ce chapitre bibliographique, le contexte dans lequel se situe ce travail de thèse sera présenté. Le dopage du silicium à l'état massif ainsi qu'à l'échelle nanométrique sera présenté en précisant les challenges liés au dopage. Ensuite, l'état de l'art sur le dopage des nanocristaux de silicium sera développé. Puis, l'intérêt et les propriétés des matériaux semi-conducteurs hyper-dopés seront expliqués. Enfin, un état de l'art sur les alliages SiP_x sera présenté.

I. Contexte

I.1. Dopage du silicium massif

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus étudié et utilisé pour de nombreuses applications. Il présente l'avantage d'être un des matériaux les plus abondants sur terre et il représente près de 25% de la composition de la croûte terrestre. Il est le deuxième élément le plus abondant après l'oxygène [16]. C'est un matériau bien maîtrisé qui est à la base de la micro-électronique, mais il est également utilisé pour la production de matériaux tels que les silicones et dans le solaire photovoltaïque.

Afin de modifier les propriétés électriques du silicium, il est généralement dopé n (augmentation du nombre d'électrons) ou p (augmentation du nombre de trous). En effet, le silicium intrinsèque a une densité de porteurs de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} à 300 K ce qui fait de lui quasiment un isolant. Introduire des dopants permet d'apporter des porteurs libres et de modifier le niveau de Fermi dans le semi-conducteur ce qui est la base de composants élémentaires tels que les jonctions PN.

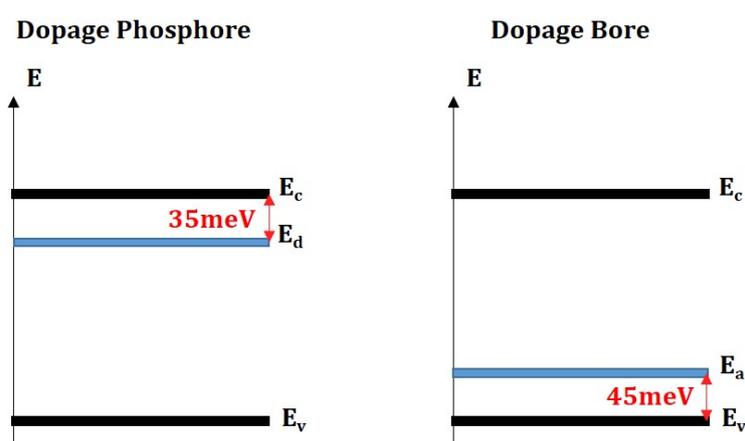


FIGURE I.1: Schéma de bande du silicium dopé au phosphore et dopé au bore.

Le dopage de type n du silicium est généralement possible grâce aux éléments de la colonne V comme le phosphore, l'antimoine ou l'arsenic (Figure I.1 gauche). Ce sont des atomes donneurs par leur capacité à donner un électron au système. Le dopage de type p est, quant à lui, possible grâce aux éléments de la colonne III comme le bore (Figure I.1 droite). L'atome est alors

dit accepteur par sa capacité à recevoir un électron supplémentaire de la bande de valence. L'insertion d'impuretés dans un cristal de silicium permet de créer un niveau d'énergie dans le gap de celui-ci qui, pour le phosphore, se situe à 35 meV de la bande de conduction [17-19] alors que, pour le bore, celui-ci se situe à 45 meV de la bande de valence [20,21].

Il existe plusieurs moyens pour doper un semi-conducteur :

- Le dopage par diffusion qui consiste à mettre en contact un solide, un liquide ou un gaz contenant le dopant avec le matériau à doper. Ensuite un traitement thermique permet la diffusion du dopant.
- Le dopage par implantation ionique permet, avec un faisceau mono-énergétique et une chambre sous vide, de donner l'énergie nécessaire à l'ion dopant, en l'accélégrant, pour pénétrer dans le matériau.
- Le dopage lors de la croissance de matériau (massif ou couche mince) par co-dépôt à partir de sources solides.

I.2. Nanocristaux de silicium

I.2.1. Effet de confinement

Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect, avec une énergie du gap de 1,1 eV, ce qui correspond au domaine de l'infrarouge. Une recombinaison électron-trou ne peut se faire qu'avec la participation de phonons afin de respecter la loi de conservation de la quantité de mouvement (Figure I.2 (a)). Il en résulte une probabilité de recombinaison radiative très faible. On peut définir le rendement radiatif η suivant :

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{nonrad}} \quad (I.1)$$

Avec W_{rad} le taux de recombinaison des phénomènes radiatifs et W_{nonrad} le taux de recombinaison des phénomènes non radiatifs.

W_{rad} est donc très faible par rapport à W_{nonrad} et le rendement de luminescence du silicium massif à température ambiante est de 10^{-6} . A basse température, le taux de recombinaison des mécanismes non radiatifs est plus faible et la luminescence du silicium est plus importante [22-25]. Malgré cela, le rendement de luminescence reste trop faible pour envisager des applications optiques avec ce matériau.

Une des solutions pour contourner les limitations du Si massif est de former des nanocristaux de silicium. En effet, dans ce cas, les porteurs de charge seront confinés spatialement et des effets quantiques peuvent apparaître lorsque la taille des nanocristaux est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le Si (5 nm). Du fait de la relation d'incertitude d'Heisenberg, le confinement spatial conduit à l'étalement des fonctions d'onde dans l'espace réciproque ce qui autorise la pos-

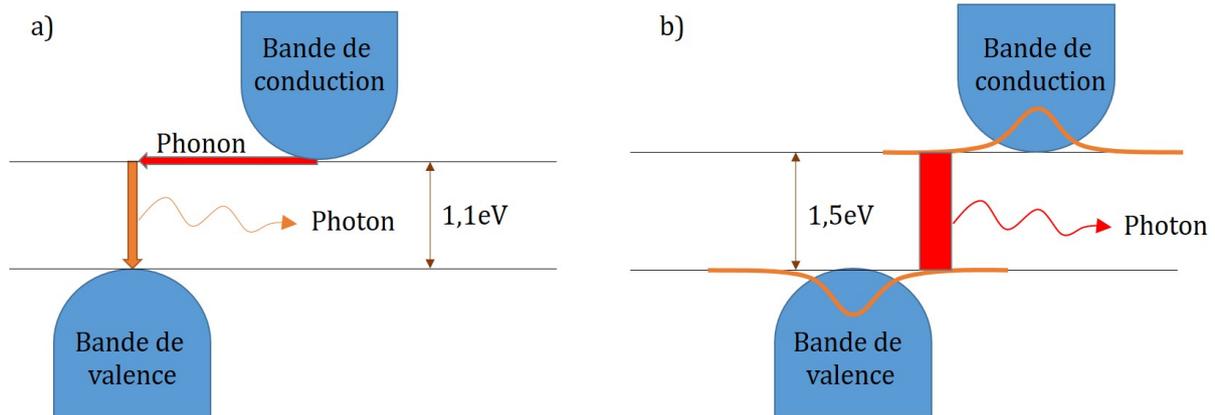


FIGURE I.2: Émission radiative du silicium avec interaction entre phonon, électron et trou (a), émission radiative d'un nanocristal de silicium avec étalement de la fonction d'onde qui permet des transitions électroniques quasi-directes (b).

sibilité de transitions « quasi-directes » ne nécessitant pas la participation d'un phonon. (Figure I.2 (b)).

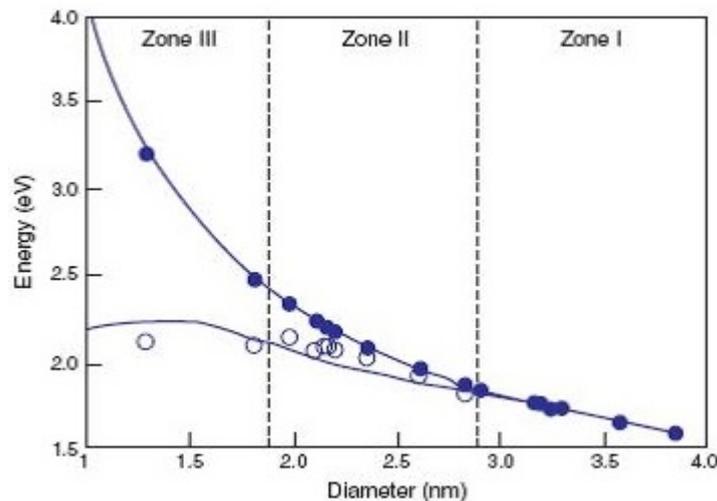


FIGURE I.3: Dépendance de l'énergie du gap des nanocristaux de silicium en fonction de leur taille. [26]

L'énergie de confinement dépend de la taille des nanocristaux. En effet, on peut l'associer au cas d'une particule dans une boîte avec des niveaux d'énergie quantifiés E_{n_x, n_y, n_z} suivant les trois dimensions d'espace qui se définit par :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi^2 n_x^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2 n_y^2}{L_y^2} + \frac{\pi^2 n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (I.2)$$

avec m la masse de la particule, n_x , n_y et n_z des nombres entiers positifs et L_x , L_y et L_z les dimensions de la boîte suivant les trois directions de l'espace. En prenant un modèle d'une particule sphérique de diamètre d confinée dans un puits de potentiel infini, l'énergie de confinement

peut s'écrire [27] :

$$E_{confinement} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{4\pi^2}{d^2} \quad (I.3)$$

Ainsi, l'énergie de transition vaudra :

$$E = E_0 + E_{confinement} \quad (I.4)$$

avec E_0 la largeur du gap dans le cas du silicium massif, d le diamètre caractéristique de la nanoparticule et m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou.

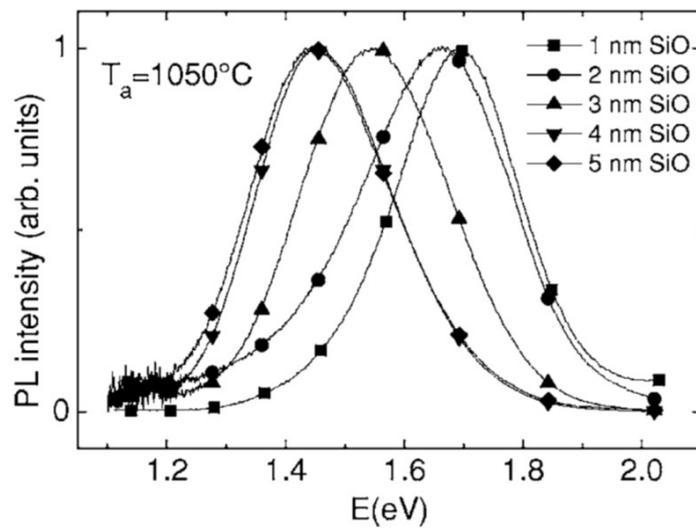


FIGURE I.4: Spectres de PL normalisés de multicouches $\text{SiO}_2 / \text{SiO}$ recuites à 1050°C pour différentes épaisseurs de couches minces de SiO [28].

Par rapport au Si massif, l'énergie du gap est alors augmentée de l'énergie de confinement. Celle-ci est représentée dans la figure I.3. Lorsque la taille des nanocristaux de Si diminue, l'énergie du gap augmente ce qui permet de décaler la luminescence de l'IR (Si massif) dans le visible-proche IR (nc-Si). En réalité, l'énergie du gap n'augmente pas de façon continue avec la diminution de la taille des nc-Si. En dessous de 2 nm (ce qui correspond à l'interface entre les zones II et III), les effets de surface deviennent prépondérants et la présence de défauts à l'interface entre les nanocristaux et la matrice va limiter l'augmentation du gap [29]. Ainsi, la taille des nanocristaux de silicium va avoir une influence sur l'énergie du gap et créer un décalage en longueur d'onde. Le domaine spectral accessible s'étend alors de 600 à 900 nm (Figure I.4) [28,30]

I.2.2. Élaboration des nanocristaux de silicium

I.2.2.1. Croissance par CVD

Dans l'industrie de la micro-électronique, des couches minces de silicium sont le plus souvent élaborées par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD). Cette méthode permet une croissance de couche à partir de précurseurs gazeux. Il est possible d'élaborer des nanocristaux de silicium qui vont nucléer sur un substrat de SiO_2 , de Si_3N_4 ou de SiO_xN_y préalablement nettoyés au HF. La croissance de la couche permet la formation d'îlots auto-organisés de taille nanométrique à la surface du substrat [15,31-35].

I.2.2.2. Synthèse chimique

La synthèse de nc-Si par voie chimique peut se faire par deux procédés :

- Le premier est une synthèse dans une solution liquide à base de tétrachlorure de silicium réduite par un hydrure à température et pression constante. Ainsi, des nc-Si hydrogénés sont formés. Les tailles des nanocristaux sont uniformes et la densité est contrôlée en déposant ces derniers sur un substrat. Ce premier procédé est peu coûteux et est compatible avec les techniques de production industrielle [36].
- Le deuxième est une synthèse sous forme d'aérosol qui est plus coûteuse et plus complexe que la première synthèse. Les nc-Si sont préparés par pyrolyse du silane à haute température et la taille est contrôlée par la température, la concentration de silane et le temps de résidence dans le réacteur. Enfin, l'aérosol est introduit dans une zone réactionnelle où il peut être oxydé ou mis en matrice [37].

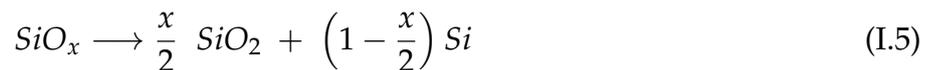
I.2.2.3. Plasma non thermique

La technique de plasma non thermique peut être utilisée pour la formation de nanoparticules sans solvant ni ligand. Ainsi, des nanoparticules de hautes puretés sont formées nécessitant des températures élevées. Les plasmas non thermiques présentent un environnement hors-équilibre ayant l'avantage de pouvoir chauffer de manière sélective les nanoparticules au-dessus de la température du gaz. Cette méthode évite l'agglomération des nanoparticules et permet d'obtenir des nanoparticules de tailles contrôlées. Pour les nanocristaux de silicium, un plasma de silane est formé, les nanoparticules sont formées en phase gazeuse et se condensent [11,12,38].

I.2.2.4. Croissance en matrice diélectrique

L'implantation ionique permet d'introduire des ions Si^+ dans une matrice diélectrique et génère ainsi un excès de silicium. La quantité d'ions introduits et le profil d'implantation sont contrôlés par la dose d'irradiation et l'énergie d'implantation. Le silicium en excès va pouvoir précipiter par diffusion et cristalliser par recuit ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) sous forme nanométrique. La taille des nc-Si est contrôlée par la concentration d'ions silicium implantée [39-42].

Les dépôts de couches minces peuvent générer du silicium en excès à partir de la démixtion d'un film d'oxyde de silicium, de nitrure de silicium ou d'oxynitrure de silicium. Un traitement thermique à haute température permet alors la cristallisation de nc-Si. Dans le cas des oxydes de silicium sous stœchiométriques, SiO_x ($0 < x < 2$), la séparation de phase a lieu vers $700\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui conduit à la formation, d'une part, de silice, SiO_2 , et d'autre part, de silicium en excès qui sont des phases thermodynamiquement stables selon la réaction :



En variant la valeur de x , la quantité de silicium en excès est modifiée et permet de modifier la taille et la densité des nanocristaux.

Diverses techniques utilisent la démixtion pour former des nc-Si comme la pulvérisation cathodique [43-46] ou le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [47-50], ainsi que l'évaporation sous vide [2, 5, 30, 51, 52].

I.3. Dopage à l'échelle nanométrique

Le dopage électrique du silicium permet de modifier ses propriétés de transport et ses propriétés électroniques. L'introduction d'impuretés de type trivalent comme le bore (B) ou pentavalent comme le Phosphore (P), l'Antimoine (Sb) ou l'Arsenic (As) en sites substitutionnels permet de modifier la densité de porteurs libres. Le dopage de films minces de Si massif est aujourd'hui bien connu et parfaitement bien maîtrisé. En revanche, le dopage de nanocristaux de Si est un domaine de recherche plus récent. De nombreuses questions se posent encore quant à la possibilité d'incorporer des dopants dans un nanocristal. En particulier, la localisation du dopant (à l'intérieur ou en périphérie des nc-Si ou encore dans la matrice), son activation électrique, l'énergie des états créés ou la limite de solubilité des dopants dans le nanocristal sont des questions encore non résolues.

I.3.1. Autopurification des nanocristaux

Pour que le phosphore ait un effet sur les propriétés des nanocristaux de Si, il doit se trouver à l'intérieur du nanocristal, en position substitutionnelle et être actif. Or, les nanocristaux semi-conducteurs sont caractérisés par un effet d'auto-purification qui conduit à l'éjection du dopant [53]. En effet, lorsque l'on réduit la taille des nanocristaux, l'énergie nécessaire pour insérer un dopant augmente comme le montre la figure I.5.

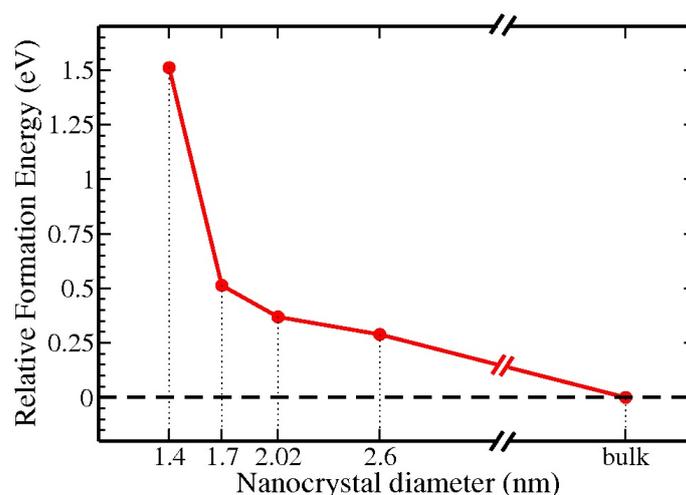


FIGURE I.5: Variation de l'énergie de formation d'une liaison dans le cas d'une impureté Mn dans un nanocristal de CdSe en fonction du diamètre du nanocristal. [53]

En d'autres termes, pour faire rentrer un dopant dans un nanocristal, il faut fournir une certaine énergie qui augmente avec la réduction de la taille du nanocristal. Cette propriété rend le dopage difficile.

I.3.2. Insertion des dopants

Des calculs *ab initio* ou des calculs par théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ont été réalisés afin de prédire la position la plus stable d'une impureté dans un nanocristal. Pour des nanocristaux dopés phosphore ou dopés bore, soit les calculs prennent en compte une matrice (de silice généralement) soit les nc-Si sont passivés par des liaisons hydrogène permettant de simuler l'effet d'une matrice.

I.3.2.1. Localisation préférentielle des dopants

Pour le cas des nanoparticules auto-portées, les figures I.6 a) et b) montrent le calcul de l'énergie de formation d'un nc-Si dopé pour différentes positions d'une impureté de bore décrites par les numéros 1 à 4 et 1' à 6'. Les nanoparticules modélisées ont une taille inférieure à 2 nm [54].

L'énergie de formation décroît lorsque l'impureté s'éloigne du centre de la nanoparticule (figure I.6 b)). Ainsi, la situation où le dopant est proche de l'interface est la position la plus stable du système (figure I.6 b)). Ceci est le cas pour plusieurs systèmes modélisés avec des impuretés de phosphore et de bore [53,55-59].

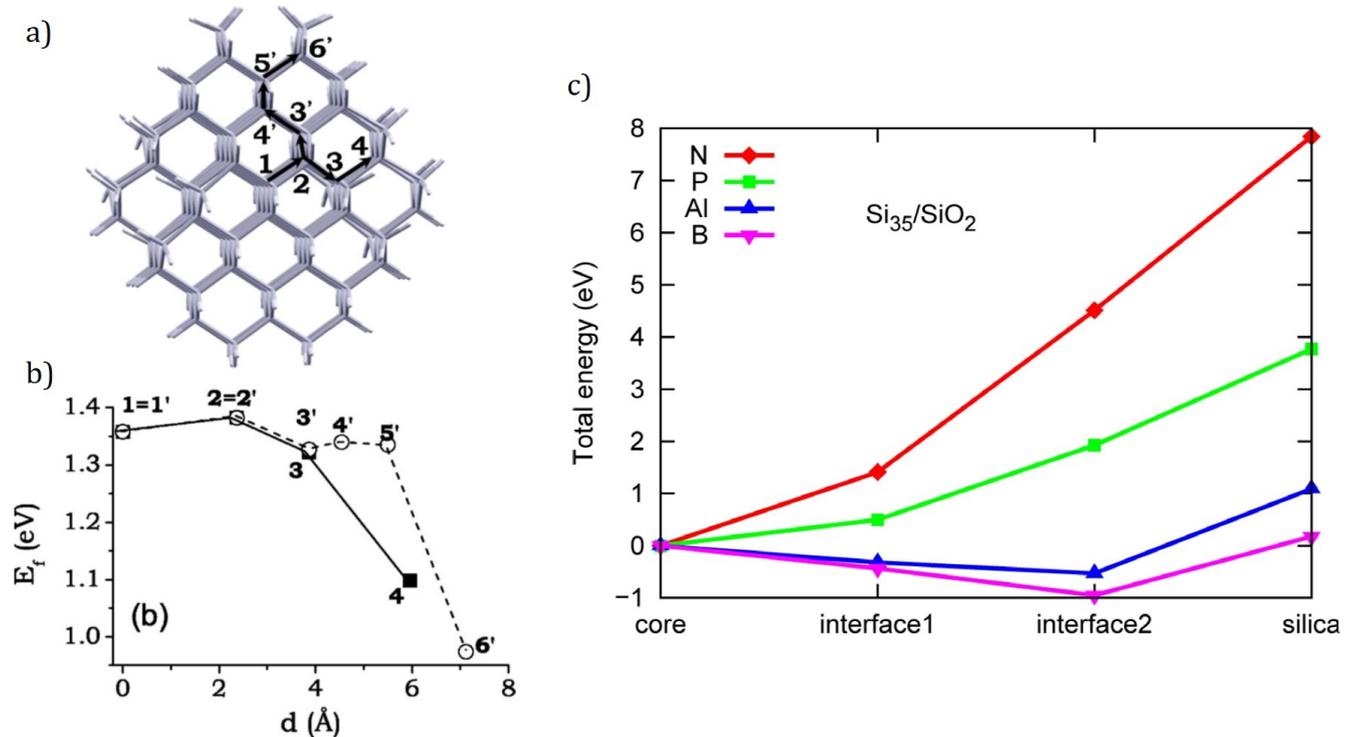


FIGURE I.6: a) Modèle d'une nanoparticule de silicium auto-portée avec les différentes positions des impuretés [54]. b) Énergie de formation en fonction de la position d'une impureté de bore dans la nanoparticule de silicium [54]. c) Énergie totale d'un nanocristal de Si_{35} inséré dans une matrice de SiO_2 et dopé avec N , P , Al et B . [60]

Dans le cas de nanocristaux insérés dans une matrice de silice, la figure I.6 c) représente l'énergie totale d'un nanocristal pour différents dopants (N , P , Al et B). Les différentes positions sont "core", correspondant au centre du nanocristal, "interface1" lorsque le dopant a une liaison avec un oxygène, "interface2" lorsque le dopant a une liaison avec deux oxygènes et "silica" lorsque le dopant est dans la matrice de SiO_2 . Le nc-Si modélisé, qui a une taille de 3 nm, est passivé par des liaisons OH . La courbe verte, correspondant au phosphore, montre que l'énergie est minimale au centre du nanocristal. Le phosphore va donc être préférentiellement localisé dans le cœur du nanocristal. De plus, il est montré que la différence d'énergie entre le site de substitution dans le cœur et dans la silice est tellement grande (4 eV) que la silice forme une barrière de diffusion pour le phosphore [60,61]. La courbe violette correspond au bore. Il montre un minimum d'énergie à l'interface avec la silice [60,62]. Ainsi, le bore semble se positionner préférentiellement à la surface des nanocristaux comme dans le cas des nanocristaux auto-portés. Donc, d'un point de vue théorique, le bore sera plutôt localisé à l'interface entre les nc-Si et la silice alors que le

phosphore sera plutôt localisé dans le nanocristal [63].

I.3.2.2. Structure électronique des nanocristaux de silicium dopés au phosphore

Il est attendu que la position du dopant dans le nanocristal ait une influence sur la position des niveaux d'énergie électroniques. En effet, la figure I.7 représente le modèle d'un nc-Si de 2,2 nm passivé par des liaisons hydrogène. Le silicium est représenté en vert et l'hydrogène en gris. Les sites A, B et C sont des sites de passivation par, respectivement, un H, deux H et trois H. Un calcul par DFT permet de déterminer l'énergie de formation et le diagramme en niveaux d'énergie du nanocristal dopé, le phosphore occupant les sites de substitution indiqués en rouge (i.e. 2, 3, 4, 5, 6 et 2', 3', 4') [55].

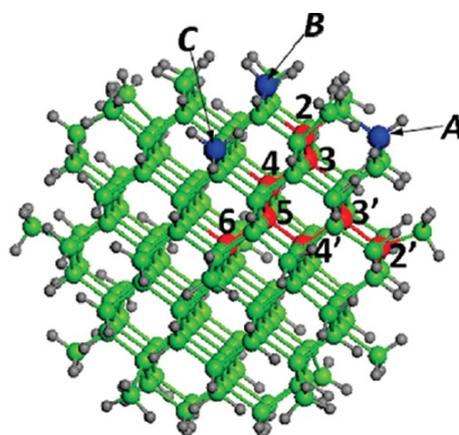


FIGURE I.7: Modèle d'un nanocristal de 2,2 nm de diamètre entouré d'hydrogène. [55]

La figure I.8 montre un diagramme de niveau d'énergie des nc-Si. Pour les différentes configurations, les niveaux d'énergie correspondant au phosphore apparaissent dans la bande interdite. Les sites de substitution à l'interface sont caractérisés par des états très profonds (i.e. $P_{2'}$, P_{B_s} , $P_{B_s}H_2$, $P_{3'}$, P_3 , $P_{A_p}H$, $P_{C_p}H$, $P_{B_p}H$ et $P_{C_s}H$) tandis que les sites de substitution au cœur sont caractérisés par des états proches du bas de la bande de conduction. Lorsque le phosphore est au centre du nanocristal, son environnement chimique n'est composé que de silicium comme s'il était dans du silicium massif. Le niveau localisé dû au phosphore se situe alors proche de celui du phosphore dans le silicium massif (35 meV). Lorsque le phosphore s'éloigne du cœur, son environnement chimique est modifié. Son niveau d'énergie correspond alors à un état profond. Une étude similaire a été menée avec du bore comme dopant et montre les mêmes modifications de la structure électronique [63].

I.3.2.3. Limite de solubilité

La limite de solubilité correspond à la concentration de dopants au-delà de laquelle il peut apparaître des précipités. Par exemple, la limite de solubilité de dopants dans le silicium massif est

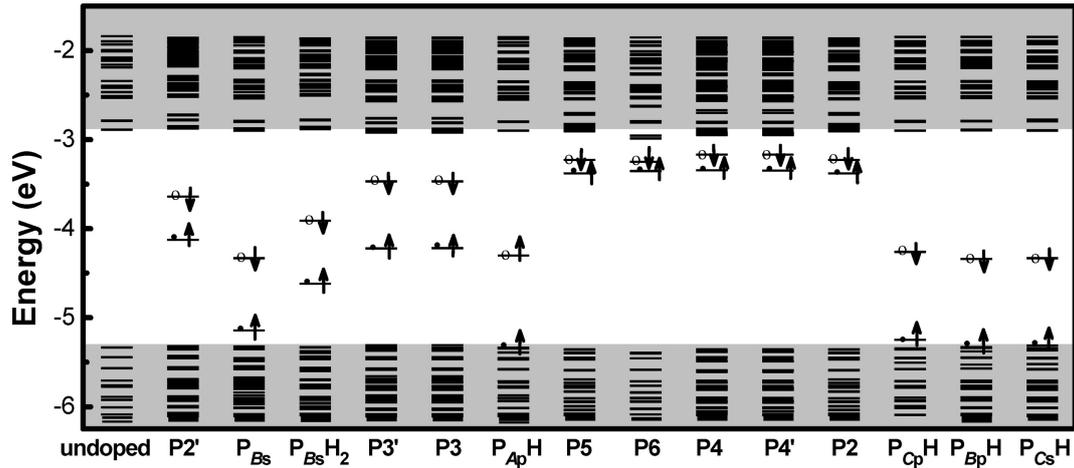


FIGURE I.8: Diagramme des niveaux d'énergie pour un nanocristal de silicium non dopé et dopé phosphore pour différents sites de substitution. [55]

estimée autour de 1 %. Les diagrammes de phase associés au silicium et aux éléments chimiques utilisés pour le dopage montrent la formation d'alliage au-delà de cette limite. Les diagrammes de phase sont définis pour des matériaux massifs à l'équilibre thermodynamique.

La figure I.9 montre le diagramme de phase du système silicium-bore. Le silicium contient des impuretés de bore pour des températures de 900 à 1400 °C. Des mesures de conductivité par effet Hall ont permis de déterminer la limite de solubilité du bore pour différentes températures. Elle varie entre 0,21 et 3 at.% de bore dans le silicium. Ensuite, le bore ségrège et forme, avec le silicium, des alliages de type SiB_x [64].

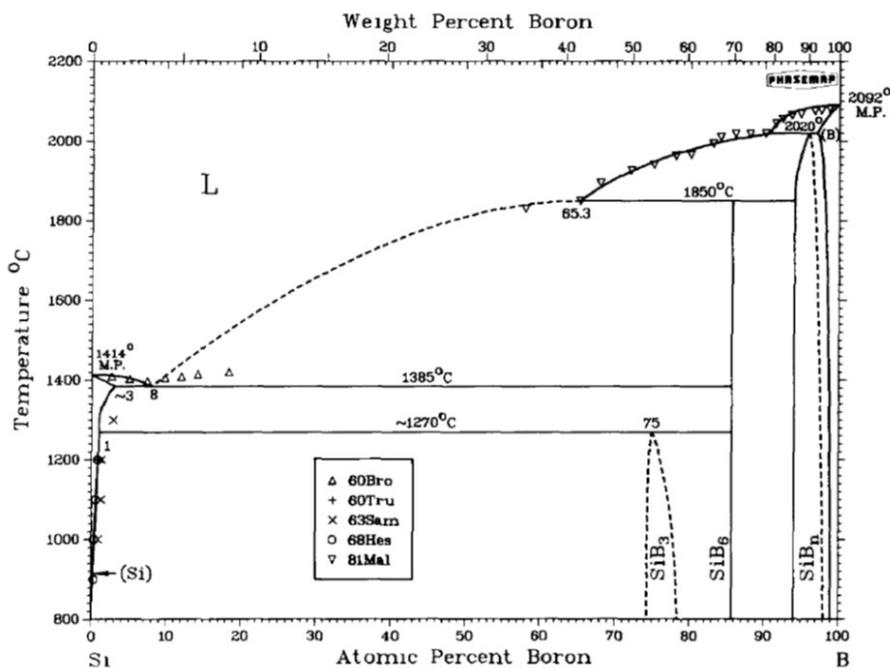


FIGURE I.9: Diagramme de phase du système silicium-bore [64].

De la même manière, la limite de solubilité du phosphore dans le silicium a été mesurée pour

des températures entre 600 et 1400 °C. Le seuil de solubilité peut atteindre jusqu'à 4 at.% de phosphore dans le silicium. Pour des concentrations supérieures, on peut s'attendre à la formation d'alliages de SiP et SiP₂ [65-67]. Ces alliages seront discutés dans la partie IV. de ce chapitre.

Aucun résultat n'existe quant à la limite de solubilité dans les nc-Si. On peut s'attendre à ce que les dimensions nanométriques aient un effet sur le seuil de solubilité.

II. État de l'art sur le dopage des nanocristaux de silicium

L'étude des nanocristaux de silicium a suscité un grand intérêt depuis une trentaine d'années. Mais seules quelques équipes s'intéressent au dopage des nc-Si. Cet état de l'art se focalisera uniquement sur le dopage au bore et au phosphore.

II.1. Élaboration de nanocristaux de silicium dopés

Les nanocristaux de silicium dopés sont réalisés le plus souvent par les mêmes techniques permettant d'élaborer des nanocristaux de silicium non-dopés.

Le dopage bore ou phosphore peut alors être réalisé par implantation ionique en co-implantant des ions silicium et des ions dopants [39-41, 68, 69]. La concentration de dopants est contrôlée par la dose d'irradiation.

Le dopage peut également être réalisé par pulvérisation cathodique en utilisant des cibles de B_2O_3 ou de P_2O_5 . Dans ce cas, plusieurs méthodes sont utilisées. Soit la pulvérisation comprend une cible de silicium et de SiO_2 pour former les nanocristaux de silicium et une troisième cible sert à la pulvérisation du dopant [70, 71], soit, des pastilles de B_2O_3 ou de P_2O_5 sont placées sur des cibles de SiO et SiO_2 pour obtenir des verres borosilicates ou phosphosilicates. La concentration de dopant est alors contrôlée par la quantité de B_2O_3 ou de P_2O_5 incluse dans les cibles de verre borosilicaté ou phosphosilicaté [43, 44, 46, 72]. Le co-dopage bore-phosphore a également été réalisé par-co-pulvérisation des cibles de B_2O_3 ou de P_2O_5 [73, 74].

La PECVD est utilisée pour le dopage des nc-Si par l'utilisation de gaz de B_2H_6 pour le bore et de PH_3 pour le phosphore [10, 75, 76].

L'évaporation par faisceau d'électrons en phase vapeur est utilisée pour former des multicouches SiO/SiO₂. Le dopage est réalisé avec une source de P-SiO₂. Un sous-oxyde est formé par la co-déposition de SiO et SiO₂ et le dopage est réalisé avec le dépôt d'une couche ultra-fine de P-SiO₂. Après traitement thermique, le sous-oxyde démixe pour former les nanocristaux de silicium et la diffusion du phosphore permet le dopage [77].

La technique de plasma non thermique est également utilisée pour doper les nc-Si en ajoutant dans le gaz de SiH₄ le gaz B_2H_6 pour le dopage bore ou le gaz PH_3 pour le dopage phosphore [11-13].

II.2. Propriétés optiques des nanocristaux de silicium dopés avec du phosphore

Depuis la découverte des propriétés optiques des nanocristaux de silicium [78], de nombreuses études ont été réalisées pour comprendre l'influence du dopage sur leur photoluminescence (PL). La présence de phosphore ou de bore au sein de nanocristaux devrait modifier la PL des nc-Si. La figure I.10 a) montre la photoluminescence de nc-Si dopés au bore et élaborés par pulvérisation cathodique. La concentration de dopant est contrôlée par la puissance appliquée à la cible de bore. L'insertion de bore dans les nc-Si mène à la diminution, puis, à la suppression progressive de la PL [71]. Cette évolution est généralement expliquée par des recombinaisons non-radiatives de type Auger [71, 72, 79, 80]. Sugimoto et al. élaborent des nanocristaux de silicium dopés bore par pulvérisation cathodique. Ils mettent en évidence l'apparition d'un pic supplémentaire autour de 1,1 eV qui pourrait correspondre à un état profond localisé lié au bore proche de l'interface nc-Si/matrice de SiO₂ (figure I.10 b)) [81].

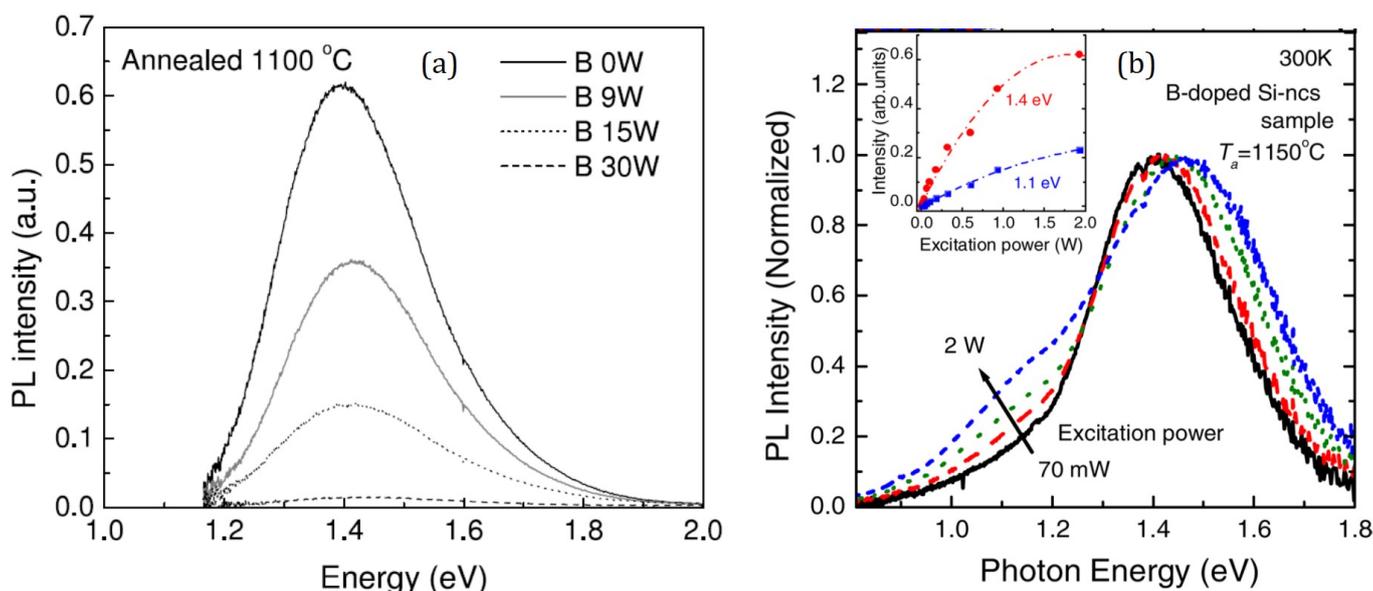


FIGURE I.10: a) Spectres de photoluminescence d'un film de sous-oxyde de silicium dopé au bore avec différentes concentrations de bore [71]. b) Spectres normalisés de photoluminescence d'un film contenant des nc-Si dopés au bore en fonction de la puissance d'excitation [81].

Le cas du dopage phosphore montre un tout autre comportement. Fujii et al. ont étudié des nc-Si dopés au phosphore insérés dans une matrice de verre phosphosilicaté (PSG) et élaborés par pulvérisation cathodique et la concentration en phosphore est mesurée par microsonde de Castaing [43, 45, 46]. La figure I.11 représente l'intensité de luminescence en fonction de l'énergie des photons émis et en fonction de la taille des nanocristaux (a) 3, 5 nm, (b) 4, 7 nm et (c) 5, 8 nm. Dans la figure I.11 a), le spectre de PL d'un échantillon non dopé est représenté en

trait plein. Les autres spectres de PL correspondent à différents dopages variant de 0, 4 à 1, 7 mol%. L'intensité de luminescence augmente lorsque la concentration de phosphore augmente. L'incorporation de phosphore permettrait donc d'améliorer la luminescence des nanocristaux de silicium. Pour des tailles de nc-Si plus grandes (figure I.11 b) et c)), l'augmentation de la PL avec la concentration de phosphore est toujours visible (<0, 6 mol%) [43-46]. L'augmentation de PL est expliquée par les auteurs par une passivation des états électroniques de surface des nc-Si par les atomes de phosphore. Pour de plus fortes concentrations en phosphore (>0, 6 mol%), l'intensité de PL diminue quel que soit la taille des nc-Si. Celle-ci est souvent interprétée par l'effet Auger [10, 41, 43-46, 50, 82].

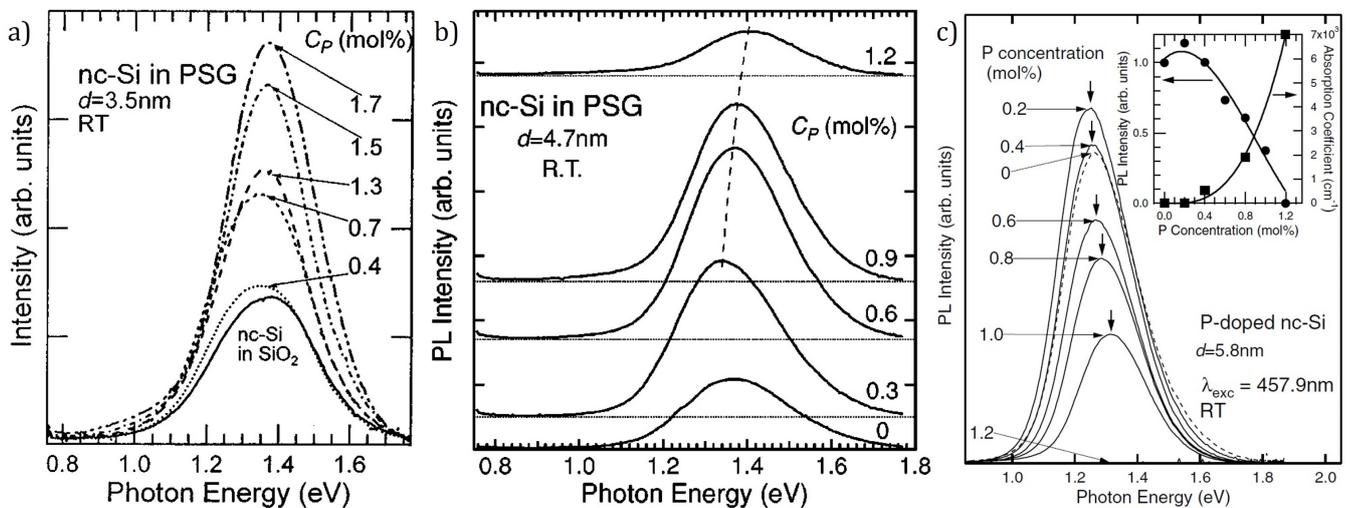


FIGURE I.11: Photoluminescence de nanocristaux de silicium de diamètre (a) 3,5 nm, (b) 4,7 nm et (c) 5,8 nm insérés dans un film mince de PSG (Phosphorus Silicate Glass) en fonction de l'énergie photonique. [43, 45, 46]

Une autre interprétation de la suppression de la PL des nc-Si serait que le phosphore soit inséré, non pas en site substitutionnel, mais en site interstitiel. Cela aurait pour conséquence de créer des états de défauts qui donneraient lieu à des recombinaisons non-radiatives des porteurs et donc, à une perte de la PL. [50].

Par ailleurs, le pic de PL se décale en énergie. Pour de faibles dopages, un décalage vers les plus basses énergies est observé. Puis, pour les plus forts dopages, un décalage vers les plus hautes énergies est mis en évidence. Cette variation est expliquée par les auteurs par une légère modification de la taille des nc-Si avec l'incorporation de dopants. La largeur à mi-hauteur de la bande de PL est caractéristique de la distribution en taille des nanocristaux. Les nanoparticules voient leur taille augmenter avec la concentration en phosphore ce qui a pour conséquence un décalage vers les plus basses énergies. Ensuite, en considérant que les atomes de phosphore sont répartis de manière uniforme dans le film, la probabilité que les grosses particules soient dopées au phosphore est plus grande. Dans ce cas, l'effet Auger va conduire à l'absence de recombinaisons radiatives. Seules les plus petites nanoparticules vont continuer à photoluminescer d'où le

décalage observé vers le bleu [45].

Des évolutions similaires ont été observées dans la littérature pour d'autres techniques d'élaborations de nc-Si dopés au phosphore comme la PECVD [10, 50, 83] ou par implantation ionique [41].

II.2.1. Effet de passivation par les dopants

L'augmentation de la PL des nc-Si en présence d'impuretés dopantes est généralement expliquée par une passivation des défauts à l'interface des nc-Si et de la matrice par le phosphore [43-46, 50, 83]. La figure I.12 a) montre la PL à basse température (5 K) de nc-Si dopés au phosphore. La bande liée à la PL des nc-Si est toujours présente (1,4 eV) mais une seconde contribution apparaît autour de 0,9 eV. Elle est associée aux défauts présents à la surface des nc-Si. Cette seconde contribution diminue avec la concentration en phosphore qui est interprétée par une passivation des défauts de surface des nc-Si par le phosphore [43]. Cette interprétation est corroborée par des mesures de résonance paramagnétique électronique (ESR). La figure I.12 b) montre les spectres dérivés de résonance paramagnétique électronique des échantillons. L'intensité du signal ESR est très grande pour l'échantillon non-dopé et diminue avec l'incorporation de phosphore. Ce signal est associé au centre de défaut P_b du silicium. La diminution du signal avec l'augmentation de la quantité de phosphore montre une diminution des défauts. Ainsi, M.Fujii interprète l'augmentation de la PL des nc-Si par la passivation des centres P_b à la surface des nc-Si par le phosphore [43].

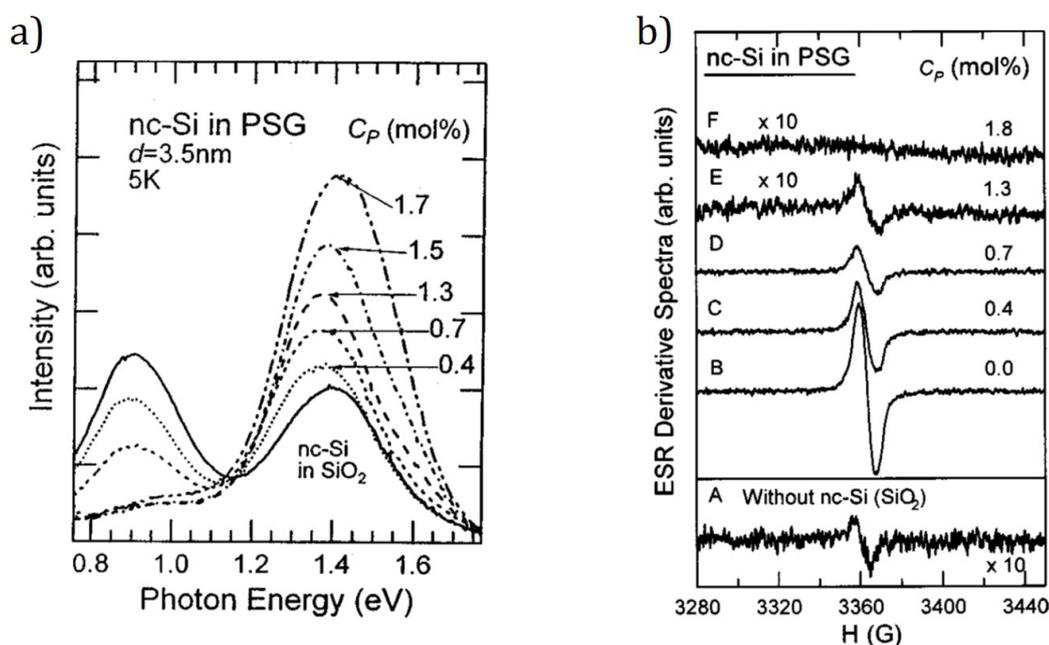


FIGURE I.12: a) Photoluminescence à 5K et (b) Spectre dérivé de Résonance de spin électronique (ESR) de nanocristaux de silicium de diamètre 3,5 nm insérés dans un film mince de verres phosphosilicatés [43, 44].

II.2.2. Effet Auger

La diminution, voire la suppression, de la PL des nc-Si pour les plus forts dopages est généralement expliquée par des recombinaisons non-radiatives de type Auger. [40, 41, 43, 45, 46, 83].

L'effet Auger est un processus à trois corps (deux électrons et un trou). Pour un semi-conducteur dopé n, on crée un état, lié au dopant, qui fournit un électron supplémentaire dans la bande de conduction (Figure I.13 b)) lorsque le dopant est ionisé. Lorsque l'on excite optiquement le système, un exciton est créé. Lors de la recombinaison de celui-ci, l'exciton peut transférer son énergie à l'électron libre. Ainsi, la paire va se recombiner de manière non radiative et l'électron supplémentaire va atteindre un état de plus haute énergie (Figure I.13 c)). Il s'agit donc d'un processus non radiatif.

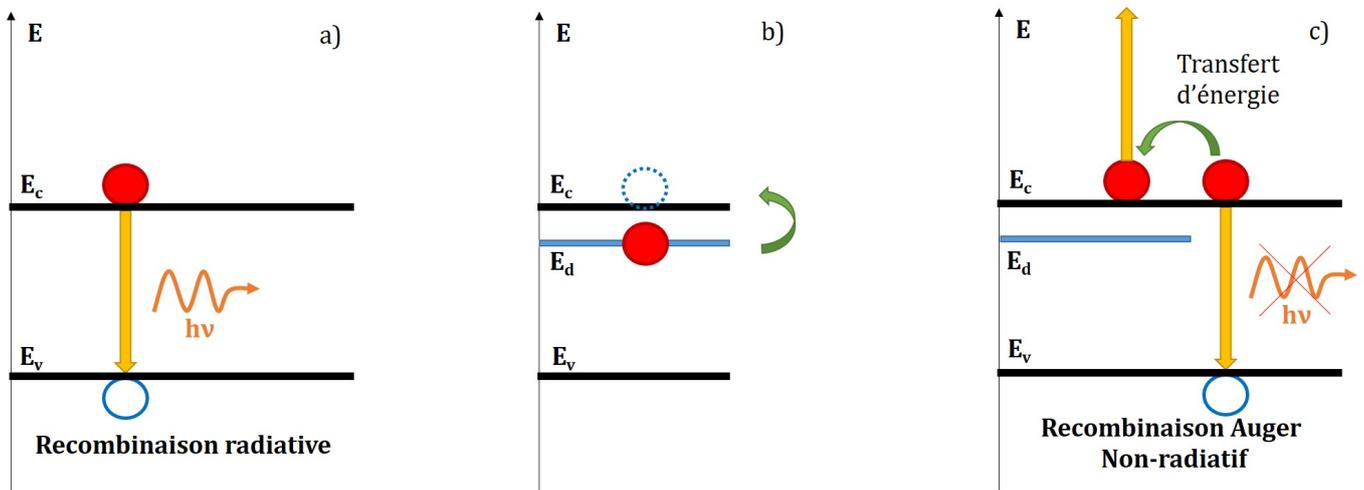


FIGURE I.13: Schéma d'une recombinaison d'une paire électron-trou bande-à-bande avec émission de photon (a). Schéma montrant un niveau de dopant n qui donne son électron libre à la bande de conduction (b). Schéma du processus Auger (c).

Cet effet est, par ailleurs, mis en avant pour justifier l'activation électrique du dopant, malgré le manque de démonstration claire que cet effet ait bien lieu dans les nanocristaux.

II.3. Concentration et localisation des dopants

Dans la plupart des études, les concentrations de dopants mises en jeu sont de l'ordre de 1 à 2 at.% dans la couche élaborée alors que, dans les nanocristaux, les valeurs ne sont pas précisées.

Dans le cas du bore, les dopants semblent rester à l'interface entre les nc-Si et la matrice ce qui est en accord avec les prédictions théoriques [60, 71, 72, 79, 80].

Dans le cas du phosphore et pour de faibles concentrations (<0, 6 mol%), l'impureté semble être localisée préférentiellement à l'interface entre les nc-Si et la matrice de SiO_2 . Les nc-Si présentent de nombreux défauts à l'interface qui sont principalement des liaisons pendantes.

Le phosphore va satisfaire ces liaisons et passiver les nc-Si. Pour de plus fortes concentrations, le phosphore semble être incorporé dans les nc-Si et c'est l'effet Auger qui se manifeste [10,43-46,50,82].

Les figures I.14 a) et b) présentent des mesures de sonde atomique tomographique effectuées sur des nc-Si dopés au phosphore insérés dans une matrice de SiO_2 et élaborées par co-implantation de silicium et de phosphore. La figure I.14 a) montre une vue d'ensemble de l'échantillon avec des concentrations de points rouges correspondant aux nc-Si répartis uniformément dans la matrice de SiO_2 . La figure I.14 b) montre une vue bidimensionnelle présentant les atomes de silicium en rouge et les atomes de phosphore en noir. Les atomes de phosphore sont localisés principalement dans les nc-Si mais une faible concentration se trouve également dans la matrice de SiO_2 . Les auteurs montrent également une diminution de la PL des nc-Si qu'ils associent aux atomes de phosphores insérés dans les nc-Si générant de l'effet Auger.

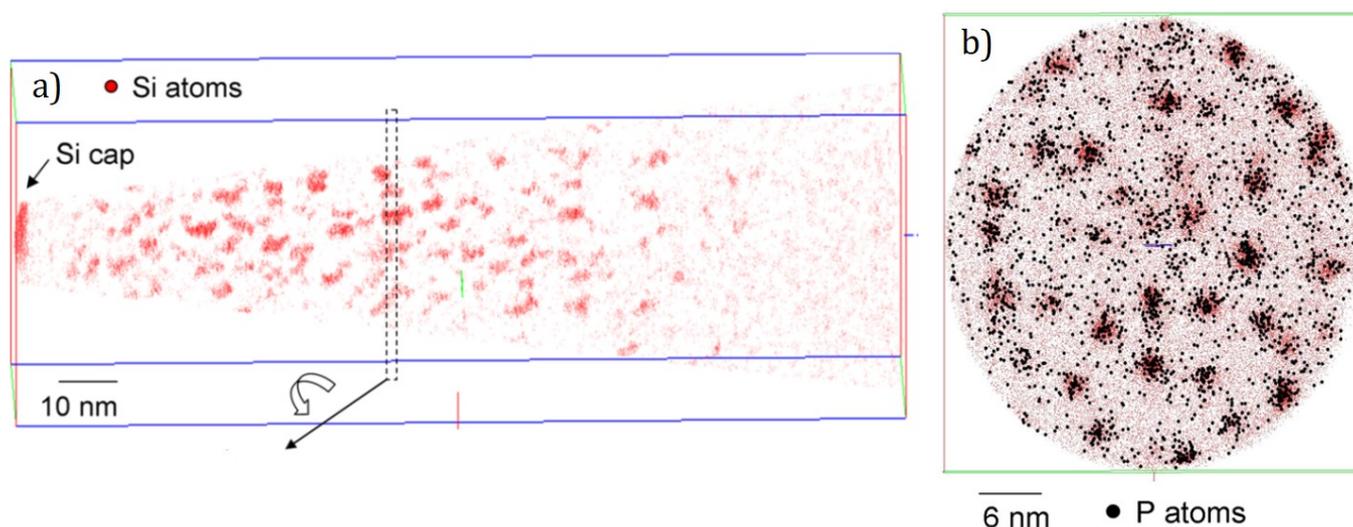


FIGURE I.14: a) Mesure de sonde atomique tomographique de nc-Si dopés au phosphore insérés dans une matrice de SiO_2 . b) Vue bidimensionnelle extraite de la mesure en a) [68].

Les figures I.15 a) et b) présentent des mesures de sonde atomique tomographique effectuées sur une multicouche nc-Si/ SiO_2 dopée au phosphore et élaborée par PECVD. Les points rouges correspondent aux atomes de silicium et les points verts correspondent aux atomes de phosphore. Une analyse de ces données permet d'obtenir un profil de concentration des espèces chimiques (figure I.15 c)). Le silicium est représenté en rouge, l'oxygène en noir et le phosphore en vert. L'analyse révèle que parmi la totalité du phosphore mesurée, 15 % des atomes de phosphore se trouvent dans les nc-Si, 30 % à l'interface entre les nc-Si et la matrice de SiO_2 et 55 % dans la matrice de SiO_2 [76,84]. Hiller et al. montrent plus récemment des résultats similaires en réalisant une multicouche d'oxynitride de silicium dopée au phosphore (SRON)/ SiO_2 par PECVD [50]. Ces études démontrent qu'il est possible d'introduire des impuretés dans les nc-Si, même si la quantité reste faible.

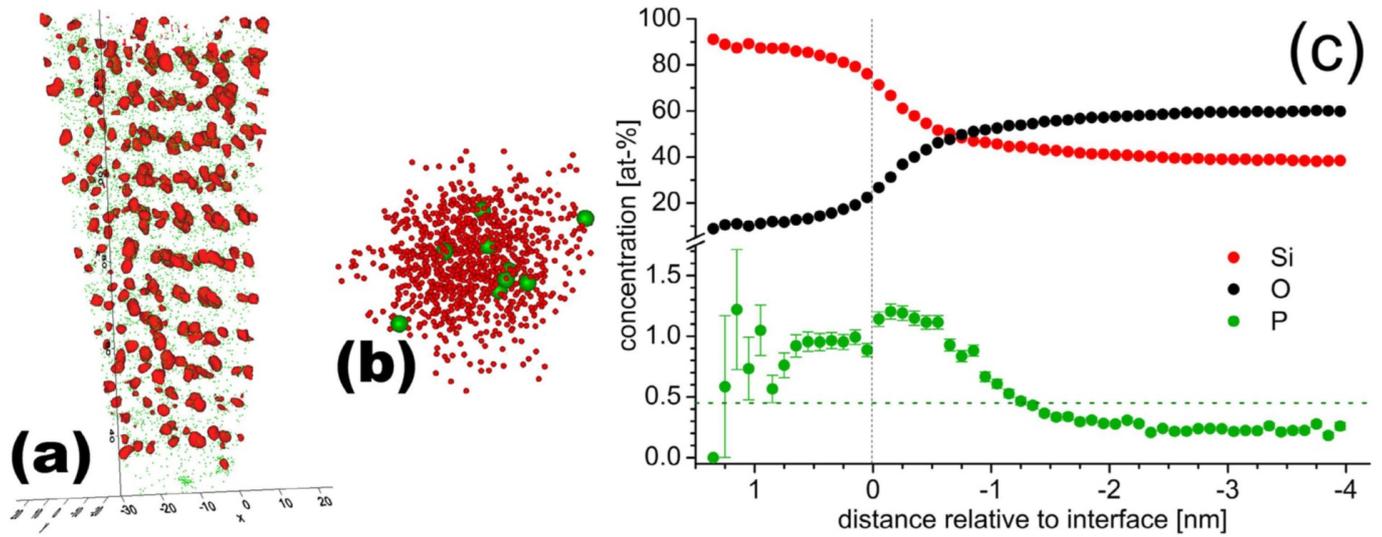


FIGURE I.15: a) Mesure de sonde atomique tomographique de nc-Si dopés au phosphore insérés dans une multicouche nc-Si/SiO₂. b) Mesure de sonde atomique tomographique d'un nc-Si dopé phosphore de taille 3 nm. c) Profil des concentrations en silicium, oxygène et phosphore allant du centre du nanocrystal à la matrice de SiO₂ [85].

III. Hyperdopage de nanoparticules de silicium avec du phosphore : Résonance de plasmons de surface localisée

III.1. Résonance de plasmons de surface localisée dans les nanocristaux

Les résonances de plasmons de surface localisées (LSPR en anglais : *Localized Surface Plasmon Resonance*) peuvent être observées lors de l'excitation de métaux nobles tels que l'or ou l'argent [86-92]. Elles correspondent à l'excitation collective par une onde électromagnétique des électrons libres du métal ce qui provoque une exaltation du champ électromagnétique local (figure I.16). L'étude des LSPR a suscité un intérêt grandissant car elle permet d'exalter et de contrôler des processus de transfert d'énergie [93, 94], d'absorption de lumière [95, 96] et la génération d'électrons chauds [97, 98]. L'étude des nanoparticules métalliques a permis notamment le développement de biocapteurs pour des tests immunologiques [99-101], des capteurs biochimiques [102-107] et des spectroscopies améliorées en surface [108-116].

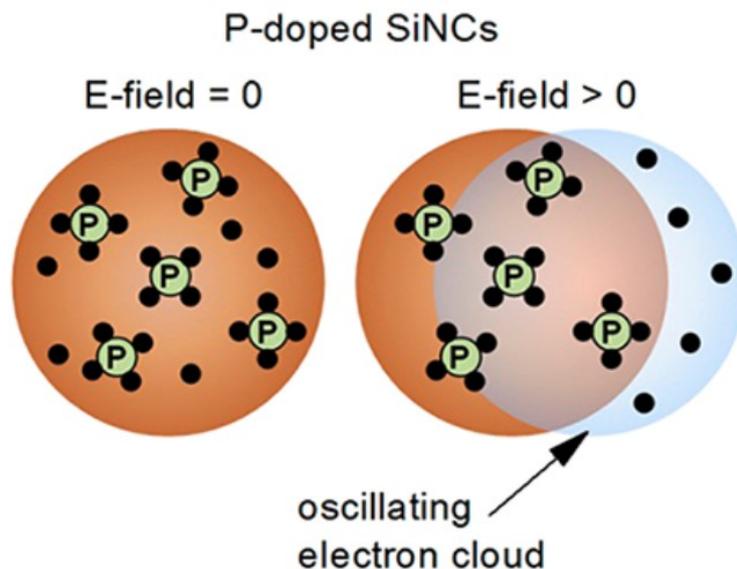


FIGURE I.16: Schéma représentant l'oscillation plasmonique des électrons libres d'une nanoparticule de silicium dopée au phosphore [11].

Les nanoparticules métalliques ont une densité d'électrons fixée par le métal (de l'ordre de 10^{22}cm^{-3}). Leurs fréquences de résonance sont généralement dans le domaine du visible et peuvent s'étendre dans le proche infrarouge (figure I.17) [88, 117-125]. Elles sont, par ailleurs, fortement dépendantes de la forme et de la taille de la particule [123, 126] et de l'environnement

dans lequel elle se trouve [127,128]. Ainsi, la fréquence de résonance peut être modifiée en faisant varier ces paramètres.

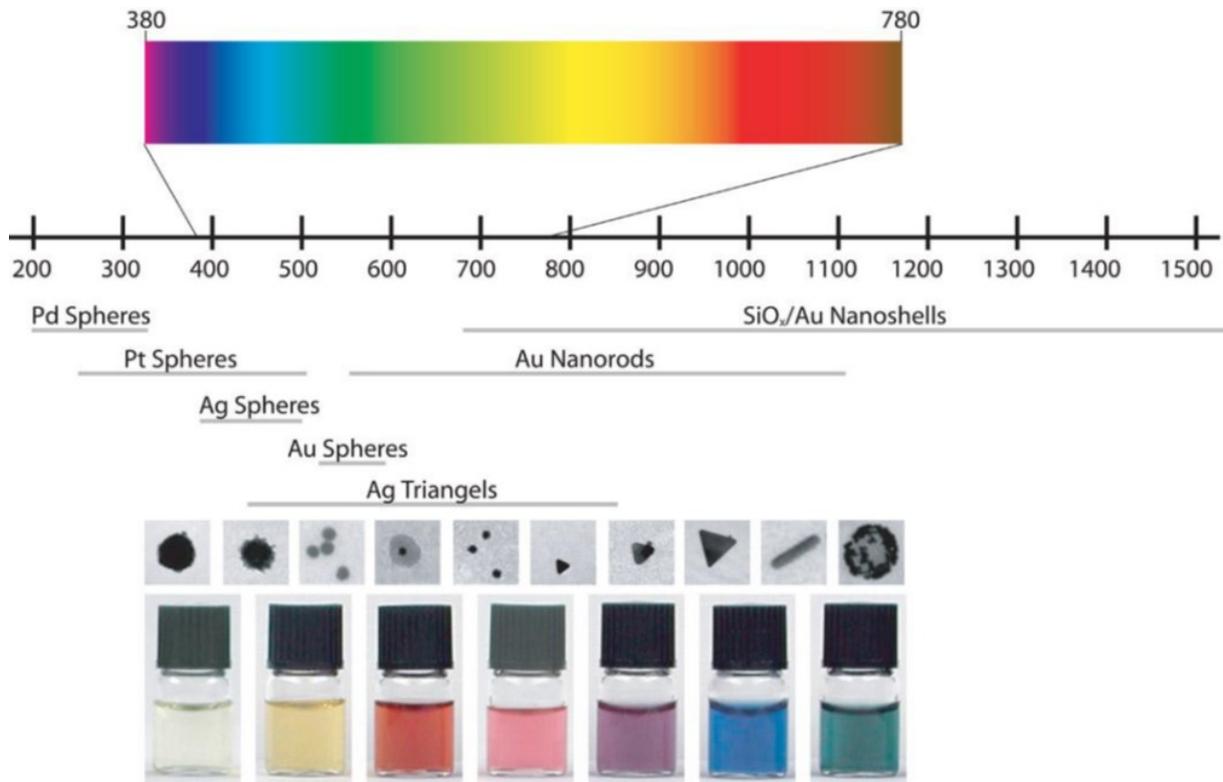


FIGURE I.17: Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particule [117]

En raison de l'incompatibilité des métaux nobles avec la technologie Si et de leur coût, il est nécessaire de trouver de nouveaux matériaux pour la plasmonique. Ainsi, les LSPR ont été étudiés dans de nombreux matériaux comme les oxydes de métaux, les chalcogénures métalliques et les nitrures métalliques [38, 129-133]. Dans les nanoparticules semi-conductrices, le domaine de concentration des porteurs peut être modifié en faisant varier le nombre de dopants de 10^{19} à 10^{21} cm^{-3} . Cela conduit à des fréquences de résonance accordables dans le domaine du visible jusqu'à l'infrarouge lointain. En effet, le nombre de porteurs et la fréquence de résonance sont reliés, d'après le modèle de Drude, par la relation :

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 m^*} n \quad (\text{I.6})$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, m^* la masse effective des charges, e la charge d'un électron et n la densité d'électrons libres.

III.2. État de l'art sur l'hyperdopage avec du phosphore des nc-Si

Seule une étude théorique [134] et cinq études expérimentales réalisées par trois équipes [11-15] ont été dédiées au silicium nanométrique dopé et présentent des résultats prometteurs. L'étude théorique montre que pour des nanocristaux de silicium dopés avec des concentrations supérieures à 1 % de phosphore, il est possible d'obtenir des résonances plasmon de type LSPR. Les techniques utilisées pour le moment permettent de mettre en évidence des LSPR dans des nanoparticules de silicium dopées au phosphore et au bore [11-14]. L'élaboration de ces matériaux utilise le procédé de plasma non thermique. Les auteurs ont obtenu des nanocristaux dopés à partir d'un plasma et ceux-ci sont ensuite déposés sur un substrat de silicium. Les nc-Si restent sensibles à l'air et sont difficilement adaptés pour des applications de type photovoltaïque.

III.2.1. Théorie

Pi et Delerue ont étudié les propriétés optiques des nanocristaux de silicium dopés avec du phosphore par le modèle des liaisons fortes (TB=Tight Binding) en utilisant l'approximation de la phase aléatoire auto-cohérente [134].

La figure I.18 a) montre les spectres d'absorption calculés dans le cas de nc-Si de taille 3,2 nm dopés avec 0, 2, 10, 28, 58, et 140 atomes de P. Dans le cas d'un dopage faible (nombre d'atomes de P inférieur à 10) les spectres sont caractérisés par de multiples pics dus aux excitations d'électrons provenant des niveaux électroniques du phosphore dans la bande de conduction. Lorsque le nombre d'atomes de phosphore augmente (typiquement au-delà de 1 at.% de P dans les nc-Si), un pic plus large apparaît et devient progressivement dominant. Celui-ci est dû à la réponse collective des électrons au champ extérieur c'est-à-dire à la LSPR. La figure I.18 b) montre l'évolution de la position du pic situé aux hautes énergies (correspondant à la LSPR) en fonction du dopage. Lorsque la quantité de phosphore augmente, l'énergie augmente. Il est donc possible de modifier la fréquence plasmonique en contrôlant simplement la concentration de phosphore.

Cette fréquence de résonance est décrite par l'équation :

$$\hbar\omega_{sp} \approx \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e (\varepsilon_b + 2\varepsilon_m)}} \quad (I.7)$$

où n est la concentration de charges libres, e est la charge de l'électron, ε_0 la permittivité du vide, m_e la masse effective des charges libres, ε_b et ε_m sont les constantes diélectriques respectivement du semi-conducteur massif et du milieu.

Cette relation est elle-même obtenue par le modèle de Drude dans la limite où la largeur du pic des LSPR est petite comparée à $\hbar\omega_{sp}$ et où ε_b est proche de sa valeur statique.

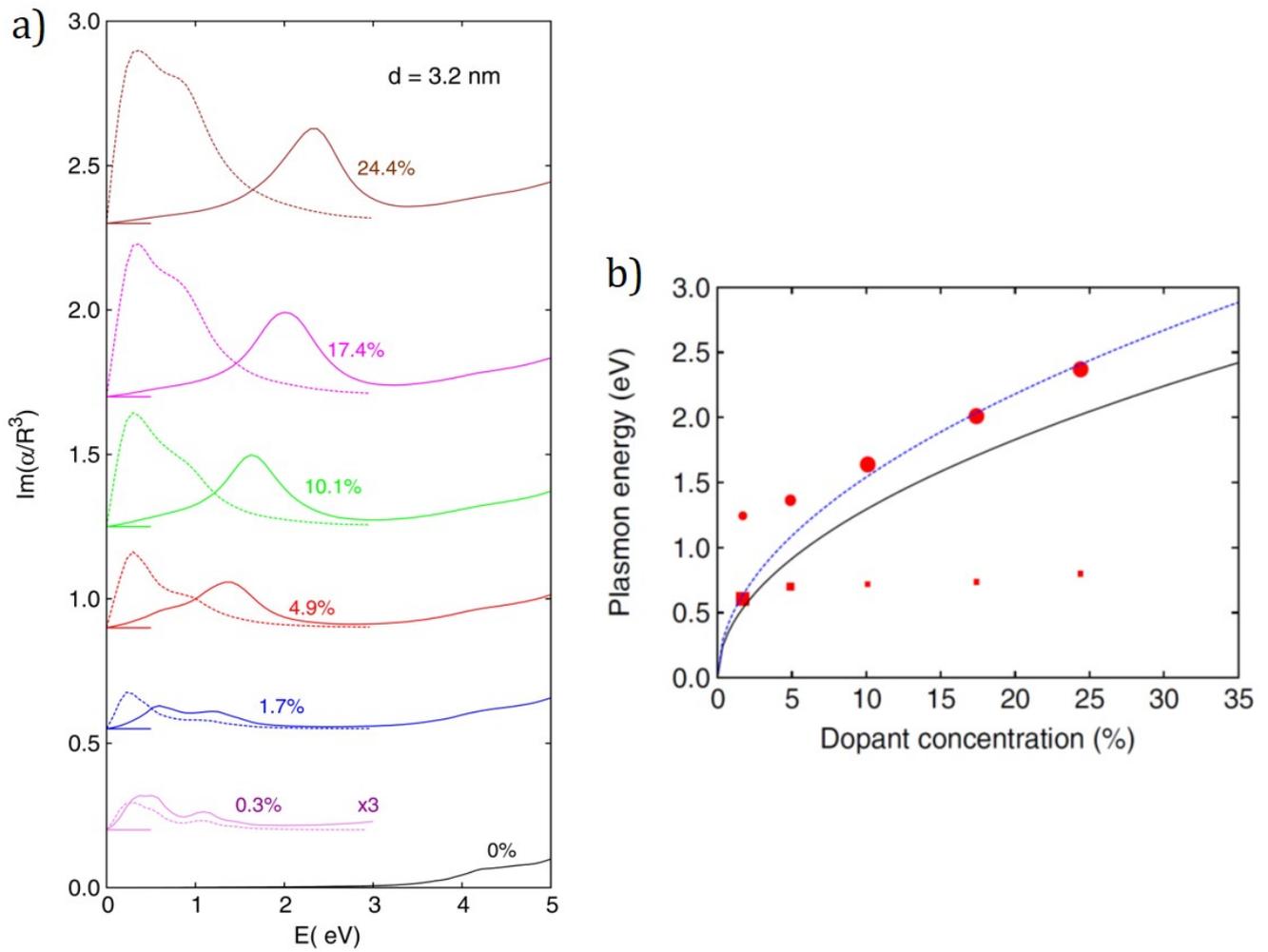


FIGURE I.18: a) Spectres d'absorption calculés pour des nc-Si de 3,2 nm et pour différentes concentrations de phosphore. b) Calcul de la variation de l'énergie plasmonique en fonction de la concentration de dopant actif pour un nanocristal de silicium de 3,2nm dopé au phosphore suivant l'équation I.7 [134].

Le modèle de Drude permet de modéliser l'interaction entre les électrons et le réseau cristallin du métal par un frottement de type visqueux caractérisé par un temps de relaxation τ . Le modèle est basé sur quelques hypothèses où les électrons libres obéissent au principe d'exclusion de Pauli, les atomes du réseau cristallin sont considérés comme immobiles et les collisions sont instantanées. Alors, la relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\Gamma \frac{d \vec{r}}{dt} + e \vec{E} \quad (\text{I.8})$$

avec m_e la masse de l'électron, r la position de l'électron, Γ le coefficient d'absorption et e la charge d'un électron.

La fonction diélectrique du système peut être déduite de l'équation précédente et s'exprime par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (\text{I.9})$$

avec ε_∞ la constante diélectrique à haute fréquence des nanocristaux et ω_p la fréquence plasma définie par la relation I.6.

En considérant la théorie de Mie dans l'approximation du régime quasi-statique, la réponse optique d'une nanoparticule sphérique et homogène en interaction avec une onde électromagnétique va pouvoir être décrite par l'équation (I.7). Si un milieu environnant est considéré, celui-ci intervient via sa constante diélectrique ε_m et le rayon de la particule est noté R .

Deux modèles sont donc considérés pour déterminer le nombre de porteurs. Le premier venant du modèle de Drude défini par la relation (I.6) et le deuxième, venant de la théorie de Mie qui sera appelé modèle d'absorption des LSPR et est défini par l'équation (I.7) [135, 136].

III.2.2. Mise en évidence expérimentale d'une résonance de plasmons de surface localisée

À ce jour, seule la méthode de plasma non thermique a été utilisée dans la littérature pour élaborer des nanocristaux de silicium probablement hyperdopés au phosphore [11-14]. Cette méthode permet d'élaborer en phase gazeuse des nc-Si sphériques de tailles contrôlées et de les doper avec du phosphore. Le phosphore provient d'une source gazeuse de PH_3 . Par des mesures de spectroscopie dispersive en énergie de rayons X (EDX en anglais : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), ils estiment qu'un taux de 50 % de PH_3 correspond à 5 at.% de phosphore dans les nc-Si. Une large gamme de concentration est alors étudiée variant de 0 à 5 at.% de phosphore dans les nanocristaux de silicium. Ces derniers sont déposés sur un substrat de silicium [38].

La figure I.19 a) montre les spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons élaborés avec différentes concentrations en phosphore. Divers pics fins d'origine vibrationnelle correspondant à des liaisons de type Si-H, C-H, Si-O-Si et Si-P-H sont observés. Pour des dopages plus importants, une bande large apparaît. Cette contribution ne peut pas être attribuée à une contribution vibrationnelle. Elle est associée à des excitations électroniques de type LSPR [11]. De plus, la fréquence d'absorption est une fonction croissance de la concentration en phosphore comme le prédit le modèle de Drude.

Une seconde étude réalisée par Zhou et al. concerne des nc-Si dopés au phosphore ou au bore par le procédé de plasma non thermique. Les concentrations de bore et de phosphore sont déterminées à posteriori par titrage. Les auteurs ajustent leurs résultats expérimentaux à l'aide de deux modèles décrits auparavant dans la partie théorique. La figure I.19 b) montre les spectres d'absorption infrarouge expérimentaux de nc-Si dopés au bore (carrés noirs) et au phosphore (cercles rouges) et ajustés suivant le modèle de Drude (en pointillé, relation I.6) et le modèle d'absorption des LSPR (en tiret, relation I.7) [13]. Les deux modèles semblent être en accord avec les spectres expérimentaux. Avec les ajustements réalisés, la concentration des dopants actifs

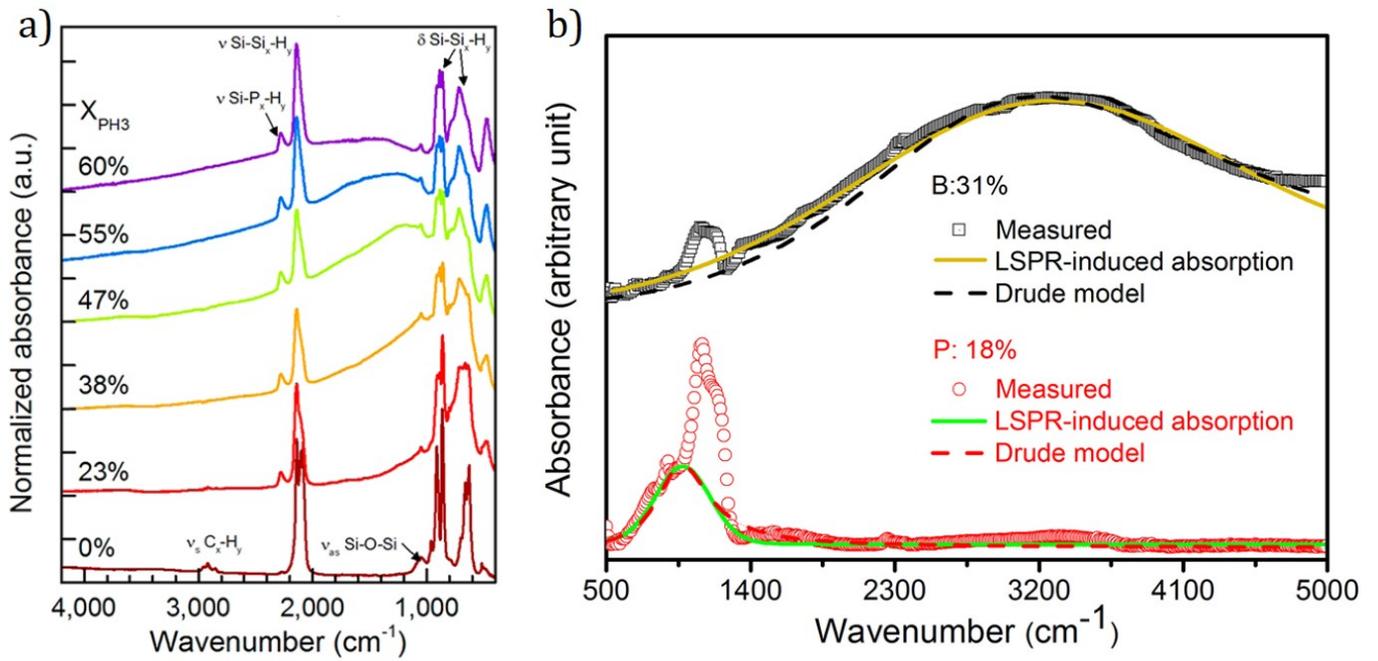


FIGURE I.19: a) Spectres d'absorption infrarouge normalisés de nc-Si en fonction de la concentration de PH_3 [11]. b) Spectres d'absorption infrarouge de nc-Si dopés au bore et au phosphore avec ajustement suivant le modèle de Drude et le modèle des LSPR [13].

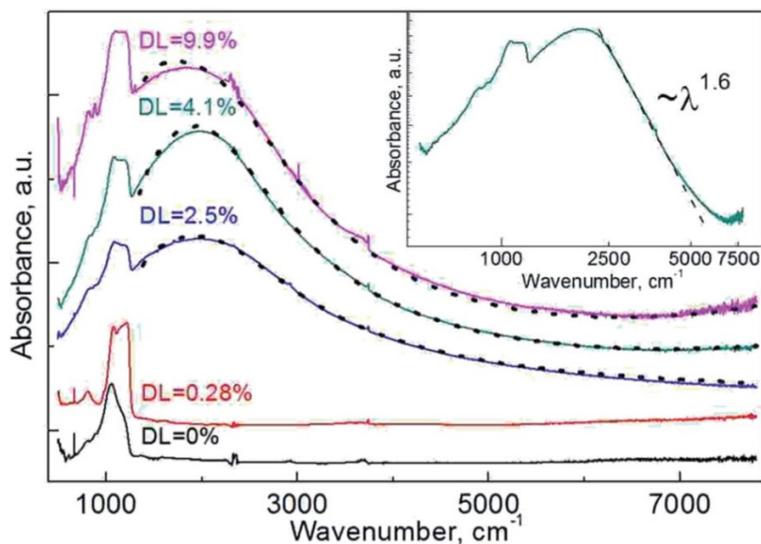


FIGURE I.20: a) Spectres d'absorption infrarouge de nc-Si en fonction de la teneur de dopant (DL : Doping levels) inclus dans une matrice de SiO_2 [15].

peut être déterminée et ainsi, il est possible d'obtenir le taux d'activation des dopants. Ces auteurs estiment une activation du bore comprise entre 2,8 et 5,2 % et une activation du phosphore comprise entre 0,3 et 0,9 %. Par cette méthode d'élaboration, le bore semble donc avoir une bien meilleure efficacité d'activation que le phosphore.

Récemment, des nc-Si dopés ont été déposés sur SiO_x par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et une signature plasmonique a été obtenue. Les plus basses teneurs en phosphore (DL : *Doping Levels*) ont été obtenues par introduction de PH_3 alors que les plus hautes teneurs en phosphore ont été réalisées dans une ampoule à quartz en introduisant du phosphore rouge. Les concentrations sont déterminées à posteriori par spectrométrie de masse [15].

La figure I.20 montre les spectres d'absorption infrarouge de ces couches réalisées avec différentes concentrations de phosphore. La signature vibrationnelle du mode de vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si est visible vers 1080 cm^{-1} et une bande large apparaît pour les fortes concentrations en phosphore. Cette bande est également associée aux LSPR. Les spectres expérimentaux sont ajustés par le modèle des LSPR (équation I.7). [15]. Les ajustements par le modèle de Mie permettent d'obtenir les concentrations des dopants actifs et donc de déterminer un taux d'activation des dopants. Les concentrations vont de 0 à 10 at.% au total et le taux d'activation varie de 0,8 à 34 % après traitement au HF. Même si la plupart des impuretés ne sont pas actives, une partie des électrons semble contribuer à une LSPR.

IV. Alliage SiP_x

IV.1. Thermodynamique du système Si-P

Le diagramme de phase du système Si-P est régulièrement étudié expérimentalement et théoriquement [65,66,137-147]. L'étude la plus récente sera présentée ici.

S.M Liang et al. [66] ont modélisé les propriétés thermodynamiques et le diagramme de phases du système Si-P en utilisant les fonctions de Gibbs par la méthode Calphad (figure I.21). Ils démontrent l'existence de plusieurs phases stables que sont SiP et SiP₂ à température ambiante et pression atmosphérique. SiP cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $Cmc2_1(36)$ [148,149] et SiP₂ peut cristalliser dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbam(55)$ [150] ou une structure cubique de groupe d'espace $Pa\bar{3}$ [151].

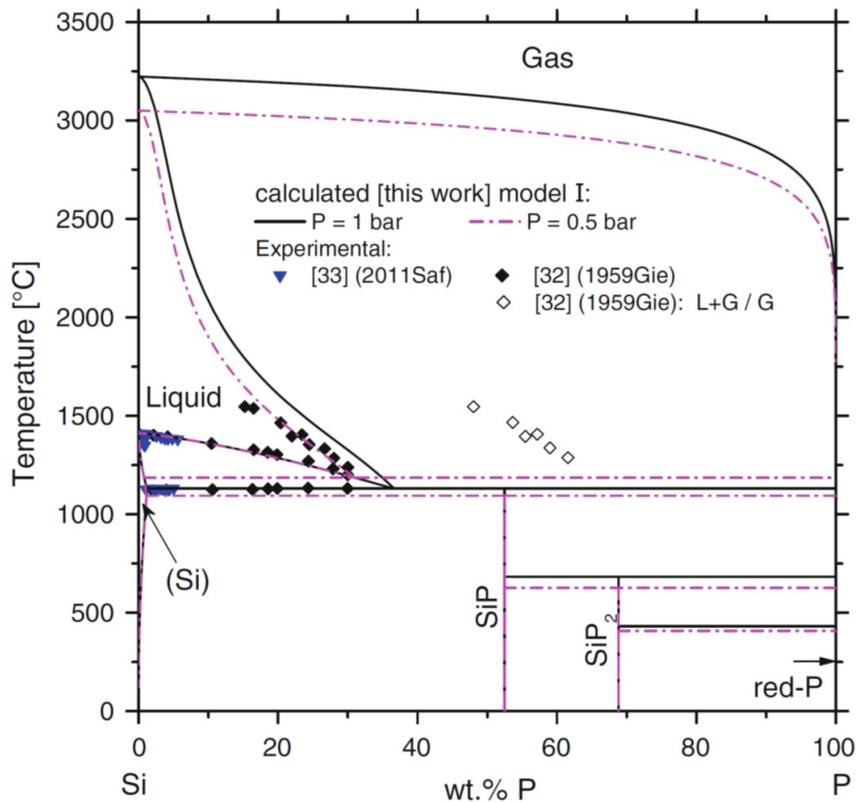


FIGURE I.21: Diagramme de phase du système Si-P calculé [66]

Pour des températures comprises entre 0 et 1100 °C, trois zones principales peuvent être définies. Une première entre 0 et 50 % de phosphore où on trouve une coexistence entre du silicium pur et l'alliage SiP, puis, une deuxième zone comprise entre 50 et 70 % de phosphore dans laquelle coexistent les alliages SiP et SiP₂. Et enfin, une troisième entre 70 et 100 % dans laquelle coexistent l'alliage SiP₂ et le phosphore pur. Au-delà de 1131 °C, SiP devient liquide et au-dessus de 1161/1169 °C, SiP₂ devient liquide.

IV.2. Composé SiP

Le composé SiP cristallise suivant le groupe d'espace $Cmc2_1$ dans une structure orthorhombique. La maille élémentaire est représentée dans la figure I.22 a). Celle-ci est caractérisée par une structure lamellaire dans laquelle les atomes de silicium sont au centre et les atomes de phosphore en périphérie. Les lamelles sont séparées par des liaisons faibles de type Van der Waals. L'alliage SiP est synthétisé par réaction de transport chimique [148, 152, 153]. La structure a été étudiée par diffraction de rayons X (figure I.22 b)) ce qui a permis notamment de déterminer les paramètres de maille de la structure orthorhombique $a=3,510 \text{ \AA}$, $b=20,592 \text{ \AA}$ et $c=13,601 \text{ \AA}$ [148, 149].

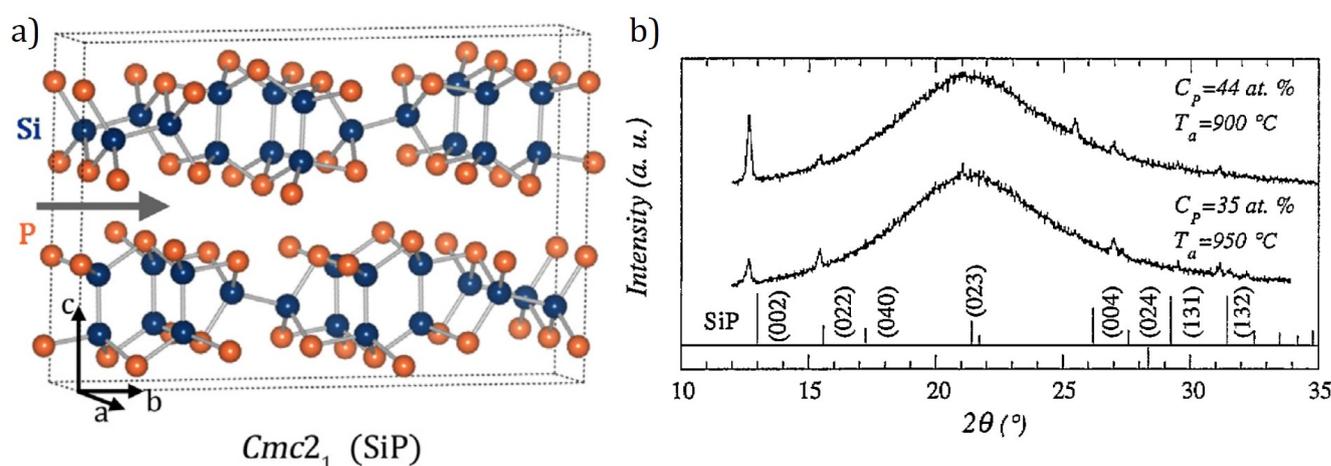


FIGURE I.22: a) Structure d'un cristal orthorhombique de SiP [154]. b) Diagramme de diffraction des rayons X d'une particule de SiP [155].

Un diagramme de diffraction similaire est obtenu pour des particules de SiP massives en poudre [148], en monocristal [152-154] ou en couches minces [155-158].

D'autres études plus récentes ont permis de mettre en évidence les propriétés vibrationnelles de monocristaux de SiP [154]. Les mesures Raman ont été réalisées sur des monocristaux de SiP de quelques mm obtenus par réaction de transport chimique (CVT). Les résultats sont montrés dans la figure I.23 a) en orange. Cette caractérisation est la première signature vibrationnelle obtenue dans la littérature mais aucun calcul n'a été effectué pour cette structure. La figure I.23 b) présente des mesures de résistances électriques en fonction de la température effectuées sur ces mêmes matériaux. Le comportement observé montre le caractère semi-conducteur de SiP à l'état massif. Le caractère direct ou indirect du matériau n'est pas mentionné.

Enfin, la structure de bande du SiP massif a été calculée par DFT (figure I.24) [159]. Ces calculs montrent également le caractère semi-conducteur de SiP avec un gap indirect de 1,69 eV.

L'alliage SiP n'est pas encore bien connu puisque peu d'études ont été réalisées sur le matériau. La structure est bien établie mais les propriétés optiques n'ont pas encore été explorées. Des

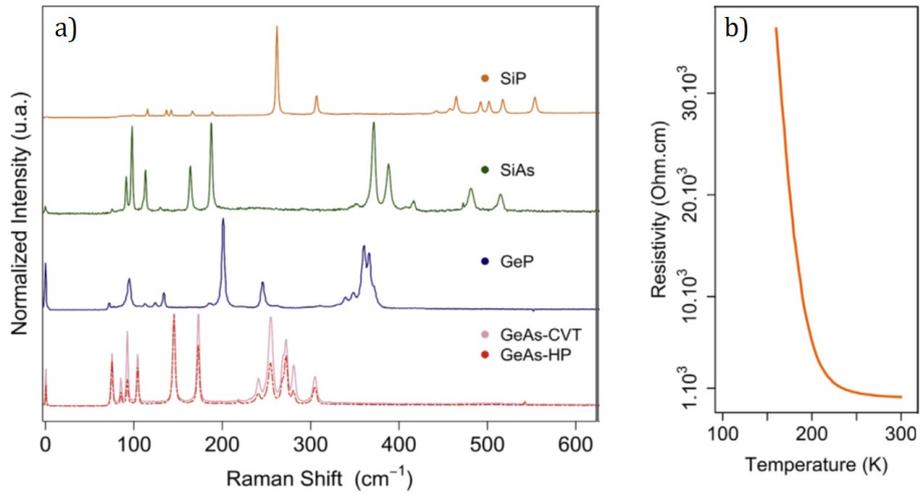


FIGURE I.23: a) Spectres Raman de plusieurs alliages dont celui de SiP. b) Mesure de résistivité électrique en fonction de la température pour l’alliage SiP [154].

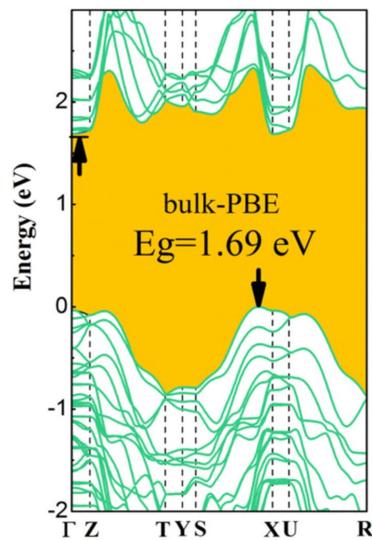


FIGURE I.24: Calcul de la structure de bande par DFT avec la fonctionnelle PBE pour un alliage de SiP massif [159].

calculs théoriques très récents ont montré que le SiP bidimensionnel pourrait être un matériau prometteur pour l'émission dans le bleu [159].

IV.3. Composé SiP₂

À la différence de SiP, l'alliage SiP₂ présente deux phases cristallographiques représentées dans la figure I.25 a) et b). La première correspond à une phase cubique de groupe d'espace $Pa\bar{3}$ [151] et la seconde à une phase orthorhombique de groupe d'espace $Pbam$ [150]. Les synthèses de ces deux phases ont été réalisées par T.Wadsten en mélangeant de la poudre de silicium et de phosphore rouge dans un tube de silice. La diffraction des rayons X, a permis de déterminer la structure cristallographique de ces deux alliages ainsi que les paramètres de maille. La phase cubique a un paramètre de maille $a=5,705 \text{ \AA}$ et la phase orthorhombique est caractérisée par les paramètres de maille $a=13,97 \text{ \AA}$, $b=10,08 \text{ \AA}$ et $c=3,436 \text{ \AA}$ [150, 151].

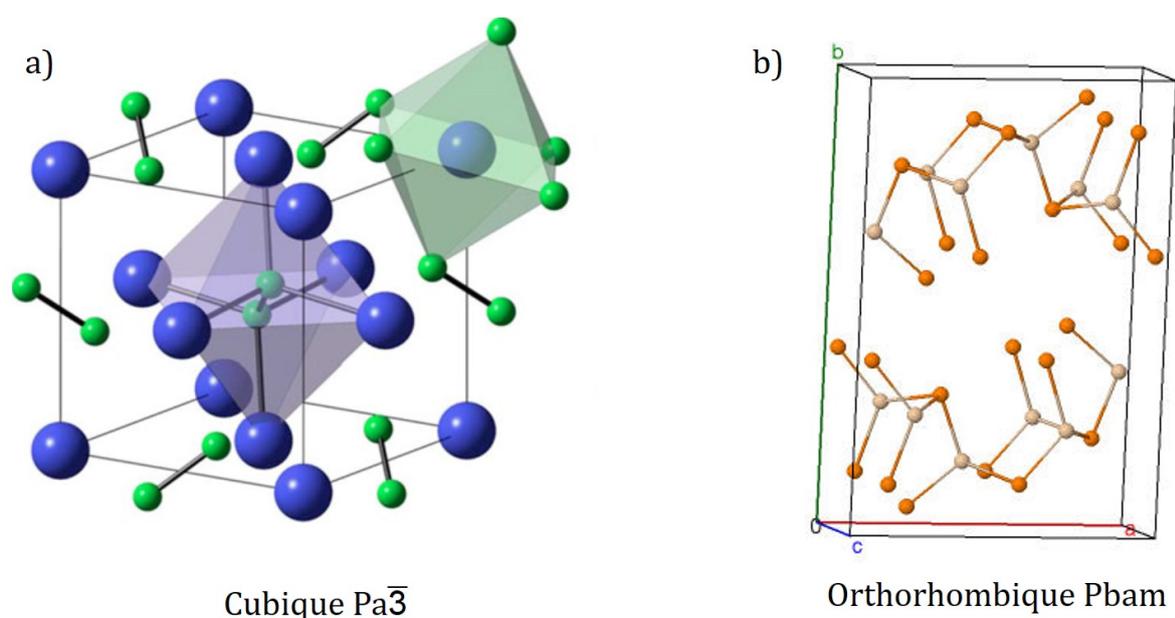


FIGURE I.25: a) Structure d'un cristal cubique de [160]. b) Structure d'un cristal orthorhombique de SiP₂ [150].

La phase cubique a été synthétisée également par H.Vogt [161] afin d'étudier les propriétés vibrationnelles de SiP₂. La figure I.26 montre les résultats Raman obtenus suivant plusieurs orientations différentes permettant de mettre en évidence différents modes de vibration. Les modes de vibrations E_g et A_g , correspondant respectivement à des rotations et des élongations ainsi que les modes T_g , pouvant correspondre à divers modes ou combinaisons de modes de vibrations d'élongations et rotationnelles.

Plus récemment, un calcul ab-initio par DFT utilisant la fonctionnelle LDA a permis de confir-

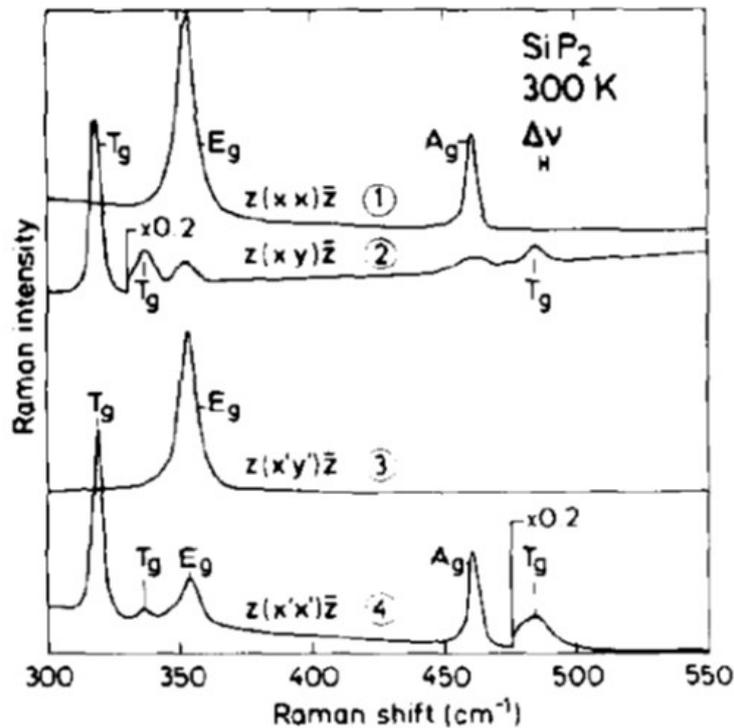


FIGURE I.26: Spectres Raman d'un monocristal de SiP_2 cristallisé dans la phase cubique. Les différentes mesures représentent des directions de mesures différentes [161].

mer le paramètre de maille de la structure cubique ainsi que les modes de vibration déterminés expérimentalement par Vogt et al. [161].

Une autre étude théorique a porté sur le calcul de la structure de bande de la phase cubique de SiP_2 . Les diagrammes de bande obtenus sont représentés dans la figure I.27. Diverses fonctionnelles ont été utilisées afin de trouver la nature de l'alliage SiP_2 . La structure de bande en haut à gauche correspond à la fonctionnelle LDA, celle en haut à droite correspond à la fonctionnelle GGA, celle en bas à gauche correspond à la fonctionnelle B3LYP, celle en bas à droite correspond à la fonctionnelle HF. Les méthodes utilisant les fonctionnelles LDA et GGA montrent que SiP_2 est un semi-métal alors que les méthodes utilisant les fonctionnelles B3LYP et HF montrent que SiP_2 est un semi-conducteur [162].

Très peu de caractérisations existent pour l'alliage SiP_2 . Elles concernent principalement la phase cubique alors que la phase orthorhombique n'a été que très peu caractérisée. Par ailleurs, seuls des objets massifs de plusieurs μm ont été caractérisés dans la littérature. À notre connaissance, d'éventuelles particules de dimensions nanométriques n'ont pas été mises en évidence. Tout comme pour l'alliage SiP , la phase orthorhombique est également caractérisée par une structure lamellaire ce qui en fait un bon candidat pour un matériau 2D.

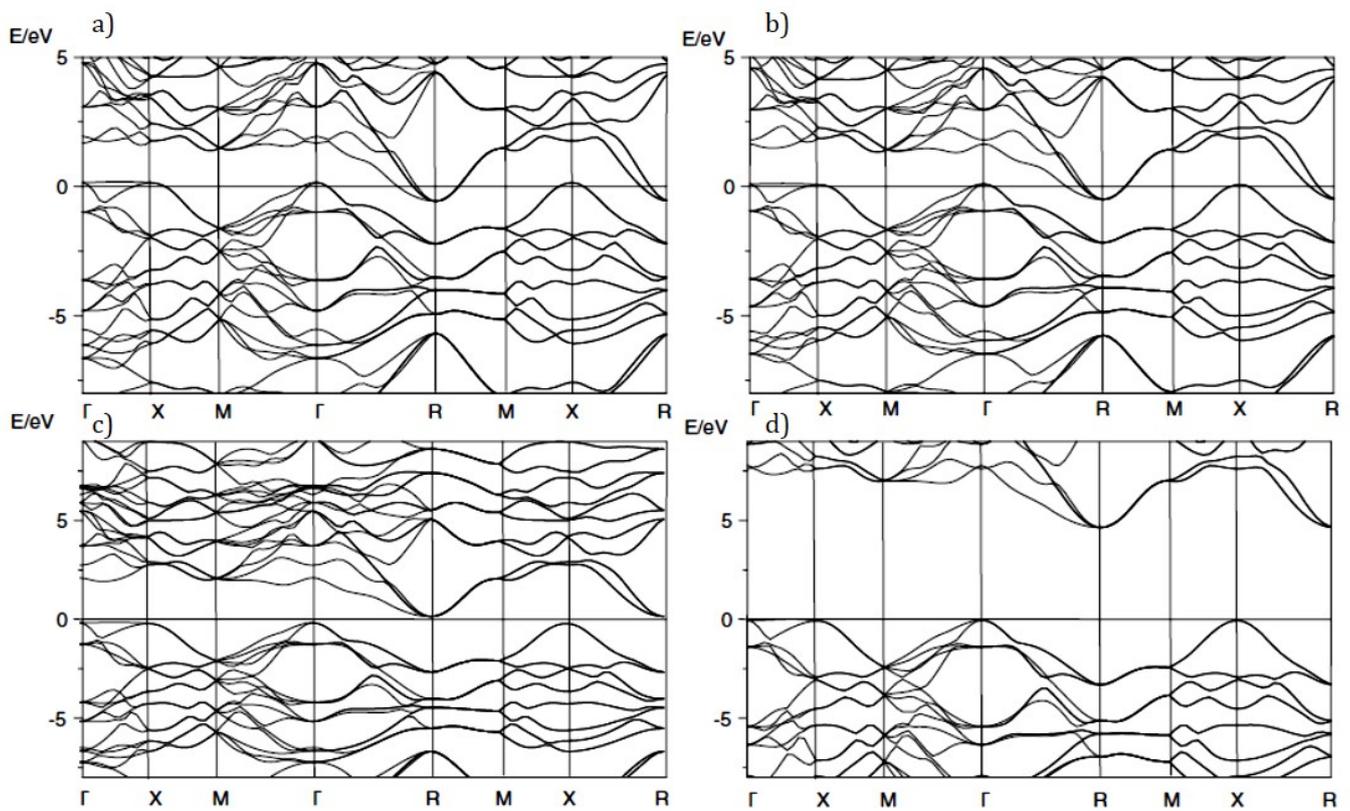


FIGURE I.27: Calcul de la structure de bande par DFT en utilisant les fonctionnelles LDA (a)), GGA (b)), B3LYP (c)) et HF (d)) pour un composé de SiP_2 massif suivant la phase cubique [162].

V. Objectifs de la thèse

Dans cette étude, on se propose de réaliser des couches minces de Si et de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant du phosphore par évaporation sous ultra-vide. Le phosphore est obtenu à l'aide d'une cellule à décomposition de GaP. La stœchiométrie $\text{SiO}_{1,5}$ permet la création de silicium en excès en quantité suffisante pour former des nanocristaux. Ces derniers sont insérés dans une matrice de SiO_2 . Des études antérieures réalisées dans l'équipe montrent une luminescence optimale des nc-Si pour la stœchiométrie $\text{SiO}_{1,5}$ [5]. Une gamme très étendue de concentrations de phosphore sera étudiée allant de quelques parties par millions à 40 at.%. Ainsi, les domaines du dopage (<1 at.%), de l'hyperdopage (>1 at.%) et de l'alliage (SiP et SiP_2) seront explorés.

L'objectif de ce travail est, par cette nouvelle approche, d'être capable de doper des nanocristaux de silicium et, si oui, de comprendre les propriétés optiques liées à l'activation du niveau électronique dû au dopant. Nous allons ainsi tenter de répondre à la question de la localisation du dopant et du comportement de la photoluminescence des nc-Si. Une des originalités de ce travail est également l'étude des propriétés de luminescence à basse température, en vue de mettre en évidence l'existence d'un état électronique associé au phosphore. La possibilité d'obtenir des résonances de plasmons de surface localisées dans les nc-Si insérés dans une matrice de SiO_2 sera également étudiée. Enfin, des alliages de SiP et de SiP_2 seront réalisés et leurs propriétés optiques, structurales et vibrationnelles seront analysées.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Sommaire

I.	Élaboration des films minces	55
I.1.	L'enceinte d'évaporation sous ultravide	55
I.2.	Cellule à décomposition de GaP	56
I.3.	Four tubulaire	57
I.4.	Four à recuit rapide	58
II.	Spectroscopie optique	59
II.1.	Photoluminescence continue	59
III.	Spectroscopie vibrationnelle	61
III.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge	61
III.1.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge des oxydes de silicium	61
III.1.2.	Dispositif expérimental	62
III.2.	Spectroscopie Raman	63
III.2.1.	Principe	63
III.2.2.	Dispositif expérimental	64
III.3.	Calculs DFT	65
IV.	Techniques de caractérisation structurale des échantillons	66
IV.1.	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)	66
IV.2.	Microscopie électronique à transmission	67
IV.2.1.	Préparation des échantillons	67
IV.2.2.	Microscopie Électronique à Transmission (MET)	69
IV.2.3.	Microscopie Électronique à Balayage en Transmission (STEM)	71
IV.2.4.	Spectroscopies associées à la microscopie électronique à transmission et à balayage	72
IV.2.4.1.	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	72
IV.2.4.2.	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	72

	IV.2.4.2.1.	Principe	72
	IV.2.4.2.2.	Couplage de l'imagerie et de la spectrométrie	74
	IV.2.5.	Microscopie Électronique à transmission Filtrée en Énergie (EFTEM)	76
	IV.2.6.	Dispositif expérimental	76
IV.3.		Spectroscopie de photoémission X (XPS)	78
	IV.3.1.	Principe	78
	IV.3.2.	Spectroscopie XPS de films minces d'oxydes de silicium	78
	IV.3.3.	Quantification en XPS	80
IV.4.		Diffraction des rayons X	81
	IV.4.1.	Principe	81
	IV.4.2.	Dispositif expérimental	81

I. Élaboration des films minces

I.1. L'enceinte d'évaporation sous ultravide

Les films minces sont élaborés à l'aide d'un évaporateur sous ultravide à 10^{-9} mbar. Il est composé de deux parties distinctes :

- un sas d'introduction qui permet de stocker jusqu'à quatre blocs de molybdène servant de support pour nos substrats. Un vide de 10^{-9} mbar est réalisé à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire.
- l'enceinte d'évaporation est composée de deux canons à électrons monocreusets, d'un canon multicreuset et de trois cellules d'effusion. Un vide de 10^{-10} mbar est obtenu grâce à une pompe primaire et une pompe cryogénique refroidie à 65 K. (figure II.1)

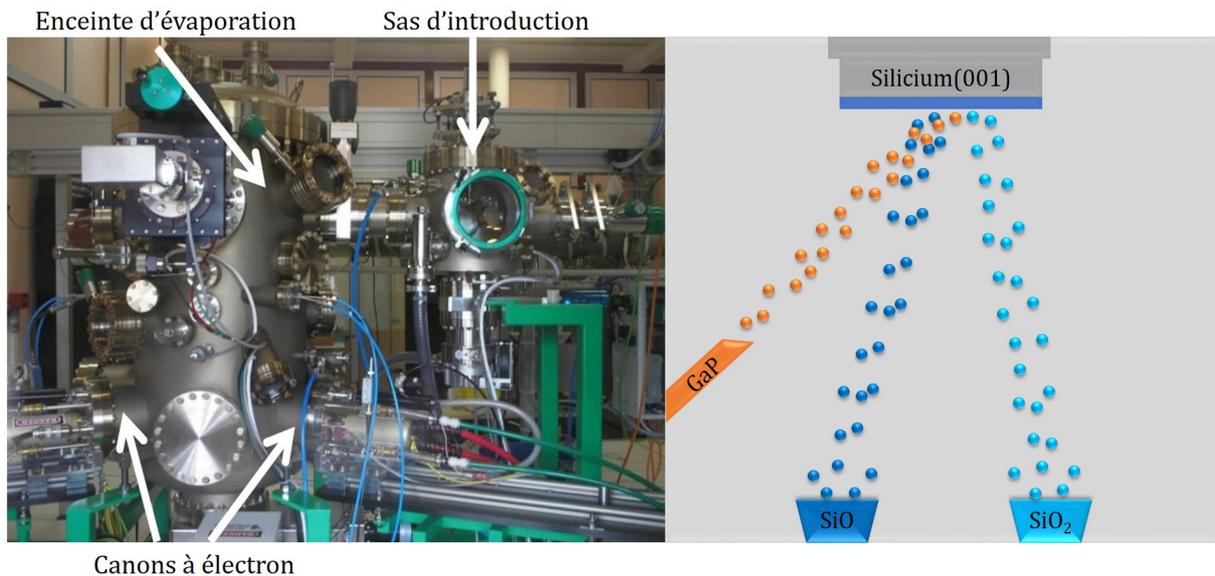


FIGURE II.1: Photographie de l'évaporateur (à gauche) et schéma de principe de l'évaporation (à droite).

Les canons à électrons monocreusets permettent de co-évaporer des sources de SiO et de SiO₂. En contrôlant la vitesse d'évaporation des deux sources indépendamment, nous pouvons contrôler la stœchiométrie de la matrice d'oxyde de silicium et ainsi former du SiO_{1,5}. Ici, les vitesses d'évaporation sont de 1Å/s pour SiO et SiO₂. L'évaporation des éléments engendre une augmentation de la pression dans l'enceinte jusqu'à 10^{-8} mbar.

Pour le dopage, nous utilisons une cellule à décomposition de GaP qui nous permet, via un contrôle de température de la cellule, d'incorporer du phosphore dans les couches minces.

De la même manière, une source de silicium est placée dans un des canons monocreusets pour élaborer des couches minces de silicium dopées au phosphore.

I.2. Cellule à décomposition de GaP

Nous utilisons une cellule à décomposition de GaP [163] pour le dopage de nos films minces d'oxyde de silicium. Des polycristaux de GaP sont chauffés jusqu'à provoquer la décomposition du GaP et la sublimation de phosphore. Pour des températures d'évaporation considérées (600 - 975 °C), la pression de vapeur du Ga est relativement faible. Celui-ci reste à l'intérieur de la cellule grâce à un filtre de piégeage qui laisse seulement s'échapper le phosphore essentiellement sous forme de molécules P_2 ou P_4 (Figure II.2). Les températures d'utilisation recommandées par le fabricant sont comprises entre 600°C et 1200°C.

Cette cellule présente un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres sources de phosphore (notamment des sources gazeuses telles que PH_3 ou des craqueurs de phosphore) :

- compatibilité avec des chambres d'évaporation ou MBE équipées de sources solides
- facilité d'utilisation (température d'utilisation entre 600°C et 1000°C)
- bon contrôle du flux de molécules P_2
- flux parasite de Gallium très faible (rapport $P/Ga > 105$)
- rapport $P_2/P_4 = 150 : 1$
- présence marginale de phosphore blanc

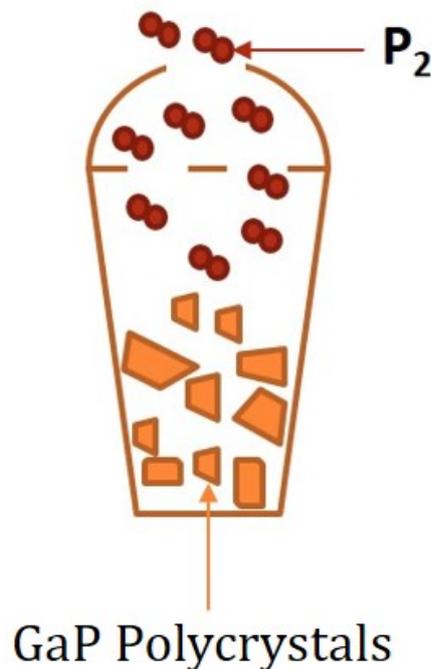


FIGURE II.2: Schéma de principe de la cellule à décomposition de GaP.

Un schéma de principe est présenté dans la figure II.2. Cette cellule a été utilisée avec succès pour le dopage de films minces de Si [163], la fabrication de diodes tunnel résonnantes à base de Si [164] et, plus récemment pour le dopage de films minces de Ge [165].

I.3. Four tubulaire

Le four tubulaire est constitué d'une partie sous vide pouvant atteindre 10^{-9} Torr permettant de recuire des échantillons jusqu'à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ par rayonnement thermique. Une autre partie permet de faire des recuits à l'air dans le but d'oxyder les échantillons. Ceux-ci sont directement insérés au centre du four tubulaire et les deux extrémités sont rebouchées pour atteindre une bonne stabilité thermique. La température du four est contrôlée à l'aide d'un thermocouple situé à côté de l'échantillon. La rampe de montée de la température se fait à une vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ jusqu'à atteindre la température indiquée. La descente en température n'est pas contrôlée. Lorsque le four arrête de rayonner, l'échantillon revient progressivement à température ambiante.



FIGURE II.3: Photographie du four tubulaire.

I.4. Four à recuit rapide

Le four à recuit rapide (RTA) (voir figure II.4) permet de faire des traitements thermiques sur nos échantillons sous atmosphère contrôlée. Tous les paramètres sont gérés automatiquement par informatique. Les recuits sont faits en deux étapes principales. La première consiste à faire plusieurs cycles de vide primaire et de remontée en pression sous atmosphère inerte (N_2) permettant de purifier l'environnement de travail et éviter les processus d'oxydation ou d'hydrogénation. La seconde consiste à monter en température avec une rampe de $5,8^\circ C/s$. Les échantillons ont été recuits à $1100^\circ C$ pendant 5 min sur un suscepteur de SiC sous flux de N_2 afin de former des nanocristaux de Si dans une matrice de silice. La température est contrôlée par un pyromètre optique.



FIGURE II.4: Photographie du four à recuit rapide.

II. Spectroscopie optique

II.1. Photoluminescence continue

La spectroscopie de photoluminescence (PL) continue est une technique de caractérisation des propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs.

Le principe consiste en l'excitation d'une densité N d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ_{exc} . Après relaxation vers le bas de la bande de conduction, une recombinaison électron-trou peut avoir lieu ce qui conduit à l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à la largeur de la bande interdite. La lumière émise est alors collectée à l'aide d'un détecteur. En PL continue, nous fixons la longueur d'onde excitatrice puis nous mesurons l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde.

Un premier montage expérimental est montré dans la figure II.5. Nous utilisons un laser à gaz He-Cd de longueur d'onde excitatrice 325 nm (3,82 eV) et de puissance moyenne 30 mW. À la sortie du laser, un miroir redirige le faisceau vers l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est collectée par une première lentille, puis est focalisée à l'aide d'une deuxième lentille sur l'entrée d'un monochromateur à réseau. Un filtre placé devant l'entrée du monochromateur permet de supprimer la longueur d'onde excitatrice. Une caméra CCD multicanal permet de mesurer en une seule fois toute la gamme spectrale comprise entre 500 et 1100 nm avec un réseau de 300 traits/mm blazé à 250 nm.

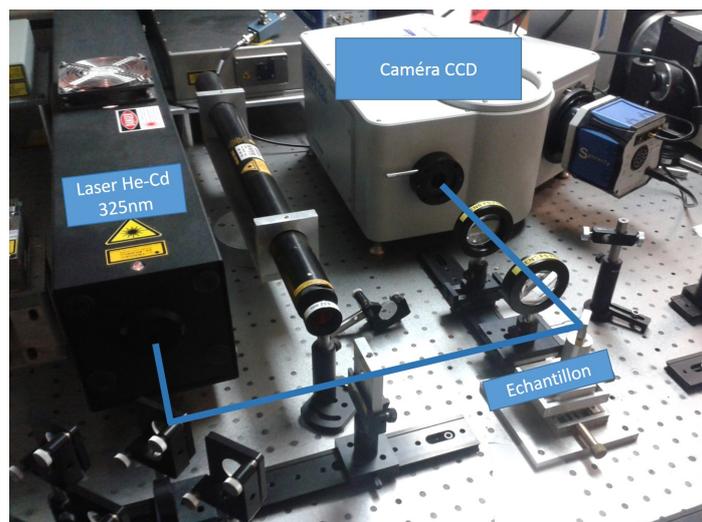


FIGURE II.5: Photographie du montage expérimental de photoluminescence

La luminescence de nos films minces peut également être étudiée en fonction de la température.

Pour cela, un cryostat est utilisé, ce qui permet de refroidir les échantillons jusqu'à 10 K grâce à une circulation d'hélium liquide. La mise en place d'un écran thermique permet d'atteindre

idéalement 4 K. Le cryostat est composé d'un porte échantillons en cuivre sur lequel on colle les échantillons avec de la laque d'argent. Le cuivre sert de conducteur thermique pour que tous les échantillons soient à la même température. Deux sondes de température sont disposées en haut et en bas du porte échantillons en cuivre. Enfin, un dispositif de chauffage est utilisé pour étudier les propriétés de luminescence en fonction de la température (Figure II.6 a)).

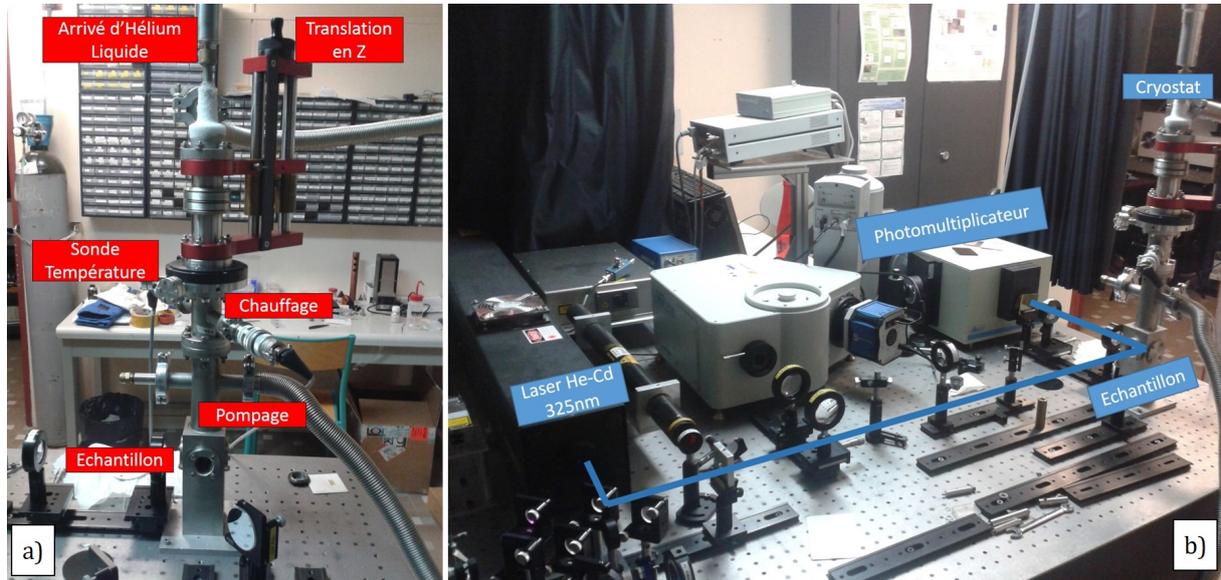


FIGURE II.6: Photographie du montage expérimental de photoluminescence à basse température a) et du cryostat b)

Le deuxième montage est composé d'un photomultiplicateur opérant dans le visible (300 – 800 nm) et d'un photomultiplicateur InGaAs opérant dans l'infrarouge (800 – 1600 nm) pour détecter les photons émis par l'échantillon (Figure II.6 b)). Le réseau utilisé possède 600 traits/mm et est blazé à 1000 nm. Tous les spectres sont ensuite corrigés de la réponse du détecteur.

III. Spectroscopie vibrationnelle

III.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet de sonder les modes de vibration des liaisons chimiques du matériau. Un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge va sonder les atomes et lorsque celui-ci atteint la même fréquence propre que le mode de vibration d'une liaison, il est absorbé. Nous allons ainsi mesurer un spectre d'absorption dans lequel chaque pic correspond à un mode de vibration particulier.

III.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge des oxydes de silicium

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet de sonder les modes de vibration des liaisons Si-O-Si. Plusieurs modes de vibration sont identifiés dans la littérature pour les oxydes de silicium.

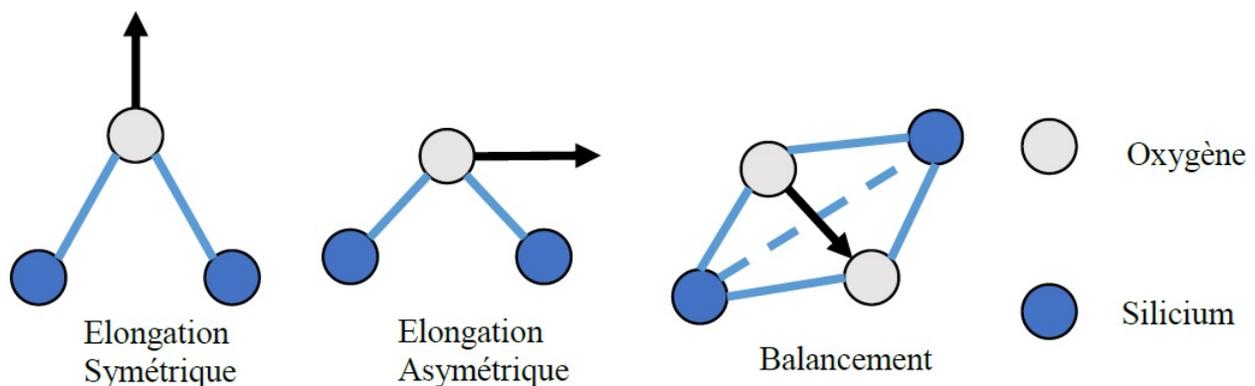


FIGURE II.7: Modes possibles de vibration des liaisons Si-O-Si

La figure II.7 présente les différents modes de vibration des liaisons Si-O-Si. Le mode d'élongation symétrique est une vibration dans le plan de la molécule dans la direction parallèle de la bissectrice. Le mode d'élongation asymétrique est une vibration dans le plan de la molécule dans la direction perpendiculaire à la bissectrice. Le balancement est une vibration qui se fait dans le plan perpendiculaire au plan formé par Si-O-Si. Les bandes d'absorption se situent respectivement à 650 cm^{-1} , 940 cm^{-1} et 500 cm^{-1} . [166]

On caractérise également les modes vibrationnels de la silice amorphe avec des bandes d'absorption situées à :

- 800 – 805 cm^{-1} (élongation symétrique)
- 1070 – 1080 cm^{-1} (élongation asymétrique en phase)
- 1100 – 1200 cm^{-1} (élongation asymétrique en antiphase)
- 450 – 465 cm^{-1} (balancement) [167-169]

La figure II.8 montre un spectre d'absorption IR mesuré sur un oxyde de silicium de stœchiométrie $\text{SiO}_{0,75}$. La position du pic principal est liée à la quantité d'oxygène présent dans la matrice. Le premier spectre mesuré sur l'échantillon non-recuit est caractérisé par un pic centré à 1000 cm^{-1} ce qui est typique de SiO . Le pic se décale avec la température de recuit jusqu'à 1080 cm^{-1} correspondant à une matrice de SiO_2 .

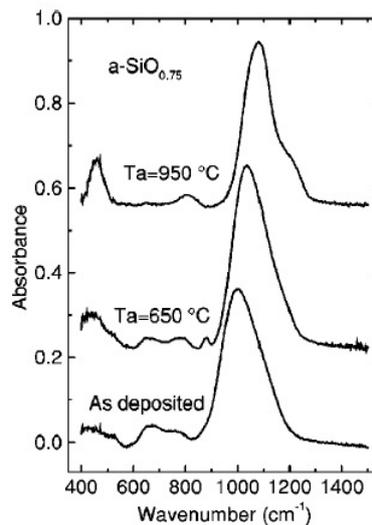


FIGURE II.8: Spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon de $\text{SiO}_{0,75}$ dans le cas d'un film non recuit et recuit à 650 °C et 950 °C.

III.1.2. Dispositif expérimental

Les spectres d'absorption infrarouge ont été mesurés par deux spectromètres d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Un Bruker Equinox 55 allant de 400 à 5000 cm^{-1} et un Bruker Vertex V70 sous vide primaire (0,2 mbar) allant de 100 à 5000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Toutes les mesures ont été réalisées en incidence normale et par transmission directe. Un spectre de référence a été réalisé sur un substrat de silicium cristallin afin d'en déduire les spectres relatifs aux films minces.

III.2. Spectroscopie Raman

III.2.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse des modes de vibration des molécules qui est basée sur l'interaction des modes de vibrations de la molécule et d'une onde électromagnétique. On envoie une onde d'énergie $h\nu$ et on détecte une onde d'énergie $h\nu'$. La différence d'énergie correspond à l'énergie d'absorption associée à la création ou la destruction d'un quantum de vibration. Ces quanta sont des valeurs intrinsèques qui dépendent de la fréquence de vibration de la molécule. On parle alors de déplacement Raman (en cm^{-1}).

Lorsque l'on excite un échantillon avec une lumière monochromatique, l'onde incidente est diffusée. On en dégage alors deux composantes : une première due à la diffusion élastique appelée diffusion de Rayleigh correspondant à la longueur d'onde du faisceau excitateur et une seconde due à la diffusion inélastique appelée diffusion Raman.

L'émission Raman est caractérisée par deux contributions symétriques par rapport à l'excitatrice. L'une en basse fréquence (Raie Stokes) et l'autre dans les hautes fréquences (Raie Anti-Stokes). Dans notre étude, nous verrons uniquement la raie Stokes qui permettra de sonder les modes de vibration des liaisons $S_i - S_i$.

L'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière crée un dipôle électrique oscillant qui rayonne à la fréquence de la source. On peut donc écrire l'onde incidente de pulsation ω :

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega t) \vec{u} \quad (\text{II.1})$$

La diffusion Rayleigh correspond au rayonnement d'un dipôle $\vec{\mu}$ résultant de l'interaction entre une onde électromagnétique \vec{E} et une particule de polarisabilité α . On a donc $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$.

La diffusion Raman, quant à elle, correspond à l'interaction entre une onde électromagnétique et une molécule vibrant avec une pulsation propre ω_v , ayant une polarisabilité dépendant du temps et qui s'écrit de la façon suivante en se plaçant dans le cas du modèle de l'oscillateur harmonique.

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \alpha b E_0 \cos(\omega_v t) \cos(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

Que l'on peut réécrire :

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha b E_0 [\cos((\omega - \omega_v)t) + \cos((\omega + \omega_v)t)] \quad (\text{II.3})$$

On remarque que deux fréquences apparaissent : une dans les basses fréquences ($\omega - \omega_v$) correspondant à la diffusion Raman Stokes et une autre dans les hautes fréquences ($\omega + \omega_v$) correspondant à la diffusion Raman anti-Stokes [2].

III.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un LabRAM HR Jobin Yvon. On utilise comme excitatrice une diode laser dont la longueur d'onde correspond à la raie verte (i.e. 532 nm). Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon à analyser grâce à un objectif de microscope (x 100). Nous utilisons une géométrie confocale dans laquelle la lumière diffusée par l'échantillon suit le même chemin que l'excitatrice. Cette dernière est ensuite filtrée avant que la lumière diffusée ne soit dirigée vers l'entrée d'un spectromètre équipé d'un détecteur CCD refroidi à -70°C (Figure II.9). Un filtre peut être disposé dans le chemin optique pour pouvoir diminuer la puissance de l'excitatrice. Un moniteur permet de modifier la tension appliquée à la diode laser.

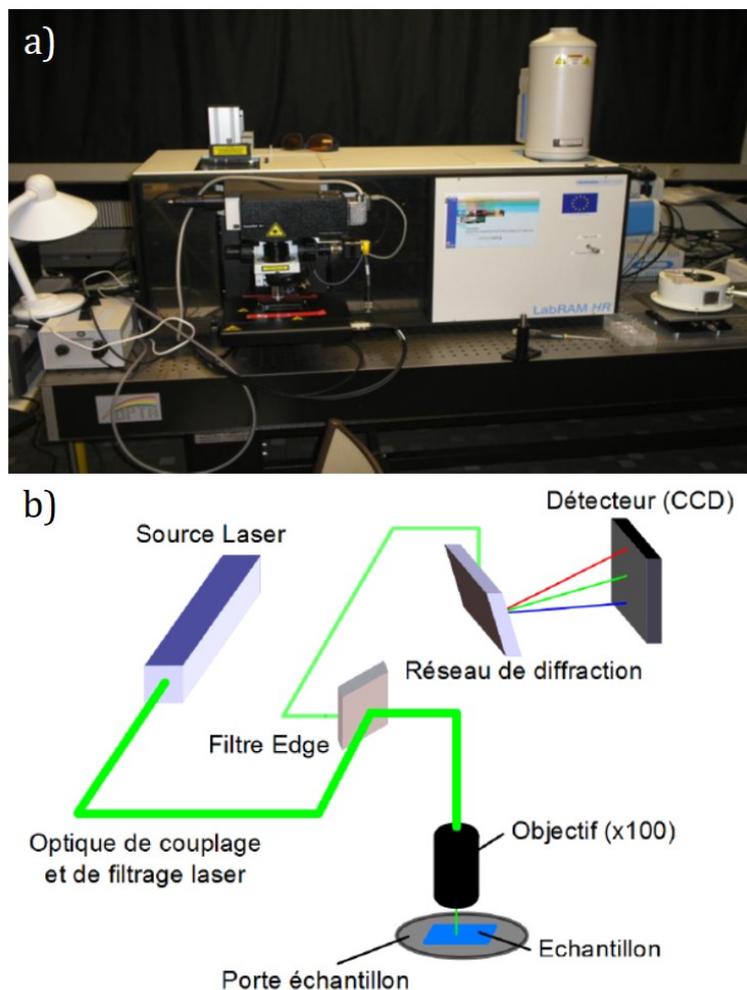


FIGURE II.9: a) Photographie du spectromètre Raman. b) Principe schématique de fonctionnement [170].

III.3. Calculs DFT

Afin de mieux comprendre les spectres d'absorption infrarouge et Raman mesurés sur les films minces de Si:P et sur les films de SiO_{1,5}:P riches en phosphore, les propriétés vibrationnelles de SiP et SiP₂ ont été étudiées de façon théorique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés par Erwan André du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME).

L'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Par conséquent, l'hamiltonien ne dépend que de ρ et seule cette grandeur est nécessaire pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Afin de calculer l'énergie des phonons, il faut trouver une fonctionnelle de la densité électronique correspondant à notre système. Divers modèles ont été étudiés depuis une trentaine d'années et la fonctionnelle B3LYP a été choisie pour notre étude. Celle-ci est efficace pour des systèmes moléculaires ou solides simples (pouvant se traiter comme des molécules) pour un rapport qualité/temps avantageux.

Lors d'une première étape, il est nécessaire de créer la maille primitive du système étudié à l'aide des positions atomiques et des relations de symétrie liées au groupe d'espace. Ensuite, le logiciel Crystal calcule l'énergie du système et modifie légèrement la position des atomes afin d'optimiser la géométrie et de rechercher un minimum d'énergie.

Afin de calculer les fréquences Raman et infrarouge, on se place dans l'approximation d'un potentiel harmonique où tous les atomes sont reliés entre eux par des ressorts parfaits. Les contributions anharmoniques sont totalement négligées et peuvent être une source d'erreur sur la position des fréquences. Généralement, les fréquences sont légèrement surestimées. Les cristaux de SiP et SiP₂ sont caractérisés par une structure en feuillets (cf. chapitre I) avec des interactions de type Van der Waals entre feuillets. Ces dernières ne sont pas prises en compte dans les calculs.

Pour calculer l'intensité Raman et infrarouge, le système est excité par un champ électrique extérieur et un calcul en perturbation est réalisé jusqu'au deuxième ordre.

IV. Techniques de caractérisation structurale des échantillons

IV.1. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La spectroscopie de masse d'ions secondaires permet de mesurer la composition chimique, élémentaire ou isotopique d'un échantillon. Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ion Cs^+ , de pulvériser la surface pour ioniser les atomes et de détecter, avec un spectromètre de masse, les ions provenant de l'échantillon. C'est donc un moyen d'investigation destructif mais qui permet de sonder en profondeur l'échantillon. Ceci est très utile pour caractériser des multicouches qui ont des compositions différentes et pour avoir une information sur chacune des couches de manière individuelle.

Grâce à cette technique, nous pouvons avoir une information sur le dopage, à la fois sur la localisation spatiale (multicouches par exemple) et, si l'on dispose d'échantillons de référence, sur l'aspect quantitatif. Ici, les mesures sont données en quantités relatives et non absolues puisque le dispositif de mesure n'est pas étalonné. Les analyses sont faites en fonction du temps et non de l'épaisseur. Les échantillons non-recuits étant relativement homogènes et de composition chimique constante et sachant que l'épaisseur des couches déposées est d'environ 200 nm, nous pouvons associer les temps de mesure à une épaisseur.

Le dispositif utilisé est un spectromètre de modèle IMS 7f de Cameca. Il utilise une source d'ions Césium avec une tension d'accélération de +10kV et une intensité de 0,5 nA. La zone analysée est caractérisée par un diamètre de 33 μm . Un diaphragme est utilisé pour limiter les effets de bord. La résolution en masse est définie par le ratio M/dM où dM est la différence entre deux masses. Pour le spectromètre de masse utilisé, sa valeur est de 5000. Cela permet notamment de résoudre la différence entre les masses ^{31}P de ^{30}SiH . Les mesures sont réalisées par Denis Mangin de l'IJL.

IV.2. Microscopie électronique à transmission

IV.2.1. Préparation des échantillons

L'étude en microscopie électronique à transmission nécessite des échantillons de faible épaisseur transparents aux électrons. Les zones exploitables doivent être, en épaisseur, inférieures à 100 nm. Pour ce faire, une série d'étapes a été réalisée afin de préparer des lames minces propres et exploitables.

- La première étape consiste à découper des tranches de largeur égale à 2 mm à l'aide d'une scie à fil diamanté. L'échantillon est collé sur un support en aluminium avec de la colle cristal thermofusible qui est soluble dans l'acétone. La couche mince est positionnée face au support afin de la protéger des dommages que le fil pourrait induire. Ensuite, chaque morceau est nettoyé par des bains successifs d'acétone et d'éthanol afin d'enlever les résidus de colle et les poussières pouvant se déposer. Un "sandwich" est ensuite réalisé avec 4 bandes d'échantillons. L'utilisation d'une colle époxyde (environ 200 nm d'épaisseur) permet de les fixer entre eux comme le montre la figure II.10. Les tranches d'échantillons sont orientées avec la couche mince vers le centre du "sandwich". Quatre morceaux d'échantillon sont nécessaires pour avoir un ensemble solide et ainsi permettre d'avoir quatre zones exploitables lors de l'étude en microscopie. La colle utilisée est encore liquide à température ambiante. Le sandwich est disposé dans une presse permettant de faire une couche de colle fine et compacte. Un recuit à 120 °C pendant 15 min va permettre de faire polymériser la colle époxyde. Une seconde découpe à la scie à fil diamanté est réalisée afin d'obtenir des tranches de 1 mm d'épaisseur comme le montre la figure II.10.

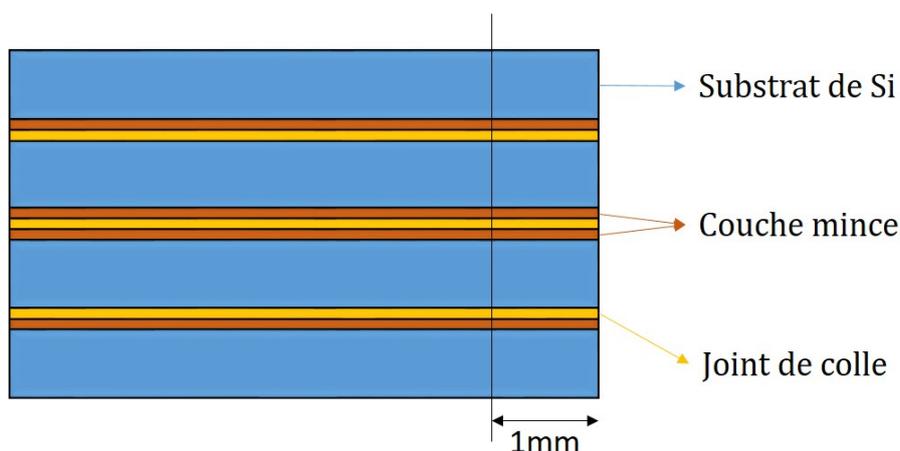


FIGURE II.10: Schéma du "sandwich" réalisé par le collage de 4 bandes d'échantillons.

- La deuxième étape consiste à amincir les morceaux. Pour cela, la méthode du Tripod, développé pour l'amincissement du silicium, a été utilisée. Tout d'abord, le Tripod est aligné par le réglage de trois pieds afin que celui-ci soit plan. Ce réglage est fait à l'œil, par

visée. Deux des pattes sont réglables en hauteur et la troisième est fixe. L'échantillon est fixé avec de la colle cristal sur cette troisième constituée d'une tige de Pyrex. Ce support est préalablement poli avec un papier de granulométrie de $30\ \mu\text{m}$ et $6\ \mu\text{m}$ afin d'en assurer la planéité et d'y laisser des rayures de polissage qui permettront d'effectuer la mise au point sur la surface du verre au microscope optique, en mode réflexion. Un microscope optique inversé permet de mesurer l'épaisseur de l'échantillon par mesure de la différence de hauteur de mise au point entre le support en pyrex et la surface de l'échantillon.

- Ensuite, l'amincissement se fait en deux étapes. La première consiste à réaliser une face polie, plane et propre et la deuxième consiste à retourner l'échantillon et de polir la seconde face en biseau afin d'obtenir un bord aminci. Pour atteindre la transparence aux électrons, le polissage se fait par étape avec plusieurs papiers de granulométrie de 30, 15, 6, 3, 1 et $0,5\ \mu\text{m}$. Un drap est ensuite placé pour finir l'amincissement à la silice colloïdale permettant de faire disparaître les dernières rayures et aspérités de la surface. Une dernière étape consiste à nettoyer la lame, sur le drap préalablement nettoyé, avec de l'eau distillée pour enlever la silice restante. Cette dernière étape réalisée, l'échantillon doit être retourné. Ensuite, les deux pieds réglables sont ajustés pour donner un angle d'environ $0,50^\circ$ comme le montre la figure II.11. Toutes les étapes de polissage sont alors réitérées en contrôlant, à chaque moment, l'épaisseur et en réduisant la vitesse de rotation du disque de polissage pour ne pas détériorer l'échantillon. Lors des deux derniers papiers de granulométrie 1 et $0,5\ \mu\text{m}$, l'épaisseur ne peut plus être mesurée puisqu'elle est trop faible. Or, le silicium devient transparent aux photons rouges pour des épaisseurs inférieures à $10\ \mu\text{m}$, puis aux jaunes. Le polissage par silice colloïdale permet l'apparition de franges d'interférences en bord de lame indiquant la transparence électronique de l'échantillon et l'obtention d'un bord de lame droit. L'échantillon est ensuite nettoyé avec de l'eau distillée.



FIGURE II.11: Schéma de l'amincissement de l'échantillon.

- Une fois l'amincissement réalisé, une grille de titane, servant de support, est collée sur la lame mince à l'aide d'une colle époxyde qui ne se dissout pas dans l'acétone ni l'éthanol. Une grille de titane a été utilisée au lieu des traditionnels supports en cuivre pour prévenir la diffusion à froid du cuivre dans le silicium. Après que la colle ait polymérisé (une nuit), le support en pyrex est directement plongé dans l'acétone pour décoller la lame mince. Après plusieurs nettoyages à l'acétone et à l'éthanol, la lame mince est prête.
- Juste avant d'introduire la lame mince dans le microscope, celle-ci est fixée sur le porte échantillon du microscope et un nettoyage est réalisé avec un nettoyeur plasma "Solarus" de marque Gatan. Il permet de nettoyer les derniers résidus de colle et de décontaminer

la lame. L'échantillon est ainsi soumis à un plasma d'argon et d'oxygène pendant 8 min. Il peut maintenant être étudié en microscopie électronique à transmission.

IV.2.2. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission conventionnelle permet de créer une image d'un échantillon mince et transparent en l'exposant à un faisceau cohérent et parallèle d'électrons hautement énergétiques. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon et réaliser des images.

Le microscope peut fonctionner suivant deux modes : le mode diffraction et le mode image (figure II.12). L'objet-image utilisé par la lentille intermédiaire sera différent selon le mode voulu (imagerie ou diffraction), via l'insertion d'un diaphragme et la variation des courants des lentilles intermédiaires. Le MET permet donc d'observer l'espace direct (mode image) et l'espace réciproque (mode diffraction).

La compréhension et l'interprétation de ces contrastes sont complexes puisque les différentes conditions d'observation en imagerie vont mettre en avant différents types de contrastes.

- Le contraste d'absorption est visible principalement si tous les faisceaux d'électrons transmis, diffractés et diffusés sont collectés, en l'absence de diaphragme, pour former l'image. L'absorption du composé va fortement dépendre de la densité électronique de celui-ci. Lorsque celui-ci a une densité électronique faible, l'intensité sera plus forte (apparaît en clair) et lorsqu'il a une densité électronique élevée, l'intensité sera plus faible (apparaît en sombre). Par exemple, le silicium et la silice ont une densité électronique relativement proche et le contraste entre ces deux composés sera faible. À l'inverse, l'inclusion d'éléments lourds ayant une densité électronique plus élevée, il sera caractérisé par une intensité plus faible (apparaît en sombre).
- Le contraste de diffusion est visible suivant l'utilisation du faisceau transmis ou l'utilisation du faisceau uniquement diffusé. Lorsque les centres diffuseurs sont arrangés de façon périodique dans l'espace, les ondes diffusées interfèrent entre elles. Les interférences constructives produites dans certaines directions donneront une intensité diffractée. Le mode champ clair collectera uniquement le faisceau transmis. Les régions, qui diffractent, auront une intensité diffractée nulle. À l'inverse, le mode champ sombre collectera uniquement les faisceaux diffractés sélectionnés qui apparaîtront avec une intensité diffractée forte. Une faible contribution liée au Z moyen des éléments sondés agit également sur l'intensité diffractée.
- Le contraste de phase est visible par les interférences créées par la différence de phase entre le faisceau transmis et le faisceau diffracté. Ainsi, une image interférentielle est formée et la distance mesurée entre les lignes d'égale intensité est liée à la distance interplans. Ce mode correspond à la haute résolution (HRTEM).

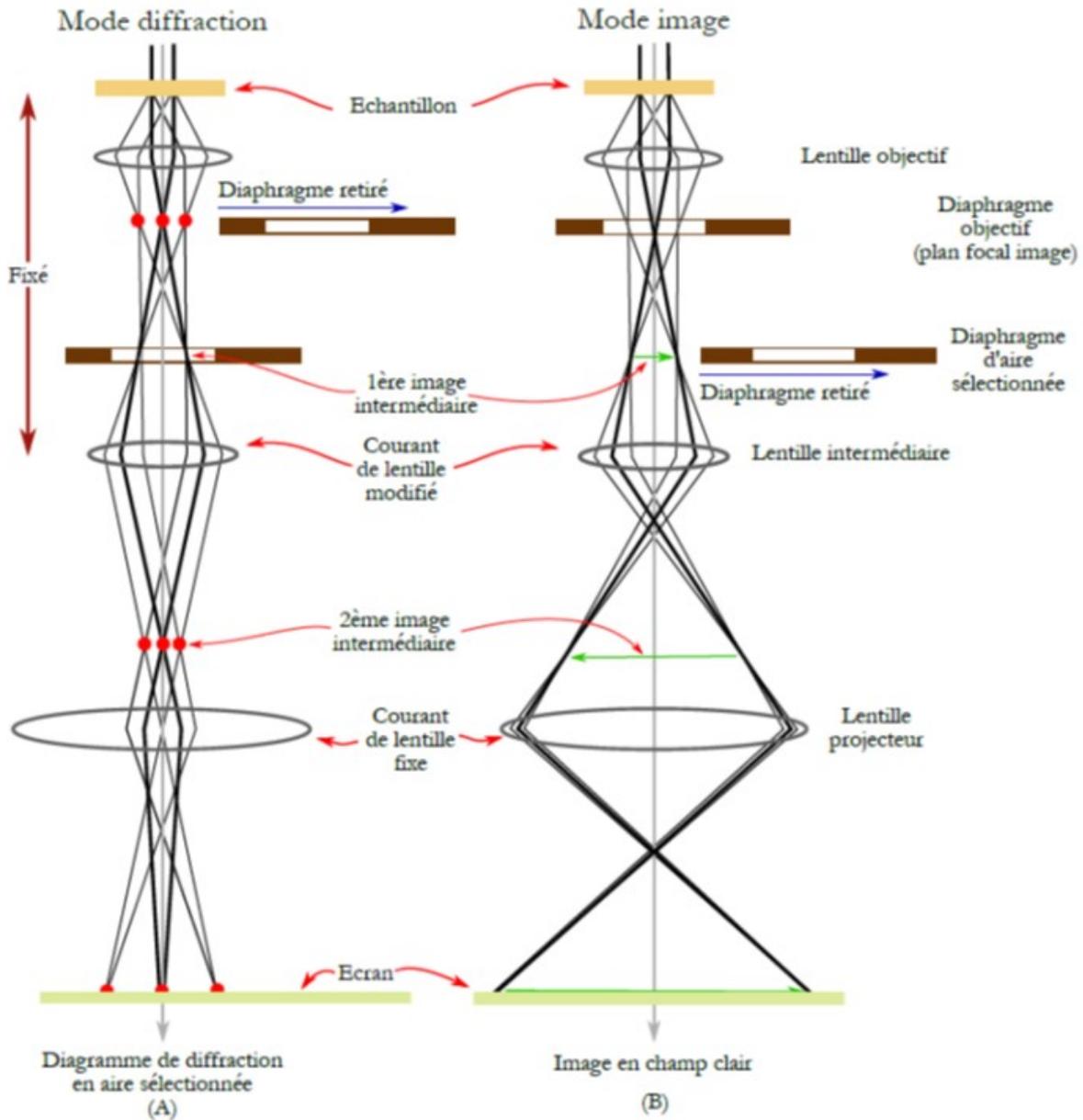


FIGURE II.12: Schéma simplifié des modes de fonctionnement du MET avec en (A) le mode diffraction et en (B) la mode image [171].

IV.2.3. Microscopie Électronique à Balayage en Transmission (STEM)

La microscopie électronique à balayage en Transmission (STEM) permet de former une image en balayant la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons convergent. En synchronisant la réponse d'un détecteur à celui du déplacement du faisceau, une image électronique peut être recomposée où l'intensité contenue dans chaque pixel est liée à la réponse du détecteur (figure II.13).

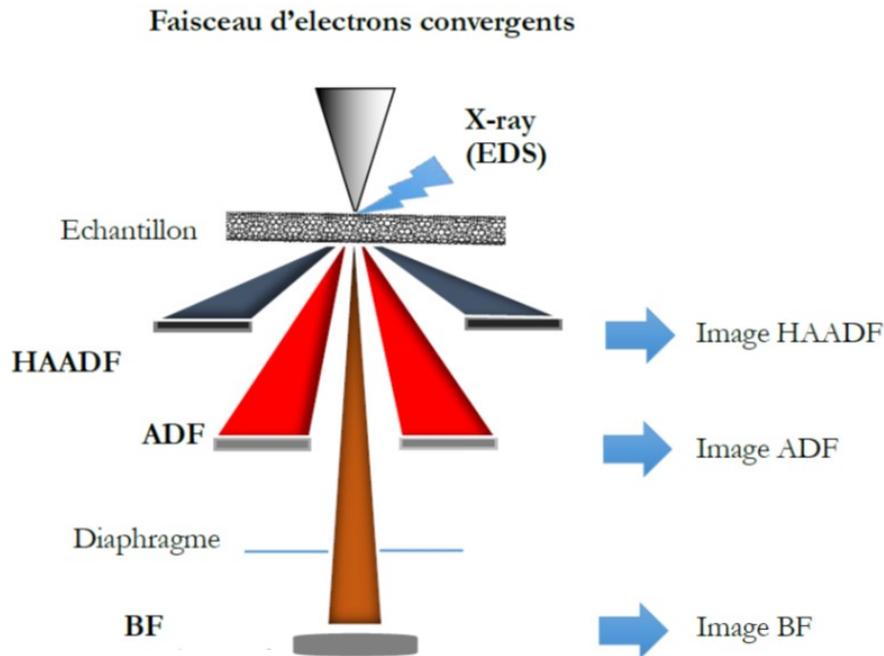


FIGURE II.13: Schéma de principe du Microscopie Électronique à Balayage en Transmission. Les angles de collection correspondent aux différents détecteurs associés à l'architecture du JEOL ARM-200F Cold FEG [171].

La figure II.13 décrit le schéma de principe du STEM avec la position des différents détecteurs. Le champ sombre annulaire est réalisé à l'aide d'un détecteur annulaire sur lequel on a projeté les faisceaux diffractés. Un premier détecteur annulaire est utilisé pour collecter les électrons diffusés aux grands-angles et former une image avec les électrons diffusés de façon incohérente HAADF (*High Angle Annular Dark Field*). Le rendement de diffusion aux grands-angles dépend essentiellement du numéro atomique Z de l'atome étudié. Les zones riches en atomes lourds apparaîtront avec une intensité diffusée forte et à l'inverse des éléments légers apparaîtront avec une intensité diffusée faible. Un second détecteur annulaire est placé aux angles médians afin de collecter les électrons diffractés (ADF). Le détecteur BF (*Bright Field*) correspond au champ clair et collecte le faisceau transmis.

IV.2.4. Spectroscopies associées à la microscopie électronique à transmission et à balayage

IV.2.4.1. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

L'EDS permet d'identifier les espèces chimiques présentes dans la lame mince. L'interaction entre le faisceau et les structures électroniques des éléments composant l'échantillon permet l'émission de photons X. Chaque élément a une structure électronique propre correspondant à des énergies de photon X données, ce qui correspond à une empreinte spectrale propre à chaque élément. Ainsi, le spectre enregistré permet l'identification des espèces chimiques et en étudiant les rapports d'intensité des raies d'émission, il est possible de quantifier les éléments présents dans l'échantillon, à l'exception des éléments plus légers que le carbone (énergie d'émission trop faible pour pouvoir être détectée ou discriminée par les détecteurs actuels).

Les spectres EDS sont réalisés à partir d'une image STEM qui définit la zone à analyser. En mode STEM, le faisceau convergent permet soit une analyse ponctuelle, soit de faire de la cartographie spectroscopique par balayage du faisceau dans des zones de l'échantillon bien définies (spectres-images).

IV.2.4.2. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

IV.2.4.2.1. Principe

Lorsque le faisceau d'électrons traverse l'échantillon, l'interaction avec la matière génère des processus de diffusion inélastique. Alors, une partie de l'énergie des électrons incidents est perdue et, est transférée à l'échantillon par excitation des électrons de valence ou des niveaux de cœur. La figure II.14 décrit le schéma de principe de l'EELS. Les excitations peuvent correspondre à des processus individuels comme des ionisations ou des excitations intra-/inter-bandes ou des processus collectifs de type plasmon ou phonon. Chaque élément chimique ayant une structure électronique unique, les énergies mises en jeu sont caractéristiques des éléments sondés. La spectroscopie EELS est réalisée avec les électrons incidents qui ont perdu de l'énergie par diffusion inélastique.

Comme présentée dans la figure II.15, un spectre EELS présente plusieurs régions caractéristiques :

- Les faibles pertes d'énergie sont à basse énergie (0-50eV). Le premier pic, appelé pic de perte nulle (0-1eV), correspond aux électrons n'ayant subi aucune perte d'énergie ou dont la perte d'énergie est trop faible pour être résolue. La seconde partie (1-50eV) correspond à des interactions soit individuelles, comme des excitations inter-/intra-bandes, soit collectives de type plasmon. Cela permet d'accéder aux propriétés plasmoniques et diélectriques du matériau.

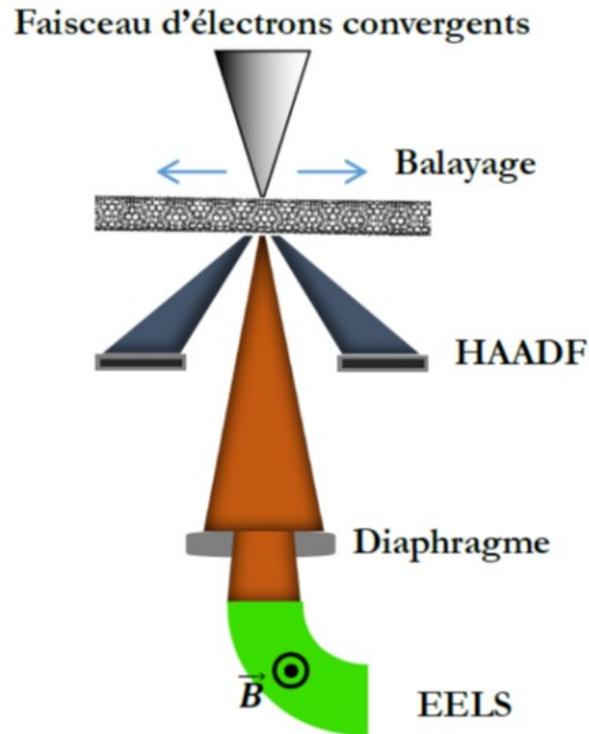


FIGURE II.14: Schéma d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons dans un STEM [171].

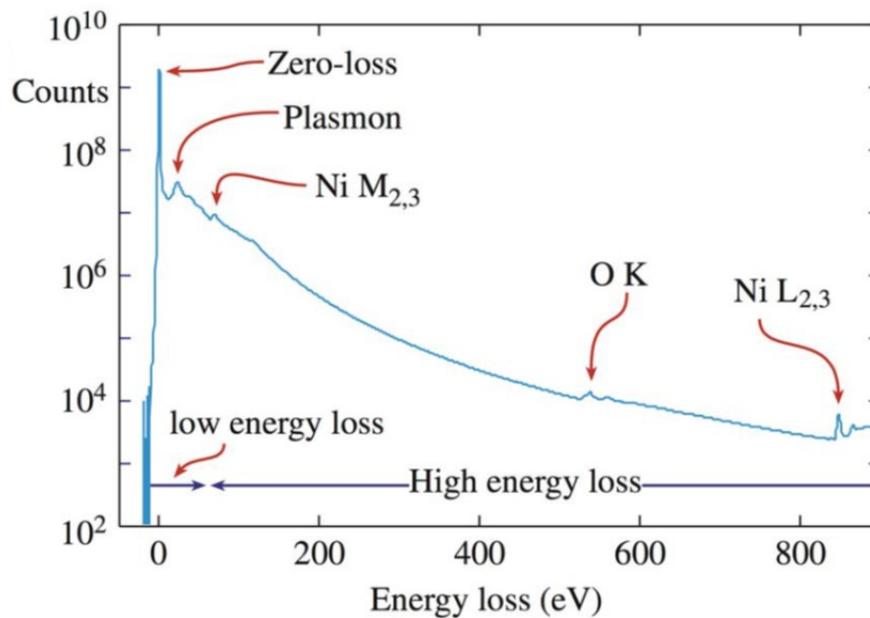


FIGURE II.15: Spectre EELS d'un oxyde de nickel affiché en échelle log pour l'intensité [171].

- Les hautes pertes d'énergie sont à plus haute énergie (50-4000eV). Elles correspondent aux pertes lointaines associées aux phénomènes d'ionisation des électrons de cœur. Pour chaque élément chimique, un seuil lui sera associé pour les différentes transitions électroniques (K, L, M, etc.). Pour cette étude, le seuil L de Si^0 est à 99 eV, celui du Si^{4+} (SiO_2) est à 104 eV et celui du phosphore est à 132 eV. Les seuils sont alors sensibles à l'élément chimique, à leurs degrés d'oxydation et à leurs environnements locaux.

IV.2.4.2.2. Couplage de l'imagerie et de la spectrométrie

En mode STEM EELS, des cartographies peuvent être réalisées. Comme le montre la figure II.16, le faisceau balaye l'échantillon. Le spectre-image est construit en enregistrant dans chaque pixel un spectre EELS. La somme des spectres permet de reconstruire l'image spectrale de la zone balayée. Contrairement à un pointé, le temps d'acquisition est bien plus important et une dérive de l'échantillon peut être observée. Le logiciel est équipé d'un système de suivi de la dérive par comparaison d'images permettant de corriger la position de l'échantillon en temps réel.

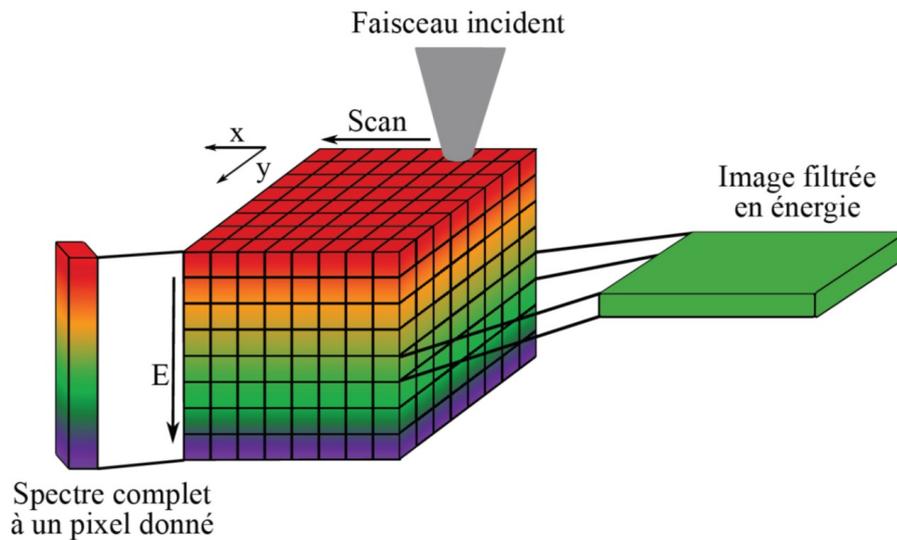


FIGURE II.16: Schéma représentatif d'un spectre-image. Un balayage dans le plan x-y est réalisé et pour chaque pixel, un spectre EELS est enregistré [171].

Les spectres-image bruts doivent être traités pour, par exemple, corriger la dérive énergétique du spectromètre ou distinguer les effets dus à des différences d'épaisseur dans la zone analysée. Il faut d'autre part éliminer le fond continu pour rendre les spectres plus lisibles. La dérive en énergie est corrigée en prenant comme référence le pic de perte nulle. Le spectre n'est pas directement exploitable puisqu'un signal de fond continu se superpose avec les seuils d'ionisation. Un ajustement est réalisé sur un spectre de perte d'énergie avant le début du seuil selon une simple loi de puissance de la forme :

$$I = AE^{-r} \quad (\text{II.4})$$

avec A et r sont des paramètres ajustables et E la perte d'énergie.

La contribution des diffusions multiples est éliminée des spectres afin de corriger les phénomènes dus à l'épaisseur des lames minces. Pour pouvoir distinguer la silice du silicium et extraire le signal du phosphore, des spectres de référence du silicium et de la silice ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux effectués sur les échantillons. Par la méthode des moindres carrés multiple linéaire (Multiple linear least squares), les spectres de référence sont ajustés sur chaque spectre extrait du spectre-image. Le résultat de ce traitement permet de connaître la pondération de silicium et de silice dans chaque pixel. Un spectre résiduel est également réalisé afin de vérifier que toutes les contributions ont bien été ajustées. Ainsi, une cartographie par élément chimique peut être construite pixel par pixel. Ces résultats sont montrés par la suite dans le chapitre IV.

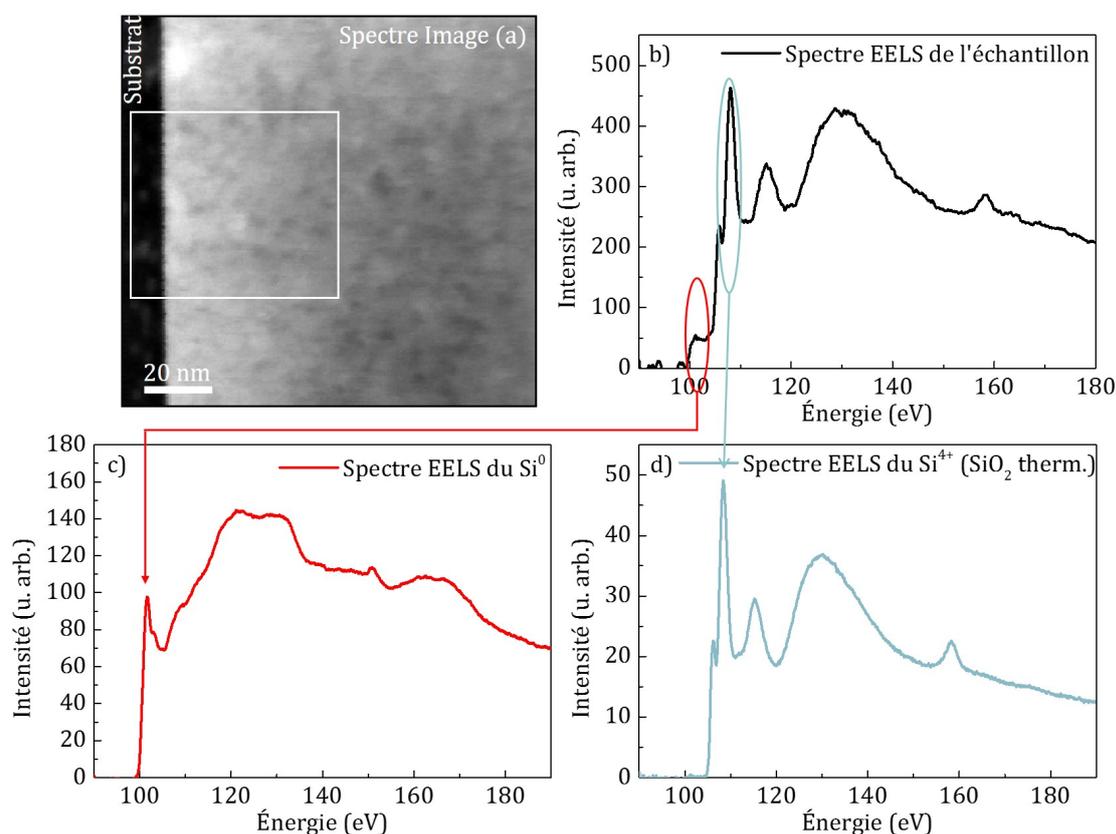


FIGURE II.17: a) Spectre image d'un film de $\text{SiO}_{1,5}$ non-dopé et recuit à 1100°C . b) Spectre EELS intégré dans la région délimitée en blanc du spectre image. Spectre EELS de référence c) du Si^0 (silicium) et d) du Si^{4+} (silice).

La figure II.17 a) montre un spectre-image réalisé à partir d'un échantillon d'oxyde de silicium $\text{SiO}^{1,5}$ sans phosphore et recuit à 1100°C déposé sur un substrat de silicium. Le spectre EELS de la région indiquée en blanc est représenté dans la figure II.17 b). Ce spectre contient les signatures du silicium (Si^0) avec son seuil L à 99 eV et de la silice (Si^{4+}) avec son seuil L à $102\text{-}104\text{ eV}$. Les

spectres de référence sont présentés dans la figure II.17 c) et d) respectivement pour le silicium (Si^0) et la silice (Si^{4+}).

Lorsque l'échantillon contient du phosphore, le spectre résiduel montre une contribution avec un seuil vers 129 eV correspondant au seuil L du phosphore [172]. En choisissant un spectre résiduel typique et en effectuant le traitement par la méthode de moindre carré multiple linéaire avec les spectres de références, il est possible d'identifier et de localiser le phosphore dans les échantillons.

IV.2.5. Microscopie Électronique à transmission Filtrée en Énergie (EFTEM)

Les images de microscopie électronique à transmission filtrée en énergie sont effectuées en mode MET, en réalisant les images uniquement avec les électrons ayant subi une certaine perte et dans un intervalle en énergie. La gamme en énergie, avec laquelle est réalisée l'image, est choisie pour mettre en valeur un certain type de perte. Par exemple, les énergies caractéristiques des plasmons dans le silicium et dans SiO_2 n'ont pas les mêmes valeurs (17 eV pour le silicium et 23 eV pour la silice) [173].

IV.2.6. Dispositif expérimental

L'ensemble des images de microscopie a été réalisé avec un microscope ARM-200F Cold FEG à l'Institut Jean Lamour. Une tension d'accélération de 200 kV ou de 80 kV peut être utilisée. À 200 kV, la résolution spatiale est meilleure, mais l'énergie transmise par le faisceau peut endommager l'échantillon (recuit, amorphisation, détérioration). Puisque la silice se décompose très rapidement sous un faisceau électronique à 200 kV, une tension d'accélération de 80kV a été choisie pour notre étude afin de ne pas détruire les échantillons lors de leur observation. Le microscope permet de faire de la microscopie électronique à transmission conventionnelle et il est équipé du mode STEM. Le condenseur du microscope est pourvu d'un correcteur d'aberrations sphériques pour pouvoir illuminer l'échantillon avec un faisceau convergent très cohérent et atteindre la résolution atomique en mode STEM. La résolution point par point du microscope à 80 kV est de 1,8 Å en MET et il est possible d'atteindre 0,9 Å en STEM.

Trois détecteurs sont positionnés à différentes hauteurs dans la colonne et permettant d'enregistrer simultanément des signaux BF, ADF et HAADF. Un dernier détecteur annulaire est positionné en dessous du détecteur BF, à l'entrée du filtre d'énergie. Deux caméras CCD de marque Gatan installée l'une dans la colonne, l'autre en bout du filtre d'énergie permettent d'enregistrer des images en mode TEM ou de réaliser de la spectroscopie pour celle installée au bout du filtre d'énergie. Le microscope est également équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie X à dispersion d'énergie (EDS) et d'un filtre en énergie post colonne permettant de faire de la spectroscopie EELS et de l'imagerie filtrée. Le microscope est équipé d'un canon à électron

dans lequel les électrons sont émis par une cathode froide de 0,3 eV ce qui a un intérêt dans la résolution spatiale à faible tension d'accélération (aberrations chromatiques des lentilles) et pour la résolution spectrale en spectroscopie de perte d'énergie. Le microscope est équipé d'un filtre post colonne de type Quantum ER de la marque Gatan. Il permet de réaliser de l'imagerie filtrée en énergie ou de la spectroscopie de perte d'énergie. Il possède la capacité de réaliser une acquisition simultanée de deux spectres dans deux gammes spectrales différentes (technique appelée *Dual-EELS*). En effet, si on veut pouvoir effectuer les corrections de dérive d'énergie du spectromètre et si on veut pouvoir effectuer les corrections d'épaisseur de l'échantillon, il est nécessaire d'enregistrer simultanément à la fois les pertes faibles, le pic de perte nulle et le spectre des pertes à haute énergie, sur la même zone. La différence d'intensité entre le pic de perte nulle et les pertes à haute énergie étant de plusieurs ordres de grandeur, il est nécessaire d'enregistrer deux zones spectrales avec des temps d'acquisition différents (typiquement $5 \cdot 10^{-5}$ et 0,02 s), un spectre pour les faibles pertes d'énergies et l'autre pour les hautes pertes d'énergies en raison de la dynamique de la caméra qui sert de détecteur. D'autre part, la configuration du spectromètre ne permet pas d'avoir plus de 900 eV entre le début de chaque spectre à 80 kV en mode dual EELS. Pour cette raison, seuls les seuils L de Si et de P ont été enregistrés simultanément avec le pic de perte nulle, les seuils K de Si et P étant respectivement vers 1839 eV et 2146 eV.

IV.3. Spectroscopie de photoémission X (XPS)

IV.3.1. Principe

L'irradiation de l'échantillon avec un faisceau de rayons X d'énergie déterminée (raie $MgK\alpha$ à 1253,6 eV ou raie $AlK\alpha$ à 1486,6 eV) permet d'arracher des électrons (ou photoélectrons) possédant une énergie cinétique donnée par : $E_C = h\nu - E_L - \Phi_S$ avec E_L l'énergie de liaison de l'électron et Φ_S son travail de sortie.

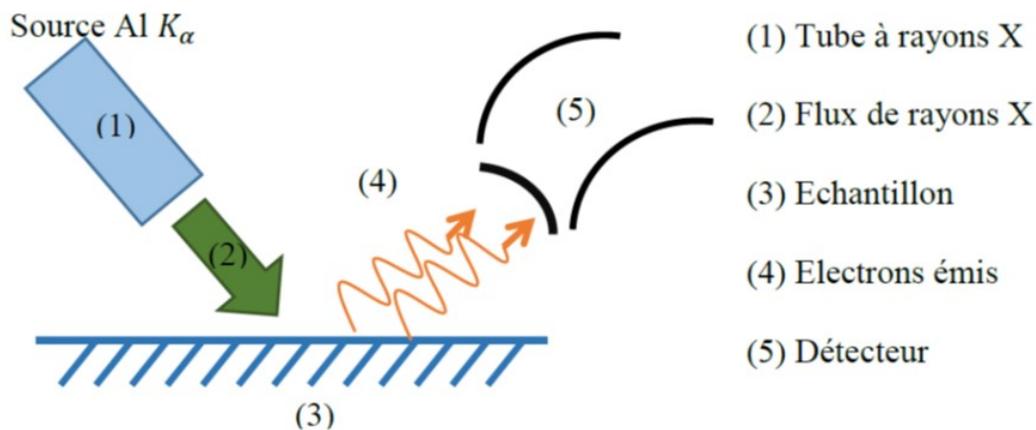


FIGURE II.18: Schéma de principe de la spectroscopie de photoémission X [5].

Du fait des multiples interactions, le libre parcours moyen des électrons dans le matériau est très faible, il est généralement limité à quelques dizaines d'Angströms. Ainsi, seuls les électrons provenant des premiers plans atomiques de l'échantillon seront analysés. Il s'agit donc d'une technique d'analyse chimique de la surface de nos échantillons.

Lorsque les échantillons ont vu l'air, des résidus carbonés (groupes CH_3) sont présents à la surface de l'échantillon. Afin d'éviter la présence de tels contaminants, un bombardement par un plasma d'argon est utilisé pour nettoyer la surface.

IV.3.2. Spectroscopie XPS de films minces d'oxydes de silicium

La spectroscopie XPS permet non seulement d'identifier les espèces chimiques présentes mais également de connaître l'état d'oxydation de celle-ci et leur environnement chimique.

La figure II.19 montre les spectres XPS des niveaux de cœur de Si 2p et P 2p en fonction de la température de recuit d'un film mince contenant des nanocristaux de silicium dans une matrice de SiO_2 . Le niveau de cœur Si 2p, est caractérisé par un pic situé à 99 eV correspondant à un degré d'oxydation Si^0 . Lorsqu'un atome de silicium est entouré d'oxygène pour former un oxyde de silicium, son état d'oxydation va varier de Si^{2+} à Si^{4+} suivant qu'il est lié à un, deux ou trois atomes d'oxygène. La position du niveau de cœur Si 2p va alors varier de 102 à 104 eV.

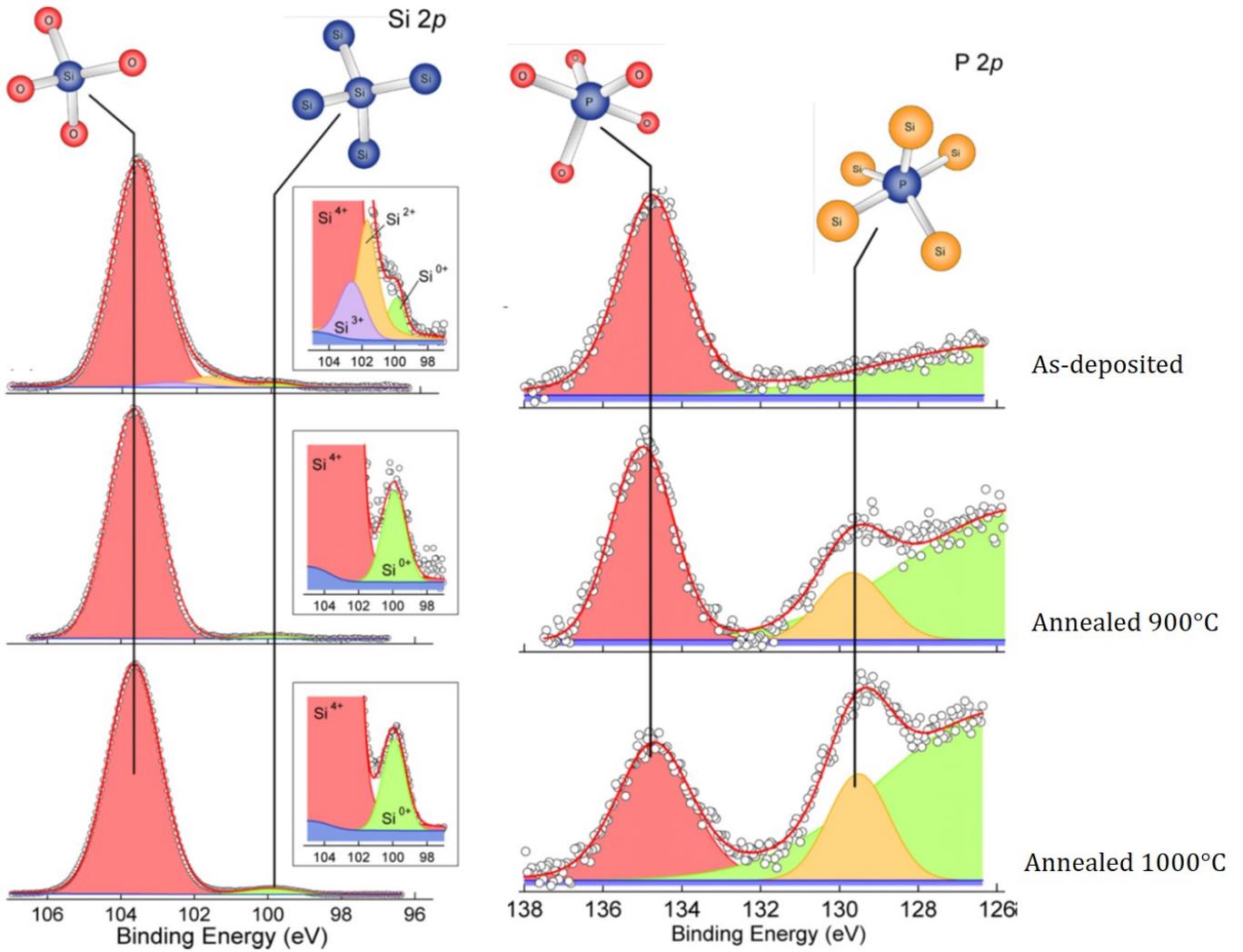


FIGURE II.19: Niveaux de cœur Si 2p (gauche) et P 2p (droite) en fonction de la température de recuit du film mince [77].

Le niveau de cœur P 2p est situé à 129 eV dans le cas où le phosphore est lié à du silicium et à 135 eV dans le cas où le phosphore est lié à de l'oxygène.

Le niveau de cœur O 1s est situé à 532 eV lorsque les atomes d'oxygène sont entourés d'atomes de silicium.

IV.3.3. Quantification en XPS

La quantification XPS est directement réalisée par le logiciel CasaXPS. Le calcul réalisé par celui-ci est détaillé pour la quantification du phosphore dans une matrice d'oxyde de silicium.

Pour mesurer la concentration X_P de phosphore, les aires des contributions des différents éléments chimiques présents sont relevées et le calcul suivant est réalisé :

$$X_P = \frac{\frac{A_P}{N_P}}{\frac{A_P}{N_P} + \frac{A_O}{N_O} + \frac{A_{Si}}{N_{Si}}} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

avec X_P la concentration en phosphore,

A_P , A_O et A_{Si} les aires respectives des pics associés au phosphore, oxygène et silicium.

N_P , N_O et N_{Si} les facteurs de normalisation respectifs associés au phosphore, oxygène et silicium.

Les facteurs de normalisation N_E contiennent les corrections dues à l'élément étudié E et au dispositif expérimental.

Il s'exprime par :

$$N_E = \lambda_E \times \sigma_E \quad (\text{II.6})$$

avec σ_E la section efficace.

Le calcul de λ_E est plus complexe et dépend du système utilisé. Une relation universelle reliant λ et l'énergie cinétique est utilisée [174, 175].

$$\lambda = \frac{538d}{E_{kin}^2} + 0.13\sqrt{d^3 E_{kin}} \quad (\text{II.7})$$

avec d exprimé en Å qui correspond à une distance caractéristique de l'atome étudié, et E_{kin} l'énergie cinétique de transition de l'élément en eV.

En prenant en compte l'ensemble de ces paramètres, et à partir des spectres expérimentaux, les concentrations de chaque élément peuvent être calculées en atome%.

IV.4. Diffraction des rayons X

IV.4.1. Principe

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure des matériaux cristallins. Un faisceau de rayons X, de longueur d'onde de l'ordre de la distance interatomique (2-3Å), interagit avec la matière suivant un processus de diffusion élastique. Lorsque celui-ci rencontre un réseau ordonné d'atomes, les ondes diffusées interfèrent entre elles. Les interférences constructives donnent une onde diffractée caractérisée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \times \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.8})$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant deux plans de la même famille (h,k,l), n un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction et λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement diffracté. La mesure du diagramme de diffraction montre l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle θ . Cet angle est relié, par la loi de Bragg, à une distance interatomique d_{hkl} et donc à un plan (h,k,l) caractéristique d'une structure cristallographique. Chaque diagramme est unique et donnera des positions de pics de diffraction et des intensités dépendant de l'élément chimique et de la structure de la maille élémentaire. Des bases de données recensant toutes les structures étudiées jusqu'alors permettent d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux étudiés.

Il est possible de faire des mesures de diffraction de rayon X en incidence rasante. Dans ce cas, l'angle d'incidence α du faisceau est tel que celui-ci pénètre plus ou moins profondément dans la matière. Plus l'angle d'incidence α est petit et plus la profondeur de pénétration sera faible. Ce mode de diffraction est particulièrement approprié pour l'étude de couches très minces. En effet, le signal provenant du substrat sera fortement atténué et les structures cristallines provenant du film mince seront exaltées.

IV.4.2. Dispositif expérimental

Un diffractomètre Haute Résolution X'Pert Pro MRD fabriqué par PANalytical est utilisé pour mesurer des diagrammes de diffraction X en incidence rasante. Une tension de 45 kV et 40 mA et la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) ont été utilisées pour la mesure. Un monochromateur hybride au sein du montage optique (équipé d'un monochromateur et d'un miroir) permet d'être monochromatique tout en conservant du flux. Un détecteur PIXcel est monté sur un support qui permet de l'utiliser en mode linéaire (1D). Les diagrammes ont été réalisés en 2θ de 10 à 90° avec un angle d'incidence de 2°.

Chapitre III

Étude du matériau SiP en couche mince

Sommaire

I.	Élaboration des couches minces SiP _x	86
I.1.	Contrôle de la concentration en phosphore	86
I.2.	Détermination de la concentration en phosphore	88
II.	Propriétés structurales et optiques des couches minces de SiP _x	92
II.1.	Étude vibrationnelle des films minces en fonction de la concentration en phosphore	92
II.1.1.	Influence de la concentration en phosphore sur les spectres Raman des films minces	92
II.1.1.1.	Caractérisation des structures amorphes	92
II.1.1.2.	Caractérisation des structures cristallisées	93
II.1.2.	Modélisation de la signature Raman et discussion	95
II.1.3.	Influence de la concentration en phosphore sur l'absorption infrarouge des films minces	97
II.1.3.1.	Caractérisation des films amorphes	97
II.1.3.2.	Caractérisation des films recuits	98
II.2.	Caractérisation structurale des films minces en fonction de la concentration en phosphore	100
II.2.1.	Mise en évidence du composé SiP par diffraction des rayons X	100
II.2.2.	Étude de la structure et de la composition chimique de SiP par microscopie électronique à transmission et spectroscopies associées	103
II.2.2.1.	Microstructure de la couche mince	103
II.2.2.2.	Détermination de la composition chimique des cristaux	104
II.2.2.3.	Mise en évidence de la structure orthorhombique de SiP	106
II.2.2.3.1.	Axe de zone [100]	106

	II.2.2.3.2. Axe de zone [310]	107
II.3.	Photoluminescence de films minces en fonction de la concentration en phosphore	110
III.	Influence d'une couche barrière de SiO ₂ sur la croissance des films	113
III.1.	Influence de la couche barrière de SiO ₂ sur les propriétés vibrationnelles des échantillons.	113
III.1.1.	Caractérisation du composé SiP par spectroscopie Raman . . .	113
III.1.2.	Caractérisation de la phase de SiP par spectroscopie d'absorption infrarouge	114
III.2.	Influence de la couche barrière de SiO ₂ sur la structure des échantillons .	116
III.2.1.	Modification de la structure de la couche mince avec la barrière de SiO ₂	116
III.2.2.	Influence de la barrière de SiO ₂ sur la microstructure des films minces	120

Introduction

Les couches minces de silicium amorphe sont bien connues dans la littérature [51]. En les recuisant, celles-ci cristallisent sous la forme de polycristaux de silicium et, lorsqu'elles sont dopées avec du phosphore, la quantité de porteurs libres augmente. La conductivité du matériau cristallin peut alors être contrôlée, ce qui est intéressant pour l'industrie de la microélectronique [176]. La plupart des études concernent le domaine des faibles concentrations, correspondant au domaine du dopage (<1%), mais n'explorent pas la possibilité de former des alliages.

Le diagramme d'équilibre du système Si-P montre la possibilité de former des alliages de SiP et de SiP₂ [66]. Le premier cristallise dans une phase orthorhombique dans le groupe d'espace (36) *Cmc2₁* [149] alors que le second cristallise soit dans une phase orthorhombique, de groupe d'espace (55) *Pbam* [150], soit dans une phase cubique, de groupe d'espace (205) *Pa $\bar{3}$* [151]. Les phases orthorhombiques présentent une structure de type lamellaire, potentiellement intéressante pour la fabrication de matériaux 2D [177]. La littérature n'est pas très riche concernant les propriétés vibrationnelles et optiques de ces matériaux et seule leur structure cristalline a été décrite.

Dans ce chapitre, on propose d'étudier des couches minces de silicium contenant différentes concentrations en phosphore allant des faibles concentrations jusqu'à l'alliage et d'en faire la caractérisation vibrationnelle, structurale et optique. L'originalité du travail repose sur élaboration par évaporation sous ultravide et l'utilisation d'une cellule à décomposition de GaP permettant l'incorporation de phosphore dans la couche mince.

Dans une première partie, l'incorporation du phosphore dans les couches minces avec la cellule à décomposition de GaP sera étudiée et la concentration en phosphore des films minces élaborés sera déterminée.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude des propriétés structurales et optiques des films minces élaborés. On montrera notamment la formation d'un composé de SiP que l'on caractérisera complètement.

Dans une troisième partie, l'influence d'une barrière de diffusion de silice sur les propriétés physiques des films minces sera étudiée.

I. Élaboration des couches minces SiP_x

Afin d'élaborer des couches de silicium contenant différentes quantités de phosphore, un évaporateur sous ultravide a été utilisé. L'évaporation du silicium se fait à l'aide d'un canon à électrons avec une vitesse de 1 Å/s. La quantité de silicium déposé est contrôlée par un oscillateur à quartz. L'épaisseur de silicium déposé sera maintenue égale à 200 nm pour tous les échantillons. Une cellule à décomposition de GaP permet l'incorporation de phosphore dans la couche mince. Le silicium et le phosphore sont déposés en même temps pour créer un matériau homogène sur toute l'épaisseur. Le phosphore est impossible à détecter avec précision avec un oscillateur à quartz. En effet, celui-ci a un coefficient de collage avec le quartz extrêmement faible [158, 178-180] ce qui rend la mesure très imprécise.

Ainsi, le contrôle et la mesure de la concentration en phosphore dans les couches ne peuvent pas être réalisés pendant l'élaboration et doivent être faits a posteriori.

I.1. Contrôle de la concentration en phosphore

Afin d'obtenir différentes concentrations de phosphore dans le matériau, l'influence de la température de la cellule de GaP, unique paramètre ajustable, sera étudiée de 600 à 950°C. Pour cela, deux échantillons avec une structure multicouche ont été élaborés.

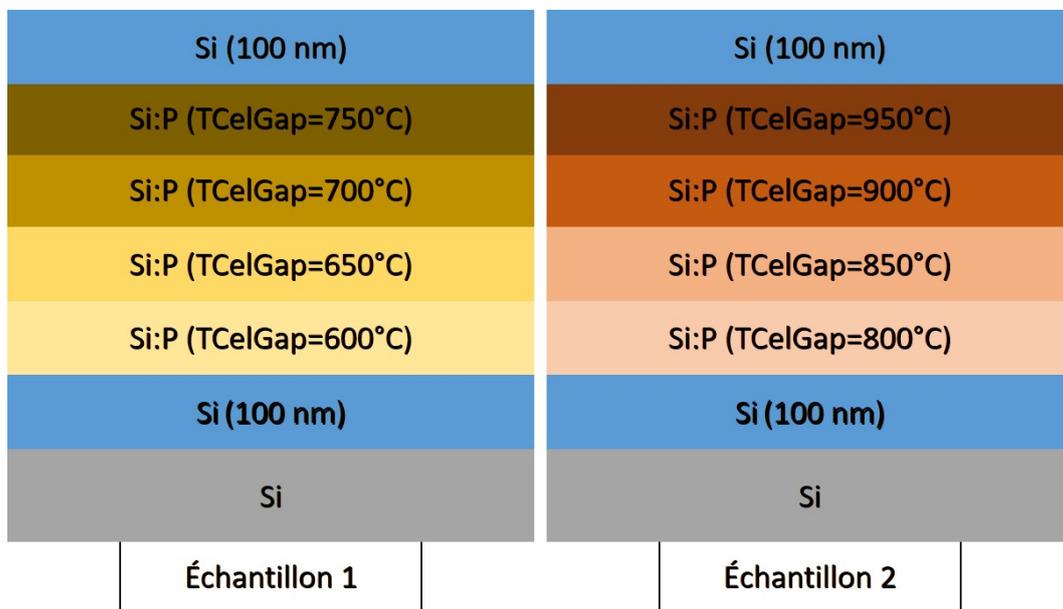


FIGURE III.1: Schéma des multicouches composées d'une couche de silicium pur, de quatre couches de silicium évaporées avec différentes températures de cellule GaP et une dernière couche de silicium pur.

Le premier échantillon est composé d'une couche de 100 nm de silicium pur, suivi de quatre couches de 100 nm de silicium avec une quantité de phosphore correspondant à des températures

de cellules de GaP comprises entre 600 et 750°C, avec un pas de 50°C. La dernière couche est une couche de 100 nm de silicium réalisée avec un cache mécanique placée devant la cellule de GaP, la cellule étant maintenue à 750°C. Le deuxième échantillon suit la même logique sauf que les températures de cellule GaP sont, cette fois, comprises entre 800 et 950°C comme l'indique la figure III.1.

Dans la figure III.2 sont présentées les mesures SIMS des deux échantillons pour le phosphore 31 (seul isotope stable du phosphore). Le signal de celui-ci est représenté en fonction de la profondeur analysée. La mesure en noir correspond à l'échantillon 1 et la mesure en rouge correspond à l'échantillon 2.

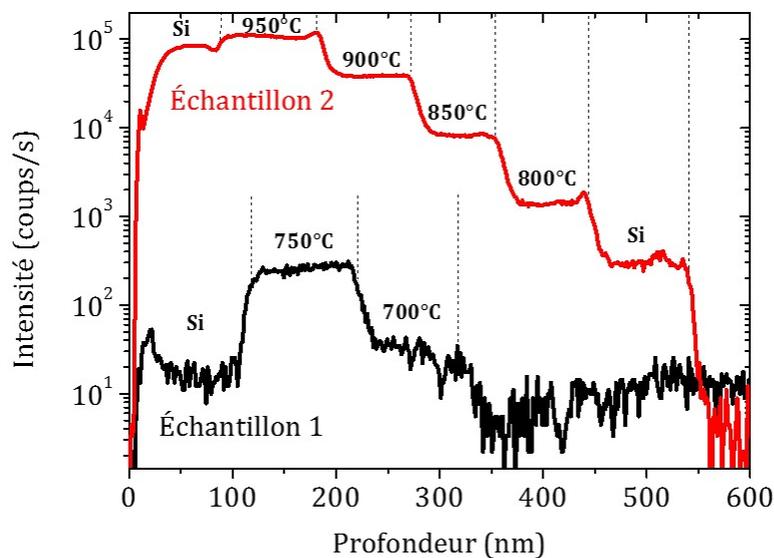


FIGURE III.2: Analyse par SIMS de la composition en phosphore 31 des échantillons 1 et 2 non-recuits.

Tout d'abord, la courbe noire montre du bruit pour des températures inférieures à 700°C. Cela indique que, si du phosphore est présent dans cette couche, sa quantité est inférieure à la limite de détection. Ensuite, les différentes couches contenant du phosphore montrent des paliers horizontaux sur une profondeur de 100 nm. Cela montre que l'incorporation du phosphore dans la couche mince de silicium se fait de manière homogène. De plus, la quantité de phosphore introduite dans la couche mince augmente bien avec la température de la cellule. Enfin, un signal est mesuré dans la dernière couche de silicium pur. Cela est surprenant car le phosphore n'est pas introduit intentionnellement. Pendant le dépôt de cette dernière couche, la cellule GaP était encore maintenue à 750°C. Malgré la présence du cache mécanique, la vapeur de phosphore (molécule P₂, P₄) reste présente dans l'enceinte et peut contaminer la couche mince. Par ailleurs, le phosphore est connu pour son effet de rémanence.

Concernant l'échantillon 2 (courbe rouge), les deux couches réalisées avec le cache mécanique contiennent également du phosphore puisque la cellule GaP était portée respectivement à

800°C et 950°C pendant le dépôt, pour la première et dernière couche. Les différentes couches de silicium contenant du phosphore montrent des paliers horizontaux qui augmentent avec la température de la cellule. On confirme bien la répartition homogène du phosphore dans chacune des couches et on démontre le contrôle de la quantité de phosphore par la température de la cellule à décomposition de GaP.

L'effet de rémanence du phosphore est un problème lors des évaporations. En effet, pour élaborer plusieurs couches à la suite, la présence de phosphore due à la rémanence ne peut être exclue. De plus, l'élaboration d'un film non-dopé devient difficile. Il faut attendre plusieurs heures avant d'atteindre un environnement pauvre en phosphore ou alors purger l'enceinte grâce à une remise à l'air ou en faisant des cycles d'azote. D'autres équipes utilisent un sublimateur de titane afin de piéger le phosphore rémanent dans l'enceinte. Cependant, l'enceinte utilisée pour ces élaborations n'en est pas équipée. Nous avons donc choisi d'attendre une journée entre chaque évaporation afin de minimiser la quantité de phosphore rémanent et, pour les couches non-dopées, nous avons réalisé des cycles de pompage à l'azote.

I.2. Détermination de la concentration en phosphore

Afin de déterminer la concentration en phosphore dans les échantillons, nous allons établir une courbe d'étalonnage à l'aide des mesures SIMS. Comme nous n'avons pas de standard permettant de donner la concentration absolue en phosphore, la concentration relative en fonction de la température de cellule à décomposition de GaP sera établie. La figure III.3 a) montre le ratio de $[P]/([Si]+[O]+[P])$ avec la profondeur d'analyse de l'échantillon, où [C] désigne le signal SIMS de l'espèce C.

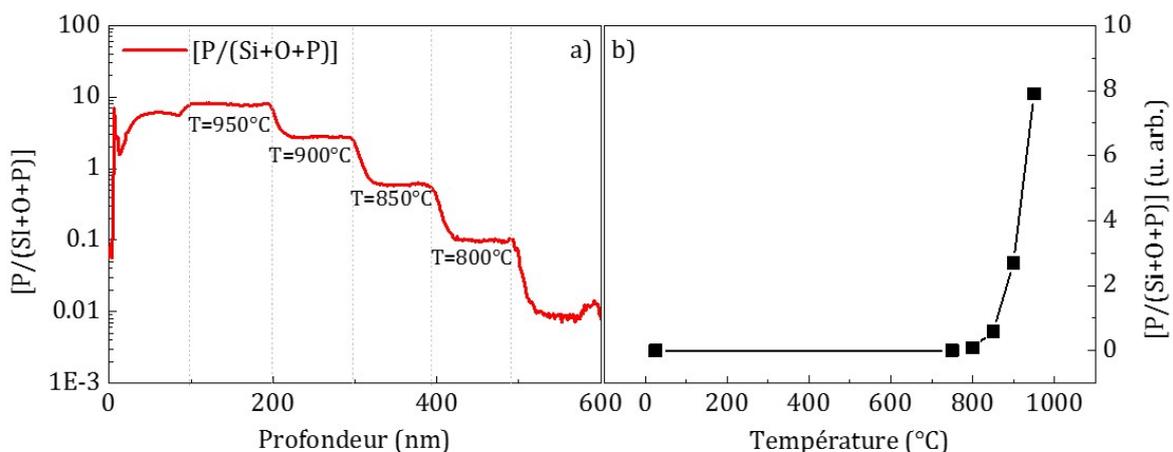


FIGURE III.3: a) Analyse SIMS du ratio $[P]/([Si]+[O]+[P])$ de l'échantillon en multicouche recuit à 1100°C. b) Ratio $[P]/([Si]+[O]+[P])$ en fonction de la température de la cellule de GaP.

L'évolution est comparable à celle observée à la figure III.2. Pour chaque palier, une valeur

relative est relevée et on l'associe à une température de cellule GaP (figure III.3 b). La variation de la concentration relative du phosphore en fonction de la température de cellule GaP est ainsi obtenue.

À présent, la concentration absolue en phosphore d'un échantillon doit être déterminée afin d'avoir une valeur étalon permettant de déterminer la courbe d'étalonnage.

Pour cela, une étude par XPS a été menée. Un échantillon préparé avec une température de cellule GaP égale à 890°C a été élaboré pour servir d'étalon.

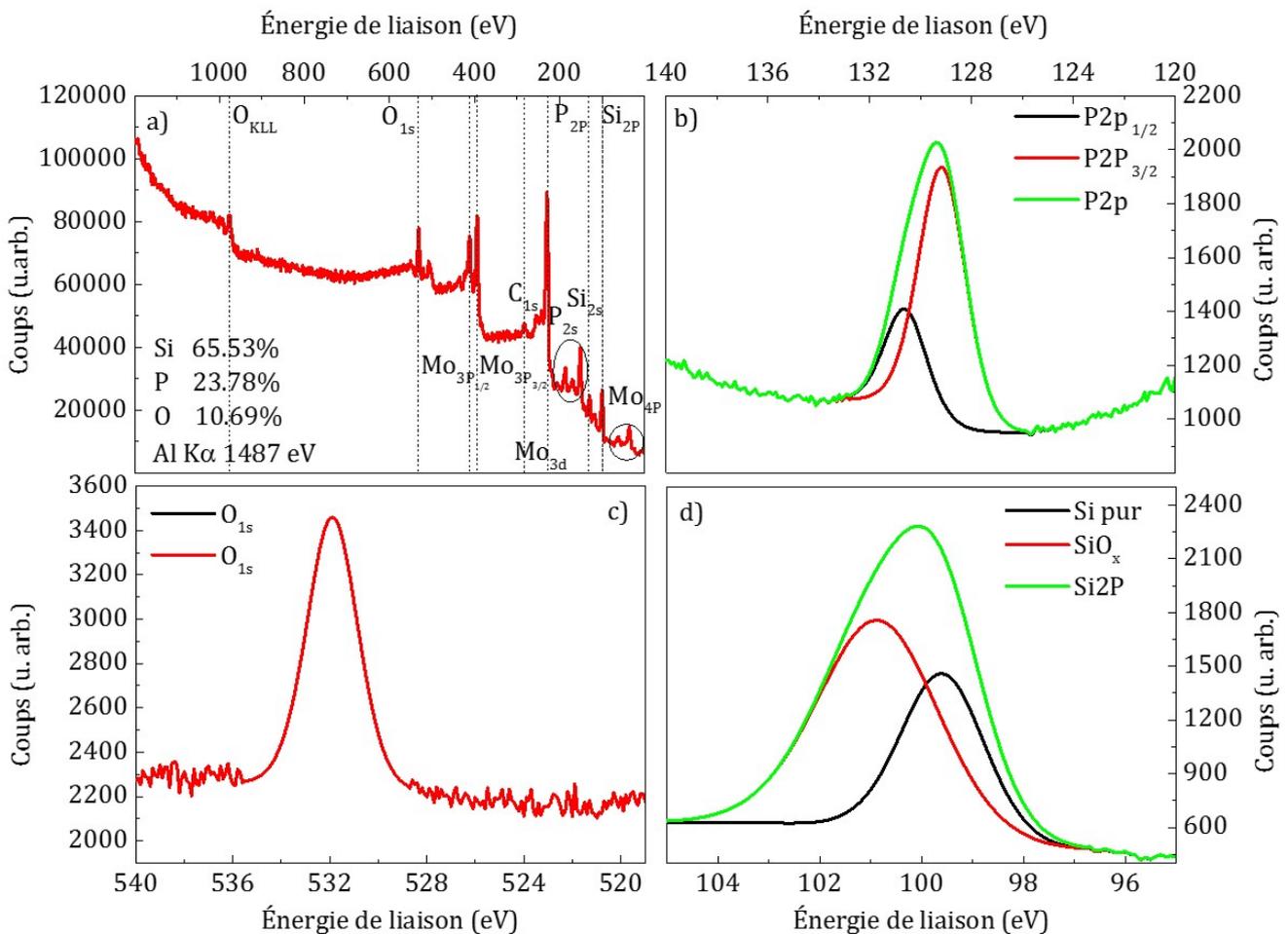


FIGURE III.4: a) Spectre général XPS de l'échantillon de silicium contenant 24% de phosphore recuit à 1100°C . b) Spectre du niveau P 2p. c) Spectre du niveau O 1s. d) Spectre du niveau Si_{2p}. Ces spectres ont été réalisés avec une anode d'aluminium K α à 1487 eV.

La figure III.4 a) montre le spectre général mesuré sur cet échantillon. Plusieurs pics sont observés dont ceux du silicium 2p et 2s respectivement à 99 eV et 149 eV, du phosphore 2p et 2s respectivement à 131 eV et 189 eV ou celui de l'oxygène 1s à 532 eV. Les contributions à 35, 230, 393 et 410 eV correspondent au molybdène qui sert de support pour l'échantillon et une contribution à 284,5 eV correspond au niveau 1s du carbone qui vient des contaminants présents à

la surface de l'échantillon. Les spectres b), c) et d) sont des spectres acquis avec une meilleure résolution afin de mieux résoudre les pics des différents niveaux de cœur. Ces derniers correspondent respectivement aux niveaux de cœur P 2p, O 1s et Si 2p. La raie de cœur P 2p peut être déconvoluée en deux contributions provenant des raies P 2p_{3/2} et P 2p_{1/2} situées respectivement à 130 et 131 eV et correspondant à du phosphore entouré par des atomes de silicium [77]. La raie de cœur O 1s ne présente qu'une seule contribution à 532 eV caractéristique des oxydes de silicium [181]. Et enfin, la raie de cœur de Si 2p présente deux contributions. Une première à 99 eV correspondant à un atome de silicium entouré de silicium et une deuxième entre 101 et 103 eV correspondant à un silicium entouré d'atomes d'oxygène [77].

Le silicium amorphe est connu pour s'oxyder très facilement. En effet, ce matériau contient beaucoup de liaisons pendantes et l'exposition à l'air peut conduire à une oxydation de la couche. La présence d'oxygène sur le spectre XPS de l'échantillon étudié peut donc être expliquée par sa mise à l'air avant la mesure. L'XPS étant une technique de surface sondant uniquement les premiers nanomètres du film, la formation à l'air d'une couche native devient gênante pour la quantification des espèces. Un bombardement de la surface est normalement réalisé mais la technique était momentanément indisponible. Ainsi, la quantification révèle bien la physique de la surface et non celle du volume et la quantité d'oxygène mesurée correspondra à l'oxygène présent dans la couche mince et dans la couche native. La raie P 2p centrée à 130 eV montre que le phosphore est entouré uniquement par des atomes de silicium. Si le phosphore était entouré d'atomes d'oxygène, un signal caractéristique à 135 eV aurait été observé [77]. La formation de liaison SiP est privilégiée par rapport aux liaisons P-O. Le silicium est entouré, d'une part, de silicium et, d'autre part, d'oxygène. L'analyse de ces spectres, par la méthode expliquée dans le chapitre II a permis de quantifier les pourcentages de chaque élément. L'échantillon contient alors 24% de phosphore, 66% de silicium et 10% d'oxygène. La quantité d'oxygène doit être inférieure dans le volume en raison de la couche native mais cela ne doit pas modifier le ratio entre le phosphore et le silicium.

À partir de ces résultats, une calibration de la courbe des concentrations en phosphore en fonction de la température de la cellule de GaP a été réalisée. Pour la suite de l'étude, quatre échantillons ont été élaborés, un sans phosphore qui servira de référence et trois autres avec différentes concentrations en phosphore. Les températures respectives sont 600, 890 et 910°C. Pour l'échantillon élaboré avec une température de cellule de 600°C, la quantité de phosphore est trop faible pour pouvoir être mesurée. Il est donc nécessaire de trouver une loi permettant d'extrapoler la courbe de calibration pour les faibles concentrations. L'élaboration par la cellule à décomposition de GaP présente une vitesse d'évaporation dépendant de la température et suit une loi de type Arrhénius de la forme :

$$[C] = A \exp\left(\frac{B}{T+273,15}\right) \quad (\text{III.1})$$

avec [C] la concentration en %, A et B des paramètres d'ajustements et T la température en

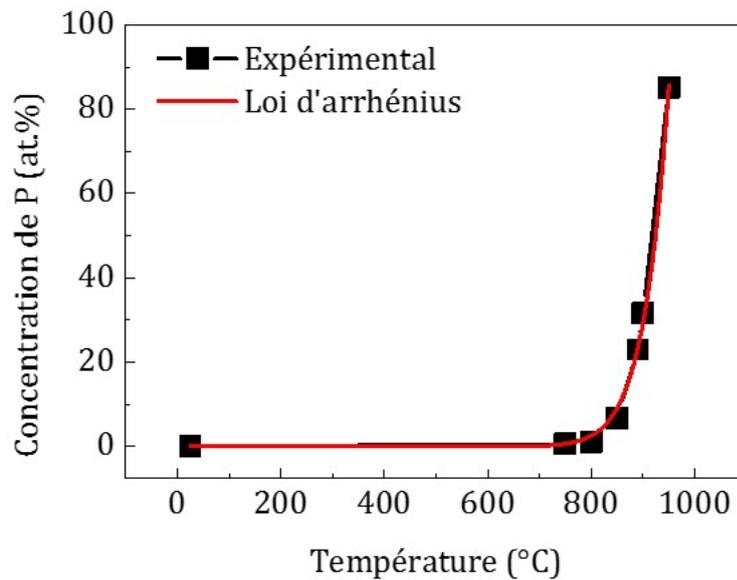


FIGURE III.5: Concentration de phosphore en fonction de la température de la cellule à décomposition de GaP expérimentale et ajustée avec une loi d'Arrhénius.

degrés Celsius.

Ainsi, l'ajustement de la courbe expérimentale des concentrations de phosphore par cette loi est possible, et, par extrapolation, permet d'obtenir un ordre de grandeur pour les échantillons qui contiennent peu de phosphore. Le point à l'origine a été ajouté afin d'ajuster la courbe sur toute la gamme de température. Les résultats sont montrés dans la figure III.5 et s'ajustent bien avec la loi d'Arrhénius. Les paramètres trouvés, après ajustement, sont $A = 7,15 \times 10^{12}$ et $B = -30761$.

La liste des échantillons est résumée dans le tableau III.1 ci-dessous. Pour alléger l'écriture, une dénomination particulière pour chaque échantillon est proposée.

T_{CelGaP} (°C)	Concentration (at.%)	Nomination
Cellule non chauffée	0	P0
600	$4E^{-3}$	P1
890	24	P2
910	38	P3

TABLEAU III.1: Tableau de correspondance entre les températures de la cellule de GaP et les concentrations.

Le couplage des techniques SIMS et XPS nous a permis de déterminer la concentration de phosphore dans nos échantillons. Ainsi, pour la suite de ce chapitre, nous allons considérer quatre échantillons, un sans phosphore (P0), un dopé (P1) et deux contenant respectivement 24 at.% (P2) et 38 at.% (P3) de phosphore.

II. Propriétés structurales et optiques des couches minces de SiP_x

II.1. Étude vibrationnelle des films minces en fonction de la concentration en phosphore

II.1.1. Influence de la concentration en phosphore sur les spectres Raman des films minces

II.1.1.1. Caractérisation des structures amorphes

Dans cette partie, nous allons caractériser les différents échantillons par spectroscopie de diffusion Raman et étudier l'influence du phosphore sur la structure amorphe du silicium. D'un point de vue vibrationnel, la signature du silicium amorphe est bien connue dans la littérature.

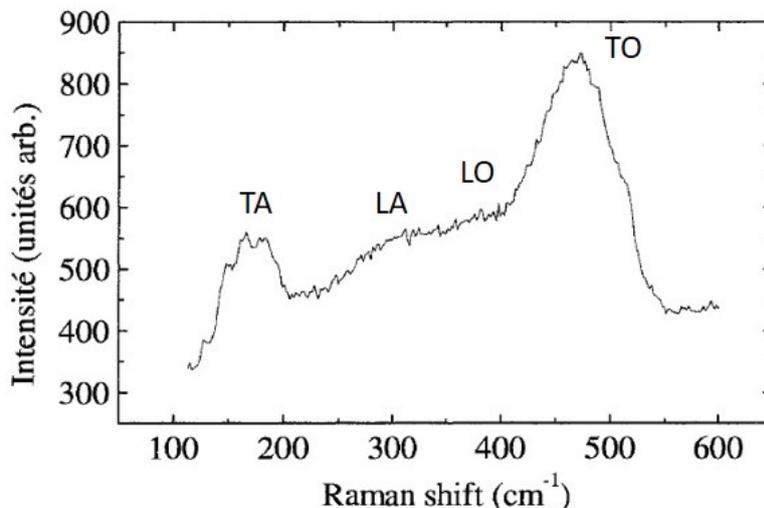


FIGURE III.6: Spectre Raman du silicium amorphe [51].

La figure III.6 montre la signature Raman caractéristique du silicium amorphe. Ces bandes correspondent aux modes de vibrations transverses acoustiques (TA) à 170 cm^{-1} et optiques (TO) à 480 cm^{-1} , longitudinales acoustiques (LA) vers 300 cm^{-1} et optiques (LO) vers 375 cm^{-1} .

La figure III.7 a) représente les spectres Raman de P0 (en noir) et de P1 (en rouge) excités avec un laser à 532 nm . Les modes de vibrations TA, TO, LO et LA sont toujours présents mais une contribution fine à 499 cm^{-1} vient s'ajouter, pour l'échantillon P1. En effet, le pic TO présente deux contributions, TO1 correspondant au silicium amorphe et TO2 correspondant à du silicium cristallisé venant certainement du substrat. Lorsque le silicium est dopé, cette contribution se décale vers 500 cm^{-1} [182].

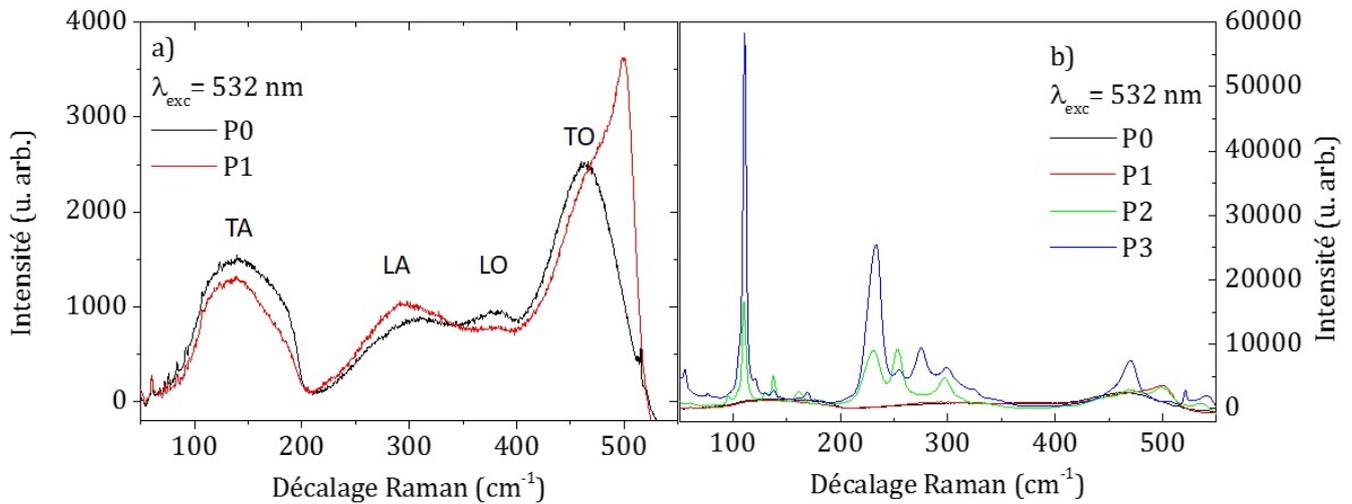


FIGURE III.7: a) Spectres Raman des échantillons P0 et P1 non-recuits sous une excitation laser à 532nm. b) Spectre Raman de Si:P en fonction de la concentration de phosphore non-recuit sous une excitation laser à 532nm.

L'incorporation d'une grande quantité de phosphore (échantillons P2 et P3) modifie totalement les spectres Raman, visible sur la figure III.7 b), ce qui indique que la phase dominante n'est plus le silicium amorphe. En effet, de nombreux modes de vibration apparaissent dans toute la gamme de fréquence étudiée. Ces contributions sont intenses et leurs largeurs importantes suggèrent le caractère amorphe de la phase ou des phases associée(s). La présence d'un mode à 499 cm^{-1} suggère qu'il reste une phase de silicium amorphe. Ainsi, les échantillons semblent contenir du silicium amorphe mais aussi une nouvelle phase amorphe encore inconnue.

II.1.1.2. Caractérisation des structures cristallisées

Afin de cristalliser ces phases, un recuit à 1100°C au four à recuit rapide pendant 5 min a été réalisé sur les échantillons. La température de recuit a été choisie, car celle-ci permet la démixtion de la matrice de SiO_x et la cristallisation de l'excès de silicium. Comme la suite de notre étude portera également sur les oxydes de silicium, nous avons choisi de conserver le même protocole de recuit.

La littérature montre que le silicium amorphe cristallise autour de 700°C et donne une signature Raman caractéristique, montrée sur la figure III.8 [51].

Les vibrations correspondant à la densité d'états vibrationnels du silicium sont des pics fins situés respectivement à $520,5\text{ cm}^{-1}$, 435 cm^{-1} , 300 cm^{-1} et 150 cm^{-1} pour les modes TO, LO, LA et TA [51].

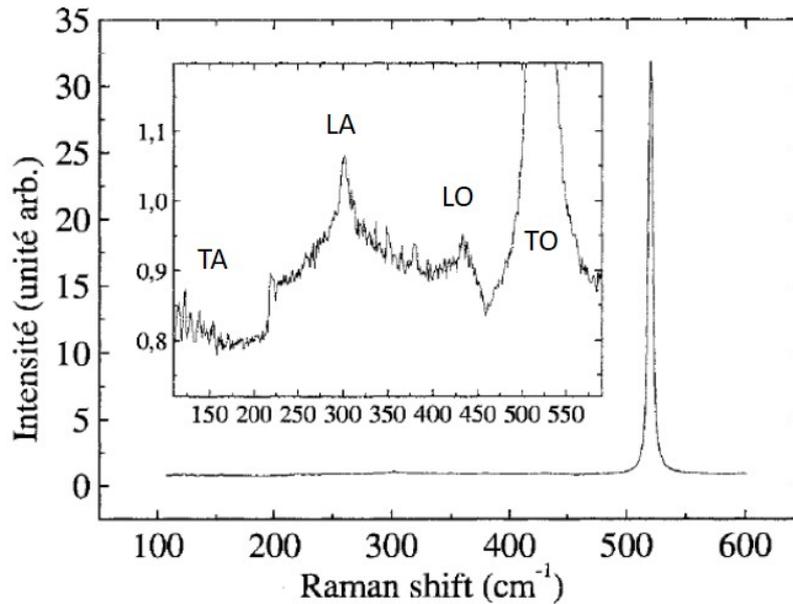
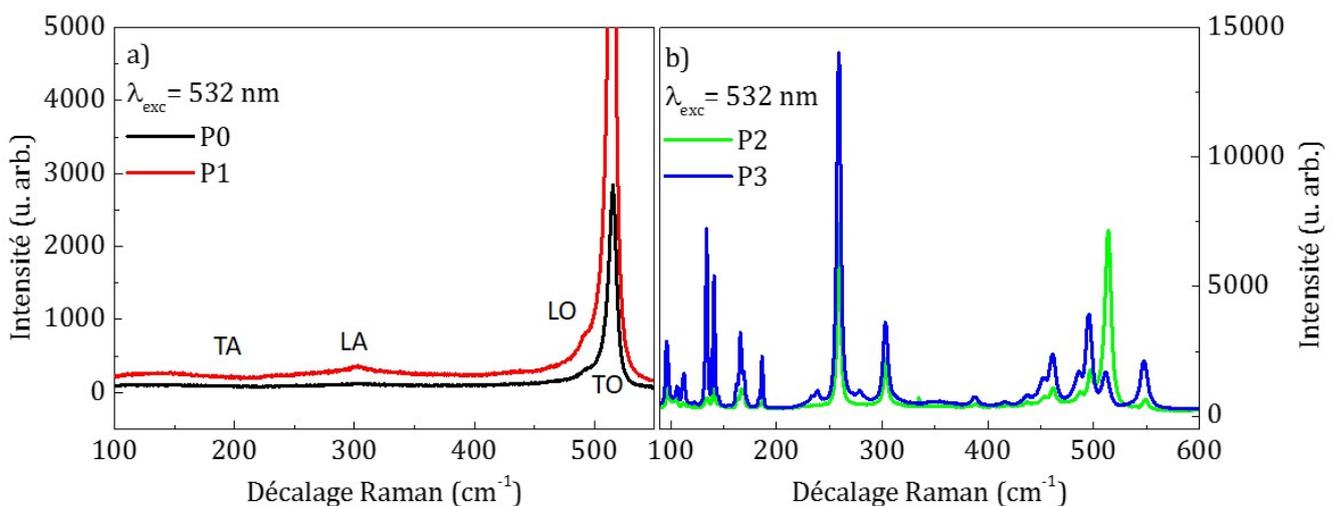


FIGURE III.8: Spectre Raman du silicium cristallin [51].

Pour les échantillons recuits à 1100°C , la figure III.9 a) montre les spectres de P0 et P1. Leurs signatures correspondent au silicium cristallin. Le silicium amorphe des films minces non-recuits a bien cristallisé. Pour l'échantillon P1 (spectre rouge), le spectre reste inchangé. Pour les fortes concentrations en phosphore (Figure III.9 b)), un spectre avec de multiples contributions, comme pour les films non-recuits, est observé. Les pics sont fins, ce qui est caractéristique d'une phase cristalline. Les spectres vert et bleu sont sensiblement identiques et seul le pic à 517 cm^{-1} , correspondant au substrat, rappelle les échantillons P0 et P1.


 FIGURE III.9: Spectre Raman des échantillons recuits à 1100°C de P0 et P1 (a) et P2 et P3 (b).

II.1.2. Modélisation de la signature Raman et discussion

Dans la littérature, une signature Raman a été obtenue pour le composé SiP_2 cubique mais celle-ci ne correspond pas aux spectres expérimentaux mesurés dans ce travail [160, 162]. La signature Raman du composé SiP_2 orthorhombique est, quant à elle, inexistante dans la littérature. La signature Raman du composé SiP a déjà été identifiée dans la littérature par C. Barreteau et al sur des monocristaux de SiP , réalisés par croissance cristalline à partir de l'état fondu [154]. À ce jour, aucun calcul n'a été réalisé sur de tels matériaux. Pour comprendre l'origine des différentes contributions des films P2 et P3, des calculs s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés sur les deux structures orthorhombiques des matériaux SiP et SiP_2 . Les spectres Raman des composés de SiP orthorhombique de groupe d'espace $Cmc2_1$ et de SiP_2 orthorhombique de groupe d'espace $Pbam$ ont ainsi été calculés. Ces calculs ont été réalisés par Erwan ANDRÉ du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME) de Nancy.

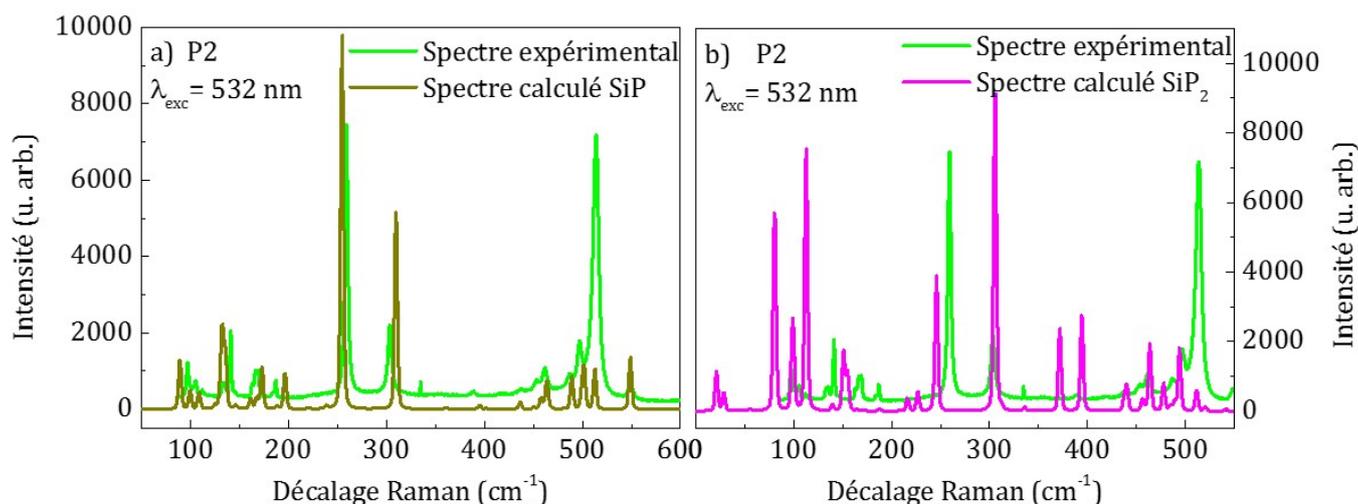


FIGURE III.10: Comparaison entre le spectre Raman de l'échantillon P2 recuit à 1100°C et les spectres calculés pour a) SiP et b) SiP_2 .

La figure III.10 compare le spectre expérimental de l'échantillon P2 et les spectres Raman calculés pour SiP (a) et SiP_2 (b). La largeur à mi-hauteur de ces spectres calculés est un paramètre contrôlable et arbitraire. Celle-ci a été choisie afin de s'ajuster au mieux aux résultats expérimentaux. Pour des raisons de lisibilité et de façon arbitraire, le spectre peut être "découpé" en trois régions principales. Une première entre 100 et 200 cm^{-1} qui contient 11 modes de vibration. Une deuxième contenant les deux contributions à 260 cm^{-1} et à 304 cm^{-1} . Et enfin, une troisième région entre 400 et 550 cm^{-1} contenant 8 modes de vibration. La comparaison du spectre expérimental avec les spectres calculés montre, sans équivoque, une excellente correspondance avec le spectre calculé de SiP . La phase de SiP_2 peut en revanche être exclue.

Le tableau III.2 montre les différents modes de vibration Raman de l'expérience en comparaison avec ceux de SiP, SiP₂ et Si. Toutes les contributions sont associées à SiP sauf le mode à 516 cm⁻¹ qui correspond au mode TO des polycristaux de silicium contraint. On remarque un écart avec la théorie pour la position de certains modes de vibration. En effet, les calculs par DFT prennent en compte une relaxation des paramètres de mailles afin de minimiser l'énergie du système. Un léger décalage de ces paramètres peut modifier indépendamment chaque mode de vibration calculé. De plus, des effets de contraintes sur SiP ne sont pas à exclure et permettraient d'expliquer ces écarts.

Résultats Expérimentaux (cm ⁻¹)	Modes calculés de SiP (cm ⁻¹) (Sym.)	Modes calculés de SiP ₂ (cm ⁻¹) (Sym.)	Si (cm ⁻¹)
97	89 (B1)	80 (Ag)	
106	99 (A1)	99 (B1g)	
112	108 (A8)	112 (Ag)	
133	125 (A1)	139 (B1g)	
141	132 (B2)	150 (B3g)	
145	146 (B2)	187 (B2g)	150
162	161 (A1)		
166	167 (B2)		
168	173 (B1)		
183	189 (A1)	216 (B1g)	
187	196 (B1)	226 (Ag)	
260	254 (A1)	245 (B1g)	
304	309 (A1)	306 (Ag)	300
390	395 (A1)	371 (Ag)	
439	436 (B2)	394 (B3g)	435
455	457 (A1)	439 (Ag)	
464	463 (B2)	456 (B1g)	
490	489 (A1)	464 (Ag)	
499	501 (B1)	477 (Ag)	
516	512 (A1)	494 (Ag)	520.5
551	548 (A1)	511 (B1g)	

TABLEAU III.2: Tableau récapitulatif des positions Raman calculées et expérimentales et des modes de vibrations associés de SiP, SiP₂ et Si

Les calculs réalisés sur les composés SiP et SiP_2 permettent également d'interpréter les spectres des films non recuits. La figure III.11 a) montre les spectres Raman de l'échantillon P3, non-recuit (en rouge) et recuit à 1100°C (en noir). Les spectres sont assez différents même si, pour les deux spectres, des contributions similaires correspondant à la signature Raman de SiP orthorhombique peuvent être trouvées. Après recuit, des contributions présentes pour le film non recuit disparaissent pour laisser place uniquement à une signature de SiP cristallin.

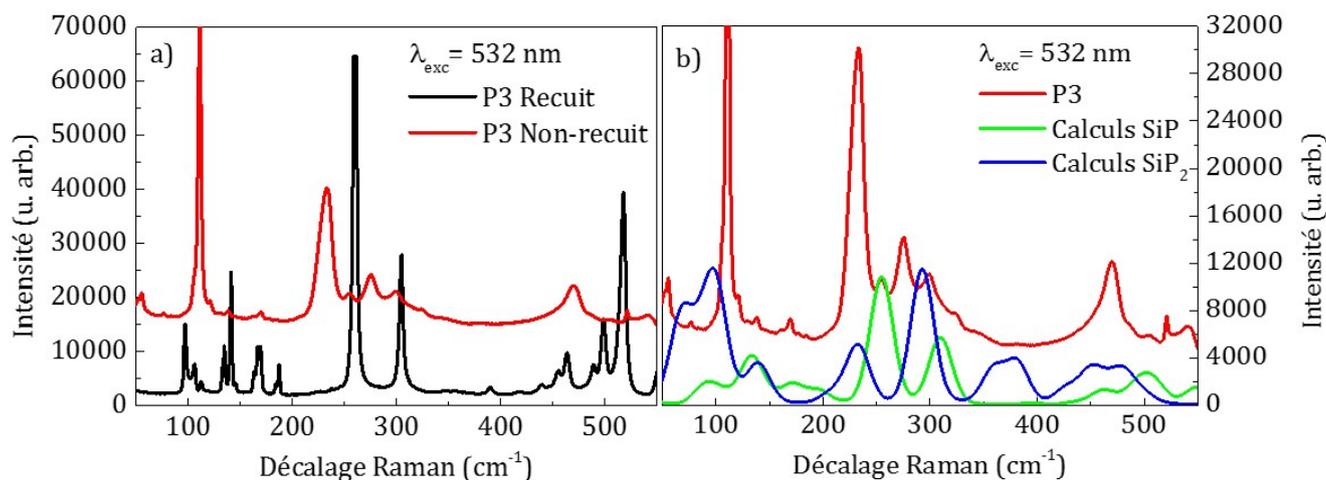


FIGURE III.11: a) Spectres Raman de l'échantillon P3 non-recuit et recuit à 1100°C . b) Spectre Raman de l'échantillon P3 non-recuit avec les calculs de SiP et SiP_2 .

La figure III.11 b) compare le spectre du film non-recuit avec les calculs de SiP et SiP_2 . Les modes de SiP sont visibles mais il semble que certains modes associés à SiP_2 sont également présents. En effet, l'échantillon non-recuit contient du silicium amorphe et du phosphore réparti de manière homogène dans la couche mince. Il est possible qu'il existe une phase SiP_x amorphe dont la signature est un mélange des signatures de SiP et SiP_2 . Suivant la position des atomes de phosphore dans la matrice de silicium amorphe, des modes de vibration associés à SiP et SiP_2 peuvent être présents et actifs.

II.1.3. Influence de la concentration en phosphore sur l'absorption infrarouge des films minces

II.1.3.1. Caractérisation des films amorphes

L'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge des films non-recuits met en évidence de nombreuses contributions entre 400 et 1500 cm^{-1} .

La figure III.12 représente l'absorption en fonction du nombre d'onde pour les échantillons P0, P1, P2 et P3. Les spectres des films P0 et P1 sont pratiquement identiques. Les modes de vibrations présents sont les vibrations de Si-O-Si pour un SiO_x amorphe caractérisées par le

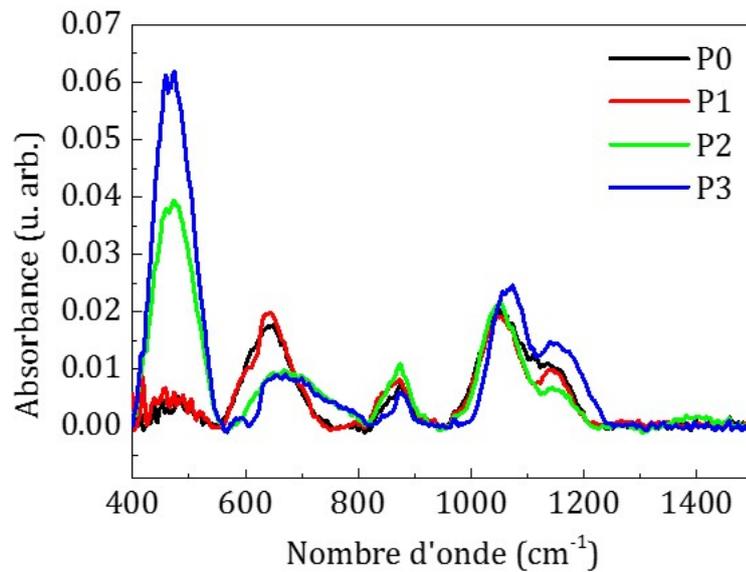


FIGURE III.12: Spectre FTIR pour des échantillons non-recuits en fonction de la concentration en phosphore.

mode de balancement à 470 cm^{-1} , l'élongation symétrique à 650 cm^{-1} et l'élongation asymétrique en phase à 1049 cm^{-1} et en antiphase à 1140 cm^{-1} [51]. En effet, le silicium amorphe s'étant oxydé à l'air, on observe alors les modes de vibration caractéristiques d'un oxyde de silicium de faible teneur en oxygène. La contribution d'élongation asymétrique reste peu intense et loin de la fréquence caractéristique de SiO_2 (1080 cm^{-1}). Pour les échantillons P2 et P3, une absorption intense à 470 cm^{-1} est présente. Cette position correspond au mode de balancement de Si-O-Si mais sa forte dépendance avec la teneur en phosphore et la faible absorption vers 1050 cm^{-1} suggère une autre interprétation. Les signatures FTIR des composés SiP et SiP_2 ne sont pas décrites dans la littérature. Sur la base des résultats obtenus par la spectrométrie Raman, il est légitime de supposer que ce mode pourrait correspondre à la phase de SiP .

II.1.3.2. Caractérisation des films recuits

Les spectres d'absorptions infrarouge ont été étudiés pour les échantillons recuits à 1100°C . Dans la figure III.13, sont représentés les spectres infrarouges des échantillons P0 (en noir), P1 (en rouge), P2 (en vert) et P3 (en bleu). Pour les deux premiers échantillons, les vibrations de Si-O-Si pour SiO_2 amorphe sont présentes avec le balancement à 460 cm^{-1} , l'élongation symétrique à 800 cm^{-1} et l'élongation asymétrique en phase à 1080 cm^{-1} et en antiphase à 1200 cm^{-1} [51]. L'oxyde de silicium présent dans les échantillons non-recuits donne lieu, après recuit, à une phase de SiO_2 bien définie. Pour les films P2 et P3, une modification radicale du spectre est observée puisque le signal d'absorption devient très intense, la transmission devient presque nulle et le signal est très bruité à basse fréquence. Alors que les pics présents dans les échantillons

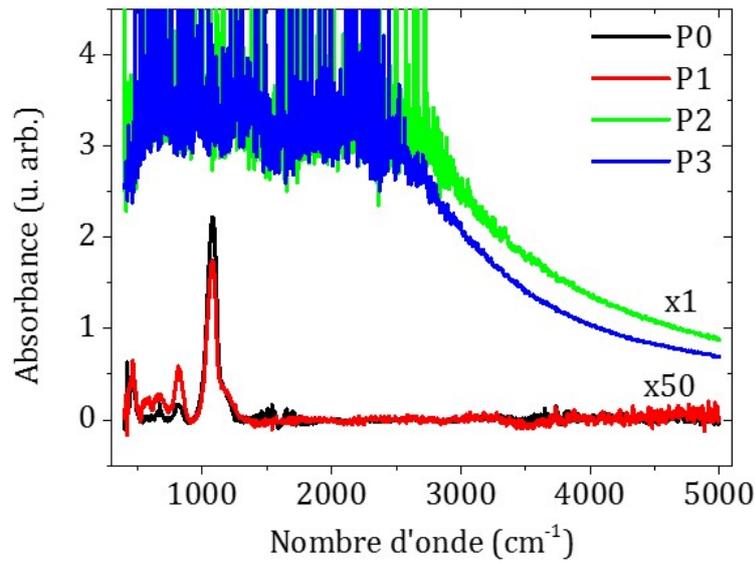


FIGURE III.13: Spectres FTIR pour des échantillons recuits à 1100°C en fonction de la concentration de phosphore.

P0 et P1 ont une origine vibrationnelle, cette bande très large est plutôt d'origine électronique. Une telle signature pourrait être due à de l'absorption par des porteurs libres. Dans le cas présent, cette absorption pourrait provenir des porteurs libres liés au phosphore, soit dans la couche mince, soit dans le substrat si les atomes ont diffusé sous l'effet du recuit. Au-delà d'une certaine concentration, les porteurs libres absorbent tellement que la transmittance devient nulle et vient totalement saturer le signal d'absorbance [183]. Ainsi, on peut émettre deux hypothèses. Soit le phosphore vient doper le silicium présent dans le film mince recuit, en plus de former des cristaux de SiP , soit le phosphore diffuse vers le substrat de silicium pour le doper. À ce stade, l'identification par absorption infrarouge d'une phase de SiP devient impossible car l'absorption est dominée par les porteurs libres. Nous reviendrons dans la suite sur l'analyse vibrationnelle par spectrométrie d'absorption infrarouge. Afin de mieux comprendre le matériau et l'influence du recuit, une étude par microscopie électronique à transmission sera menée.

II.2. Caractérisation structurale des films minces en fonction de la concentration en phosphore

Dans cette partie, la structure cristalline des couches minces va être étudiée, avec une attention particulière portée sur le composé SiP orthorhombique encore très peu étudié dans la littérature. Cette étude sera menée, d'une part, par diffraction des rayons X (DRX) et d'autre part, par Microscopie Électronique à Transmission (TEM). La DRX permettra d'identifier les différentes phases présentes dans les films minces. La microscopie permettra de corroborer la présence de SiP, d'avoir une analyse à l'échelle atomique et d'étudier la distribution en taille des cristallites formées.

II.2.1. Mise en évidence du composé SiP par diffraction des rayons X

La figure III.14 présente les diagrammes de diffraction aux grands-angles des échantillons P0, P1, P2 et P3 recuits à 1100°C. Les diagrammes mesurés sur les échantillons P0 (en noir) et P1 (en rouge) sont très similaires. Les différents pics positionnés à 28,4°, 47,3°, 56,1° et 69,1° correspondent respectivement aux directions (111), (220), (311) et (400) du silicium cristallin¹. Les barres bleues et rouges verticales représentent les positions et intensités des pics de

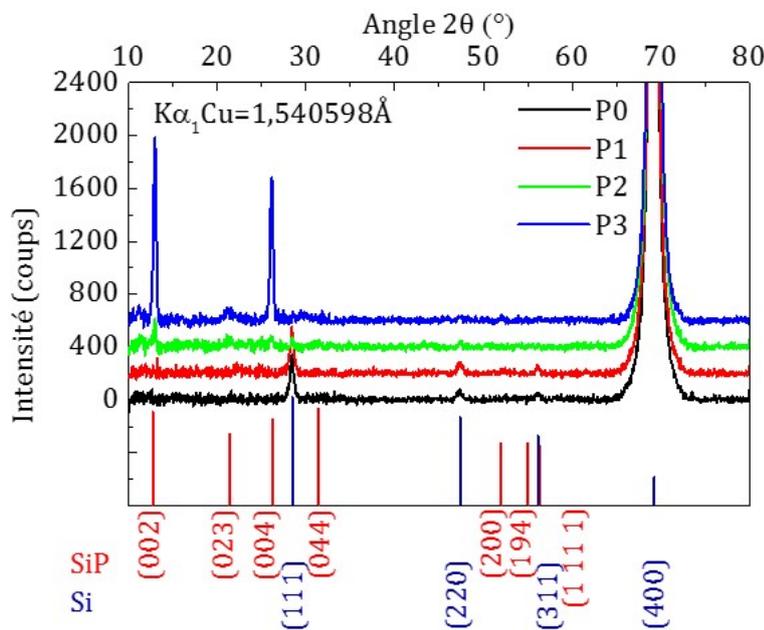


FIGURE III.14: Diagrammes de diffraction des rayons X ($K\alpha_1\text{Cu}=1,540598\text{\AA}$) aux grands-angles des échantillons P0, P1, P2 et P3 recuits à 1100°C. Les barres bleues et rouges correspondent respectivement aux pics de diffraction associés à Si et à SiP de groupe d'espace $Pbam$.

1. Fiche JCPDS 00-026-1481

diffractions associées aux directions (hkl) les plus intenses du silicium cristallin et du SiP. Leurs valeurs sont résumées dans le tableau III.3.

La contribution à 69,1° est de plus en plus intense car elle correspond à la direction du substrat. Les autres pics liés au silicium ont une intensité plus faible et correspondent à des directions de diffractions différentes. Celles-ci sont dues au silicium provenant du film mince. Pour les échantillons P2 et P3, les contributions associées au silicium diminuent et d'autres contributions à 13,0°, 21,4°, 26,2° et 52,1° indiquent la formation d'un nouveau composé cristallin. Ces positions correspondent respectivement aux directions (002), (023), (004) et (200) du SiP cristallin de structure orthorhombique². Afin de s'affranchir du signal très intense provenant du substrat, de la diffraction de rayon X en incidence rasante a été réalisée. Il est donc possible d'obtenir une meilleure résolution des pics de diffraction correspondant aux différents plans présents.

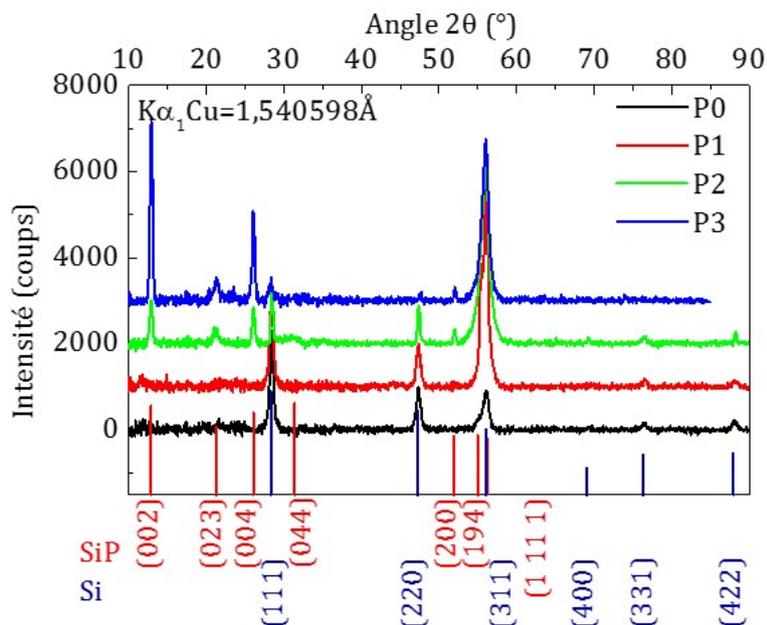


FIGURE III.15: Diagrammes de diffraction des rayons X ($K\alpha_1\text{Cu}=1,540598 \text{ \AA}$) en incidence rasante des échantillons P0, P1, P2 et P3 recuits à 1100°C. Les barres bleues et rouges correspondent respectivement aux pics de diffraction associés à Si et à SiP.

La figure III.15 présente les diagrammes de diffraction en incidence rasante des échantillons P0, P1, P2 et P3. Afin d'optimiser la mesure, un angle d'incidence de 2° a été choisi. Il ne subsiste alors qu'une seule famille de plans venant du substrat pouvant diffracter avec l'angle à 56,12° pour la direction (311).

Les diagrammes mesurés sur les échantillons P0 (en noir) et P1 (en rouge), sont très similaires. Les différents pics positionnés à 28,4°, 47,3°, 56,1°, 69,1°, 76,4° et 88,0° correspondent respectivement aux directions (111), (220), (311), (400), (331) et (422) du silicium cristallin³. Ces pics de diffraction correspondent au silicium présent dans le film mince. Les intensités relatives sont

2. Fiche JCPDS 01-073-1251

3. Fiche JCPDS 00-026-1481

conformes à celles données dans la littérature et mettent en évidence une cristallisation aléatoire des grains de silicium dans le film sans texturation particulière.

Pour les échantillons P2 (en vert) et P3 (en bleu), les pics associés au silicium sont toujours présents mais un nouveau composé caractérisé par des pics de diffraction positionnés à 13,0°, 21,4°, 26,2°, 31,5°, 52,1°, 54,9° et 56,0° est présent. Ces positions correspondent respectivement aux directions (002), (023), (004), (044), (200), (194) et (1 11 1) de SiP cristallin⁴. Les mesures en incidence rasante permettent de mieux résoudre les pics associés au composé SiP. La spectroscopie vibrationnelle révélait déjà la présence de SiP cristallin pour les échantillons P2 et P3. La DRX démontre que les films minces étudiés sont constitués de cristaux de silicium et de cristaux de SiP. Les intensités relatives des pics aux grands-angles et en incidence rasante démontrent le caractère polycristallin de SiP.

Si					SiP				
Angle(°)	Intensité	h	k	l	Angle(°)	Intensité	h	k	l
28,4468	100	1	1	1	13,0075	915	0	0	2
47,2996	55	2	2	0	21,3974	452	0	2	3
56,1168	30	3	1	1	26,1865	736	0	0	4
69,136	6	4	0	0	31,4787	999	0	4	4
76,3772	11	3	3	1	52,0682	337	2	0	0
88,0161	12	4	2	2	54,945	338	1	9	4
					56,0378	316	1	11	1

TABLEAU III.3: Tableau récapitulatif des pics de diffraction les plus intenses du silicium et SiP suivant les fiches JCPDS 00-026-1481 et 01-073-1251

4. Fiche JCPDS 01-073-1251

II.2.2. Étude de la structure et de la composition chimique de SiP par microscopie électronique à transmission et spectroscopies associées

Les films d'intérêt majeur pour le composé SiP sont les films P2 et P3. L'étude par microscopie a été menée sur l'échantillon P2 recuit à 1100°C pendant 5 min.

II.2.2.1. Microstructure de la couche mince

La lame de microscopie a été préparée par faisceau d'ions focalisés (FIB : *Focused Ion Beam* en anglais). La préparation d'une lame FIB nécessite le dépôt préalable d'une couche de PtC afin de protéger cette dernière lors du prélèvement.

La figure III.16 montre une image TEM en champ clair de l'échantillon P2. Chaque intensité diffractée correspond à une orientation cristalline différente. L'amorphe et les zones sans matière ne diffractent pas, ils apparaîtront en blanc. Plusieurs couches successives sont observées (de droite à gauche) : le vide, une couche de 200nm venant de la couche de PtC, une couche composée de multiples cristaux allongés non-orientés et le substrat de silicium.

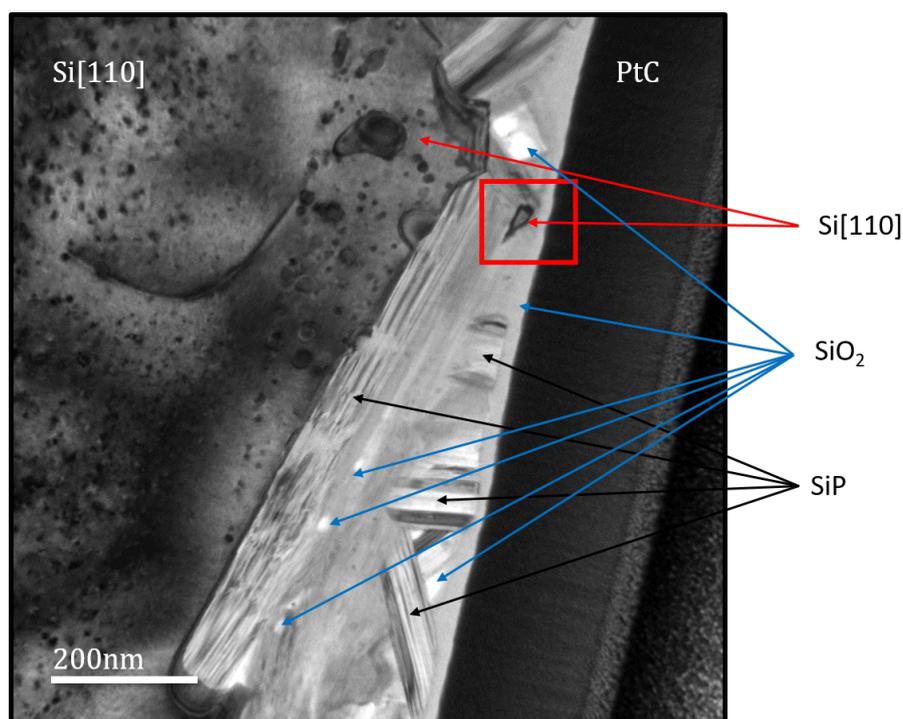


FIGURE III.16: Image TEM BF de l'échantillon P2 recuit à 1100°C .

L'interface avec le substrat de silicium est mal définie et rugueuse. Du silicium semble être épitaxié sur le substrat puisqu'il a la même intensité diffusée que celui-ci et donc, la même orientation cristalline. Il n'est donc pas possible de définir une interface entre le substrat et la couche élaborée. Les particules de forme allongée, qui composent, en partie, le film déposé se forment uniquement du côté de la surface de l'échantillon. Des points et lignes noirs identifiés dans le substrat correspondent à des boucles de défaut cristallin pouvant provenir de la diffusion du phos-

phore dans le substrat. Certaines zones présentent un contraste blanc correspondant à des zones amorphes. Celles-ci sont présentes le long de l'interface entre la couche élaborée et la couche de PtC correspondant à l'oxydation de surface de l'échantillon. Cette couche correspond donc à de la silice. Des zones de même contraste existent également dans la couche. Elles peuvent être associées à de la silice venant de la couche de silice native formée à l'interface avec le substrat et qui a disparu lors du recuit. Enfin, on remarque la présence d'une particule, encadrée en rouge, ayant le même contraste que le silicium du substrat. L'image étant une vue en coupe 2D d'un échantillon 3D, ce morceau de silicium pourrait venir d'une partie épitaxiée qui était au-dessus de cette coupe.

II.2.2.2. Détermination de la composition chimique des cristaux

Afin de déterminer la composition chimique de la couche mince, une cartographie EDS a été réalisée.

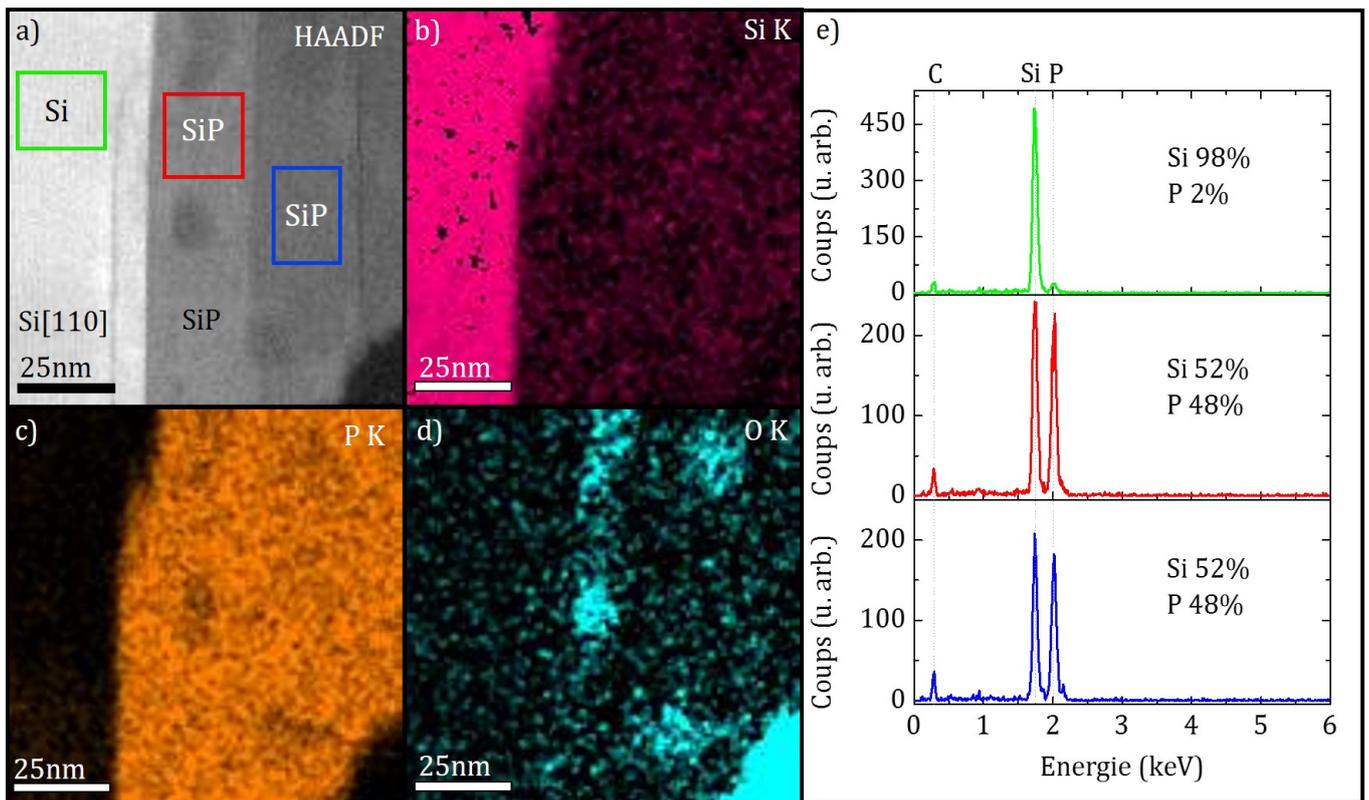


FIGURE III.17: a) Image STEM HAADF d'une couche mince contenant 24% de P recuite à 1100°C. Cartographie EDS du silicium (b)), de l'oxygène (c)) et du phosphore (d)). e) Mesures EDS réalisées dans les différentes zones encadrées en a).

La figure III.17 a) correspond à une image réalisée en STEM HAADF avec le substrat de silicium sur la gauche et des cristaux dans la partie centrale et à droite. La deuxième image (b) montre uniquement le signal provenant du silicium. Celui-ci se trouve partout avec une concentration plus grande dans la zone du substrat de silicium et avec une plus faible concentration dans la zone contenant les particules. La troisième image (c) montre le signal provenant du phosphore. Celui-ci est réparti uniformément dans le film mince. La quatrième image (d) montre la localisation de l'oxygène dans la couche. Celui-ci est réparti de manière aléatoire dans la couche mince et probablement sous forme de SiO_2 .

Pour quantifier le ratio Si/P, une analyse des spectres EDS a été menée sur les diverses régions que l'on observe sur l'image HAADF. La figure III.17 e) montre les spectres EDS mesurés dans les trois zones encadrées dans l'image HAADF (a). Le spectre vert correspond à la zone du substrat de silicium. Il montre deux contributions à 1,7 et 2,0 KeV correspondant respectivement aux raies $K\alpha$ du silicium et du phosphore. La quantification EDS réalisée sur ce spectre montre un total de 98% de silicium et 2% de phosphore. Le substrat de silicium est bien constitué principalement de silicium mais il contient du phosphore. Ces résultats suggèrent donc une diffusion du phosphore dans le substrat de silicium comme proposé lors de l'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge. La quantité de phosphore dans le substrat est élevée puisque le diagramme de phase du système Si-P indique, à température ambiante, que la solubilité du phosphore dans le silicium est inférieure à 1% [65,66]. La mesure expérimentale peut s'expliquer par des erreurs de métrologie où l'on peut accepter une erreur à 1 ou 2% près. Cependant, il est tout de même possible d'affirmer que le phosphore dans le substrat est présent. Les quantités étant faibles, la quantification exacte reste difficile à faire. Ensuite, pour les spectres rouge et bleu, correspondant aux zones cristallisées de la couche mince, les pics sont toujours associés aux raies $K\alpha$ du silicium et du phosphore mais les intensités ont changé. La quantification EDS montre un ratio de 52% de silicium et de 48% de phosphore ce qui est compatible avec le composé SiP . La contribution à 0,3KeV correspond à la raie $K\alpha$ du carbone qui est due à la contamination de la lame pour des composés organiques volatils qui n'ont pas été éliminés avec le traitement au "plasma cleaner".

réticulaires ainsi que les angles sont répertoriés dans le tableau III.4.

Sur le modèle structural, le silicium est en jaune et le phosphore en rouge. Si on projette la structure selon l'axe a, on voit apparaître un motif élémentaire composé de 6 atomes de silicium et 6 atomes de phosphore. Le motif se répète suivant l'axe b mais celui-ci semble se retourner pour le plan suivant. Des plans A et B sont définis suivant l'axe c et alternent d'un plan à un autre avec une inversion du motif par une rotation de 180° de celui-ci par rapport à l'axe b. En raison de la distance entre les couches A et B, celles-ci sont probablement liées par des liaisons de type Van Der Waals. L'image HAADF montre les motifs dans chaque plan. En revanche, on peut observer des défauts dans l'empilement des couches A et B, deux couches A ou deux couches B peuvent se succéder. Les images c) et f) montrent la transformée de Fourier et le modèle théorique du silicium suivant l'axe de zone [110] correspondant à l'encadré bleu. La zone d'interface entre le silicium et le SiP montre la disparition du doublet du silicium [110] et donc une restructuration de la surface du substrat. Le SiP semble croître sur le silicium suivant la direction [111]. Par conséquent, si l'on veut faire croître du SiP monocristallin sur un substrat de silicium, il serait intéressant de choisir un substrat d'orientation [111] au lieu de l'orientation [100] utilisé ici.

Position	Théorie		Expérimental	
	d_{hkl} (Å)	Angle (°)	d_{hkl} (Å)	Angle (°)
1	8,21	0	8,30	0
2	4,10	0	4,03	0
3	2,72	0	2,65	0
4	6,80	127	6,72	126,6
5	3,40	127	3,38	126,8

TABLEAU III.4: Tableau récapitulatif des distances interréticulaires et des angles théoriques et expérimentaux des différentes taches de la transformée de Fourier.

Afin de confirmer l'existence du composé SiP, il est nécessaire d'étudier la structure d'une autre particule présentant un axe de zone différent et correspondant à la structure de SiP.

II.2.2.3.2. Axe de zone [310]

Une autre particule de SiP a été étudiée mais celle-ci est orientée suivant l'axe de zone [310]. De la même manière, la figure III.19 a) montre une image STEM HAADF d'une structure de SiP cristallisée avec une forme de chevron alternée d'un plan atomique à l'autre et toujours séparée d'une assez grande distance. La structure, qui est orientée suivant l'axe de zone [310], est présentée dans la figure III.19 c). On remarque également des défauts d'empilement des plans atomiques en suivant les plans de type A et B. Parfois, 4 plans à la suite ont la même orientation de chevrons.

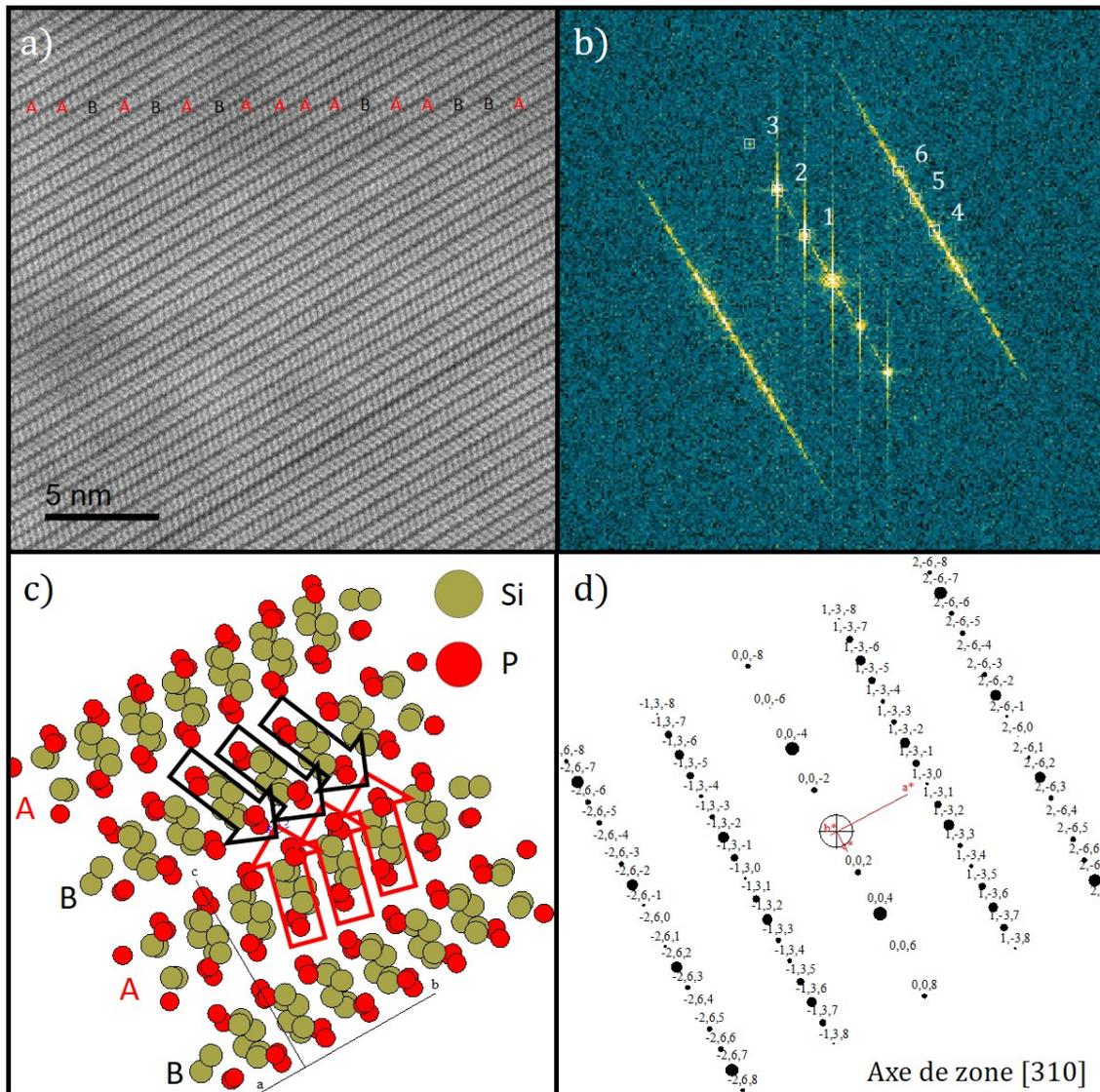


FIGURE III.19: a) Image STEM HAADF de l'échantillon P2 recuit à 1100°C . b) Transformée de Fourier de l'image HAADF associée. Modélisation de la structure de SiP c) et de sa transformée de Fourier d) suivant l'axe de zone [310].

La figure III.19 b) montre la transformée de Fourier de l'image HAADF. Les distances interréticulaires ainsi que les angles sont répertoriés dans le tableau III.5. Les angles sont calculés en prenant pour origine la droite passant au centre et comprenant le point 1. Ainsi, les angles liés aux points 2 et 3 sont nuls et les angles 4, 5 et 6 sont respectivement de 92, 76 et 63°. La figure III.19 d) montre la transformée de Fourier théorique de SiP orientée suivant l'axe de zone [310]. La comparaison entre les points expérimentaux et théoriques, qui est présentée dans le tableau III.5, montre une très bonne concordance.

Position	Théorie		Expérimental	
	d_{hkl} (Å)	Angle (°)	d_{hkl} (Å)	Angle (°)
1	6.80	0	6.74	0
2	3.40	0	3.38	0
3	2.27	0	2.25	0
4	3.12	90	3.16	92
5	3.04	77	3.09	76
6	2.84	65	2.82	63

TABLEAU III.5: Tableau récapitulatif des distances interréticulaires et des angles théoriques et expérimentaux des différentes taches de la transformée de Fourier.

Après avoir démontré l'existence de la structure de SiP suivant deux orientations d'axes de zone différentes, la structure du composé SiP cristallisée suivant la phase orthorhombique est confirmée. Ainsi, dans les films recuits, le composé de SiP coexiste avec du silicium qui semble s'épitaxier avec le substrat. Celui-ci est alors présent à l'interface avec le substrat et le SiP se forme uniquement à la surface du film.

II.3. Photoluminescence de films minces en fonction de la concentration en phosphore

Très peu d'études existent dans la littérature concernant les propriétés optiques et électroniques de SiP. Des calculs DFT réalisés par S. Zhang montrent cependant que la phase orthorhombique de SiP est semi-conductrice et caractérisée par un gap indirect de 1,69 eV (735 nm) [159]. À notre connaissance, seule une étude expérimentale menée par C. Barreteau et al. montre, par des mesures de résistivité, que SiP a un comportement semi-conducteur [154]. C'est, à ce jour, la seule démonstration expérimentale de la nature semi-conductrice de SiP.

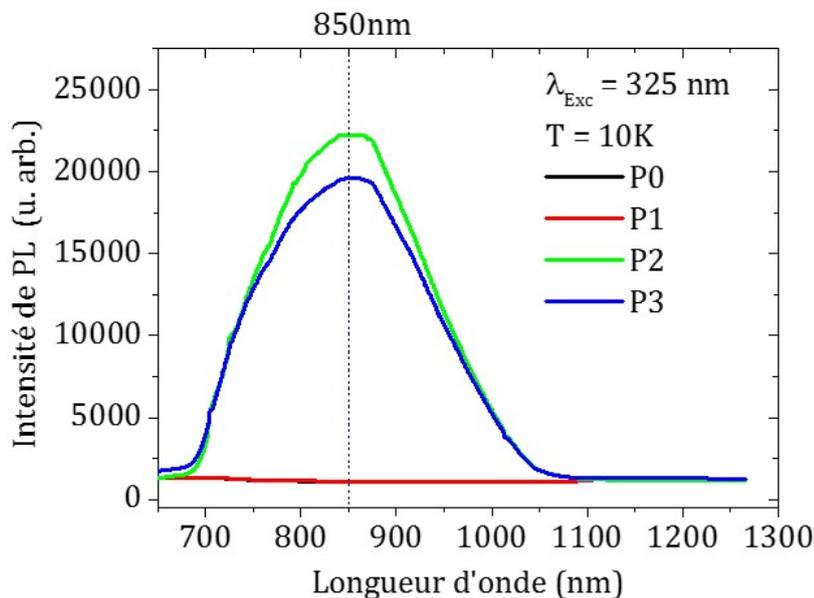


FIGURE III.20: Spectres de photoluminescence des échantillons P0, P1, P2 et P3 recuits à 1100°C et mesurés à 10K

Afin d'étudier le comportement semi-conducteur du matériau obtenu, des mesures de photoluminescence ont été réalisées en fonction de la température. La figure III.20 montre les spectres de photoluminescence mesurés à 10 K des échantillons P0, P1, P2 et P3 recuits à 1100°C. Pour les échantillons P0 et P1, aucune émission optique n'est mesurée. Le silicium massif possède un gap indirect de 1,17 eV à 10 K et est généralement caractérisé par une faible émission optique vers 1100 nm correspondant à une recombinaison radiative assistée par phonons. L'absence de signal pour les échantillons P0 et P1 est probablement liée à la structure polycristalline du silicium. Pour les échantillons P2 et P3, une large bande centrée à 845 nm est observée. Celle-ci correspond à une énergie de 1,47 eV. Les caractérisations structurales ont montré la présence de cristaux de silicium qui coexistent avec des cristaux de SiP. Nous pouvons donc attribuer la luminescence observée au composé SiP. L'énergie d'émission est en bon accord avec les prédictions théoriques (1,69 eV) [159]. L'écart de 0,22 eV entre la mesure expérimentale et la prédiction théorique peut

s'expliquer par le fait que les calculs de DFT ne permettent pas de prédire avec précision la valeur du gap et celui-ci est généralement surestimé. Ce résultat de photoluminescence pourrait être la première signature optique du caractère semi-conducteur de SiP. La transition optique est indirecte et nécessite donc l'interaction entre les électrons et les phonons. Un élargissement de la bande de PL est donc attendu. La bande d'émission obtenue est toutefois très large et pourrait également provenir d'une distribution de centres luminescents. Par ailleurs, on ne peut pas exclure la possibilité d'un phénomène de confinement quantique des porteurs. En effet, la figure III.18 a) montre que la dimension des cristaux de SiP obtenus peut être inférieure à 10nm. On pourrait alors avoir un phénomène de confinement qui mènerait à un élargissement du pic de luminescence dû à la distribution en taille des nano-objets.

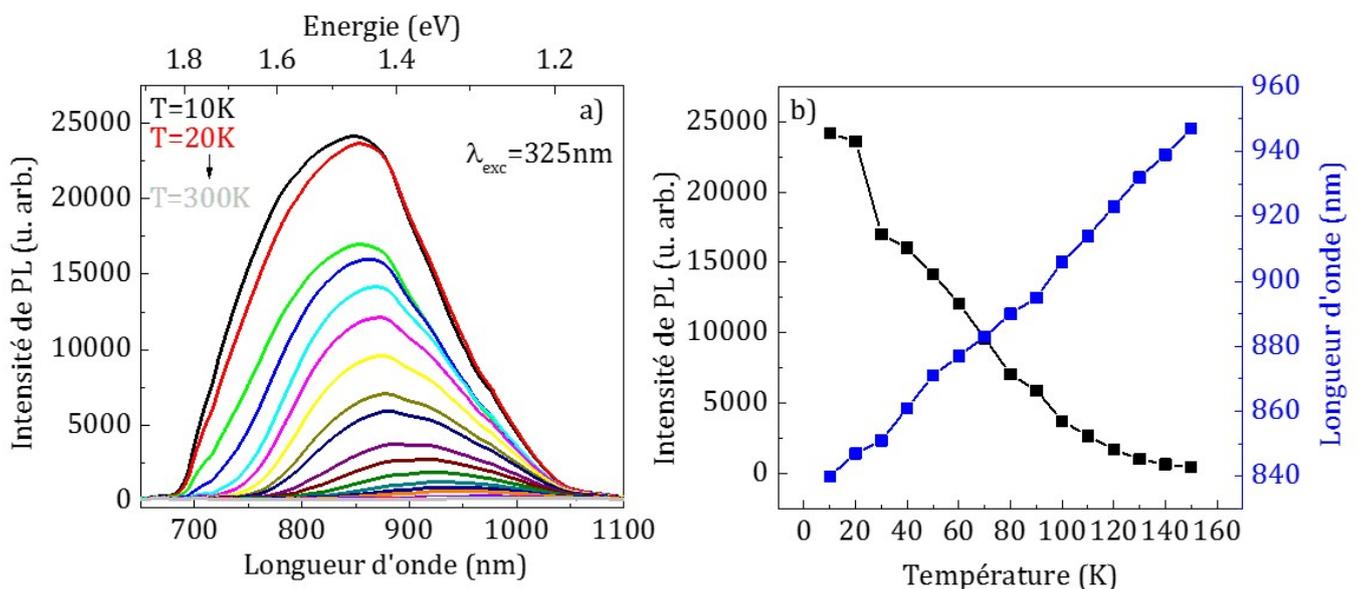


FIGURE III.21: a) Spectre de photoluminescence de l'échantillon P2 recuit à 1100°C en fonction de la température. b) Maximum des intensités de PL et longueur d'onde au maximum en fonction de la température.

Le composé SiP pourrait donc être semi-conducteur avec un gap autour de 1,5 eV. La figure III.21 a) présente les spectres de photoluminescence de l'échantillon P2 en fonction de la température. Ces spectres présentent une contribution large et dont la position varie de 850 à 950 nm avec l'augmentation de la température.

La figure III.21 b) montre l'influence de la température sur les maxima d'intensité de PL (en noir) et les positions de ses maxima (en bleu). Il est observé une diminution de l'intensité du pic avec l'augmentation de température jusqu'à l'extinction totale autour de 200 K. En effet, à température ambiante, il existe des défauts non-radiatifs qui suppriment les recombinaisons excitoniques. À basse température, les défauts sont gelés et font place à une recombinaison radiative. On observe également un décalage vers le rouge de la photoluminescence. Il s'agit là du comportement attendu dans le cas d'un semi-conducteur. Un tel comportement de la PL avec

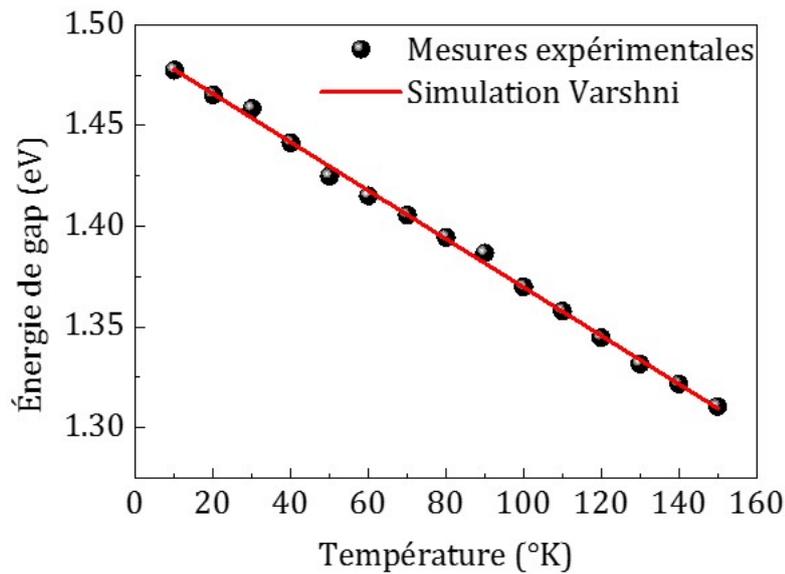


FIGURE III.22: Variation de l'énergie de gap en fonction de la température ajustée avec une loi de Varshni.

la température est peu compatible avec celui attendu pour des défauts luminescents. La figure III.22 montre la variation de l'énergie du gap en fonction de la température. Suivant les travaux de Varshni et al sur le silicium cristallin, l'énergie de gap d'un semi-conducteur varie en fonction de la température suivant l'équation [184] :

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{III.2})$$

avec E_g l'énergie du gap, E_0 l'énergie du gap à 0°K et α et β des constantes.

Les points expérimentaux sont ajustés avec cette équation et on trouve une bonne corrélation. Ainsi, les résultats obtenus suggèrent fortement le caractère semi-conducteur de SiP, avec une valeur de gap de l'ordre de 1,5 eV.

III. Influence d'une couche barrière de SiO₂ sur la croissance des films

Dans cette partie, les couches minces ont été déposées sur un substrat de silicium (001) recouvert par une couche de 10 nm de silice. Cette couche de silice a été déposée, au préalable, dans notre enceinte sous ultravide puis recuite à 1100°C pendant 5 min afin de densifier la silice. Le but principal de cette couche est de stopper la diffusion du phosphore dans le substrat. Par ce procédé, on espère obtenir la signature vibrationnelle de SiP par spectroscopie d'absorption infrarouge.

III.1. Influence de la couche barrière de SiO₂ sur les propriétés vibrationnelles des échantillons.

III.1.1. Caractérisation du composé SiP par spectroscopie Raman

Afin de s'assurer que la couche mince formée a les mêmes propriétés vibrationnelles quel que soit le substrat utilisé, les échantillons ont été caractérisés en spectroscopie Raman.

La figure III.23 a) montre les spectres Raman des quatre échantillons P0, P1, P2 et P3.

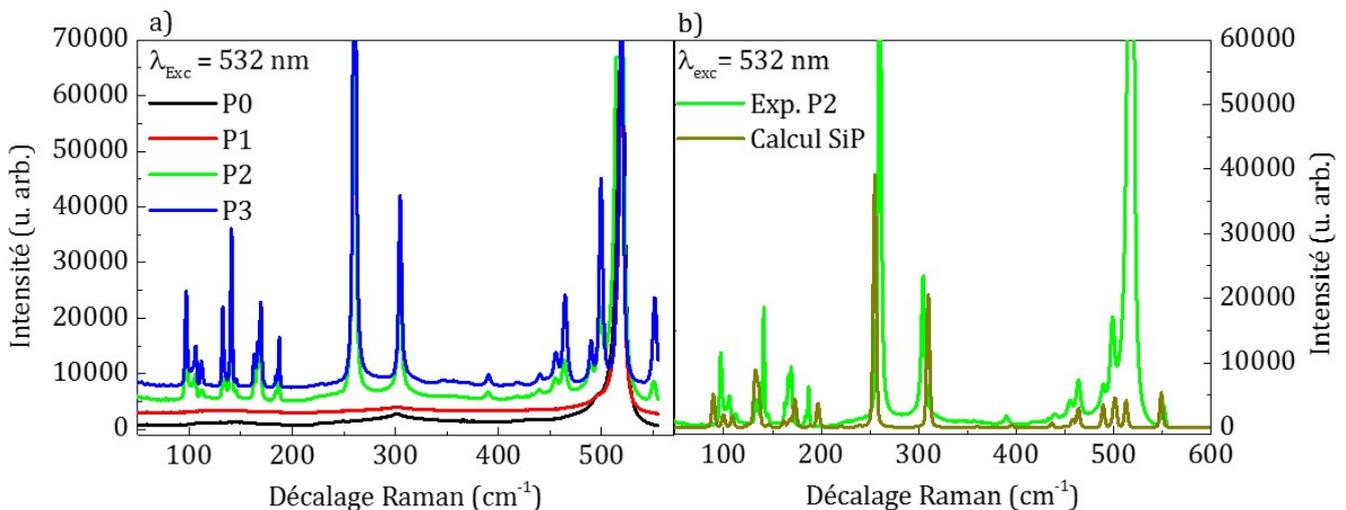


FIGURE III.23: a) Spectres Raman des échantillons P0, P1, P2 et P3 recuits à 1100°C pendant 5 min. b) Comparaison entre le spectre Raman de l'échantillon P2 recuit à 1100°C et le spectre calculé pour SiP (doré).

Les spectres des films P0 et P1 montrent uniquement la signature du silicium cristallin liée au silicium de la couche mince. Les spectres des couches P2 et P3 montrent la signature de SiP ainsi que la signature du silicium cristallin. Les résultats sont similaires avec ceux obtenus pour

les films déposés sur silicium cristallin et montrent que la couche barrière de SiO_2 n'influe pas sur les propriétés vibrationnelles des échantillons. La figure III.23 b) montre le spectre Raman de l'échantillon P2 et le spectre calculé de SiP qui confirme la présence de SiP dans la couche mince.

III.1.2. Caractérisation de la phase de SiP par spectroscopie d'absorption infrarouge

Nous avons vu que les spectres FTIR mesurés sur substrat de Si (001) étaient dominés par une contribution électronique pouvant provenir de la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium.

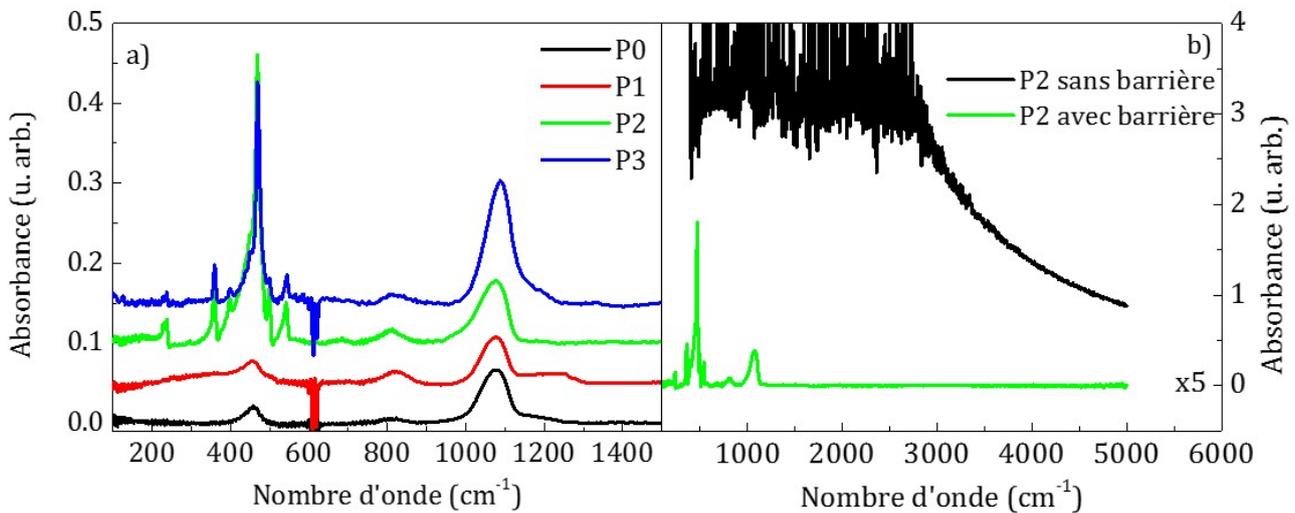


FIGURE III.24: a) Spectres FTIR des échantillons recuits à 1100°C en fonction de la concentration en phosphore. b) Comparaison des spectres FTIR de l'échantillon P2 avec (en noir) et sans barrière de SiO_2 (en vert) tous deux recuits à 1100°C .

La figure III.24 a) montre les spectres FTIR des échantillons P0, P1, P2 et P3 recuits à 1100°C pendant 5 min et déposés avec la couche barrière de silice. Les deux premiers spectres montrent bien la présence de SiO_2 avec les modes de vibration d'élongation asymétrique à 1080 cm^{-1} , d'élongation symétrique à 800 cm^{-1} et de balancement à 460 cm^{-1} de la liaison Si-O-Si comme pour les échantillons déposés sur substrat de silicium. On ne peut exclure ici la contribution de la couche barrière mais qui doit rester faible compte tenu de sa faible épaisseur. Pour les films P2 et P3, des pics supplémentaires bien définis sont observés dans la région située entre 100 et 600 cm^{-1} . Ceux-ci ne sont pas observés pour les films minces déposés directement sur substrat de silicium. Seule la contribution à 470 cm^{-1} fait écho à la contribution qui était visible sur les spectres non-recuits (figure III.12).

La figure III.24 b) compare les spectres FTIR de l'échantillon P2 avec et sans barrière de SiO_2 . L'ajout de la barrière permet de supprimer totalement la large bande électronique. La diffusion

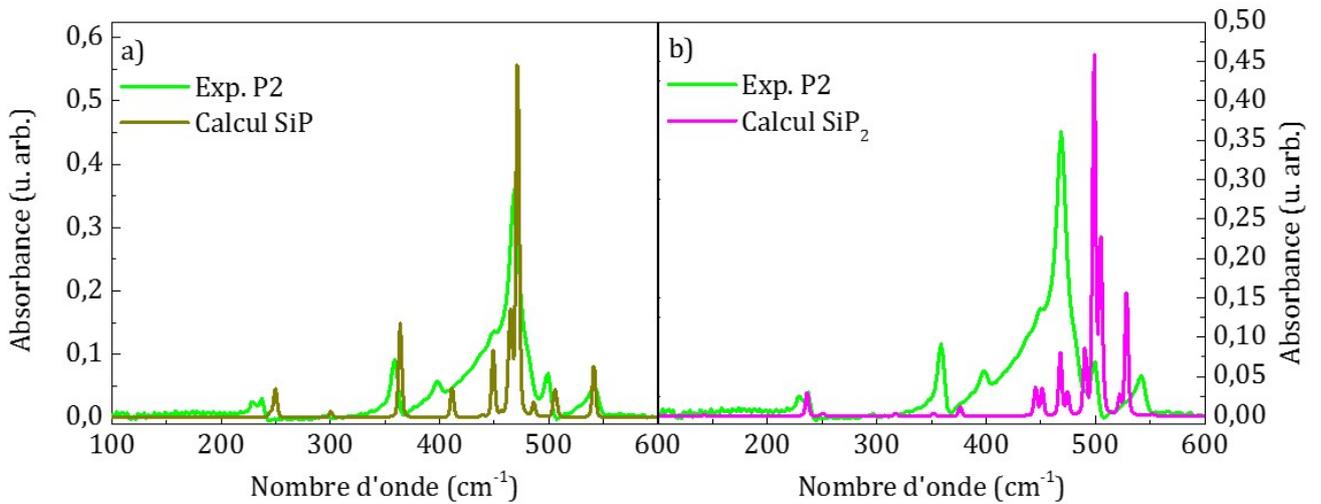


FIGURE III.25: Comparaison entre le spectre FTIR de l'échantillon P2 recuit à 1100°C avec les spectres calculés de SiP a) et SiP₂ b).

du phosphore est, ici, bloquée par la barrière de SiO₂, il ne contribue plus aux plasmons dans le substrat. Ainsi, cette étude confirme que cette large bande d'absorption infrarouge a pour origine le dopage au phosphore du substrat de silicium.

Résultats expérimentaux de P2	Mode calculé de SiP	Mode calculé de SiP ₂
$\omega_{Exp}(cm^{-1})$	$\omega_{DFT}(cm^{-1})$ (Sym.)	$\omega_{DFT}(cm^{-1})$ (Sym.)
235	249 (B1)	236 (B2u)
294	300 (B1)	375 (B2u)
358	364 (B1)	445 (B3u)
397	411 (B1)	451 (B2u)
448	449 (B2)	467 (B1u)
463	464 (B1)	474 (B2u)
468	471 (B2)	490 (B2u)
482	486 (B1)	498 (B1u)
498	505 (B1)	504 (B2u)
542	541 (B1)	528 (B2u)

TABLEAU III.6: Tableau récapitulatif des positions calculées et expérimentales et des modes de vibration associés à SiP et SiP₂ en FTIR

Pour mieux comprendre l'origine des contributions observées entre 100 et 600 cm^{-1} , des calculs ont été réalisés par DFT. La figure III.25 compare les spectres FTIR de l'échantillon P2 avec le spectre calculé de SiP (a) et avec le spectre calculé de SiP₂ (b). La comparaison montre un très bon accord entre le spectre expérimental obtenu sur l'échantillon P2 et le spectre calculé pour SiP. Le tableau III.6 résume la liste des différents pics calculés pour SiP et SiP₂ reliés à leurs modes de vibration ainsi que la position des pics expérimentaux. Ces résultats sont en accord avec l'ensemble des mesures faites sur ces échantillons et confirment la présence de la structure de SiP et l'absence de SiP₂.

III.2. Influence de la couche barrière de SiO₂ sur la structure des échantillons

III.2.1. Modification de la structure de la couche mince avec la barrière de SiO₂

La figure III.26 montre des images de microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM) pour l'échantillon P2. Le substrat de silicium se retrouve à gauche, la couche barrière de 10 nm de silice thermique au centre et le film mince évaporé à droite. L'interface entre le substrat et la couche déposée est bien définie contrairement à ce qui est obtenu sans la barrière de diffusion.

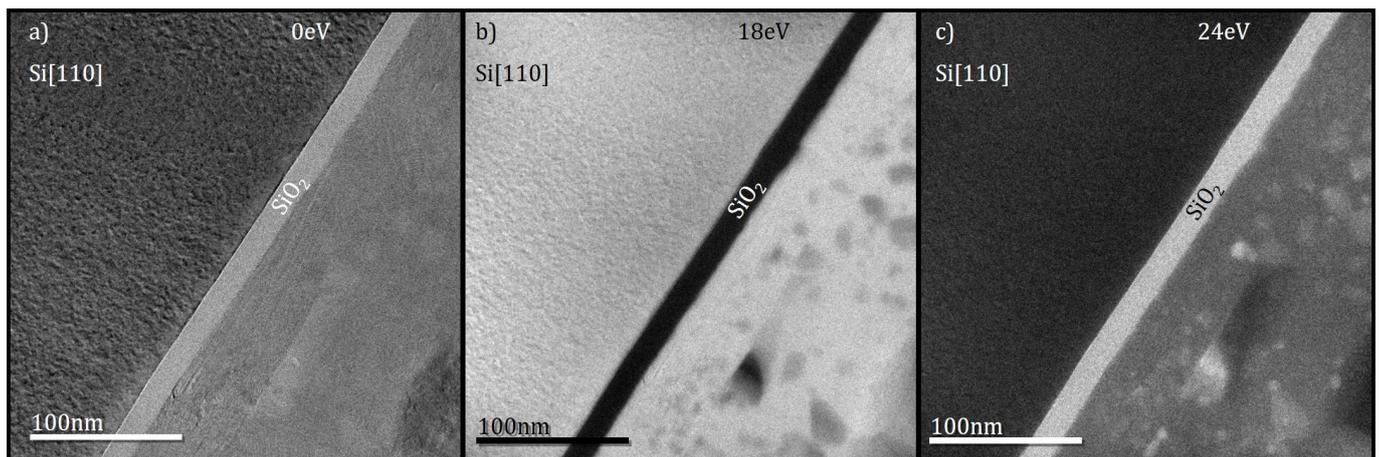


FIGURE III.26: Images EFTEM de l'échantillon P2 recuit à 1100°C réalisées à 0 eV (a)), 18 eV (b)) et 24 eV (c)).

En a), l'image a été filtrée à 0 eV dans une fenêtre de 10 eV . Elle correspond à la diffusion élastique et rend compte de l'image réelle de l'échantillon sans aberration chromatique ou sphérique. En b), l'image a été filtrée à 18 eV dans une fenêtre de 2 eV . Elle correspond aux plasmons du silicium et s'affiche avec une forte intensité diffusée. Ainsi, le silicium présent dans le substrat

et dans la couche est bien visible, les zones sombres correspondant à la silice. En c), l'image a été filtrée à 24 eV dans une fenêtre de 2 eV. Elle correspond aux plasmons de la silice qui apparaît avec une forte intensité diffusée [173]. La couche barrière de silice est donc bien mise en évidence. De plus, des inclusions de silice sont visibles dans le film mince. La quantité semble assez importante et l'hypothèse de la silice native seule est peu probable. Le silicium amorphe est connu pour s'oxyder à l'air en raison des nombreux pores et des liaisons pendantes disponibles. Ainsi, une certaine quantité d'oxygène pourrait s'infiltrer dans la couche amorphe avant le recuit.

La figure III.27 montre une cartographie de l'échantillon P2 recuit à 1100°C. La première image (a) est une image réalisée en HAADF montrant, de gauche à droite, le substrat de silicium [110], la couche barrière de 10 nm de SiO₂ et le film mince déposé. Les cartographies représentent le signal du silicium (b), de l'oxygène (c) et du phosphore (d).

Le silicium est présent dans le substrat et dans des particules de silicium cristallin d'une centaine de nanomètres de diamètre. Il est également présent dans le reste de la couche mais en plus faible quantité. Le phosphore est uniquement présent dans la couche mince et n'est pas détecté dans le substrat. Il semble également être absent, ou en dessous du seuil de détection, dans les cristaux de silicium présents dans la couche. Un composé à base de silicium et de phosphore est par ailleurs bien présent dans la couche mince. Avec les précédentes études, nous pouvons faire l'hypothèse que cette phase est du SiP.

L'oxygène est présent dans la couche de SiO₂, comme attendu, et des inclusions d'oxygène sont visibles un peu partout dans la couche mince dont l'origine probable a été mentionnée. L'image HAADF présente un contraste dépendant du numéro atomique moyen (Z moyen). Plus le Z moyen est élevé, plus le contraste est brillant. Voici quelques valeurs :

- Z(Si) = 14 (brillant)
- Z(SiO₂) = 10 (sombre)
- Z(SiP) = 14,5 (brillant)

Le substrat de silicium apparaît donc brillant tandis que la couche de SiO₂ est sombre. Dans la couche mince, on a des points sombres correspondant aux zones riches en oxygène, et le reste montre un contraste assez similaire puisque les Z moyens du silicium et de SiP sont similaires.

Cette cartographie permet de mettre en évidence les zones où le composé SiP est présent. Celles-ci sont souvent de forme allongée et leurs dimensions sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres de long contre quelques dizaines de large. Ils se répartissent dans la majeure partie de la couche mince. On peut s'attendre à trouver plus de phosphore dans la couche mince car celui-ci ne peut plus diffuser dans le substrat grâce à la couche barrière. On remarque également que les zones contenant le Si cristallin sont plutôt localisées au centre de la couche mince.

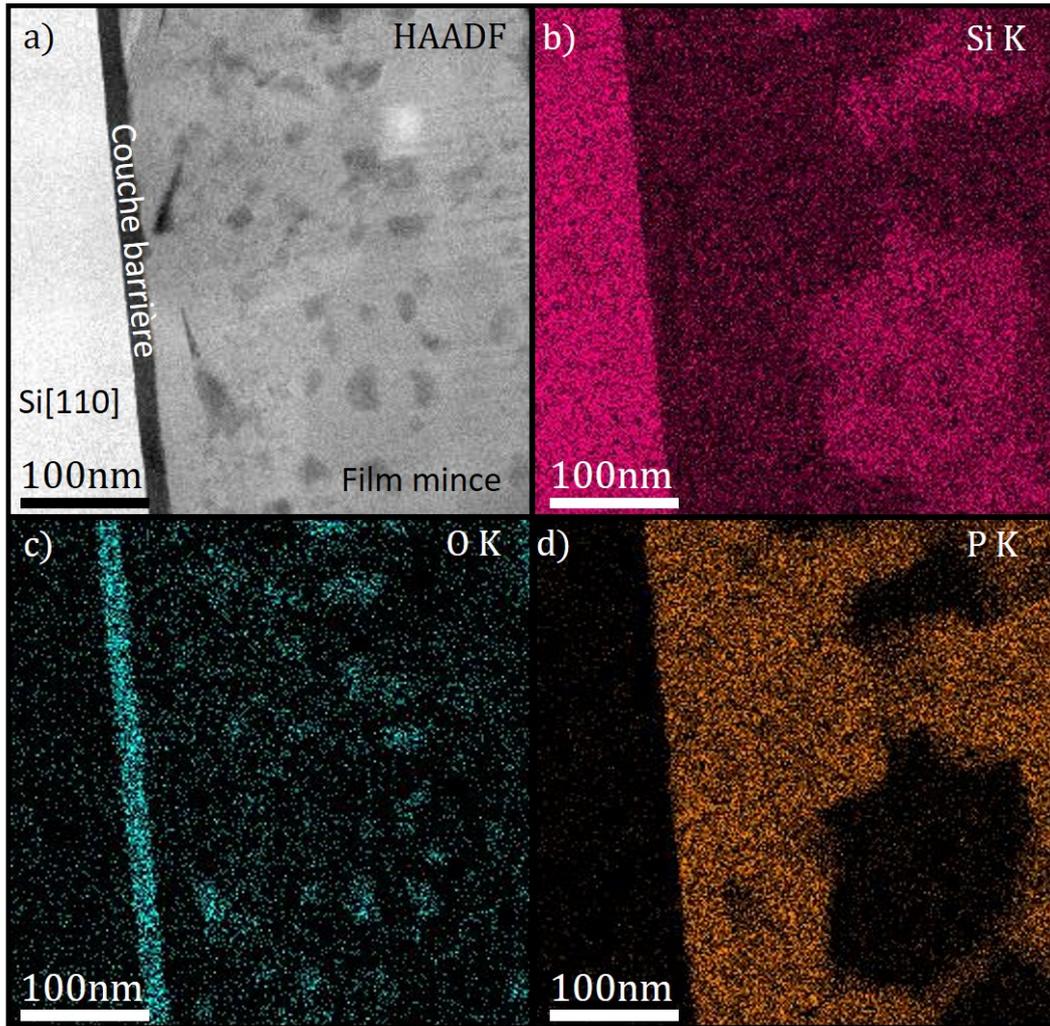


FIGURE III.27: Cartographie EDS d'une image STEM en champ sombre annulaire aux grands-angles d'une couche mince de Si:P recuit à 1100°C avec le signal du silicium (en magenta), de l'oxygène (en cyan) et du phosphore (en orange).

Cela est plus visible sur la figure III.28 qui présente une image de MET associée à des mesures d'EDS. La figure III.28 a) est une image de MET qui représente (de haut en bas) le substrat de silicium [110], la couche barrière de SiO_2 et la couche mince de Si contenant 24 % de phosphore. La figure III.28 b) montre les spectres EDS des régions délimitées en rouge et bleu. On retrouve les raies $K\alpha$ du carbone, de l'oxygène, du silicium et du phosphore situées respectivement aux énergies 0,3 KeV, 0,5 KeV, 1,7 KeV et 2,0 KeV. Le carbone correspond à des composés organiques volatils et la présence de l'oxygène confirme la présence de SiO_2 dans la couche mince.

Pour le spectre correspondant à la région délimitée en rouge, la quantification démontre que les gros cristaux en forme d'agrégats correspondent à du silicium. Ces cristaux semblent contenir une quantité de 4 % de phosphore. Cette quantité semble élevée pour que ce soit uniquement du phosphore inclus dans la nanoparticule. En effet, le diagramme de phase du système Si-P montre que, à température ambiante, le phosphore a un taux de solubilité dans le silicium inférieur à 1 %. De plus, un problème de métrologie ne conduirait pas à une erreur aussi grande (une erreur

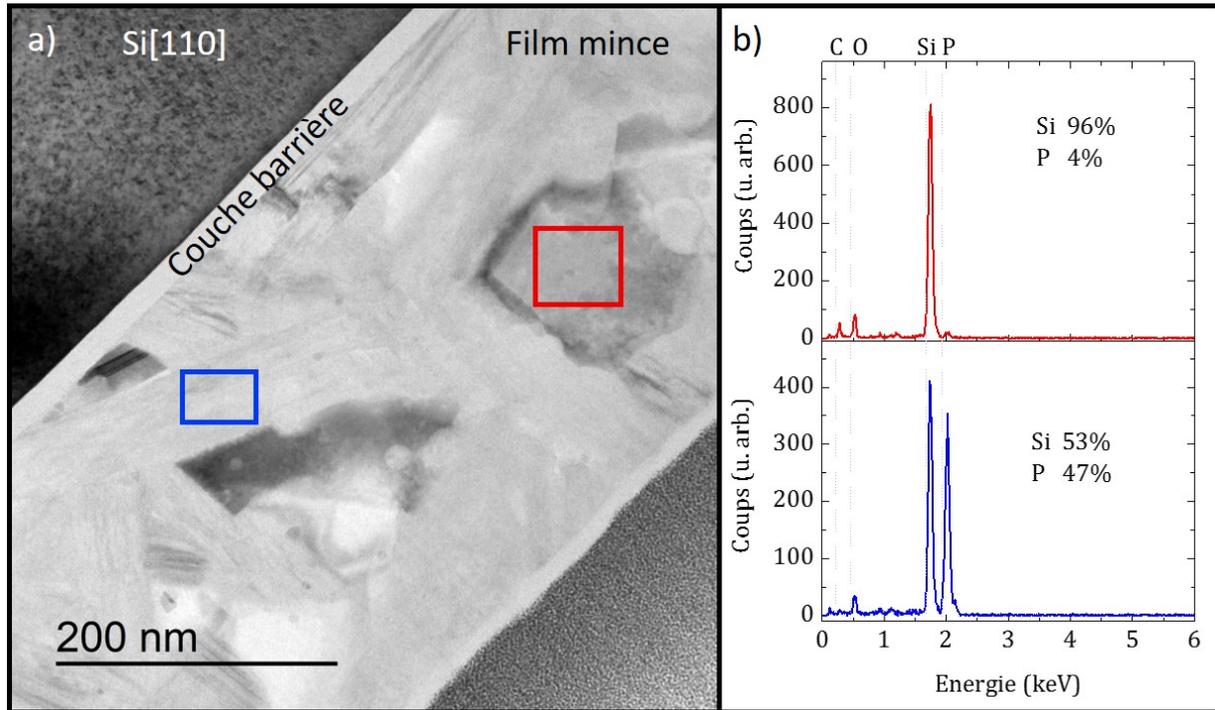


FIGURE III.28: a) Image MET de l'échantillon P2 recuit à 1100°C. b) Spectres EDS associés aux régions rouge et bleu de l'image MET correspondant à une région de silicium cristallin et et une région de SiP cristallisée.

de 100 % mais pas 400 %). Cependant, l'EDS sonde la totalité de l'épaisseur. Il peut alors y avoir une particule de SiP en dessous permettant d'atteindre une concentration de 4 % dans la zone observée. Pour le spectre correspondant à la région délimitée en bleu, la quantification démontre que les cristaux allongés sont des cristaux de SiP.

III.2.2. Influence de la barrière de SiO_2 sur la microstructure des films minces

Même si l'étude de la diffusion du phosphore n'est pas au cœur de ce travail de thèse, il est important de s'interroger sur ce mécanisme. Celui-ci semble être différent suivant la présence ou non de la barrière de silice. Lors du recuit, on peut supposer que le phosphore va diffuser de manière isotrope. Ainsi, il est attendu qu'une partie du phosphore ségrège à la surface de l'échantillon, tandis qu'une autre partie diffuse vers l'interface avec le substrat.

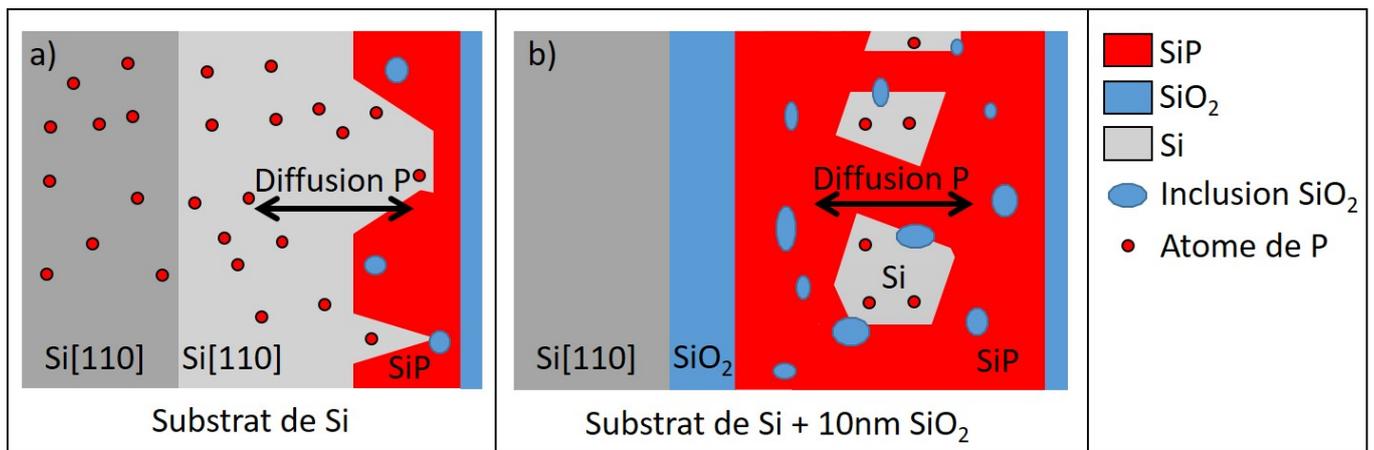


FIGURE III.29: Schéma des mécanismes de diffusion du phosphore avec un substrat de silicium seul (a) ou avec une barrière de SiO_2 (b).

Dans le cas où il n'y a pas de couche barrière, le silicium s'épithaxie suivant les plans $[111]$ du silicium du substrat. Du côté de la nouvelle interface créée par le silicium épithaxié, le phosphore peut diffuser dans le substrat et le doper et diffuse vers la surface pour ségréger et former l'alliage SiP (Schéma figure III.29 a)).

Dans le cas où l'on a une barrière de SiO_2 entre la couche mince et le substrat, le phosphore va être bloqué par cette dernière lors de sa diffusion vers l'interface. Ainsi, le phosphore va s'agglomérer à la surface et à l'interface avec la barrière de SiO_2 . La quantité de phosphore dans la couche mince sera plus grande et cela va conduire à la formation de SiP. Les cristaux de silicium restants vont donc être principalement localisés au centre du film mince (Schéma figure III.29 b)).

Conclusion

La méthode d'élaboration utilisée, mettant en jeu une cellule à décomposition de GaP, a permis d'obtenir des films minces allant du silicium pur à l'alliage SiP.

Les diverses analyses vibrationnelles, structurales et optiques montrent qu'il est possible d'obtenir un composé de SiP orthorhombique de groupe d'espace (36) $Cmc2_1$.

Afin de caractériser ce composé de SiP, des calculs DFT ont été réalisés pour la première fois sur cette structure afin de simuler les spectres Raman et infrarouge. Les spectres calculés sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

Les mesures de photoluminescence à basse température et en fonction de la température ont permis de mettre en évidence un comportement semi-conducteur de SiP, caractéristique d'un gap indirect avec une valeur de 1,5 eV.

La microscopie a permis de mettre en évidence la présence de silicium cristallisé. Il existe sous forme épitaxiée sur le substrat de silicium ou sous forme d'agrégat pour les substrats revêtus d'une couche barrière de silice. Les particules de SiP cristallisées sont également mises en évidence sous la forme de bâtonnets d'une centaine de nanomètres de longueur. Ils sont localisés principalement à la surface de l'échantillon et la résolution des plans atomiques a démontré la structure en feuillets caractéristique de l'alliage.

L'alliage de SiP a pu être élaboré en augmentant la quantité de phosphore dans la couche. L'ajout d'une couche barrière de silice a permis de supprimer le canal de diffusion du phosphore dans le substrat et d'augmenter la concentration de phosphore, et donc d'augmenter la quantité de SiP, dans la couche. Malgré l'augmentation de la quantité de phosphore, du silicium pur reste présent dans la couche et contient une faible quantité de phosphore (de 1 à 4 %). Il serait intéressant de réussir à supprimer totalement la présence de silicium dans la couche pour obtenir un film de SiP pur. De plus, la formation du composé SiP₂, possible d'après le diagramme de phase pour des concentrations plus élevées en phosphore [66], n'a pas pu être observée. Il reste donc une gamme de concentrations à explorer.

Au-delà des aspects liés au dopage du silicium, ce travail a permis d'ouvrir la voie vers l'élaboration de couches minces d'un matériau lamellaire à base de silicium et semi-conducteur. Ce résultat est très prometteur puisque ce matériau SiP doit permettre par exfoliation d'obtenir des structures bidimensionnelles de SiP dont les calculs théoriques montrent que le gap pourrait être direct. À ce jour, les cristaux de SiP obtenus sont trop petits pour espérer, par la technique d'exfoliation, obtenir une monocouche de SiP exploitable. Pour cela, il faudrait élaborer une couche constituée uniquement de SiP et avec des cristaux de tailles plus importantes. Une autre manière d'obtenir ces structures 2D serait de faire croître directement le SiP sur le substrat. De plus, les plans [111] du silicium pourraient être favorables pour la croissance de celui-ci. Ce travail fera l'objectif d'un autre travail doctoral au sein de l'équipe.

Chapitre IV

Étude optique et structurale de couches minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant du phosphore

Sommaire

I.	Quantification du phosphore présent dans des couches minces d'oxyde de silicium	126
II.	Propriétés des nanocristaux de silicium non-dopés : Système de référence	130
II.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge de nanocristaux de silicium non-dopés	130
II.2.	Photoluminescence des nanocristaux de silicium	131
II.3.	Photoluminescence à basse température de nanocristaux de silicium	132
II.4.	Microscopie électronique des couches minces de $\text{SiO}_{1,5}$	133
III.	Dopage de nanocristaux de silicium	136
III.1.	Spectroscopie d'absorption infrarouge de films d'oxyde de silicium dopés au phosphore	136
III.1.1.	Influence du phosphore sur l'excès de silicium pour les échantillons non-recuits	136
III.1.2.	Mise en évidence de la diffusion du phosphore avec le recuit	137
III.2.	Influence du phosphore sur la luminescence des nanocristaux de silicium	138
III.3.	Étude par MET de l'influence du phosphore sur la formation des nanocristaux de silicium	139
III.4.	Étude par photoluminescence de l'activation du phosphore dans les nanocristaux de silicium	141
III.4.1.	Mise en évidence de l'activation optique d'atomes de phosphore dans les nanocristaux de silicium	141
III.4.2.	Effet de passivation et état électronique localisé lié au phosphore dans les nanocristaux de silicium	144
III.5.	Mise en évidence d'un alliage SiP_2 à l'échelle nanométrique	147

III.6. Discussions 150

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de réussir à introduire du phosphore dans des nanocristaux de silicium afin de les doper et d'étudier la possibilité d'exalter une résonance plasmonique. X. Pi et C. Delerue ont montré théoriquement la possibilité de créer des résonances de plasmons de surface localisés dans des nc-Si hyperdopés avec du phosphore [134]. Des études expérimentales ont déjà été menées par d'autres techniques d'élaboration telles que le procédé de plasma non thermique [11-14] sous forme de nc-Si déposé sur un substrat de silicium ou par CVD pour l'élaboration des nc-Si et par synthèse chimique pour l'insertion de phosphore [15]. Une signature pouvant correspondre à une résonance plasmon de surface localisée a été obtenue. Mais les nanocristaux sont exposés à l'air et sont sensibles à l'environnement.

La méthode d'évaporation sous ultra-vide est une solution alternative qui permet de protéger les nc-Si de l'environnement par leur insertion dans une matrice de silice. Ainsi, les couches deviennent compatibles pour diverses applications telles que les cellules photovoltaïques [6-8], le développement de composants optoélectroniques [9] ou les télécommunications optiques [10].

Tout d'abord, il faut réussir à introduire du phosphore dans les nc-Si. Pour cela, des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ qui contiennent du phosphore ont été élaborés par évaporation sous ultra-vide. Les propriétés optiques et structurales de couches minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant différentes concentrations de phosphore variant de quelques parties par millions à quelques % vont être étudiées. Les couches de $\text{SiO}_{1,5}$ sont bien connues dans l'équipe, elles ont servi de base à plusieurs sujets de recherche [2, 5, 51]. Lors du recuit de cette couche à une température supérieure à 700 °C, une séparation de phase a lieu suivant la réaction suivante $\text{SiO}_{1,5} = \frac{3}{4}\text{SiO}_2 + \frac{1}{4}\text{Si}$. Le silicium en excès forme des agrégats amorphes, puis, si la température de recuit est supérieure à 900°C, la formation de nc-Si dispersés dans une matrice de SiO_2 est observée.

Dans une première partie, les différentes concentrations de phosphore obtenues dans nos échantillons seront évaluées.

Dans une seconde partie, une étude sera menée sur un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}$ non-dopé afin d'avoir un échantillon de référence ne contenant pas de phosphore.

Enfin, dans une dernière partie, l'influence du phosphore sur la couche mince et sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium sera étudiée. En particulier, l'influence du phosphore sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium recuits à 1100 °C sera étudiée. Pour cela, une corrélation sera établie entre les propriétés optiques et les propriétés structurales.

I. Quantification du phosphore présent dans des couches minces d'oxyde de silicium

Comme dans le chapitre précédent (Chapitre III), l'étalonnage de la cellule GaP n'est toujours pas possible pour les mêmes raisons évoquées précédemment. Une étude alliant SIMS et XPS sera menée afin de déterminer la quantité de phosphore présente dans les couches minces d'oxyde de silicium.

Pour cela, une série d'échantillons a été réalisée avec un évaporateur sous ultra-vide. Un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ est obtenu par co-évaporation de SiO et de SiO_2 afin d'obtenir une couche mince de 200 nm de $\text{SiO}_{1,5}$ et, en même temps, une cellule à décomposition de GaP est utilisée pour l'introduction du phosphore dans la couche. Différentes températures de cellule ont été choisies afin d'être au-dessus de la limite de détection de l'appareil de mesure.

Dans la figure IV.1 sont représentés les résultats SIMS relatifs au phosphore ^{31}P pour différents échantillons non-recuits réalisés avec des températures de cellule comprises entre 860 et 925 °C. La quantité de phosphore dans la couche augmente avec la température de la cellule de GaP comme attendu. De plus, l'intensité relative au ^{31}P est constante dans toute l'épaisseur de la couche, ce qui indique une incorporation de phosphore homogène dans les films déposés. Le phosphore peut donc être incorporé de façon satisfaisante dans les films d'oxyde de silicium.

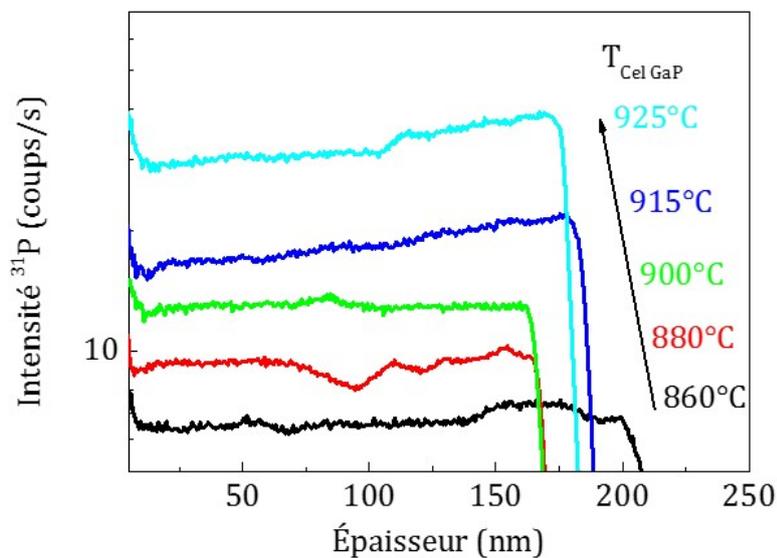


FIGURE IV.1: Résultats SIMS relatifs au ^{31}P d'une série d'échantillons de $\text{SiO}_{1,5}:\text{P}$ non-recuits en fonction de la température de la cellule GaP.

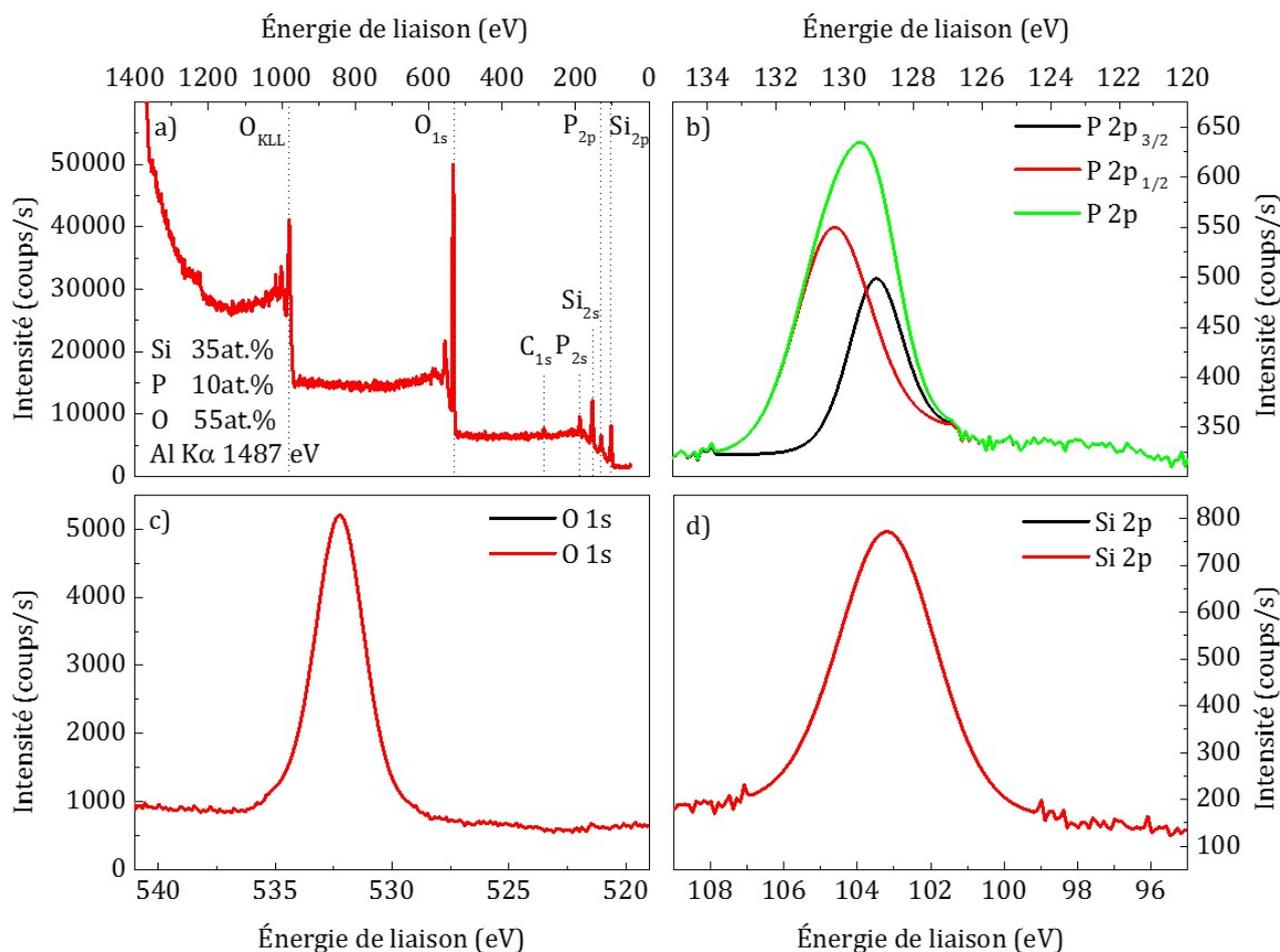


FIGURE IV.2: a) Spectre général XPS d'un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}:\text{P}$ élaboré avec une température de cellule à décomposition de GaP de $900\text{ }^\circ\text{C}$ et recuit à $1100\text{ }^\circ\text{C}$. b) Raie de cœur P_{2p} . c) Raie de cœur O_{1s} . d) Raie de cœur Si_{2p} . Ces spectres ont été réalisés avec l'excitation AlK_α à 1487 eV .

La figure IV.2 a) montre le spectre XPS général d'un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}$ avec une quantité de phosphore correspondant à une température de cellule de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Plusieurs raies sont observées dont celle du silicium 2p et 2s respectivement à 99 eV et 149 eV , du phosphore 2p et 2s respectivement à 131 eV et 189 eV ou celle de l'oxygène 1s à 532 eV et de l'Auger KLL de l'oxygène à $983,7\text{ eV}$. La raie à $284,5\text{ eV}$ correspond à la transition 1s du carbone. Celui-ci est dû à des contaminants (groupe CH_x) lors de la remise à l'air de l'échantillon. Les spectres b), c) et d) sont des spectres acquis avec une meilleure résolution afin de mieux résoudre les raies de cœur. Ils correspondent respectivement aux raies P_{2p} , O_{1s} et Si_{2p} . Le spectre de la figure IV.2 b) peut être déconvolué en deux contributions provenant des raies $\text{P}_{2p_{3/2}}$ et $\text{P}_{2p_{1/2}}$ situées respectivement à 130 et 131 eV et correspondant à un atome de phosphore dans un environnement silicium [77]. Le spectre de la figure IV.2 c) ne présente qu'une seule contribution à 532 eV correspondant à la raie 1s de l'oxygène caractéristique des oxydes de silicium [181]. Et enfin, le spectre de la figure IV.2 d) présente une contribution à 103 eV correspondant à un silicium dans un environnement oxygène [77].

Cette analyse montre que le phosphore est principalement dans un environnement de silicium. Il est donc possible de former des liaisons Si-P mais pas de liaisons P-O. Le silicium est entouré d'oxygènes comme attendu pour une matrice de $\text{SiO}_{1,5}$.

Les calculs de quantification XPS montrent que l'échantillon contient 10 at.% de phosphore, 35 at.% de silicium et 55 at.% d'oxygène, soit une matrice de $\text{SiO}_{1,57}$. Les mesures XPS ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons présentés dans la figure IV.1.

À partir de ces résultats, l'échantillon élaboré avec 10 at.% de phosphore est utilisé comme une référence pour calibrer la courbe donnant le rapport des concentrations $P/(Si + O + P)$ avec la technique du SIMS. La figure IV.3 montre les concentrations venant des mesures SIMS (carrés noirs) étalonnées et celles venant de l'XPS (points rouges) en fonction de la température de la cellule à décomposition de GaP. Grâce à une courbe de type loi d'Arrhenius (présentée dans le chapitre III) ajustée aux mesures, les deux expériences montrent des résultats similaires. Les paramètres trouvés, après ajustement, sont $A = 4,73 \times 10^{11}$ et $B = -28863$.

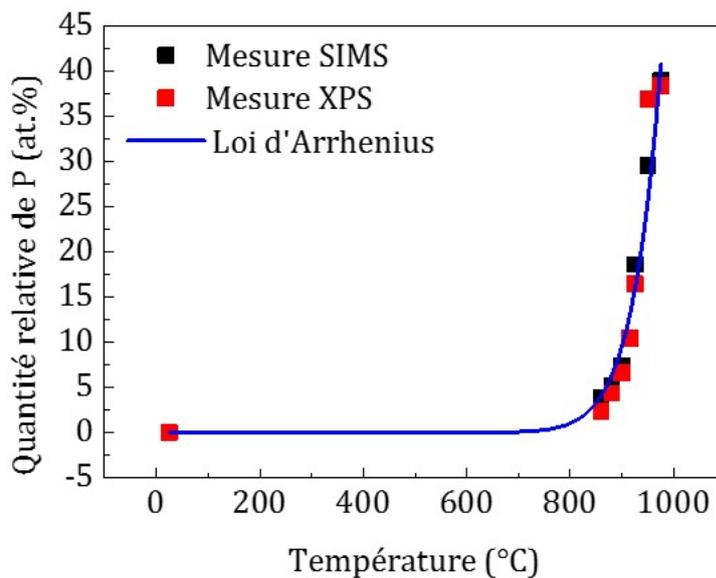


FIGURE IV.3: Quantité relative de phosphore en fonction de la température de la cellule GaP obtenue par des mesures SIMS (carrés noirs), des mesures d'XPS (points rouges) et ajustée avec une loi d'Arrhénius.

Pour la suite de l'étude, nous avons élaboré une série d'échantillons en utilisant un large domaine de concentrations allant de 0 à 38 at.% de phosphore. Ainsi, le tableau IV.1 ci-dessous montre la correspondance entre la température de la cellule et les concentrations. Les faibles concentrations (<750 °C) ont été évaluées par extrapolation de la courbe ajustée par la loi d'Arrhenius et les fortes concentrations (>750 °C) ont été obtenues à partir des mesures XPS. Dans la mesure où les faibles concentrations correspondent à des quantités extrêmement faibles de phosphore et que nous avons des erreurs de l'ordre du % liées aux appareils de mesures, les valeurs données ne sont que des estimations.

T_{CelGaP} (°C)	Concentration en phosphore (at.%)
Cellule non chauffée	0
400	$<10^{-5}$
600	$<10^{-3}$
762	0.3
875	3
900	10
925	16
950	27
975	38

TABLEAU IV.1: Tableau de correspondance entre les températures de la cellule à décomposition de GaP et les concentrations en phosphore données en at.%.

II. Propriétés des nanocristaux de silicium non-dopés : Système de référence

Dans cette partie, les propriétés des nanocristaux de silicium non-dopés ont été étudiées, ce qui servira de référence à la suite de l'étude.

II.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge de nanocristaux de silicium non-dopés

La spectroscopie d'absorption infrarouge est très utile pour étudier l'effet du recuit sur les couches minces d'oxyde de silicium. Cette technique permet notamment de caractériser la séparation de phase à partir du décalage du pic d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si situé entre 1060 et 1080 cm^{-1} .

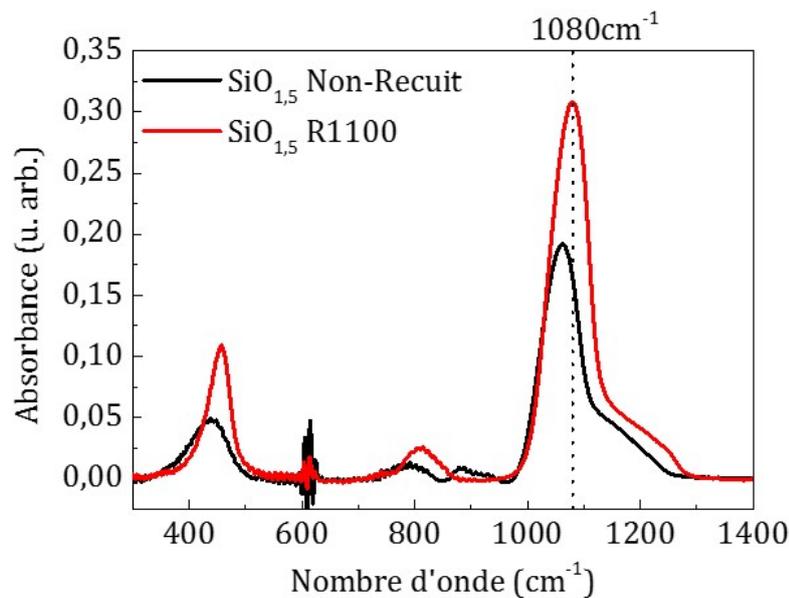


FIGURE IV.4: Spectres d'absorption infrarouge d'un film de composition $\text{SiO}_{1,5}$ non-dopé avant (trait noir) et après recuit à 1100°C pendant 5 min (trait rouge).

La figure IV.4 représente les spectres d'absorption infrarouge d'un échantillon $\text{SiO}_{1,5}$ non-dopé avant (noir) et après recuit à 1100°C pendant 5 min (rouge). La principale contribution est le mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si à 1062 cm^{-1} . La position de ce pic évolue de 1062 cm^{-1} pour le $\text{SiO}_{1,5}$ non-recuit vers 1080 cm^{-1} dans le cas de l'échantillon recuit à 1100°C . Cet effet est dû à la démixtion de l'oxyde, diminuant le nombre d'atomes de silicium en liaison arrière des liaisons sondées, ce qui a pour conséquence de déplacer la position de la bande de vibration vers les nombres d'onde plus élevés. La matrice de $\text{SiO}_{1,5}$ évolue donc vers

une matrice de SiO_2 .

D'autres modes de vibration de la liaison Si-O-Si sont visibles vers 450 cm^{-1} et 800 cm^{-1} qui correspondent respectivement au mode de balancement et d'élongation symétrique ainsi qu'un épaulement vers 1200 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation asymétrique en antiphase.

La démixtion complète du $\text{SiO}_{1,5}$ peut être ainsi contrôlée après le dépôt.

II.2. Photoluminescence des nanocristaux de silicium

Afin de confirmer la présence de nc-Si, une caractérisation par photoluminescence (PL) des échantillons non-dopés de $\text{SiO}_{1,5}$ est réalisée avant et après recuit à 1100°C . Une excitation laser 325 nm a été choisie.

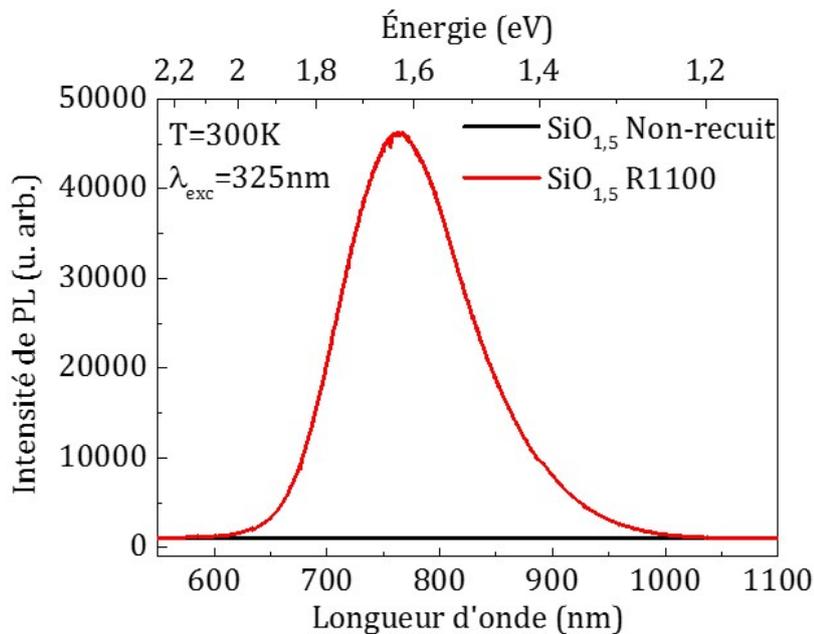


FIGURE IV.5: Spectre de photoluminescence d'un film de $\text{SiO}_{1,5}$ non-dopé avant (en noir) et après recuit à 1100°C pendant 5 min (en rouge).

La figure IV.5 représente la PL d'un film de $\text{SiO}_{1,5}$ non-dopé avant (en noir) et après recuit à 1100°C pendant 5 min (en rouge). Avant recuit, aucune luminescence n'est mesurée. Après un recuit à 1100°C , une émission, dont la contribution principale est centrée à 764 nm ($1,62 \text{ eV}$), est mesurée.

Comme discuté dans le chapitre I, la position des pics de photoluminescence est liée au gap des nanocristaux de silicium, qui est lui-même lié à la taille de ces nanocristaux. Ainsi, la position des pics de photoluminescence permet de connaître la taille moyenne des nanocristaux de silicium de manière indirecte. Dans ce cas, la taille des nanocristaux de silicium est estimée à environ $2\text{-}3 \text{ nm}$ [28,30]. De plus le pic de photoluminescence est large, ce qui suggère une distribution en taille des nanocristaux. Cela est attendu pour des systèmes non-contraints où la taille des nanocristaux de silicium est limitée uniquement par la quantité de silicium en excès. À titre

d'exemple, des études ont été réalisées sur des systèmes multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ où le SiO_2 joue le rôle de barrière. Dans ce cas, la formation de nanocristaux de silicium conduit à des tailles contrôlées et des pics de photoluminescence plus fins. [28,30]. La largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence est estimée à 111 nm. Les valeurs des longueurs d'onde s'étendent de 708,5 à 819,5nm, ce qui équivaut à des énergies de 1,52 à 1,75 eV et donc à une distribution en taille entre 1 et 3 nm.

Une étude plus poussée utilisant notamment la microscopie électronique en transmission nous permettra par la suite de mieux caractériser la distribution en taille des nc-Si.

II.3. Photoluminescence à basse température de nanocristaux de silicium

Les mesures à basse température sont réalisées à l'aide d'un cryostat permettant de diminuer la température jusqu'à 7 K. La dépendance en température est étudiée en réchauffant progressivement l'échantillon. Un pas de 10 K jusqu'à 100 K et un pas de 25 K de 100 à 300 K ont été utilisés pour cette étude. Pour des raisons de clarté, seuls certains spectres sont représentés.

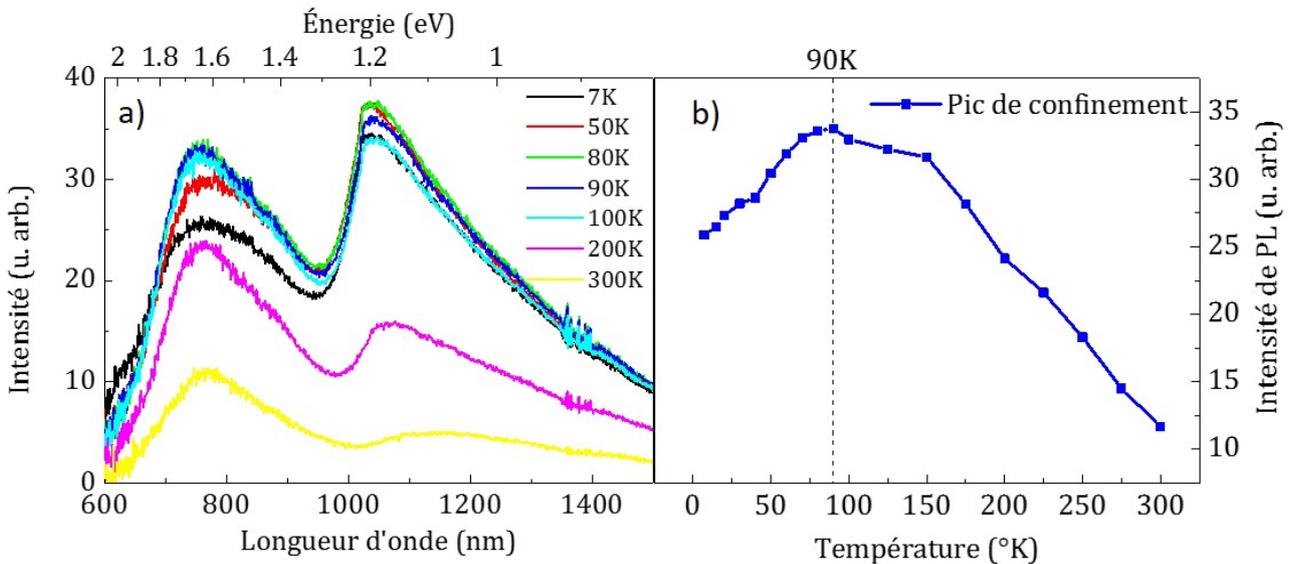


FIGURE IV.6: a) Spectres de PL en fonction de la température pour un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}$ non-dopé et recuit à 1100°C et b) Évolution du maximum de PL du pic de confinement en fonction de la température de l'échantillon.

La figure IV.6 a) représente les spectres de PL d'un échantillon non-dopé mesurés à différentes températures. Le spectre en noir correspond à la PL mesurée à 7 K. Contrairement aux observations à température ambiante, une contribution supplémentaire est identifiée. La première, centrée à 764 nm (1,62 eV), correspond au pic de confinement discuté précédemment. La deuxième centrée à 1048 nm (1,18 eV) n'est visible qu'à basse température. Dans la littérature,

M.Fujii et al. montrent que cette contribution peut être attribuée aux états d'interfaces entre les nc-Si et la matrice de silice. En effet, la recombinaison des paires électrons-trous par les centres P_b semble donner lieu à une luminescence comprise entre 0.8 et 1.1 eV [44, 185, 186]. Cette bande de PL n'est visible qu'à basse température car elle est en compétition avec des recombinaisons non radiatives à plus haute température [187, 188].

L'évolution de l'intensité du pic de confinement avec la température est à présent étudiée. La figure IV.6 b) représente le maximum d'intensité de PL du pic de confinement en fonction de la température de l'échantillon. Une augmentation de l'intensité de PL est observée lorsque la température diminue. Pour des températures encore plus basses, une diminution de l'intensité PL est observée. Ce premier régime est dû à la suppression des recombinaisons non radiatives ce qui permet l'augmentation de la PL jusqu'à une intensité maximale à 90 K. Pour de plus basses températures, le temps de vie de l'exciton augmente fortement en dessous de 100 K. La probabilité de recombinaison de la paire électron-trou diminue ce qui entraîne une diminution de l'intensité de PL [189, 190].

La position du maximum de luminescence se décale également vers le bleu avec la diminution de la température. Ce phénomène, qui a déjà été étudié dans la littérature, est lié à la dilatation de la maille avec la température ce qui conduit à une modification du gap [51]. Ce phénomène a été décrit dans le Si massif par Varshni [184], puis dans les nanocristaux au sein de l'équipe [29].

II.4. Microscopie électronique des couches minces de $\text{SiO}_{1.5}$

Une étude en microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée sur un échantillon non-dopé. Les images venant d'un échantillon non-recuit montrent une simple couche amorphe. Pour les échantillons recuits, la littérature décrit des nanocristaux de silicium ayant des tailles caractéristiques de 2 à 6 nm [5]. Il sera donc assez difficile de mettre en évidence ce type de particule par MET conventionnelle.

La figure IV.7 montre une image HRTEM d'un film de $\text{SiO}_{1.5}$ non dopé et recuit à 1100 °C pendant 5 min. Les cercles rouges montrent les nc-Si repérables grâce à leurs signatures caractéristiques sur la transformée de Fourier en insert. Cette signature correspond à la distance interréticulaire de 0.31 nm caractéristique de la famille de plans [111] du silicium cristallin¹. Les nc-Si sont orientés aléatoirement dans la matrice de silice. Leurs plans atomiques sont visibles uniquement lorsque la particule est bien orientée par rapport à l'angle d'incidence du faisceau. Par conséquent, un grand nombre de particules ne sera pas visible directement par HRTEM. De plus, les nc-Si sont répartis dans toute l'épaisseur de la lame. Il est donc très complexe de construire un tableau statistique donnant la distribution en taille des particules de manière précise. Ainsi, des mesures de spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) ont été réalisées afin de s'affranchir des problèmes d'orientations et d'épaisseur.

1. fiche structure JCPDS 00-026-1481

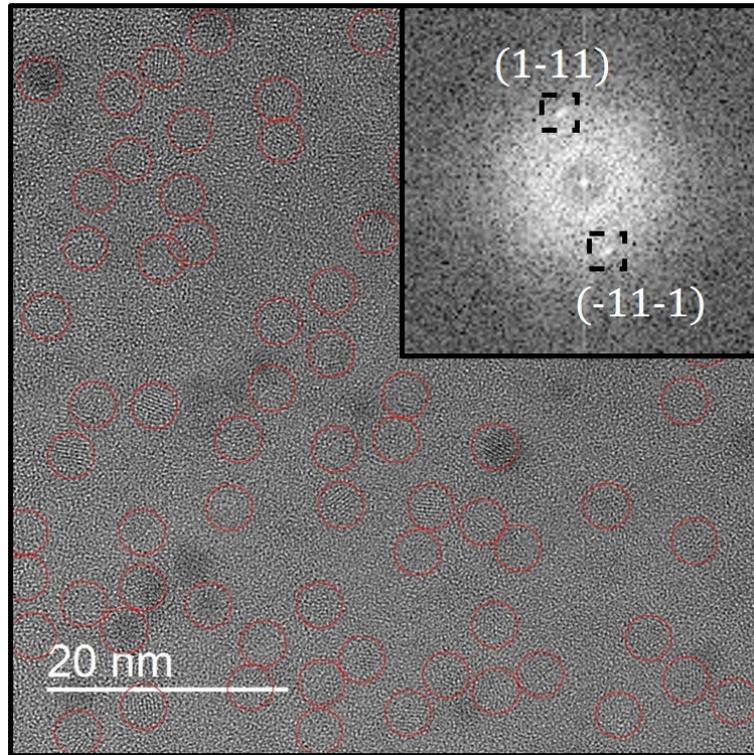


FIGURE IV.7: Image HRTEM de l'échantillon non-dopé recuit à 1100 °C montrant des nc-Si. En insert, transformée de Fourier d'un nc-Si.

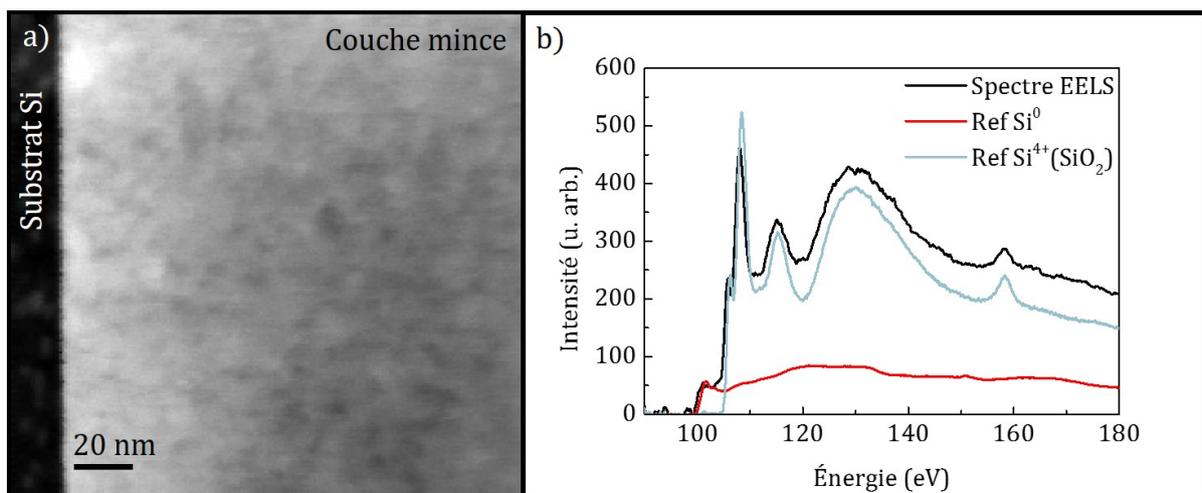


FIGURE IV.8: a) Spectre image de l'échantillon non-dopé et recuit à 1100 °C. b) Spectre EELS intégré dans l'ensemble du spectre image avec les spectres de référence du Si^0 (silicium) et du Si^{4+} (silice).

Pour cela, une cartographie EELS est réalisée et montrée dans la figure IV.8 a). Dans ce spectre image, chaque pixel contient un spectre EELS. En sommant les spectres sur l'ensemble des pixels du spectre image, un spectre EELS global est obtenu (figure IV.8 b). Après avoir effectué les corrections et traitements détaillés dans la partie technique expérimentale, un ajustement par la méthode des moindres carrés a été réalisé. Un spectre de référence du silicium (Si^0) est mesuré sur le substrat (en rouge) et un spectre de référence de la silice (Si^{4+}) est mesuré sur une silice thermique (en bleu foncé). L'ensemble des mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales.

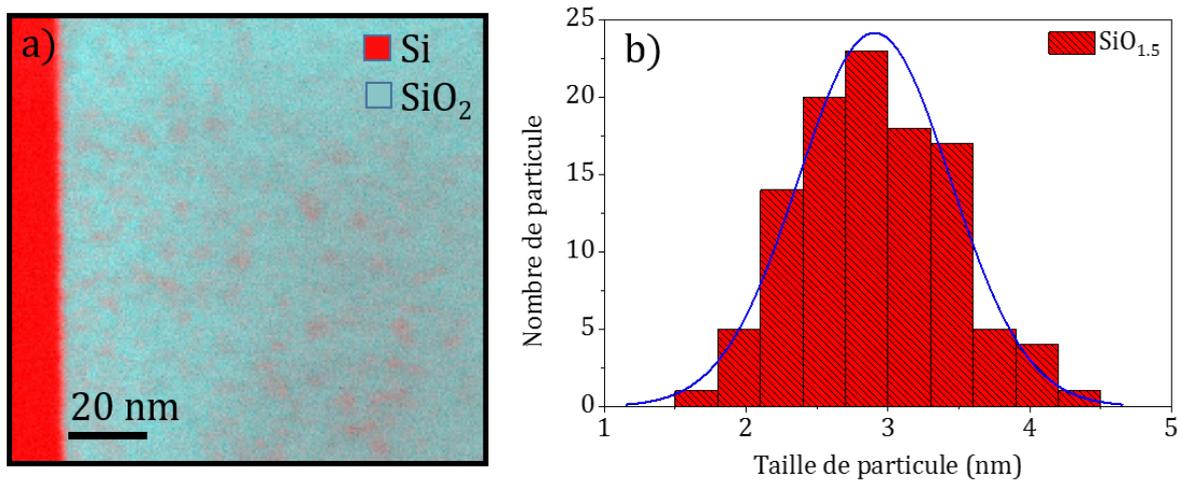


FIGURE IV.9: a) Reconstitution de l'image à partir du spectre image en séparant les poids respectifs du silicium (en rouge) et de la silice (en bleu). b) Distribution de taille des nanocristaux de silicium.

Le poids respectif du silicium et de la silice dans chaque pixel est identifié. La figure IV.9 a) présente le poids respectif du silicium (Si^0) en rouge et de la silice (Si^{4+}) en bleu foncé. Il est alors facile de distinguer la séparation entre silicium du substrat (à gauche) et la couche mince composée principalement de SiO_2 (à droite) et d'agrégats de silicium (en rouges) répartis de manière homogène. La distribution en taille des nc-Si est relevée dans la figure IV.9 b). La taille moyenne des particules est déduite de ce graphique et vaut $(2,9 \pm 0,5)$ nm. Cette valeur est en accord avec celle obtenue à partir du spectre de photoluminescence montré précédemment.

III. Dopage de nanocristaux de silicium

L'étude des échantillons de $\text{SiO}_{1,5}:\text{P}$, non-recuits et recuits à 1100°C pendant 5 min sera présentée dans cette partie.

III.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge de films d'oxyde de silicium dopés au phosphore

III.1.1. Influence du phosphore sur l'excès de silicium pour les échantillons non-recuits

Dans un premier temps, l'évolution de la matrice d'oxyde des échantillons non-recuits est caractérisée en utilisant la spectroscopie d'absorption infrarouge.

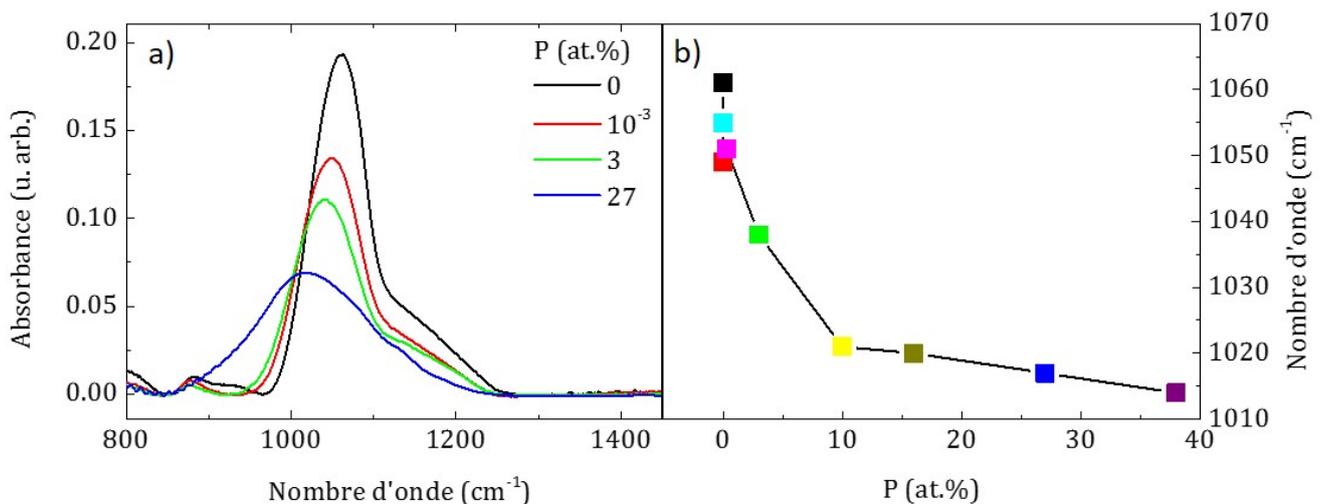


FIGURE IV.10: a) Spectres d'absorption infrarouge de films minces de $\text{SiO}_{1,5}:\text{P}$ non-recuits. b) Variation de la position de la vibration asymétrique Si-O-Si en fonction de la concentration en phosphore.

La figure IV.10 a) représente les spectres d'absorption infrarouge de films de $\text{SiO}_{1,5}$ non-recuits. L'échantillon non-dopé de référence (en noir) est comparé à trois échantillons de concentration en phosphore croissante. Seule la contribution du mode de vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si est considérée. Pour l'échantillon non-dopé, le pic est centré à 1062 cm^{-1} . Celui-ci se décale vers les basses fréquences lors de l'augmentation de la concentration en phosphore. De plus, la diminution de l'absorbance peut s'interpréter comme une diminution de la quantité de SiO_x lors de l'augmentation de la concentration de phosphore. La figure IV.10 b) montre la variation de la position du pic en fonction de la concentration en phosphore pour toute

la série. Le décalage de la position du pic en fonction de la concentration est encore plus visible sur cette figure.

Afin d'expliquer ce comportement, nous pouvons mettre en avant deux hypothèses :

- Le phosphore serait présent en liaison arrière et modifierait la fréquence de la vibration Si-O-Si. Or, Hao et al. ont montré, sur des oxydes de silicium dopés phosphore, que le dopage n'a pas d'influence sur la fréquence de vibration de la liaison Si-O-Si, même s'il est sensible à l'environnement chimique [191].
- La position de la vibration du pic Si-O-Si décrit le niveau d'oxydation de la matrice de SiO_x . Par conséquent, le décalage spectral traduirait un changement d'oxydation de la matrice. La stœchiométrie de matrice changerait de $\text{SiO}_{1,77}$ à $\text{SiO}_{1,20}$. Lors du recuit, la séparation de phase mènerait alors à une quantité de silicium en excès supérieure pour la matrice de $\text{SiO}_{1,20}$. Ainsi, l'augmentation de la concentration en phosphore tendrait à augmenter la quantité de silicium en excès après recuit.

Ce changement de stœchiométrie n'a jamais été mentionné dans la littérature. Les diverses techniques d'élaborations de nc-Si comme la PVD [44] ou l'implantation ionique [40] n'ont jamais révélé ce phénomène. Cela pourrait donc provenir de la technique d'élaboration. Une explication possible serait de faire intervenir des réactions chimiques entre le phosphore et le SiO et/ou le SiO_2 déposés à la surface de l'échantillon. Le phosphore qui est sous forme de P_2 et P_4 durant l'évaporation va capturer l'oxygène de l'oxyde de silicium pour former un composé de type P_2O_3 et/ou P_2O_5 [192-194]. Plus la quantité de phosphore est élevée, plus le phosphore va capturer de l'oxygène à la surface de l'échantillon et donc augmenter l'excès de silicium dans la couche mince. Pour autant, à ce jour, aucun moyen n'a pu être développé pour mettre en évidence ces composés. Nous reviendrons sur cette discussion dans la suite du travail.

III.1.2. Mise en évidence de la diffusion du phosphore avec le recuit

La figure IV.11 montre les spectres d'absorption infrarouge des échantillons de $\text{SiO}_{1,5}$ recuits à 1100 °C pour les différentes concentrations en phosphore. Ceux-ci sont caractérisés par un pic d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si à 1080 cm^{-1} caractéristique d'une matrice de SiO_2 ce qui montre que la séparation de phase a eu lieu.

Pour les fortes concentrations en phosphore, une bande très large dans les basses fréquences est observée. Comme dans le cas de l'étude précédente (Chapitre III), cette bande est attribuée à une signature électronique due à la diffusion du phosphore dans le substrat de silicium. Cette contribution est d'autant plus intense que la concentration en phosphore est élevée.

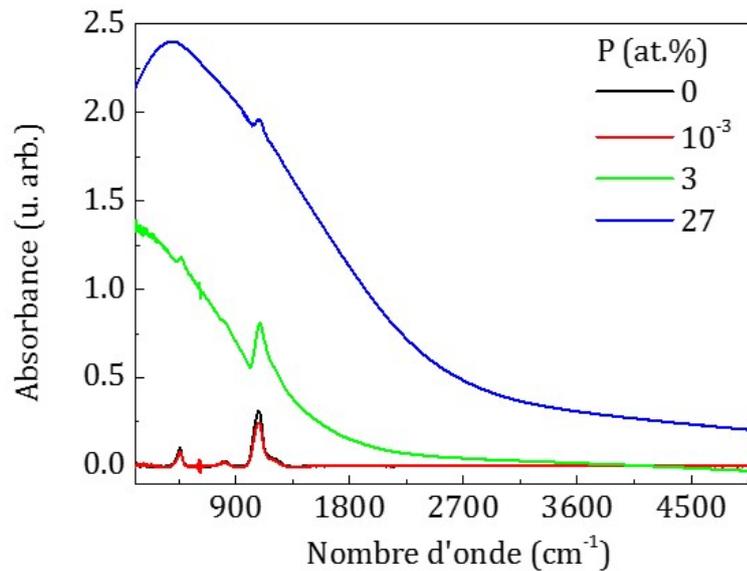


FIGURE IV.11: Spectres d'absorption infrarouge de films minces de $\text{SiO}_{1,5}:\text{P}$ recuits à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

III.2. Influence du phosphore sur la luminescence des nanocristaux de silicium

Ici, l'effet du phosphore sur la PL des nc-Si est étudié. Pour cela, une excitation laser à 325 nm a été choisie.

La figure IV.12 a) présente les spectres de PL de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ recuits à 1100°C contenant différentes concentrations de phosphore. Les spectres sont très dépendants de la concentration en phosphore. En dessous de 10^{-3} at.%, la photoluminescence des nc-Si augmente avec la concentration en phosphore et au-dessus de cette concentration, elle diminue fortement avec celle-ci jusqu'à s'annuler. Ceci est encore plus visible dans la figure b) où est représentée l'intensité maximale de PL de chaque échantillon en fonction du dopage au phosphore.

L'évolution observée, qui est qualitativement similaire à celle déjà décrite par Fujii et al. [43,44], semble indiquer que le phosphore a une influence sur la PL des nc-Si. Une variation d'intensité de PL d'un facteur 3 est observée, ce qui reste cohérent avec la littérature [40, 41, 43, 44]. La figure IV.12 c) montre la variation de la position du pic de PL avec la concentration en phosphore. La longueur d'onde du maximum de luminescence augmente avec la concentration en phosphore. Cela traduit une diminution du gap et pourrait correspondre à une augmentation de la taille des nanocristaux de silicium. Cette évolution n'a jamais été reportée dans la littérature.

L'augmentation de l'intensité de la PL peut être expliquée par les études vibrationnelles et optiques réalisées précédemment. La modification de la matrice de SiO_x pour les échantillons non-recuits entraîne un déficit en oxygène. Cela a pour conséquence d'augmenter la quantité

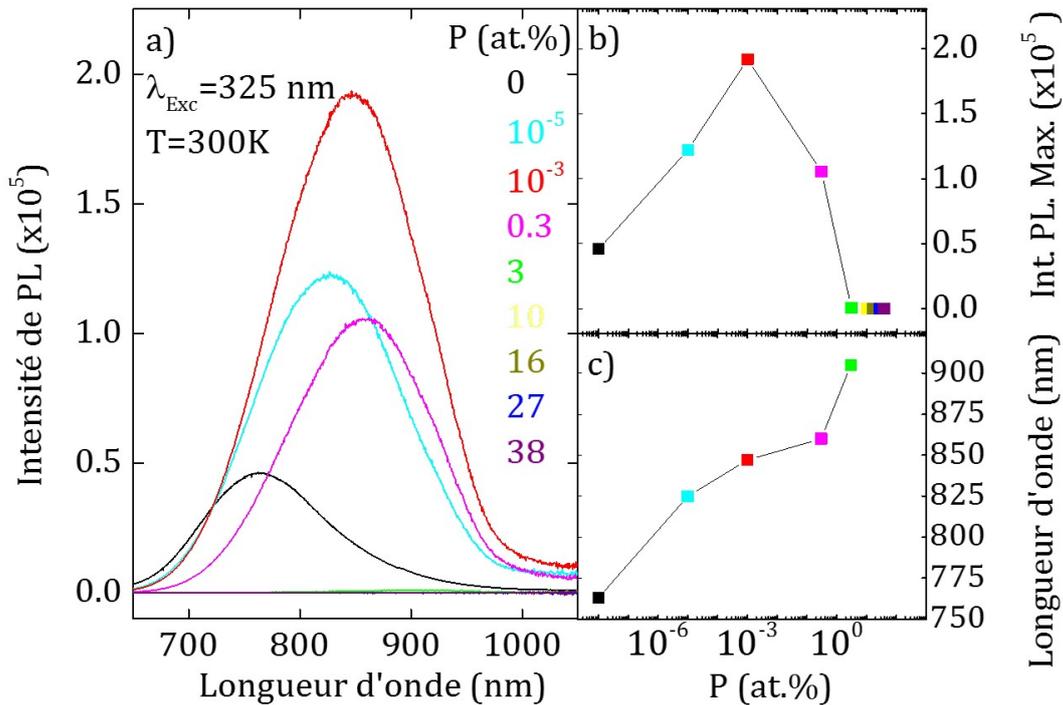


FIGURE IV.12: a) Spectres de PL de films minces de SiO_{1.5}:P recuits à 1100°C . b) Évolution du maximum de PL en fonction de la concentration en phosphore. c) Variation de la position du pic de PL en fonction de la concentration en phosphore.

de silicium en excès après recuit. Ainsi, la quantité et la taille des nanocristaux augmentent. L'augmentation des centres radiatifs a pour effet d'augmenter la PL des nc-Si. La possibilité d'une passivation des nanocristaux de silicium par le phosphore n'est pas à exclure pour autant [44]. L'augmentation de taille est suggérée par le décalage du pic de PL vers les basses énergies. Une analyse structurale est nécessaire pour confirmer ces hypothèses.

III.3. Étude par MET de l'influence du phosphore sur la formation des nanocristaux de silicium

Dans cette partie, une analyse en spectroscopie EELS est menée pour l'échantillon sans phosphore et pour l'échantillon contenant du phosphore présentant le maximum d'intensité de photoluminescence (concentration de 10⁻³ at.%).

La figure IV.13 montre une cartographie EELS du silicium (en rouge) et de la silice (en bleu) pour l'échantillon ne contenant pas de phosphore (a), qui a déjà discuté auparavant (figure IV.9), et l'échantillon contenant du phosphore (b). Ici, la quantité de phosphore est trop faible pour que l'ajustement soit significatif. Le phosphore pour cette mesure est négligeable et l'ajustement peut se réaliser uniquement avec les spectres de références du silicium (Si⁰) et de la silice (Si⁴⁺). Les deux images montrent à gauche, le substrat et à droite, la couche mince déposée. Les amas rouges

présents dans la couche mince représentent les nc-Si. La comparaison entre les deux images montre une augmentation de la densité de ceux-ci en présence de phosphore.

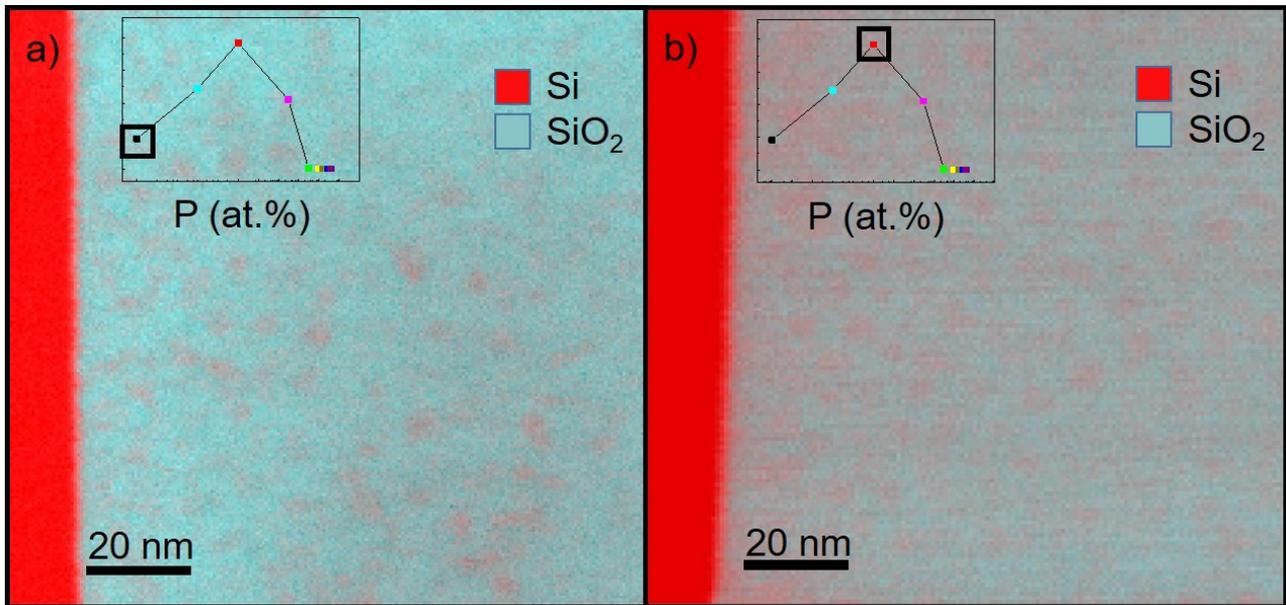


FIGURE IV.13: Cartographie EELS du silicium (en rouge) et de la silice (en bleu) pour les films minces a) non-dopé et b) dopé 10^{-3} at.% et recuits à 1100°C . L'insert représente la courbe de photoluminescence en fonction de la concentration en phosphore.

La figure IV.14 présente la distribution en taille des nanocristaux de silicium de l'échantillon de référence et celui contenant 10^{-3} at.% de phosphore. Les distributions en taille sont centrées respectivement à 2, 9 et 3,4 nm. La taille des nc-Si augmente donc bien avec le dopage. Les mesures de PL montrent un décalage de la position du pic de photoluminescence avec l'augmentation de la quantité de phosphore. Pour ces échantillons, les positions respectives sont à 764 nm (1,62 eV) et 847 nm (1,47 eV) ce qui correspond à des tailles de nc-Si de 2-3 nm pour le film non-dopé et de 3-4 nm pour l'échantillon contenant du phosphore [30, 52]. De plus, les densités de nanocristaux sont de 9 particule/ μm^2 pour l'échantillon non-dopé par rapport à 24 particule/ μm^2 pour l'échantillon contenant du phosphore. Les résultats sont donc cohérents et l'augmentation de l'intensité de la PL ainsi que le décalage vers le rouge peuvent s'expliquer par l'augmentation du nombre de nc-Si et de leur taille.

Les échantillons élaborés avec du phosphore présentent des nc-Si de plus grande taille et leur densité a augmenté d'un facteur trois. Cela renforce l'interprétation selon laquelle, lors de l'évaporation, le phosphore modifie la stoechiométrie du sous-oxyde de silicium et crée un excès de silicium plus important. Ainsi, la densité de silicium pouvant cristalliser après recuit est plus importante et cela mène à des nc-Si de plus grandes tailles. Alors, une quantité de 10^{-3} at.% de phosphore mène à tripler la quantité de silicium en excès. Cela semble être élevé par rapport à la quantité de phosphore présente dans le film mince.

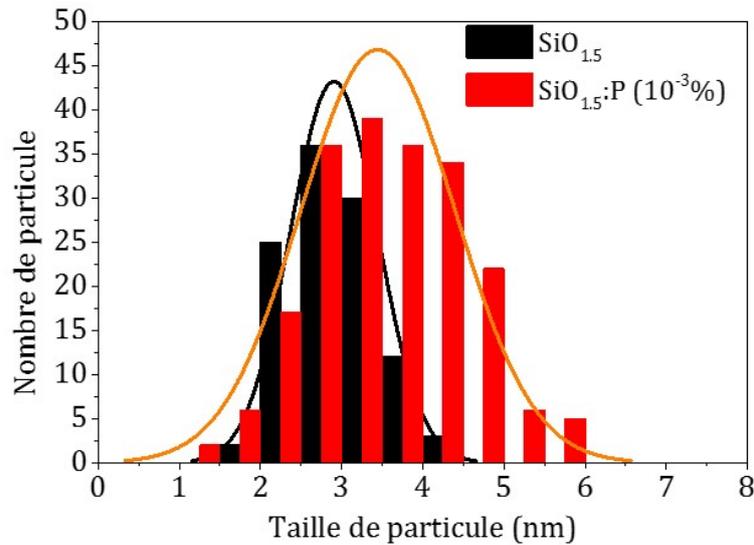


FIGURE IV.14: Distribution en taille des nanocristaux de silicium de l'échantillon ne contenant pas de phosphore et celui contenant 10^{-3} at.% de phosphore recuits à 1100°C .

III.4. Étude par photoluminescence de l'activation du phosphore dans les nanocristaux de silicium

Dans cette partie, des mesures de photoluminescence sur les échantillons dopés étudiés dans les parties précédentes ont été réalisées. Les mesures à basse température ont été effectuées à l'aide d'un cryostat refroidi à l'hélium liquide et d'une source d'excitation laser à 325 nm.

III.4.1. Mise en évidence de l'activation optique d'atomes de phosphore dans les nanocristaux de silicium

Les mesures ont été réalisées, dans un premier temps, sur l'échantillon contenant 10^{-3} at.% de phosphore.

La figure IV.15 représente l'évolution des spectres de PL de 7 K à 300 K pour l'échantillon contenant 10^{-3} at.% de phosphore. L'évolution des spectres avec la température est globalement identique à celle des échantillons non-dopés. Les deux contributions mesurées pour les échantillons non-dopés sont présentes. À savoir, la bande de confinement (vers 770 nm) et la bande liée aux états d'interface (vers 1050 nm). L'évolution de l'intensité de PL du pic de confinement est représentée figure IV.15 b) en rouge et présente un maximum d'intensité à 125 K. Cette différence de température optimale avec l'échantillon non-dopé (90 K) peut s'interpréter comme une diminution des recombinaisons non-radiatives due à l'incorporation de phosphore à proximité ou dans les nc-Si. La position du pic de confinement se décale également vers le rouge avec la

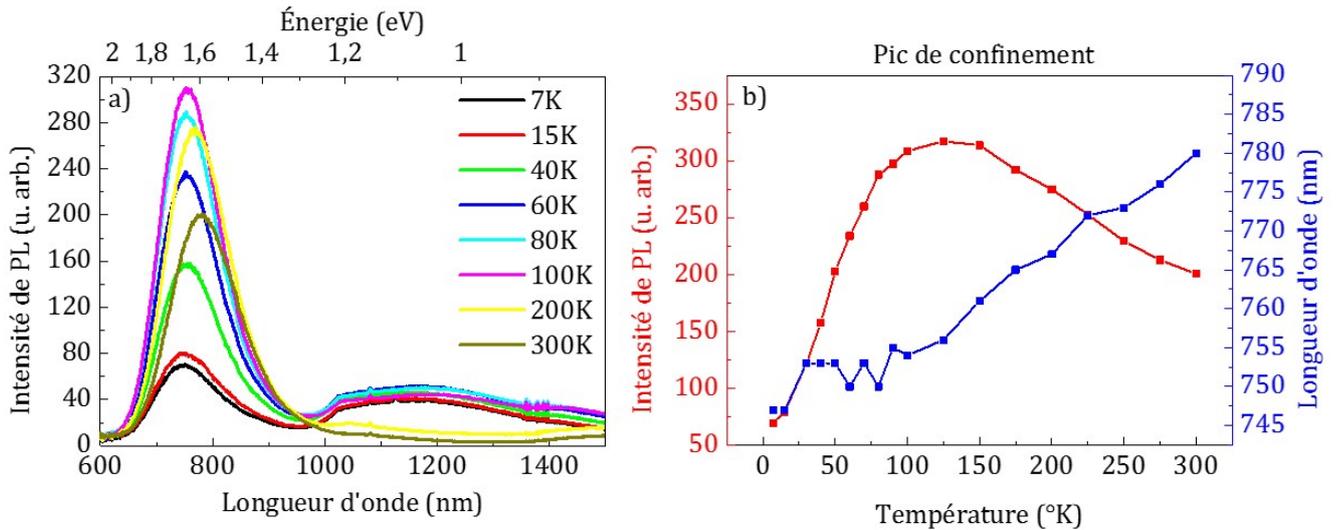


FIGURE IV.15: a) Spectres de PL de 7K à 300K de l'échantillon contenant 10^{-3} at% de phosphore recuit à 1100°C . b) Maximum de PL et variation de la longueur d'onde du pic de confinement en fonction de la température de l'échantillon.

température de l'échantillon comme dans le cas du film non-dopé. La bande liée aux états d'interfaces est toujours une fonction décroissante de la température de l'échantillon. Leurs évolutions restent similaires à celles des échantillons non-dopés et sont interprétées de la même manière.

Cependant, une troisième contribution, qui n'est pas présente pour les échantillons non-dopés, est observée. Celle-ci est centrée vers 1200 nm et diminue lorsque la température de l'échantillon augmente. Une telle bande n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Cet état semble apparaître uniquement en présence de phosphore.

Afin de confirmer cette interprétation, d'autres concentrations doivent être analysées. La figure IV.16 représente les spectres de PL réalisés à 11 K sur un échantillon non-dopé (en noir) qui sert de référence pour les échantillons contenant 10^{-5} (en rouge), 10^{-3} (en vert), 0.3 (en bleu) et 3 at.% (en cyan) de phosphore.

Sur chaque spectre sont observées les contributions du pic de confinement, autour de 770 nm (1,61 eV), et la contribution liée aux états d'interfaces entre les nc-Si et la matrice de silice, autour de 1050 nm (1,18 eV). Cependant, dès que l'échantillon contient du phosphore, une nouvelle contribution apparaît clairement autour de 1200 nm (1,03 eV). Cette contribution augmente avec la concentration en phosphore puis diminue de la même manière que la PL des nanocristaux de silicium jusqu'à s'annuler totalement pour l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore.

Il est légitime d'attribuer cette bande au phosphore puisqu'elle n'est pas présente dans l'échantillon non-dopé et qu'elle évolue avec l'augmentation de la concentration en phosphore. Il semble donc que l'état à 1,03 eV puisse être associé au phosphore. La littérature décrit un état localisé associé au phosphore pour du silicium massif dopé au phosphore qui donne une contribution fine entre 1,02 et 1,09 eV [17-19]. Il se situe donc entre 15 et 40 meV à partir du bas de la bande de conduction du silicium [19, 195]. Pour un nanocristal, le gap du silicium est modifié

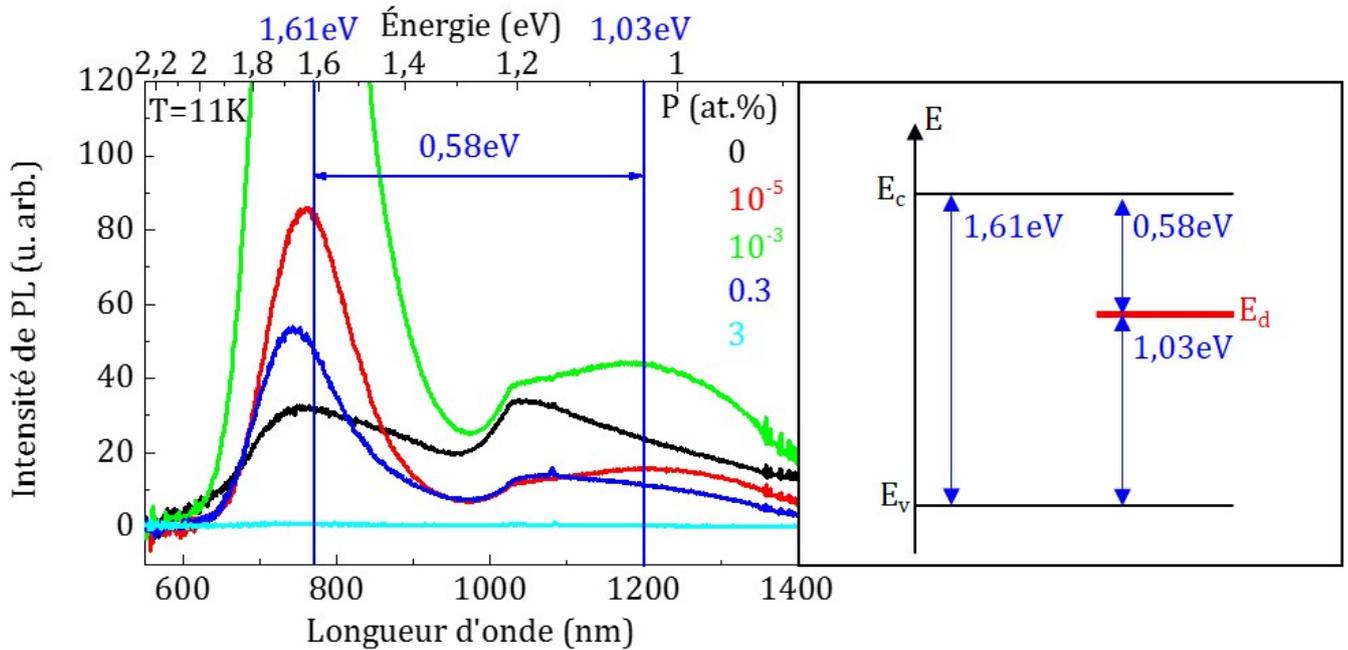


FIGURE IV.16: a) Spectres de PL des échantillons recuits à 1100°C contenant différentes concentrations de phosphore réalisés à 11 K avec une source d'excitation laser 325nm. b) Schéma de la structure bande du silicium nanocristallin avec l'état lié au phosphore.

à cause du confinement quantique et l'environnement chimique n'est plus le même puisque les nc-Si sont inclus dans une matrice de SiO₂. Le niveau d'énergie du phosphore dans les nanocristaux se situerait alors à 0,58 eV de la bande de conduction du silicium et le pic associé semble être une bande très large. Pour appuyer cette interprétation, des calculs théoriques basés sur la DFT ont montré que des états localisés du phosphore peuvent exister à cette énergie [55]. Ces derniers correspondent à des atomes de phosphore incorporés dans des sites substitutionnels au voisinage de l'interface entre les nc-Si et la matrice.

Afin de comprendre plus en détail l'effet du phosphore sur les spectres de PL à basse température, il est nécessaire d'étudier séparément chaque contribution et étudier leur évolution indépendamment.

III.4.2. Effet de passivation et état électronique localisé lié au phosphore dans les nanocristaux de silicium

La figure IV.17 représente le spectre de PL mesuré à 11 K sur un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10^{-3} at.% de phosphore et recuit à 1100°C . Le spectre mesuré est en noir alors que la courbe ajustée est en violet. Le premier pic de confinement est en rouge suivi d'un deuxième pic de confinement en vert, le pic lié aux états d'interface est en bleu et enfin le pic lié à l'état localisé du phosphore en cyan. Le deuxième pic de confinement est nécessaire pour un bon ajustement et peut être interprété par le caractère multimodal de la distribution en taille des nanocristaux de silicium. Ici, une distribution bimodale sera utilisée.

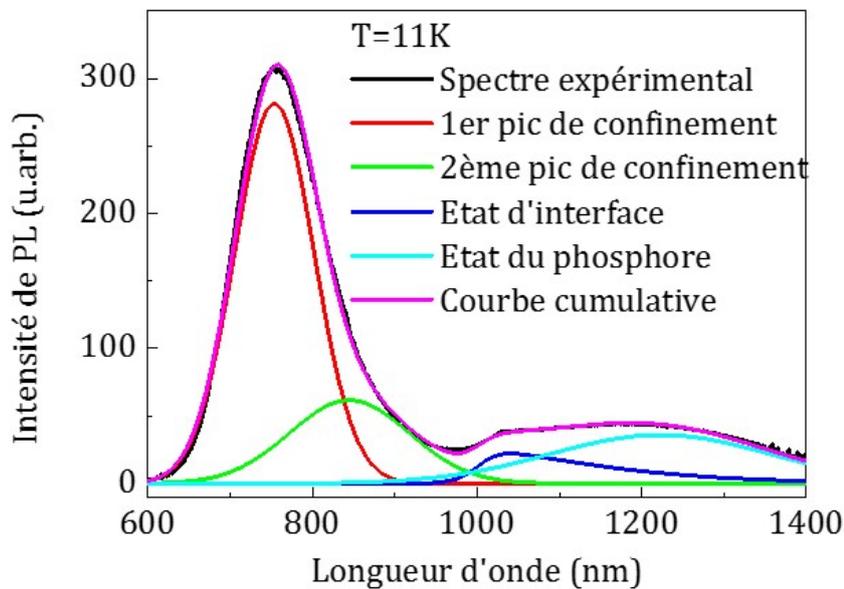


FIGURE IV.17: Spectres de PL à 11 K d'un échantillon de $\text{SiO}_{1,5}$ recuit à 1100°C contenant 10^{-3} at.% de phosphore en noir et ses différents spectres ajustés.

L'ajustement de ces pics a été réalisé avec le logiciel *Origin* afin de déconvoluer les différentes contributions. Pour cela, on crée une ligne de base constante afin de placer tous les spectres avec la même origine. Ensuite, on fait un ajustement comprenant quatre pics :

- un pic de forme gaussienne pour le premier mode du pic de confinement
- un pic de forme gaussienne pour le deuxième mode du pic de confinement
- un pic de forme double-sigmoïde asymétrique pour le pic d'interface qui permet de simuler au mieux cette bande
- un pic de forme gaussienne pour le pic attribué à l'état localisé du phosphore

Après l'application de cette méthode sur les différents spectres réalisés à 11 K, l'évolution séparée de chacune des contributions peut être étudiée avec la concentration en phosphore.

Les figures IV.18 a) et b) représentent l'évolution des pics déconvolués des états d'interfaces

et des états localisés du phosphore en fonction de la concentration en phosphore. La figure IV.18 a) montre l'intensité du pic associé aux états d'interface entre les nanocristaux de silicium et la matrice de SiO_2 qui diminue lorsque la concentration de phosphore augmente. Celle-ci peut être interprétée par une diminution du nombre de défauts à l'interface nanocristaux/matrice et donc, par une passivation des nanocristaux de silicium par le phosphore [10,44,83]. Ce résultat est en bonne corrélation avec l'augmentation de l'intensité de la luminescence des nanocristaux qui est due, d'une part, à l'augmentation de la densité des nc-Si et, d'autre part, à la diminution des recombinaisons non-radiatives des défauts à l'interface nanocristaux de silicium/matrice en bon accord avec les observations de Fujii et al. [43,44,46].

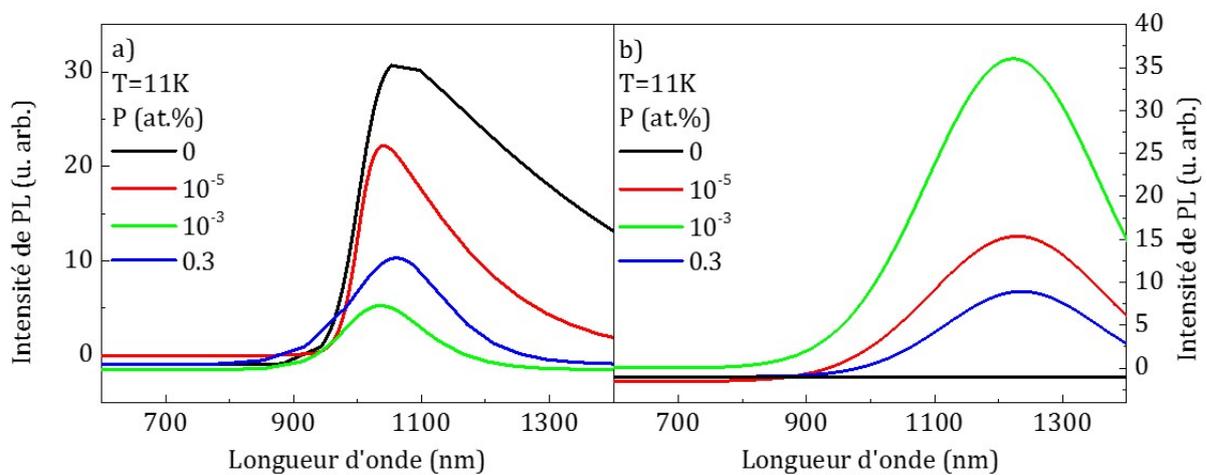


FIGURE IV.18: Évolution du pic associé a) aux états d'interfaces et b) aux états localisés du phosphore en fonction de la concentration en phosphore.

La figure IV.18 (b) montre que le pic associé aux états localisés du phosphore augmente avec la quantité de phosphore puis diminue lorsque la concentration en phosphore dépasse 0,3 at.%. D'après des calculs théoriques réalisés par Chen et al. et décrits dans la figure I.7 (Chapitre I), ce pic pourrait correspondre à l'incorporation d'atomes de phosphore en sites de substitution à proximité de la surface des nc-Si. Cela va dans le sens de la passivation des nanocristaux de silicium par le phosphore avec un état du phosphore optiquement actif. Le phosphore relaxe les défauts de surface des nc-Si et exalte la photoluminescence des nc-Si. Le phosphore serait dans ce cas localisé à l'interface avec la matrice ou dans les nc-Si à proximité de l'interface (Figure IV.19 b)).

Plusieurs hypothèses peuvent être mises en avant pour comprendre la suppression de la photoluminescence des nc-Si.

- Le nombre d'atomes de phosphore incorporés dans les sites substitutionnels augmente et leur activation introduit des porteurs libres ce qui favorise les recombinaisons non-radiatives par effet Auger [41,46,83].
- Lors de l'augmentation de la quantité de phosphore incorporée dans les nc-Si, le phos-

phore peut aller s'insérer dans les sites interstitiels et créer des défauts non-radiatifs qui suppriment la photoluminescence comme le propose Hiller et al. [50].

- Le confinement quantique des nc-Si est valable pour des particules ne dépassant pas la taille de 6 nm. Au-delà, les porteurs de charge ne sont plus confinés et les propriétés optiques sont celles du silicium massif. La taille des nc-Si croît avec l'augmentation de la concentration de phosphore. La photoluminescence des nc-Si diminue jusqu'à s'annuler lorsque les tailles des nc-Si deviennent supérieures au rayon de Bohr de l'exciton dans le silicium (5 nm) [28].

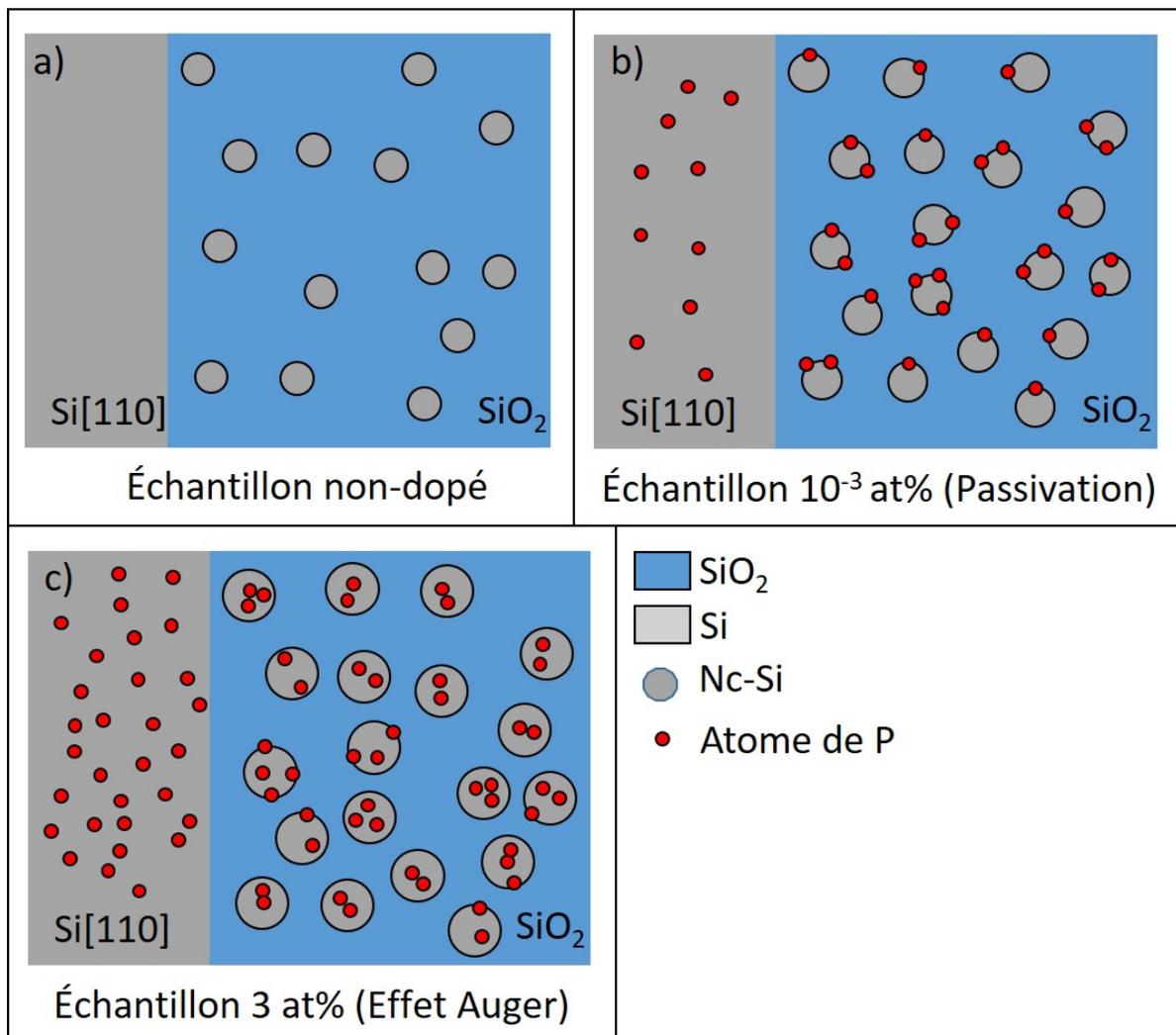


FIGURE IV.19: Schéma des échantillons pour différentes concentrations en phosphore. L'échantillon non-dopé (a), l'échantillon contenant 10^{-3} at.% montrant de la passivation (b) et l'échantillon contenant 3 at.% montrant de l'effet Auger et des nanoparticules non confinées (c).

L'interprétation proposée ici est basée sur cette dernière hypothèse. Mais elle n'est pas incompatible avec la recombinaison non-radiative par effet Auger (Figure IV.19 c)). Les autres hypothèses ne peuvent pas être exclues à ce stade de nos investigations.

III.5. Mise en évidence d'un alliage SiP_2 à l'échelle nanométrique

Pour corroborer l'augmentation de taille des nc-Si qui cause la suppression de la photoluminescence, l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore est étudié par MET. Cet échantillon a été choisi car sa photoluminescence est très faible et permettrait de voir des nc-Si de grande taille.

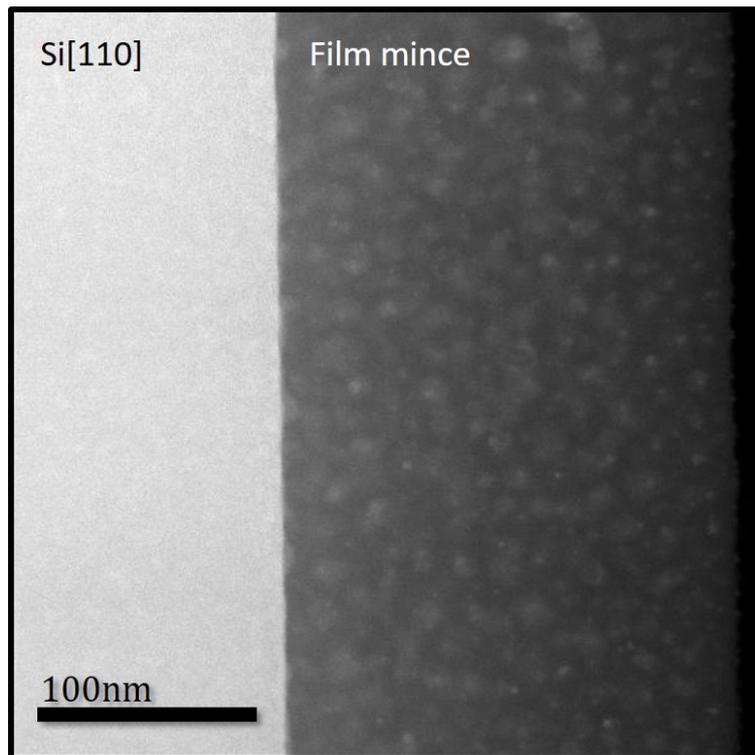


FIGURE IV.20: Image STEM HAADF de l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore recuit à 1100°C

La figure IV.20 montre une image STEM HAADF de l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore. Le substrat de silicium est à gauche et la couche mince à droite. L'intensité diffusée en HAADF dépend du numéro atomique global (Z_{global}) et de l'épaisseur de la lame. Ici, la méthode d'amincissement par tripode crée un gradient d'épaisseur, le plus épais étant du côté du substrat. Ainsi, le substrat de silicium apparaîtra plus clair, et le film déposé apparaîtra plus sombre. De plus, le Z_{moyen} du silicium est égal à 14 et le Z_{moyen} de SiO_2 est égal à 10. Donc le silicium apparaît plus clair que la silice. Or, dans la couche mince, il y a un mélange entre du silicium et de la silice lorsque l'on observe dans l'épaisseur. Ainsi, les particules claires peuvent être associées à des particules de silicium et l'intensité diffusée de celles-ci sera plus faible que le silicium substrat en raison de l'épaisseur et du mélange, sur l'épaisseur, de silicium et de silice.

La figure IV.21 a) montre le spectre-image réalisé sur l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore. Le substrat de silicium est à gauche de l'image et la couche mince à droite. La figure IV.21 b) montre le spectre EELS (en noir) sommant l'ensemble des spectres contenu dans chaque pixel du spectre-image a). Les spectres bleu, vert et rouge sont respectivement les spectres de référence de la silice (Si^{4+}), du silicium (Si^0) et du phosphore. Après un ajustement par les trois spectres de référence et en utilisant la même méthode expliquée dans le chapitre II.4., des cartographies chimiques sont réalisées.

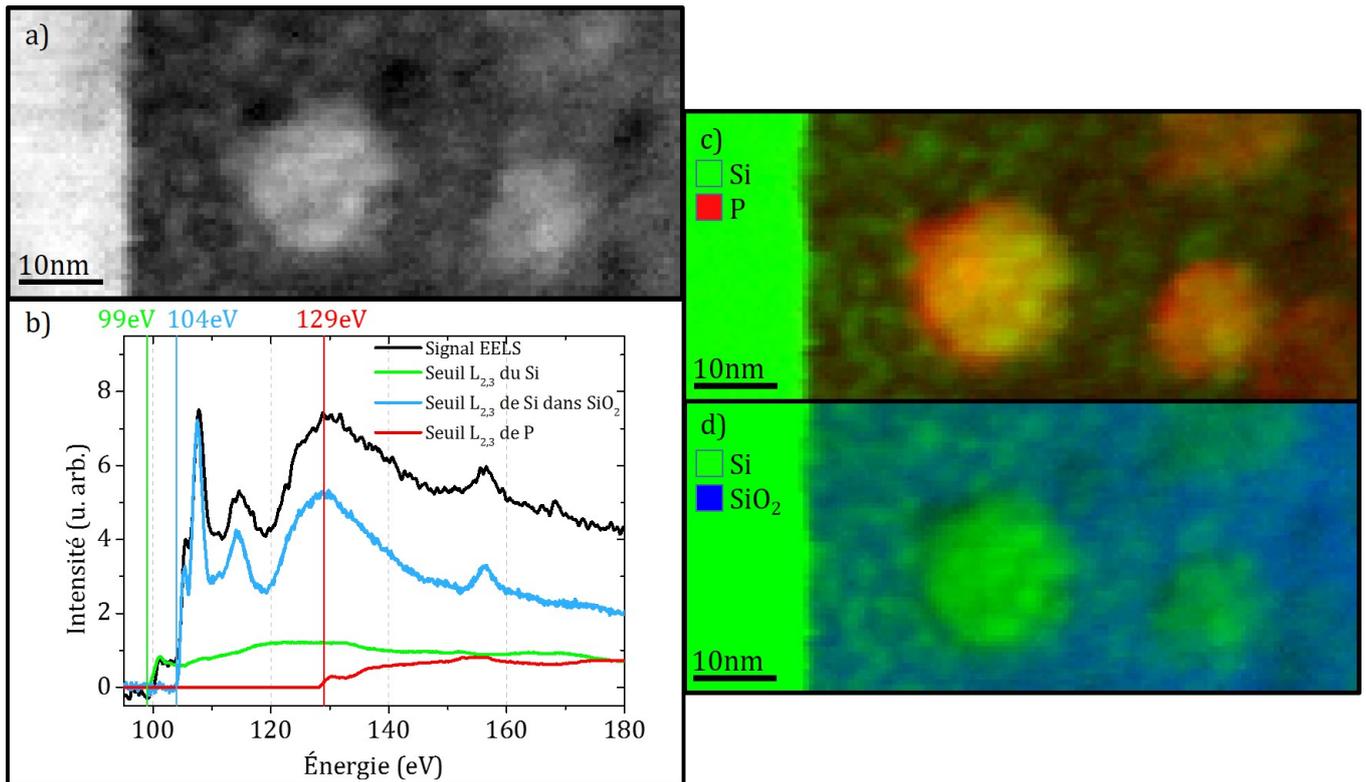


FIGURE IV.21: a) Spectre-image de l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore recuit à 1100°C . b) Spectre EELS de l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore avec les spectres de références du silicium et de la silice et le spectre résiduel associé au phosphore. Cartographies chimiques c) du phosphore et de la silice (Si^{4+}) et en d) du silicium (Si^0) et de la silice (Si^{4+}).

Les figures IV.21 c) et d) montrent les cartographies chimiques de l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore réalisées à partir du poids respectif de chaque spectre de référence dans l'ajustement. Les couleurs de chaque élément ont été modifiées par rapport au reste du manuscrit pour rendre les images plus lisibles. Sur l'image c), le silicium et le phosphore sont représentés respectivement en vert et en rouge. D'une part, des grosses particules d'une dizaine de nanomètres sont présentes contenant du silicium et du phosphore. D'autre part, de petites particules composées uniquement de silicium sont présentes qui ont une taille comprise entre 4 et 8 nm. L'image d) montre le signal du silicium et de la silice respectivement en vert et en bleu. Les nanocristaux de silicium pur sont bien visibles ainsi que les particules reliées au silicium et contenant du

phosphore.

La figure IV.22 montre une image HRTEM d'une des grosses particules avec sa transformée de Fourier correspondante. Une simulation de cette transformée de Fourier montre que cette particule correspond à la phase orthorhombique du composé SiP_2 cristallisé suivant l'axe de zone $[0-13]^2$. Ce type de particules est présent non seulement dans l'échantillon contenant 3 at.% de phosphore mais aussi dans des échantillons de concentrations en phosphore supérieures qui seront étudiés dans le prochain chapitre.

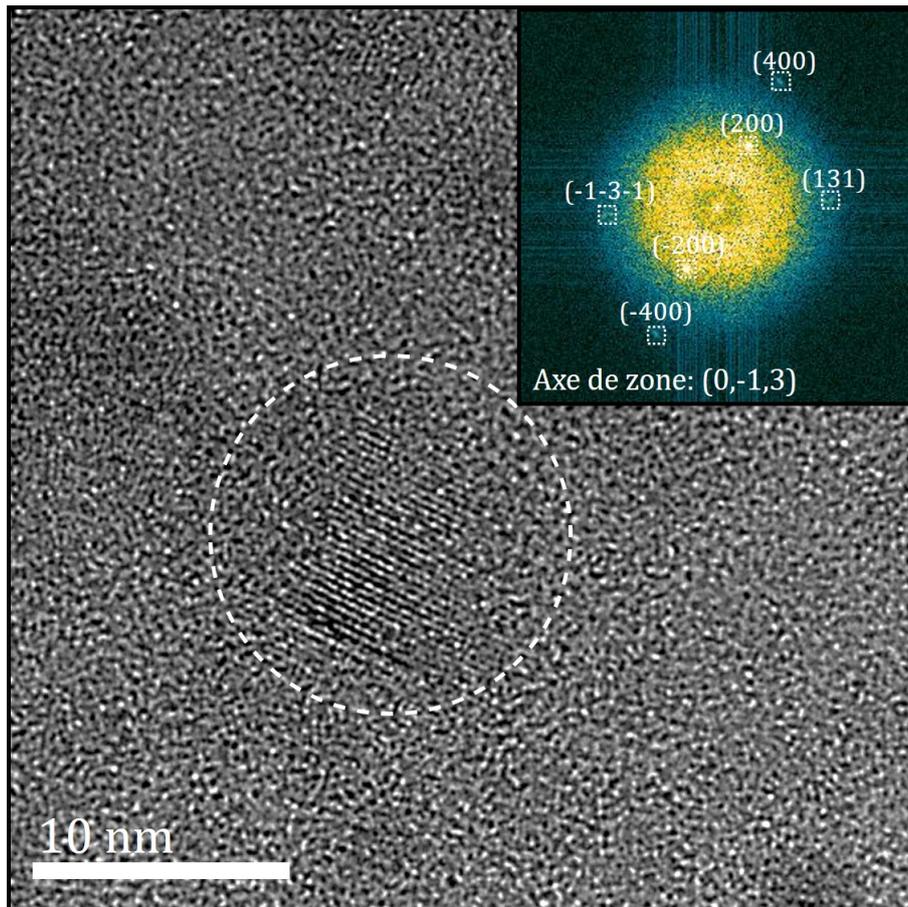


FIGURE IV.22: Image HRTEM d'une particule de SiP_2 identifiée dans l'échantillon contenant 3 at.% recuit à 1100°C avec la transformée de Fourier de la particule correspondant à l'axe de zone $[0-13]$ du SiP_2 en insert.

A notre connaissance, il s'agit ici de la première identification de nanoparticules de SiP_2 cristallisant dans une phase orthorhombique. La formation de nanoparticules de SiP_2 explique également la diminution de l'intensité de PL des nc-Si car ces particules ne semblent pas être optiquement actives.

L'étude de cet échantillon renforce nos interprétations. Cet échantillon montre encore une très légère intensité de PL des nc-Si associée à un décalage vers le rouge du pic de PL. La microscopie confirme cela puisque les nc-Si ont une taille de 4 nm, pour les plus petites, donnant lieu à de

2. fiche JCPDS 00-044-1124

la PL et les plus grosses ont une taille de 8 à 9 nm qui ne correspondent plus aux conditions de confinement (<6 nm) [28]. Ainsi, la diminution de la PL des nc-Si est expliquée, d'une part, par l'augmentation de la taille des nc-Si, et d'autre part, par la formation de nanocristaux de SiP_2 .

III.6. Discussions

Dans le cas des couches de silicium contenant du phosphore (étudiés au chapitre III), les fortes concentrations de phosphore mènent à la formation de particules de SiP. Dans le cas des oxydes de silicium, ce sont des particules de SiP_2 qui se forment. Le diagramme de phases du système Si-P (Figure I.21) montre qu'avec l'augmentation de la concentration en phosphore, le silicium évolue vers SiP, puis SiP_2 . Cependant, le composé de SiP n'a pas été observé. Afin de comprendre ceci, il faut rappeler que la couche est, au départ, amorphe dans les deux cas et que le traitement thermique permet de suivre un chemin réactionnel différent.

- Pour les particules de SiP, le silicium est majoritaire dans la couche. Le phosphore va donc former un composé avec le silicium, ainsi que des cristallites de silicium pouvant contenir jusqu'à 1% de phosphore d'après le diagramme de phase (Figure I.21).
- Pour les oxydes de silicium, le processus est plus complexe puisque la couche est un système ternaire Si-O-P. La diffusion du phosphore dans les oxydes de silicium est plus rapide que la diffusion du silicium [196]. De plus, le phosphore semble ségréger naturellement à l'interface entre la silice et les nanocristaux de silicium lors des traitements thermiques [176, 191, 196]. Pour des dopages supérieurs à 0,35% de phosphore, Hao et al. montrent une saturation en phosphore dans le silicium et/ou une dégradation des nc-Si [191]. Pendant les traitements thermiques des films riches en phosphore, des agrégats de phosphore peuvent se former et le silicium à proximité peut s'introduire dans ceux-ci. Dans ce cas, la thermodynamique montre que la phase la plus stable est SiP_2 .

Conclusion

Dans ce chapitre, des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ recuit à 1100°C contenant différentes concentrations en phosphore allant de 10^{-5} à 3 at.% ont été caractérisés. La complémentarité des mesures SIMS et XPS a permis de déterminer la concentration en phosphore de ces films minces.

Une étude de référence a été réalisée sur un échantillon non-dopé. Les propriétés de démixtion de la matrice de $\text{SiO}_{1,5}$ ont été vérifiées et correspondent bien à ce qui est attendu dans la littérature [5,51]. De plus, des nc-Si confinés et luminescents ont bien été obtenus.

L'incorporation de phosphore, lors de la croissance, induit une modification de la stœchiométrie de l'oxyde de silicium. Cela pourrait s'expliquer par la formation d'oxydes de phosphore à la surface de l'échantillon pendant l'élaboration, le phosphore capture l'oxygène des oxydes de silicium évaporés.

Ce changement de stœchiométrie induit, lors du recuit à 1100°C , une augmentation de la quantité de silicium en excès avec l'augmentation de la quantité de phosphore. La densité et la taille des nc-Si augmentent avec la concentration de phosphore, ce qui est confirmé par la microscopie électronique à transmission. Cela contribue, d'une part, à l'augmentation de l'intensité de photoluminescence des nc-Si et, d'autre part, au décalage vers le rouge de ce pic.

Un état lié au phosphore encore non relaté dans la littérature a été mis en évidence lors de mesures de PL à basse température. Il se situe à 0,58eV de la bande de conduction du nc-Si et peut correspondre à un atome de phosphore inséré dans un site substitutionnel situé au voisinage de l'interface nc-Si/matrice. La diminution de l'intensité du pic lié aux états d'interfaces avec la quantité de phosphore peut être interprétée par la passivation des nc-Si par ces atomes de phosphore. Ce phénomène permet également d'expliquer l'augmentation de la PL des nc-Si comme cela a déjà été proposé dans la littérature [10,44,83].

Pour des concentrations élevées en phosphore, la taille des nanocristaux atteint des valeurs trop élevées pour obtenir le confinement des porteurs expliquant la disparition de la photoluminescence des nc-Si. Cela peut s'expliquer, d'une part, par la perte du confinement des nanoparticules de silicium due à l'augmentation de leurs tailles, et d'autre part, par la formation d'un composé de SiP_2 optiquement inactif. L'existence de recombinaisons non-radiatives de type Auger ne peut pas être exclue pour expliquer la disparition de la photoluminescence des nc-Si [41,46,83].

Dans l'ensemble de l'étude, le phosphore est localisé dans les nc-Si ou à l'interface entre les nc-si et la matrice. Il n'est pas présent dans la matrice de SiO_2 . Lorsque le phosphore est en

position de passivation, l'apparition d'un état localisé lié au phosphore et luminescent montre l'activation optique du phosphore. Pour de plus fortes concentrations en phosphore, celui-ci sera présent, soit dans les nc-Si, soit dans des nanocristaux de SiP_2 .

Chapitre V

Étude structurale et optique de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore

Sommaire

I.	Propriétés structurales et chimiques de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore	156
I.1.	Caractérisation microstructurale	156
I.1.1.	Mise en évidence des nano-objets	156
I.1.2.	Influence de la concentration en phosphore sur la taille et la forme des nano-objets	158
I.1.2.1.	Nanoparticules de SiP_2	158
I.1.2.2.	Excroissances de silicium	159
I.1.3.	Stabilité du film mince	160
I.2.	Mécanismes de croissance	162
I.2.1.	Mécanismes de formation des nanoparticules de SiP_2	162
I.2.2.	Mécanismes de formation des excroissances	165
I.3.	Caractérisations chimiques des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore	166
II.	Étude vibrationnelle des particules de SiP_2	170
III.	Étude des propriétés plasmoniques des excroissances de silicium isolées	173
III.1.	Méthode soustractive par décapage à l'acide fluorhydrique	174
III.1.1.	Protocole expérimental	174
III.1.2.	Effet du temps de recuit à l'air sur l'absorption infrarouge et mécanisme de diffusion	175
III.1.3.	Mise en évidence d'une contribution plasmonique	176
III.1.4.	Influence de la concentration en phosphore sur la contribution plasmonique et simulation	177
III.1.5.	Discussion	181
III.2.	Dépôt sur SOI	182

III.2.1.	Étude de la microstructure des films minces déposés sur substrat SOI et recuits à 1100°C	182
III.2.2.	Étude vibrationnelle des films minces déposés sur SOI	185

Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés structurales et optiques de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore vont être étudiées. Un large domaine de concentrations allant de 10^{-5} at.% à 38 at.%, va permettre d'explorer à la fois les propriétés plasmoniques et la formation d'alliages SiP_x . X. Pi et C. Delerue ont démontré théoriquement la possibilité d'obtenir des plasmons de surface localisés (LSPR) dans des nanocristaux de silicium dopés au phosphore [134]. Le seul obstacle est de réussir à incorporer plus de 1 at.% de dopants dans un nanocristal de silicium. Dans ce chapitre, la possibilité d'obtenir une résonance plasmonique de surface (LSPR) dans le cas de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore sera étudiée.

Dans une première partie, une étude structurale des films minces riches de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore recuits à 1100°C pendant 5 min sera réalisée. Deux types de particules seront mis en évidence : les nanoparticules de SiP_2 et les excroissances de silicium à l'interface avec le substrat. L'évolution de ces structures avec la concentration en phosphore sera observée et les mécanismes mis en jeu lors de la formation de ces nano-objets seront étudiés.

Dans une deuxième partie, la première caractérisation vibrationnelle des nanoparticules de SiP_2 sera réalisée. Les spectres d'absorption infrarouge et Raman seront calculés par DFT puis ces derniers seront confrontés aux résultats expérimentaux.

Dans une troisième partie, la possibilité d'isoler des excroissances de silicium présentes à l'interface entre le substrat de silicium et le film mince déposé sera explorée afin d'étudier leurs propriétés optiques. Deux approches seront utilisées : le décapage chimique afin de mettre à jour les excroissances et le dépôt de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore sur un substrat de SOI.

I. Propriétés structurales et chimiques de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore

Dans cette partie, la caractérisation de la microstructure des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore recuits à 1100°C sera réalisée. Cette étude s'appuiera sur des images de microscopie électronique en transmission ainsi que sur des cartographies EDS et EELS.

I.1. Caractérisation microstructurale

I.1.1. Mise en évidence des nano-objets

La figure V.1 montre une image STEM HAADF d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 % de phosphore recuit à 1100°C . Le substrat est situé à gauche et la couche mince à droite.

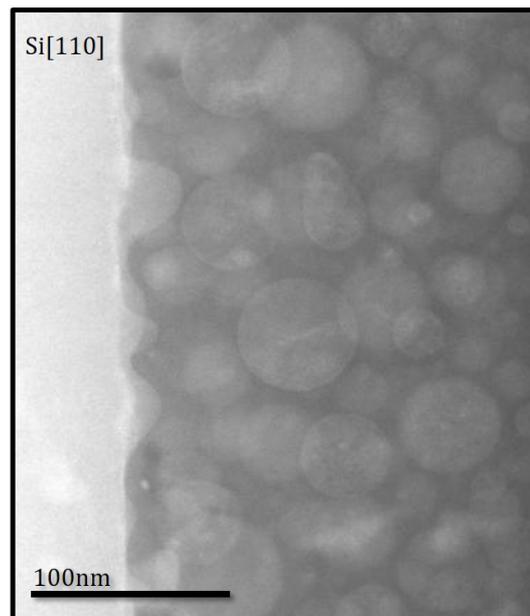


FIGURE V.1: Image STEM HAADF d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10% de phosphore et recuit à 1100°C .

Dans cette dernière, une forte densité de nanoparticules de forme sphérique et de taille comprise entre 30 et 40 nm est observée. De plus, on peut observer que l'interface avec le substrat n'est pas plane. En effet, des excroissances liées au substrat peuvent être observées. Par l'analyse des intensités diffusées qui sont reliées au Z_{global} dans l'épaisseur et à l'épaisseur elle-même, les nanoparticules de formes sphériques et les excroissances peuvent être des nanoparticules de silicium ou des composés de type SiP_x .

Les figures V.2 a) et d) montrent des images HRTEM des deux types de nano-objets présents dans la couche mince. Des nanoparticules quasi-sphériques sont observées d'une part (figure V.2

a)) et des nano-objets liés au substrat de silicium sont observés d'autre part. Ces derniers sont en épitaxie avec le substrat ce qui suggère qu'ils sont constitués majoritairement de silicium. Dans la suite de ce manuscrit, nous les nommerons excroissances de silicium.

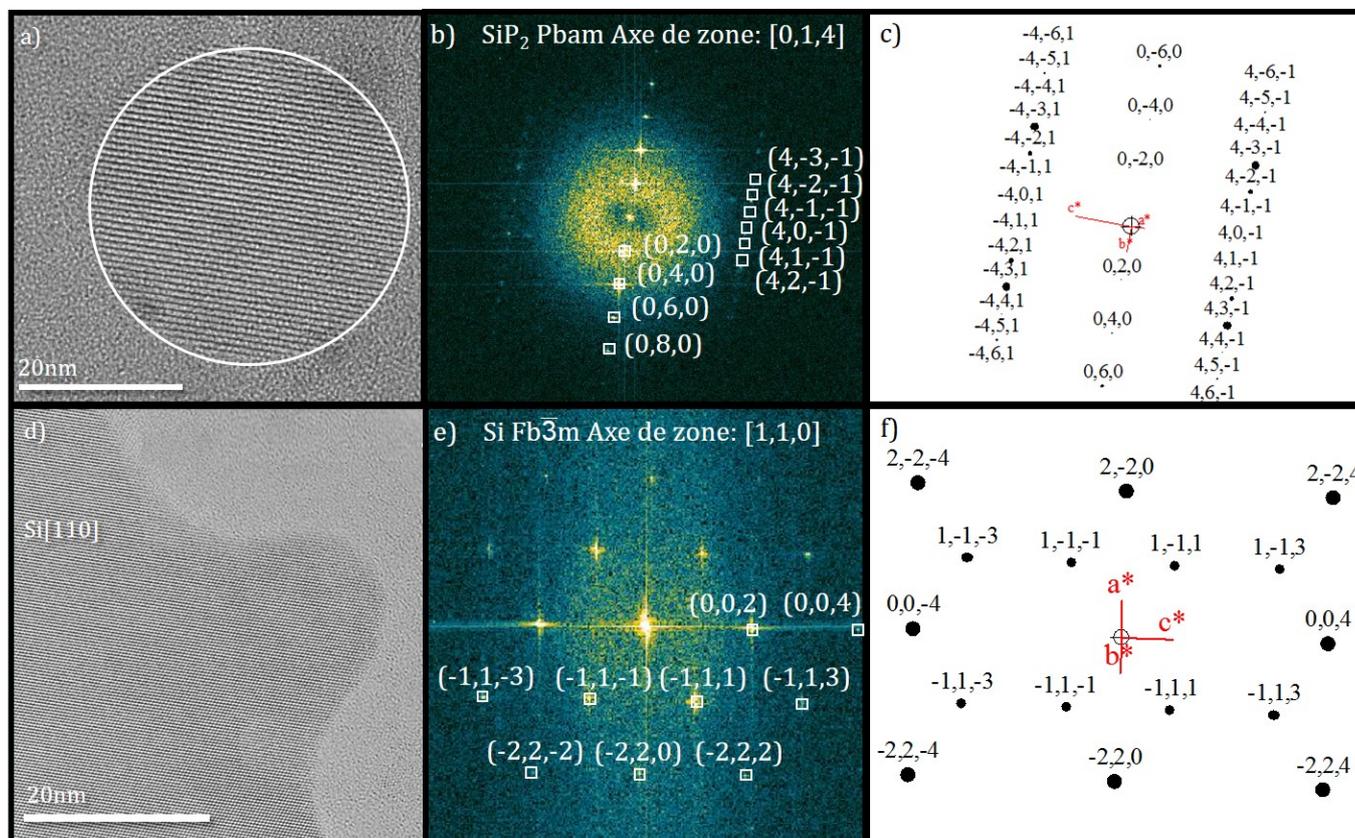


FIGURE V.2: Images HRTEM d'une nanoparticule sphérique présente dans le film de SiO_{1,5} contenant 10 at.% de phosphore recuit à 1100°C (a) et d'une excroissance (d) réalisées au CEMES de Toulouse. Transformée de Fourier correspondant à la nanoparticule (b) et à l'excroissance (e) et leurs modélisations respectivement (c) et (f), réalisées avec le logiciel CaRIne Crystallography.

Les figures V.2 b) et e) montrent les transformées de Fourier (FFT) correspondants à la particule quasi-sphérique et à l'excroissance de silicium. Afin d'identifier les structures cristallographiques présentes, nous avons simulé les clichés FFT en utilisant le logiciel CaRIne Crystallography. Les clichés FFT simulés qui reproduisent au mieux les résultats expérimentaux sont représentés figure V.2 (c) et (f). La comparaison des figures V.2 b) et c) montre que les particules quasi-sphériques correspondent à une structure de SiP₂ orthorhombique de groupe d'espace *Pbam* cristallisé suivant l'axe de zone [0,1,4]¹. Les particules quasi-sphériques sont donc bien constituées d'un alliage SiP₂. De la même manière, la comparaison des figures V.2 e) et f) montrent que les excroissances correspondent à du silicium cristallin² de structure cubique et

1. fiche JCPDS 00-044-1124

2. fiche JCPDS 00-026-1481

de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ cristallisé selon l'axe de zone $[1,1,0]$. Les excroissances de silicium sont bien en épitaxie avec le substrat.

I.1.2. Influence de la concentration en phosphore sur la taille et la forme des nano-objets

I.1.2.1. Nanoparticules de SiP_2

Pour des concentrations en phosphore comprises entre 3 et 10 at.%, les particules de SiP_2 sont toujours présentes mais leur taille change. La figure V.3 représente la distribution en taille des nanoparticules de SiP_2 en fonction de la concentration en phosphore dans les films minces. Cette figure montre que la taille moyenne des particules augmente avec la concentration en phosphore : 12, 17 et 31 nm pour des concentrations respectives en phosphore de 3, 6 et 10 at.%. Lorsque la quantité de phosphore augmente dans la couche mince, le recuit va conduire à la diffusion du phosphore et à la formation d'agrégats de tailles plus grandes. Le silicium qui diffuse également va s'agréger avec le phosphore donnant lieu à la formation de nanoparticules de SiP_2 de tailles croissantes.

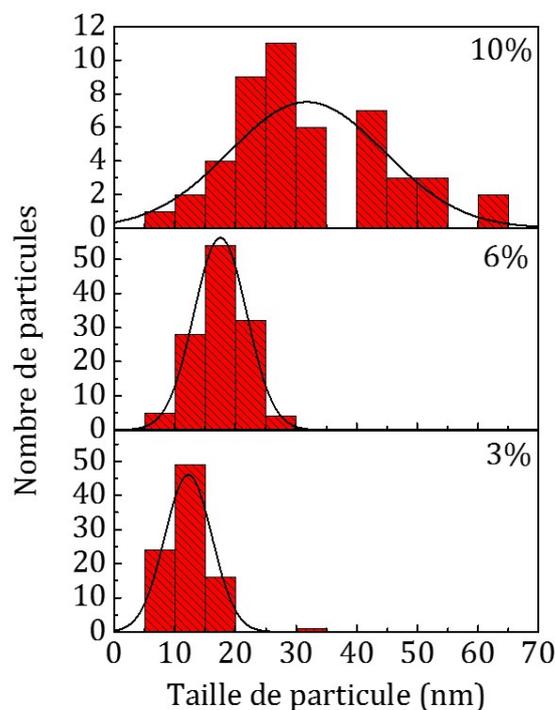


FIGURE V.3: Distribution en taille des nanoparticules de SiP_2 pour des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant respectivement 3, 6 et 10 at.% de phosphore.

I.1.2.2. Excroissances de silicium

La figure V.4 montre les images HRTEM de deux excroissances observées à l'interface entre le film de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at% de phosphore et le substrat de silicium. La figure V.4 a) montre une excroissance que l'on va définir de type A. Elle est caractérisée par une base plus grande que la hauteur. La figure V.4 b) montre une autre excroissance que l'on va définir de type B. Elle est caractérisée par une base plus petite que la hauteur et possède souvent un "cou".

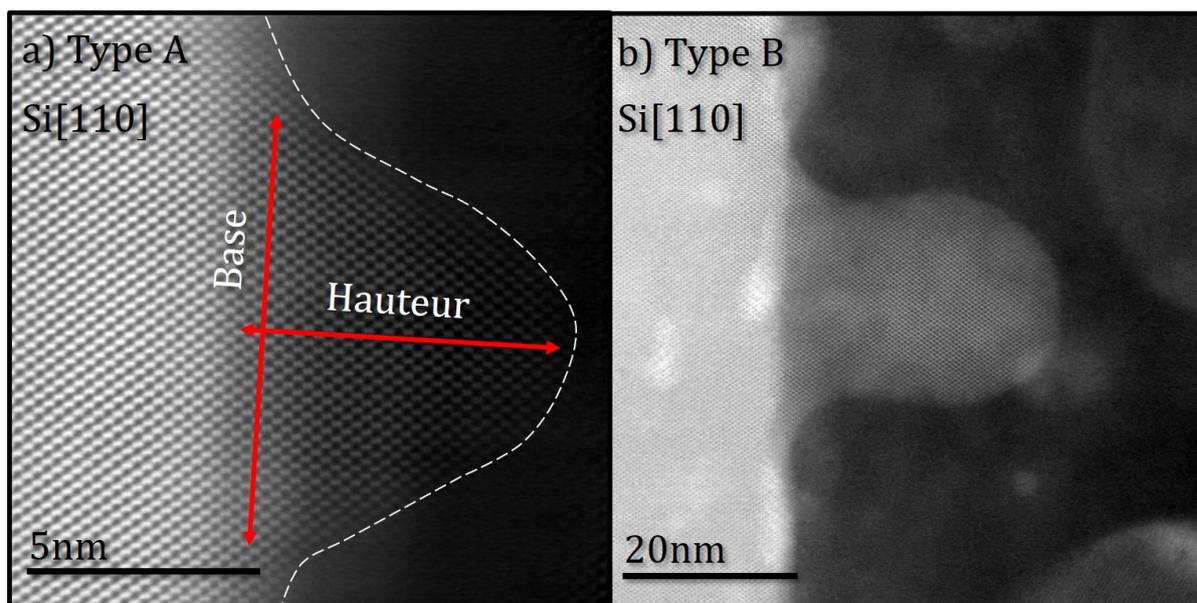


FIGURE V.4: Images STEM HAADF d'excroissances de silicium venant de l'échantillon contenant 10 at.% de phosphore et recuit à 1100°C de type A (a) et de type B (b).

La figure V.5 montre la distribution en base et en hauteur des deux types d'excroissances, de type A (figure V.5 a) et b)) et de type B (figure V.5 c) et d)). Les films de $\text{SiO}_{1,5}$ étudiés ici contiennent respectivement 3, 6, 10 et 16 at.% de phosphore.

Les excroissances de type A ont leur base et leur hauteur qui augmentent avec la concentration en phosphore, puis à partir du film contenant 16 at.% de phosphore, elles diminuent. On peut également noter que la largeur à mi-hauteur des distributions (et donc la dispersion) augmente pour des concentrations en phosphore de 3 à 10 at.%, puis diminue pour une concentration en phosphore de 16 at.%.

Pour les excroissances de type B, les distributions des bases et des hauteurs augmentent avec la concentration en phosphore.

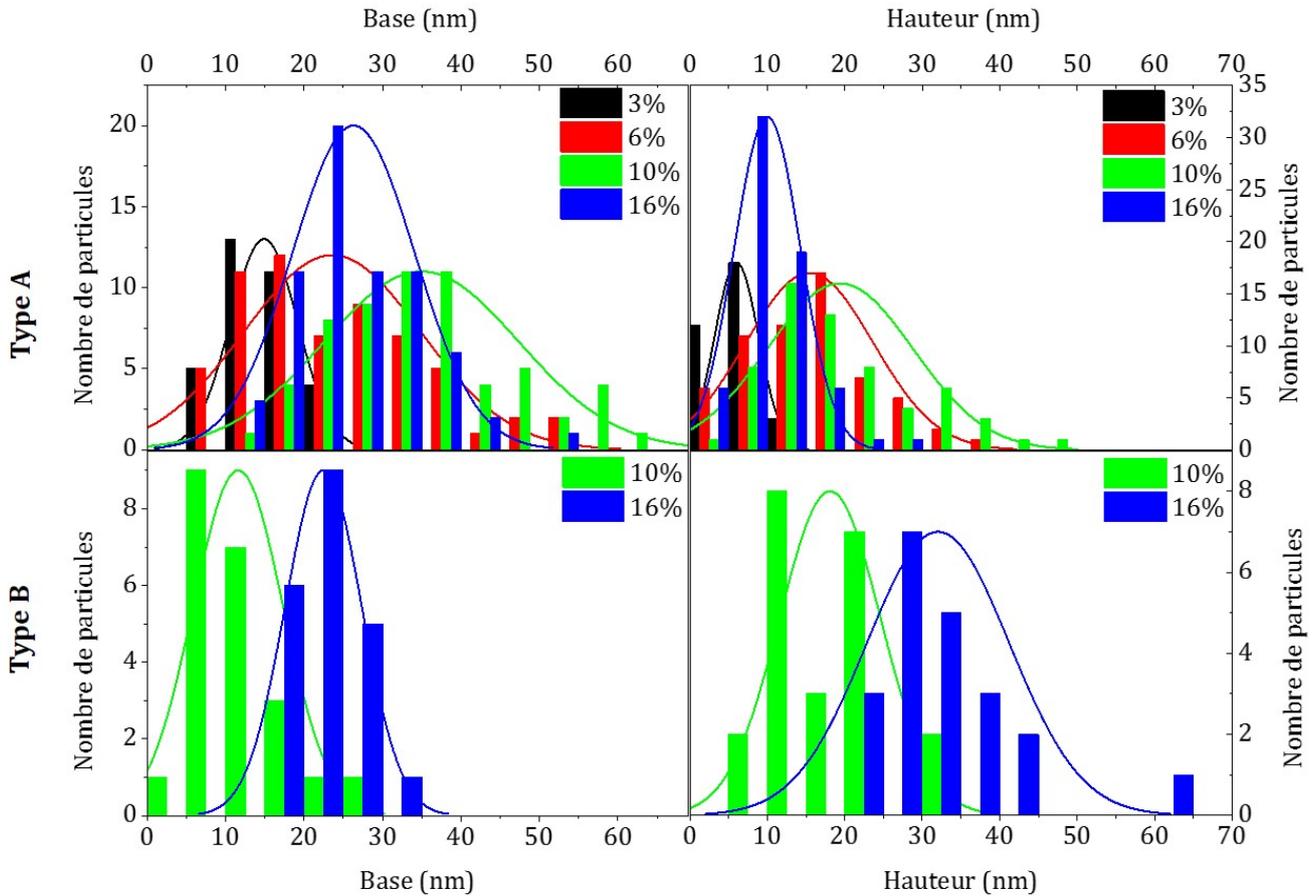


FIGURE V.5: Évolution de la distribution des bases et des hauteurs pour les particules de type A (a) et b)) et de type B (c) et d)) en fonction de la concentration en phosphore.

I.1.3. Stabilité du film mince

La présence de nanoparticules de SiP_2 a été mise en évidence pour des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant entre 3 et 16 at.% de phosphore. Les films minces contenant encore plus de phosphore deviennent se trouve fortement modifiés. La figure V.6 montre une image STEM BF en a) et HAADF en b) d'un film de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 27 at.% de phosphore. Le substrat se situe à gauche, puis la couche mince au centre et la colle à droite. Les excroissances de silicium de type B sont toujours présentes à l'interface avec le substrat.

Les particules de SiP_2 ne sont en revanche plus présentes mais elles laissent place à des zones d'intensité diffusées différentes. L'analyse des contrastes de l'image HAADF permet de mettre en évidence quatre milieux. Tout d'abord, le silicium du substrat qui donne lieu à une intensité diffusée très grande qui explique le contraste clair. Les excroissances de silicium sont caractérisées par une intensité diffusée plus faible que le substrat du fait d'une épaisseur plus faible. Le reste de la couche est caractérisée par une intensité diffusée plus faible correspondant à la silice. Enfin, des zones très sombres peuvent être observées présentant une faible épaisseur et un Z_{global}

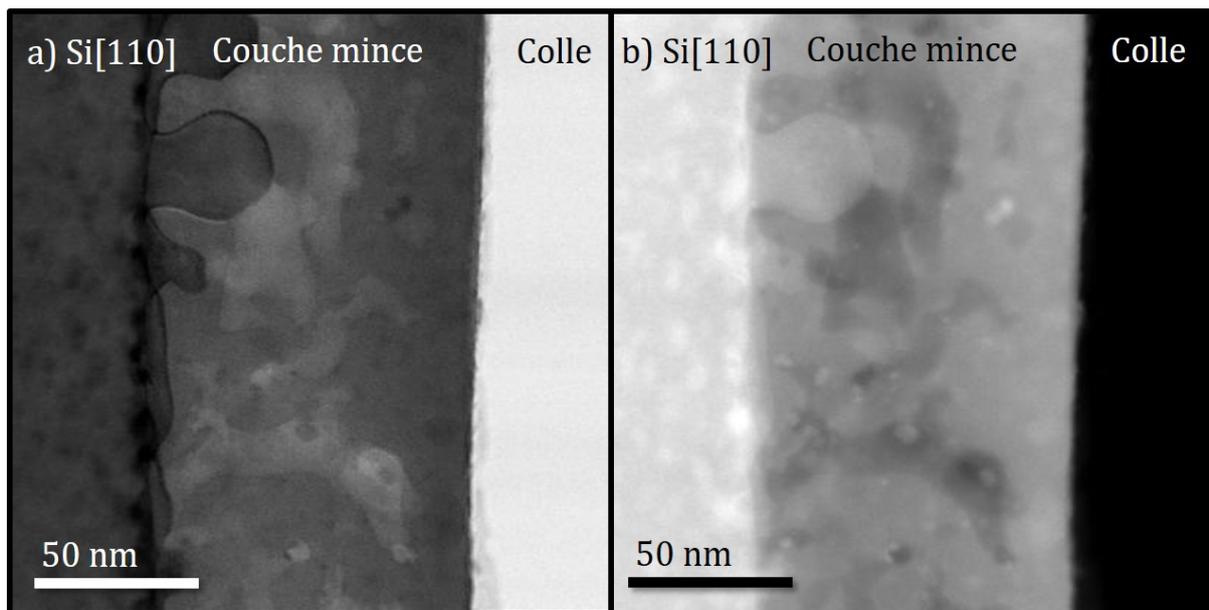


FIGURE V.6: Image STEM BF (a) et HAADF (b) du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 27 at.% de phosphore et recuit à 1100°C .

très faible. Dans les films minces étudiés, la silice est le milieu qui doit présenter la plus faible intensité diffusée. Ces zones sombres ne peuvent être expliquées que par des canaux constitués de vide. Il est possible qu'une ségrégation ait eu lieu vers la surface suivie pour une évaporation durant le recuit ou un démouillage à la surface. Cependant, les canaux ne se prolongent pas jusqu'à la surface. Une restructuration de la surface a donc probablement eu lieu lors du recuit masquant ainsi les canaux qui ont pu atteindre la surface. La figure V.7 a) montre la moyenne des intensités SIMS relatives au phosphore en fonction de la concentration de phosphore avant et après recuit à 1100°C . Les films minces non-recuits sont caractérisés par une augmentation régulière de la quantité de phosphore. Cependant, après recuit, une forte diminution de la quantité de phosphore est observée pour les plus fortes concentrations. Cela confirme la perte de phosphore pendant le recuit.

Il faut noter que l'épaisseur de la couche a également changé. L'évaporation a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les autres échantillons et les balances à quartz ont bien indiqué une épaisseur de 200 nm. Pourtant, l'épaisseur déduite de l'image STEM de la figure V.6 est seulement de 93 nm. Celles-ci doivent donc mesurer uniquement le SiO et le SiO_2 sans voir le phosphore. Les cellules à décompositions de GaP ont généralement un cône d'évaporation très petit et très directionnel ce qui peut expliquer pourquoi les balances à quartz et l'échantillon ne reçoivent pas la même quantité de matière. Ce changement d'épaisseur est en accord avec les mesures SIMS montrées dans la figure V.7 b). En effet, pour les échantillons qui présentent une concentration en phosphore supérieure à 16%, les mesures SIMS montrent que l'épaisseur est divisée par un facteur deux. Ces mesures étant faites sur des échantillons non-recuits, la diminution d'épaisseur a eu lieu durant l'élaboration.

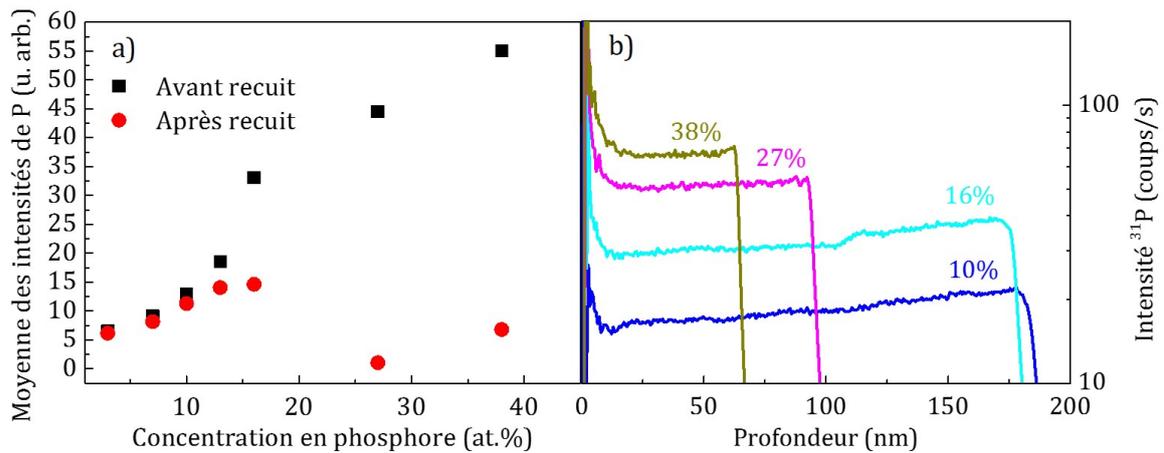


FIGURE V.7: a) Moyenne des intensités SIMS du phosphore en fonction de la concentration en phosphore avant et après recuit à 1100°C . b) Résultats SIMS de ^{31}P d'échantillons riches en phosphore.

En effet, la réaction chimique se déroulant à la surface de l'échantillon lors de l'élaboration, qui a déjà été discutée auparavant (Chapitre III.1.1.), conduit à la formation de composés gazeux de type PO_x . Cette réaction doit devenir de plus en plus importante avec l'augmentation des quantités de phosphore et cela peut créer une barrière empêchant le dépôt de SiO et de SiO_2 . De plus, le phosphore a un coefficient de collage très faible avec les oxydes de silicium, la couche mince est donc plus difficile à fabriquer [158, 178-180].

Il y a donc deux phénomènes différents qui sont susceptibles de mener à cette diminution de l'épaisseur. D'une part, l'évaporation conduit à l'élaboration d'une couche moins épaisse à cause d'une saturation en phosphore à la surface de l'échantillon limitant la croissance du film mince. D'autre part, le recuit mène à la ségrégation de phosphore à la surface de l'échantillon suivi, soit d'une évaporation du phosphore, soit d'un démouillage. Les couches obtenues sont alors minces, sans particules de SiP_2 et contiennent uniquement des excroissances de silicium.

I.2. Mécanismes de croissance

I.2.1. Mécanismes de formation des nanoparticules de SiP_2

La figure V.8 montre plusieurs images de nanoparticules cristallisées de SiP_2 . Certaines nanoparticules sont parfaitement monocristallines (figure V.8 a) et présentent une facette alors que d'autres cristallisent en polycristaux et présentent des parois de macles (figures V.8 b), c) et d)).

On note tout de même, pour chaque particule, une forme quasi-sphérique quel que soit le type de cristallisation. Dans le chapitre précédent, un modèle a été proposé conduisant à la formation de nanoparticules de SiP_2 . Lors du recuit, la diffusion du phosphore et du silicium est activée. Le phosphore va migrer en même temps que les atomes de silicium en excès dans les pores de

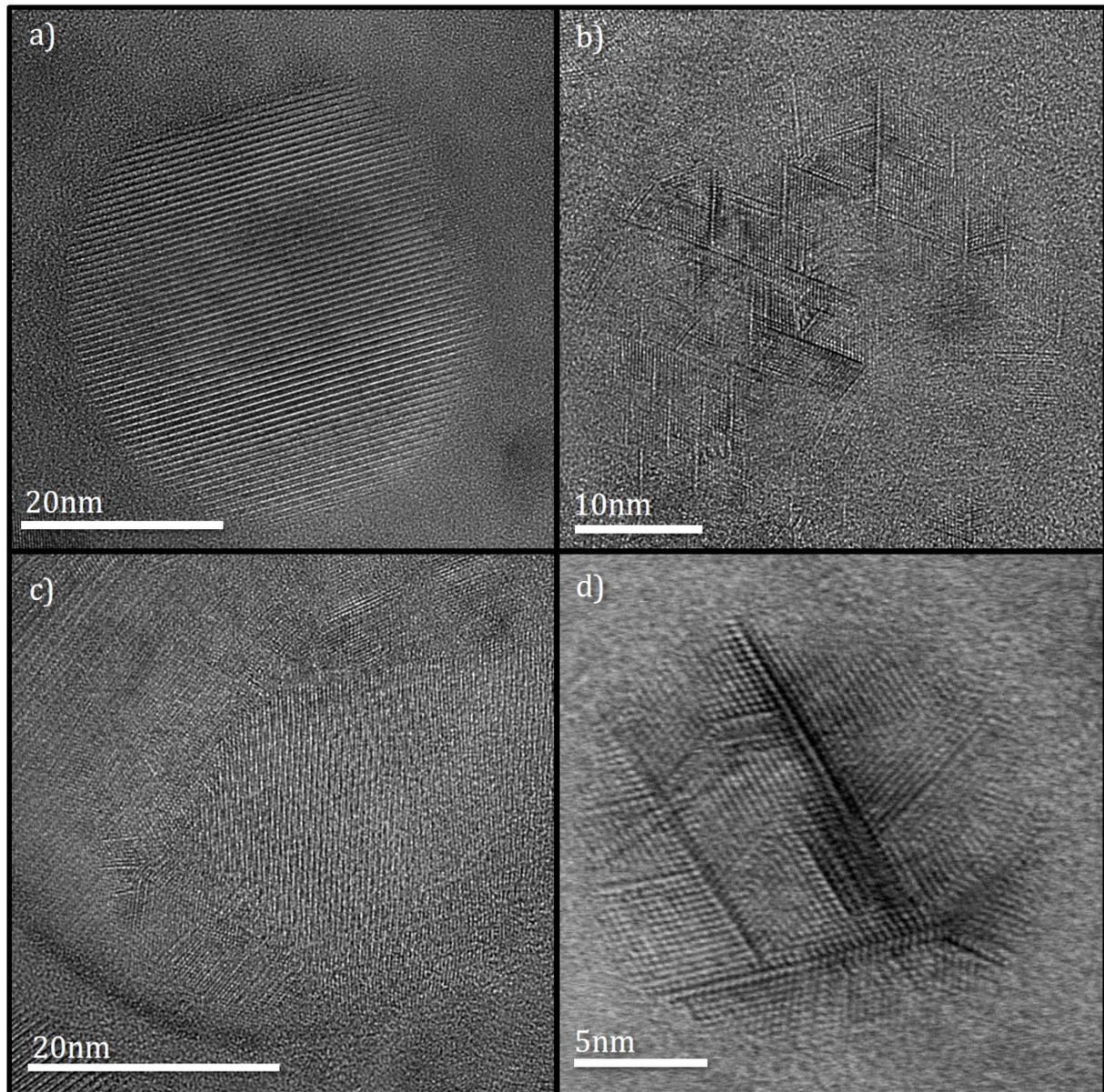


FIGURE V.8: Image HRTEM de nanoparticules de SiP_2 provenant de divers échantillons recuits à 1100°C (a), b), c)). Image STEM BF d'une nanoparticule de SiP_2 (d)).

la matrice oxydante, formant ainsi des agrégats riches en phosphore (figure V.9 a)). L'excès de silicium à proximité va interagir avec les agrégats riches en phosphore (figure V.9 b)). La thermodynamique du système Si-P peut alors conduire localement à la formation de nanoparticules de SiP_2 [66]. La forme quasi-sphérique des nanoparticules peut laisser penser qu'elles sont passées par un état liquide avant cristallisation (figure V.9 c)). En effet, lors du refroidissement, les contraintes générées par la matrice de silice tendraient à générer des particules de forme sphérique. Le diagramme de phase de Si-P (I.21) montre que la température de fusion théorique de l'alliage SiP_2 massif se situe à 1131 °C. Ici, l'échantillon est recuit à 1100°C mais il faut noter que les particules de SiP_2 sont nanométriques. Il est donc possible que la température de fusion soit plus basse. De plus, un grand nombre de particules montrent des parois de macles comme si la restructuration des particules avait été stoppée. Lors du recuit, la diminution en température est très rapide (de 1100 à 400 °C en moins de 5 min) ce qui peut s'apparenter à une trempe (figure V.9 d)).

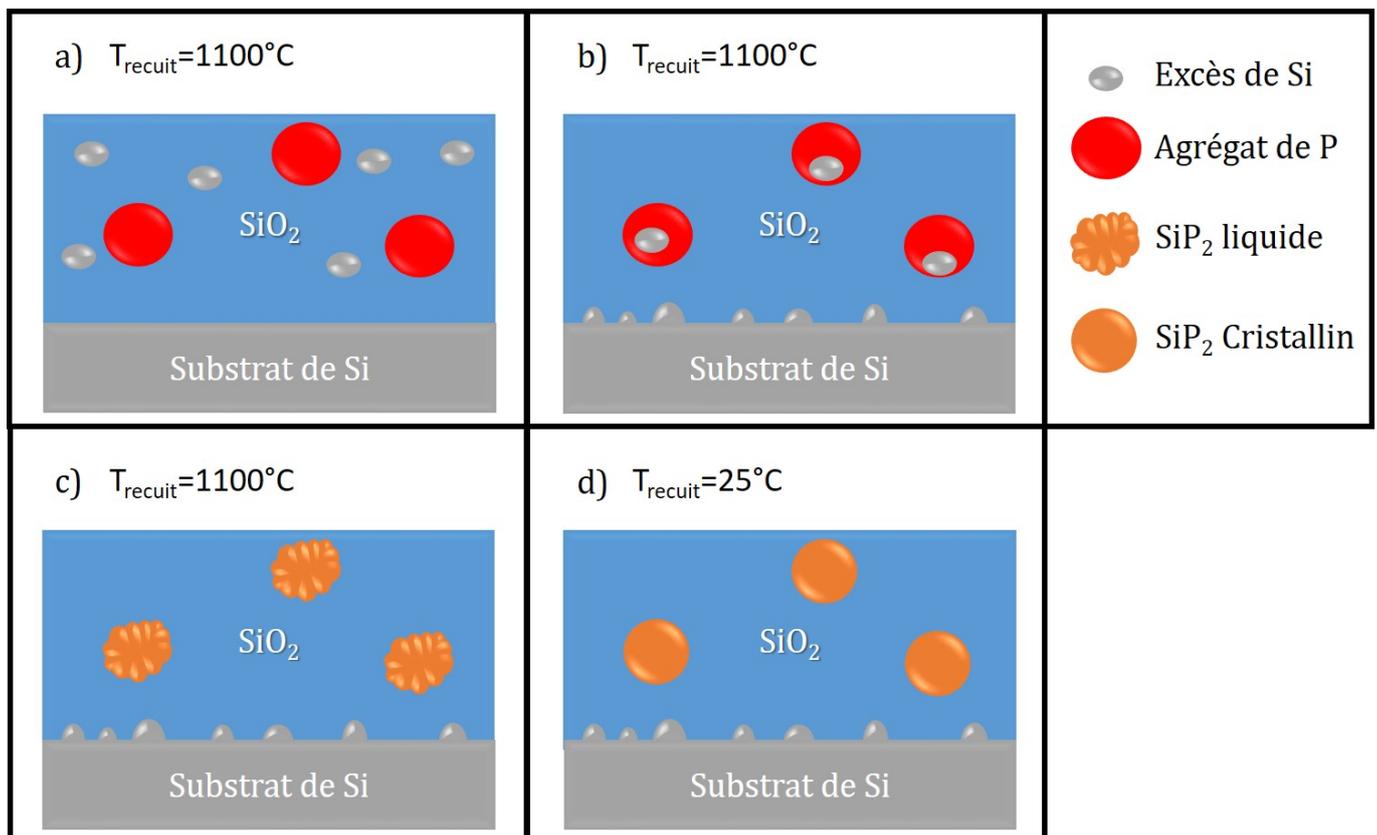


FIGURE V.9: Schémas décrivant le mécanisme de formation des nanoparticules de SiP_2 . a) Diffusion du phosphore et des atomes de silicium en excès. b) Formation d'agrégats de silicium riches en phosphore, le silicium en excès s'épitaixie sur le substrat. c) Lors du recuit, il y a formation de SiP_2 en phase liquide. d) Cristallisation des particules de SiP_2 lors de la descente en température.

I.2.2. Mécanismes de formation des excroissances

Comme nous l'avons démontré auparavant, les excroissances de silicium sont en épitaxie avec le substrat (figure V.2). Cela peut paraître surprenant car un film mince amorphe recouvre préalablement tout le substrat de silicium. Les dépôts sont généralement réalisés sur un substrat de silicium recouvert par une fine couche de silice native (Figure V.10 a)). Cette dernière présente des défauts qui peuvent servir de points de germination [197]. Durant le recuit, une délamination locale de la silice native peut avoir lieu permettant ainsi au silicium en excès, ne participant pas à la formation de nanoparticules de SiP_2 et qui diffuse vers le substrat, d'y nucléer (Figure V.10 b)). Cela va conduire à la formation d'excroissances du type A (Figure V.10 c)). Dans le cas où du Si en excès continu d'arriver, on observe alors une croissance sous flux. La forme des excroissances est alors limitée par la diffusion isotrope du Si et par les contraintes imposées par la matrice de silice. On peut alors observer des excroissances de type B (Figure V.10 d)).

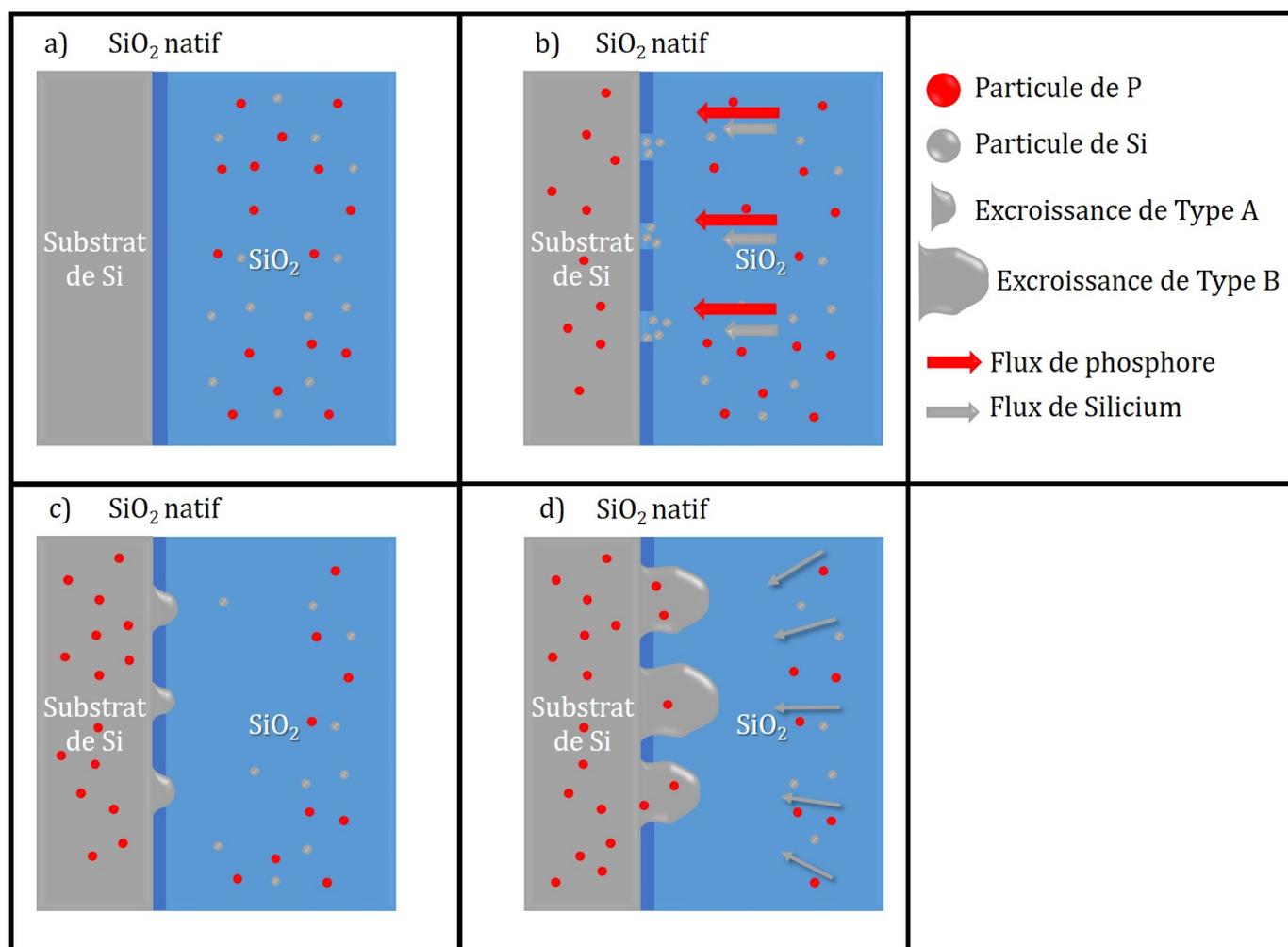


FIGURE V.10: Schémas du mécanisme de formation des excroissances de silicium.

La figure V.11 montre une image STEM BF d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 27 at.% de phosphore. Les excroissances mesurent entre 30 et 40 nanomètres et sont de type B. Cette excroissance est facettée avec la présence de facettes $\{111\}$ et $\{001\}$. La parfaite épitaxie et la présence

de facettes montrent que la cristallisation s'est faite par croissance sous flux. Cette méthode est généralement utilisée dans la littérature pour faire croître des monocristaux suivant des faces privilégiées et, plus récemment, pour faire croître des nanofils ou nanotubes [198-200].

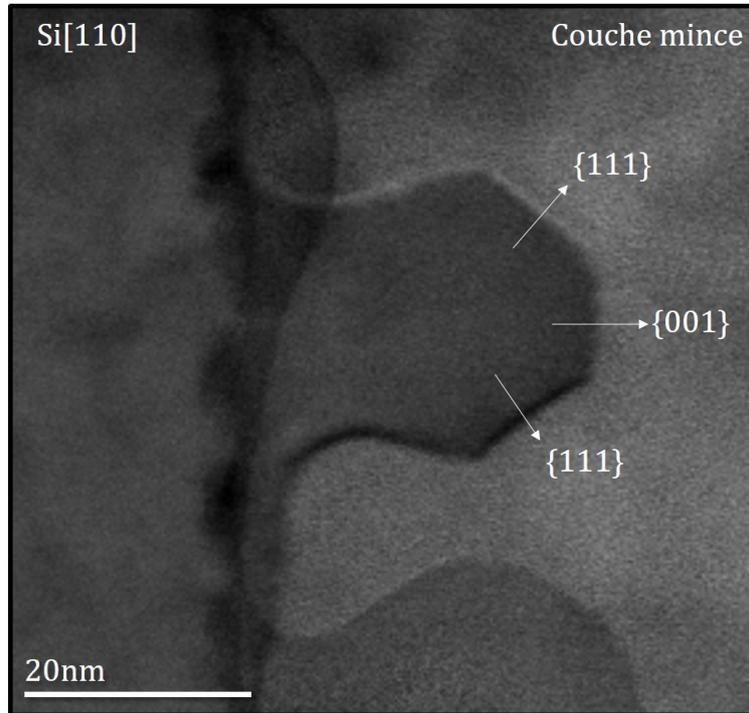


FIGURE V.11: Image STEM BF d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 27 at.% de phosphore et recuit à 1100°C

Des excroissances similaires ont déjà été vues dans la littérature par De Luca et al. [201]. Dans ce cas, le mécanisme de formation passe par la précipitation de FeSi dans un substrat de silicium, et par oxydation du substrat. Le composé s'oxydant moins rapidement que le silicium, il laisse des excroissances une fois que le composé est totalement oxydé.

I.3. Caractérisations chimiques des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore

L'étude structurale de ces films montre la présence de nanoparticules de SiP_2 et d'excroissances de silicium à l'interface entre le substrat et le film mince. Dans la suite, leurs stœchiométries seront déterminées par des analyses chimiques.

Comme pour les précédents chapitres, les spectroscopies EELS et EDS vont permettre d'identifier, de positionner et de quantifier les différents éléments présents dans les films minces.

La figure V.12 présente une cartographie EDS d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore. L'image STEM HAADF (a)) montre la région dans laquelle les cartographies EDS ont été réalisées. Le substrat se situe à gauche et la couche mince à droite. Les cartographies présentées ne sont pas directement quantitatives en raison des variations d'épaisseur de l'échantillon

qui ne sont pas prises en compte. Cependant, la localisation des éléments reste interprétable. L'image b) montre la cartographie du silicium. Il est localisé principalement dans le substrat et dans les excroissances mais on le retrouve aussi dans l'ensemble de la couche mince. La quantité relative de Si dans SiO_2 et SiP_2 est la même, donc l'intensité diffusée relative à ceux-ci est la même. L'image c) montre la cartographie de l'oxygène qui se situe uniquement dans la couche mince et qui est localisé entre les particules de SiP_2 et les excroissances de silicium. L'image d) montre la cartographie du phosphore. Celui-ci est localisé dans les particules de SiP_2 mais une légère surconcentration est observée à l'interface avec le substrat. Cela montre que le phosphore diffuse bien dans le substrat.

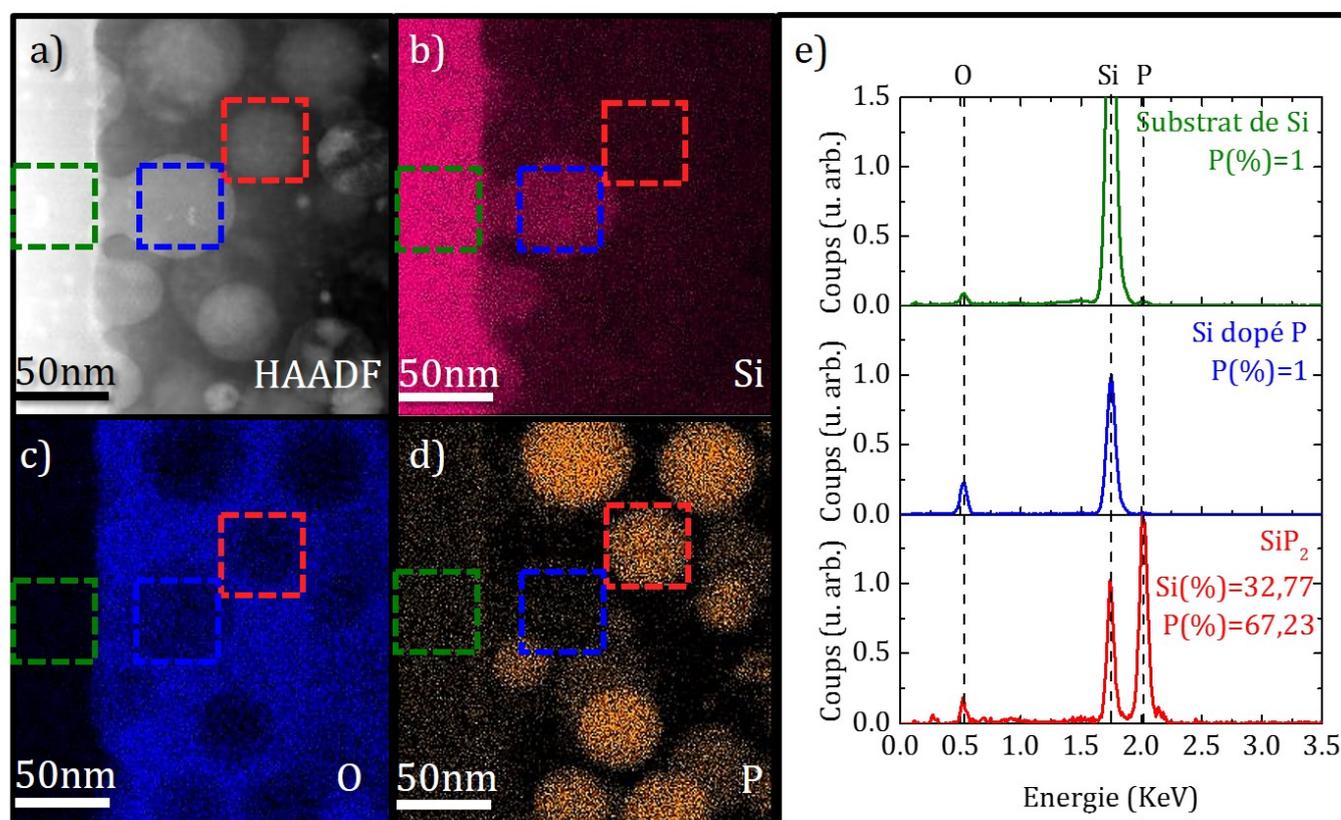


FIGURE V.12: a) Image STEM HAADF d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore et recuit à 1100°C pendant 5 min. Cartographies EDS présentant le signal du silicium (b)), de l'oxygène (c)) et du phosphore (d)). e) Spectres EDS des différentes zones repérées dans les images a), b), c) et d).

Afin de quantifier les éléments en présence, les spectres EDS dans trois régions ont été sommés. La première en vert correspondant au substrat, la seconde en bleu correspondant à une excroissance de silicium et la dernière en rouge correspondant à une nanoparticule de SiP_2 . La figure V.12 e) présente les différents spectres associés aux trois régions. Les mesures mettent en évidence différents pics à 0,5, 1,7 et 2,0 KeV correspondant respectivement aux raies $K\alpha$ de l'oxygène, du silicium et du phosphore. Dans le substrat de silicium (région délimitée en vert), il est mesuré environ 1 at.% de phosphore qui provient de la diffusion dans le substrat durant le

recuit. De la même manière, il y a environ 1 at.% de phosphore dans les excroissances de silicium (région délimitée en bleu). Ces particules épitaxiées contiennent donc du phosphore. Pour la région délimitée en rouge, le pic du silicium à 1,7 KeV est la somme du silicium venant de SiO_2 et du silicium venant de SiP_2 . En effet, lors de la mesure, toute l'épaisseur de la lame mince est sondée. Ainsi, la silice, présente au-dessus et en dessous de la particule, va être détectée. Pour calculer la concentration uniquement dans la particule de SiP_2 , il faut enlever la contribution de la silice. Partant de l'hypothèse que tout l'oxygène provient de la silice, cette contribution peut être soustraite. Un pourcentage de 32,77% en silicium et de 67,23% en phosphore est alors calculé et la stœchiométrie de SiP_2 est bien retrouvée.

La figure V.13 a) montre une image STEM HAADF du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore. Le substrat se situe à gauche et la couche mince à droite. Les excroissances et les particules de SiP_2 y sont visibles. La figure V.13 b) présente le spectre EELS (en noir) intégré sur l'ensemble de la zone délimitée par l'image a). Par la méthode détaillée dans le chapitre IV.2.4.2.2., le spectre EELS est ajusté par les spectres de références du Si^0 (en bleu), du Si^{4+} (en vert) et du phosphore (en rouge) mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. L'ajustement permet d'obtenir le poids respectif de chacun des éléments chimiques et permet ainsi de construire les cartographies associées aux éléments chimiques.

La figure V.14 montre les cartographies du silicium Si^{4+} (silice) (a)), silicium Si^0 (b)), phosphore (c)) et une image dans laquelle les trois cartographies sont superposées (d)). La silice se trouve uniquement dans la couche mince et est absente dans certaines régions correspondant aux particules composées de silicium et de phosphore. Les signaux du silicium (b)) et du phosphore (c)) se superposent parfaitement dans la couche mince. Dans l'image b), le silicium est présent dans le substrat, l'excroissance et les particules de SiP_2 . L'excroissance apparaissant sombre pour le phosphore et l'oxygène, elle est bien constituée majoritairement de silicium. Dans l'image c), le signal résiduel du phosphore est visible uniquement dans les régions de la couche mince contenant moins de silice et plus de silicium. A l'interface, la présence d'un enrichissement en phosphore est observée et montre la diffusion de celui-ci dans le substrat.

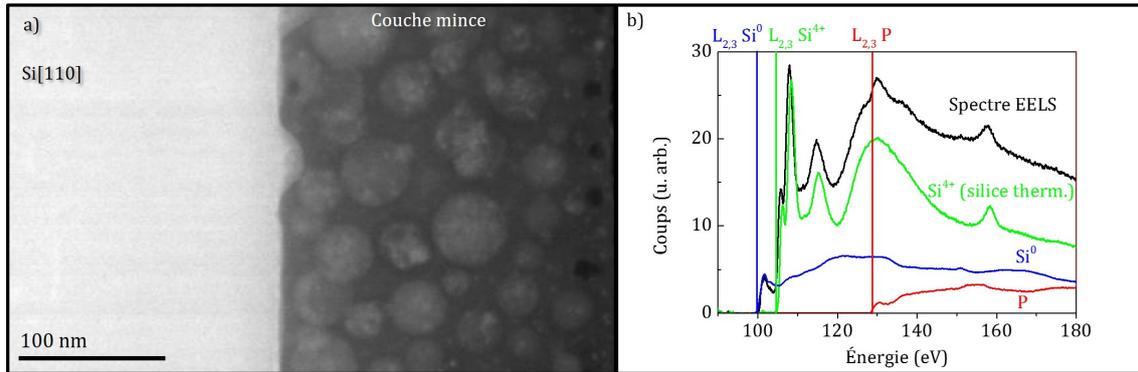


FIGURE V.13: a) Image STEM HAADF du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore recuit à 1100°C pendant 5 min. b) Spectre EELS de l'échantillon (en noir) avec les spectres de référence du phosphore (en rouge), du silicium Si^0 (en bleu) et du silicium Si^{4+} (en vert).

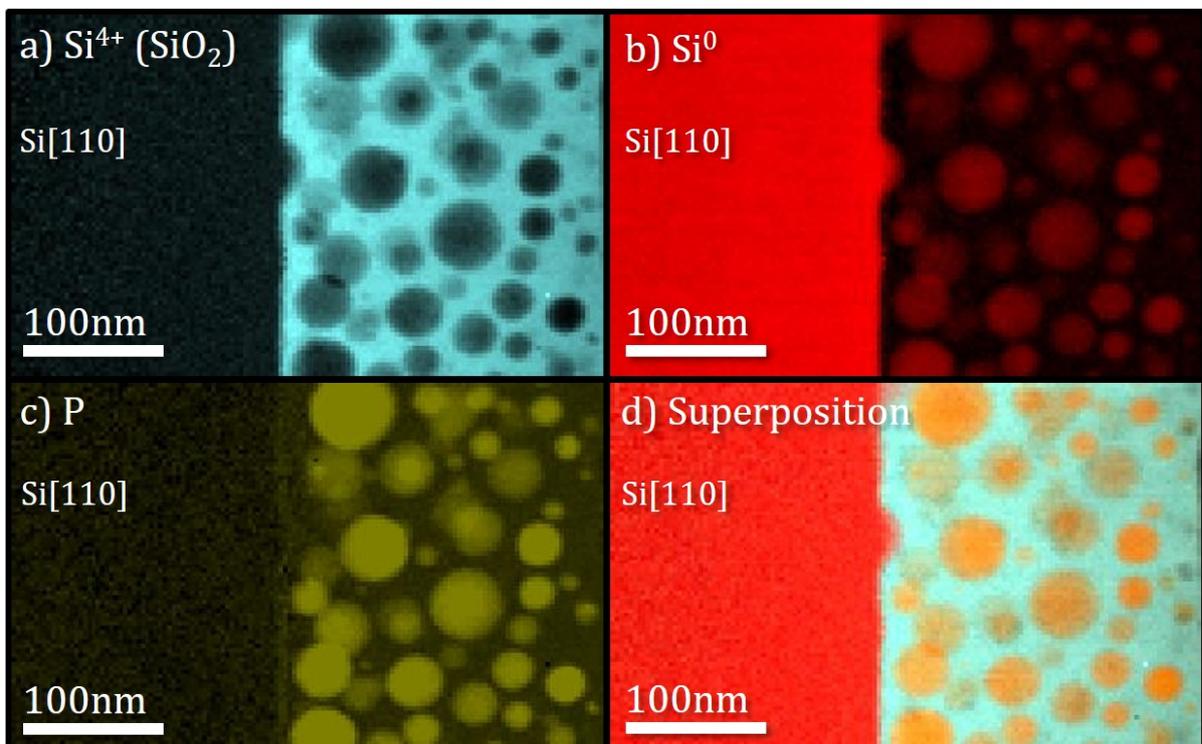


FIGURE V.14: Cartographie EELS du Si^{4+} (a), Si^0 (b), P (c) et une superposition des trois cartographies (d).

II. Étude vibrationnelle des particules de SiP_2

À notre connaissance, aucune étude n'a concerné, à ce jour, la formation de nanoparticules de SiP_2 . Seules des études structurales [150, 151] et théoriques [160, 161, 177] ont été menées et, pour la plupart, elles concernaient la phase cubique du matériau massif. On ne trouve aucune caractérisation vibrationnelle pour la phase orthorhombique de SiP_2 .

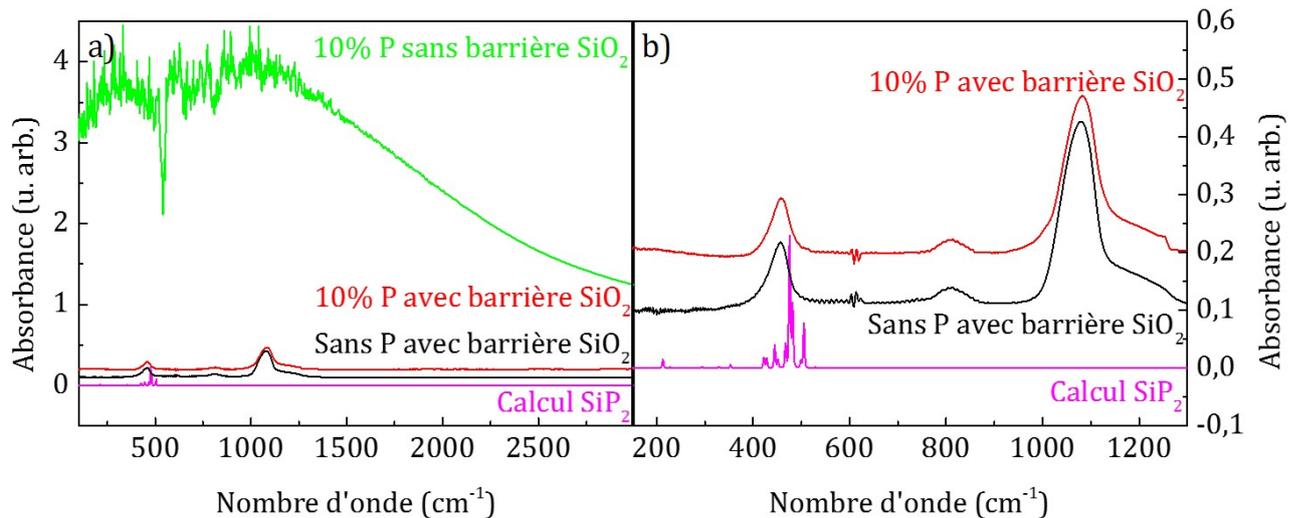


FIGURE V.15: a) Spectres FTIR d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ recuit à 1100°C pendant 5 min avec une couche barrière de SiO_2 sans phosphore (en noir) et contenant 10 at.% de phosphore (en rouge), d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore sans barrière de SiO_2 (en vert) et spectre FTIR calculé pour une structure de SiP_2 orthorhombique (en magenta). b) Zoom des spectres dans la région où doit apparaître la signature vibrationnelle de SiP_2 .

De la même manière que dans le chapitre III, les dépôts ont été réalisés sur substrat de silicium recouvert par une couche barrière de silice de 5 nm afin de supprimer la diffusion du phosphore dans le substrat. La figure V.15 a) présente les spectres d'absorption infrarouge de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ recuits à 1100°C avec une barrière de SiO_2 sans phosphore (en noir) et contenant 10 at.% de phosphore (en rouge), sans barrière de SiO_2 contenant 10 at.% de phosphore (en vert) et le spectre calculé pour la phase orthorhombique ($\text{Pbam}(55)$)³ de SiP_2 . La mise en place de la barrière de diffusion est très efficace et supprime totalement l'absorption due aux porteurs libres présents dans le substrat. Ainsi, en zoomant dans la région où il y a des contributions vibrationnelles (figure V.15 b)), les contributions des vibrations Si-O-Si sont observées avec l'élongation asymétrique en phase à 1080 cm^{-1} , le balancement à 460 cm^{-1} et l'élongation symétrique à 800 cm^{-1} . Les spectres avec ou sans phosphore ont exactement les mêmes signatures vibrationnelles. Comme pour SiP , le calcul du spectre infrarouge a été réalisé au LCPME.

3. Fiche JCPDS 00-044-1124

Théoriquement, SiP_2 semble avoir une multitude de contributions entre 100 et 400 cm^{-1} . Elles correspondent à la région où le pic vibrationnel de balancement de Si-O-Si est observé mais aucune modification de cette vibration n'est observée en présence de phosphore.

La figure V.16 montre une image STEM HAADF (a)) et BF (b)) d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore déposé sur une couche barrière de SiO_2 de 5 nm. La couche mince est observée à droite, la couche barrière de SiO_2 est à l'interface avec le substrat et ce dernier se trouve à gauche. La couche de silice de 5 nm est délimitée par le trait noir en pointillé et semble être plus épaisse que prévu. En effet, il faut ajouter la couche de silice native déjà présente avant le dépôt. La couche barrière est alors de 9 nm. Dans la couche mince, les particules de SiP_2 sont observées. Comme celles-ci sont de tailles nanométriques, la section efficace d'absorption doit être faible et la signature d'absorption infrarouge de SiP_2 n'est pas exaltée.

Ces images montrent également l'absence d'excroissances de silicium à l'interface. En effet, lorsque la couche de SiO_2 devient trop épaisse, celle-ci ne présente plus de point de germination et elle ne peut plus démouiller localement. Ainsi, le silicium et le phosphore restent confinés dans la couche mince et les excroissances ne se forment plus.

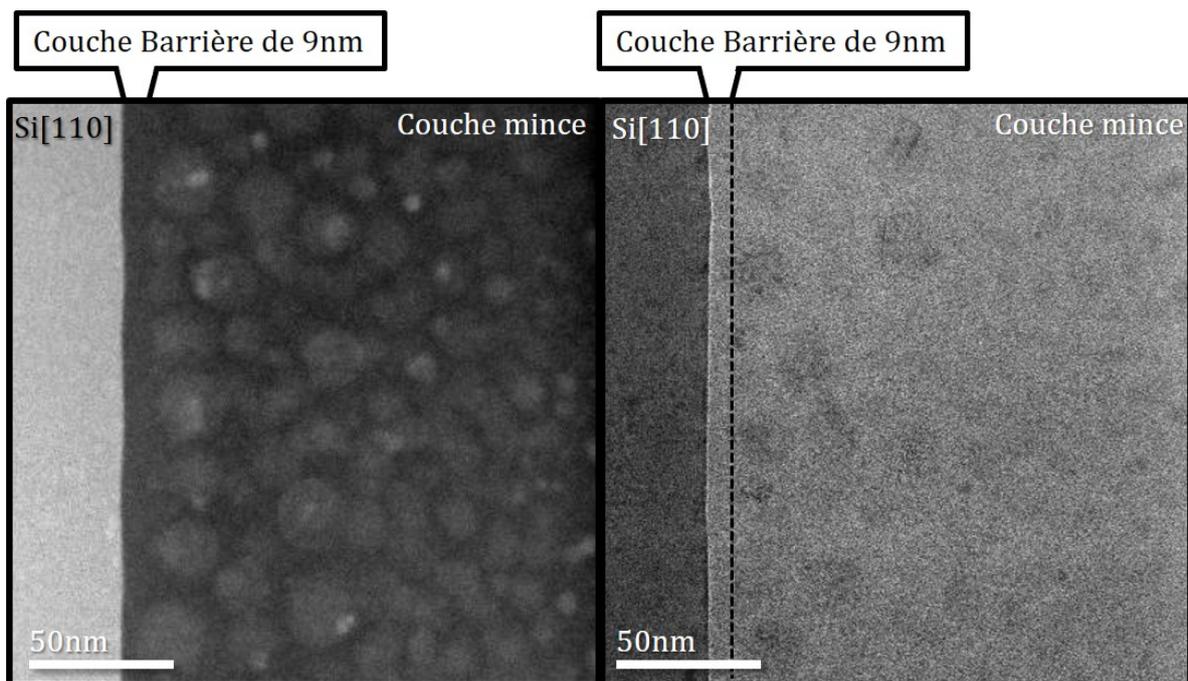


FIGURE V.16: Images STEM HAADF (a)) et BF (b)) d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore recuit à 1100°C déposé sur une couche barrière de SiO_2 d'épaisseur 5 nm.

La figure V.17 a) montre les spectres Raman des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ en fonction de la concentration en phosphore. Les spectres ont été réalisés avec un laser de longueur d'onde d'excitation 532nm . Les échantillons ont été déposés sur substrat de silice afin de s'affranchir du signal du silicium provenant du substrat. Le spectre en noir correspond au film contenant 0,3 at.% de phosphore. La signature de la silice amorphe est observée sur cet échantillon. Aucune

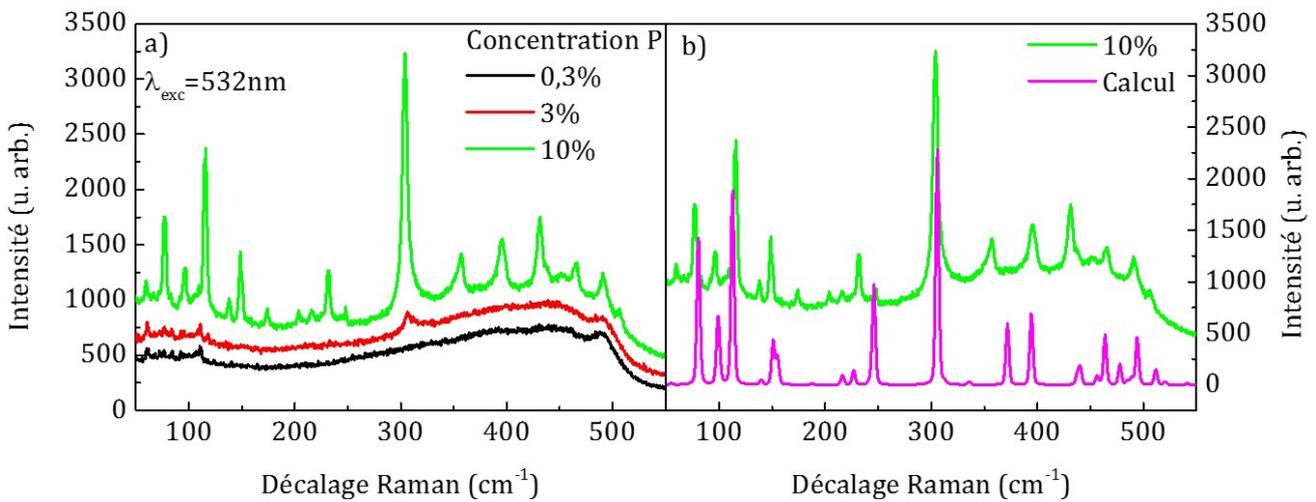


FIGURE V.17: a) Spectres Raman de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ recuits à 1100°C avec différentes teneurs en phosphore. b) Spectre Raman expérimental du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore recuit à 1100°C (vert) et spectre Raman calculé (magenta).

contributions supplémentaires n'apparaient. En augmentant, la quantité de phosphore à 3 at.%, un pic apparaît vers 306 cm^{-1} . Enfin, pour le film mince contenant 10 at.% de phosphore, on trouve une multitude de contributions inconnues réparties sur tout le spectre dont celle à 306 cm^{-1} qui est la plus intense.

La figure V.17 b) montre le spectre Raman expérimental du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore et le spectre calculé pour SiP_2 . Un bon accord est obtenu entre le spectre calculé et le spectre mesuré. Le tableau V.1 compare les différentes contributions. De légers écarts apparaissent par rapport aux calculs qui sont dans les limites d'acceptation des calculs DFT. De plus, les particules sont nanométriques et insérées dans une matrice de silice. Ainsi, de nombreuses contraintes peuvent agir sur les particules de SiP_2 et être à l'origine de ces écarts. Il s'agit là de la première caractérisation vibrationnelle de nanoparticules de SiP_2 cristallisées dans la phase orthorhombique.

SiP ₂		SiP ₂	
$\omega_{DFT}(\text{cm}^{-1})$ (Sym.)	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{DFT}(\text{cm}^{-1})$ (Sym.)	$\omega_{Exp}(\text{cm}^{-1})$
80 (Ag)	77	306 (Ag)	304
99 (B1g)	96	371 (Ag)	356
112 (Ag)	115	394 (B3g)	395
139 (B1g)	138	439 (Ag)	431
150 (B3g)	149	456 (B1g)	452
187 (B2g)	173	464 (Ag)	465
216 (B1g)	203	477 (Ag)	478
226 (Ag)	216	494 (Ag)	490
245 (B1g)	231	511 (B1g)	506

TABLEAU V.1: Tableau récapitulatif des positions calculées et expérimentales de SiP₂ en spectroscopie Raman

III. Étude des propriétés plasmoniques des excroissances de silicium isolées

L'étude menée jusqu'ici montre que l'enrichissement en phosphore tend à supprimer les nc-Si au profit de la formation de nanoparticules de SiP₂. De plus, les nc-Si semblent contenir des impuretés de phosphore mais leurs localisations et l'activation de celles-ci ne sont pas encore bien comprises. Les excroissances de silicium dopées au phosphore pourraient être de bonnes candidates pour présenter des propriétés plasmoniques. D'après la littérature, une bande autour de 1000 cm⁻¹ caractéristique de la présence d'un plasmon de surface localisé pour des nc-Si dopés au phosphore est attendue [11, 134]. Sur les spectres mesurés sur les films minces de SiO_{1,5} riches en phosphore, une large bande est observée dans cette zone correspondant à l'absorption des électrons libres du substrat dans lequel le phosphore a diffusé. Il est cependant envisageable qu'une part de ce signal soit due aux LSPR des excroissances de silicium.

Dans cette partie, les excroissances de silicium vont être isolées afin de caractériser leur absorption infrarouge. Deux différentes méthodes seront utilisées ici : une première méthode utilisant le décapage chimique et une seconde utilisant la croissance sur un substrat de SOI.

III.1. Méthode soustractive par décapage à l'acide fluorhydrique

III.1.1. Protocole expérimental

Pour cette étude, des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant différentes concentrations de phosphore comprises entre 4 et 10 at.% ont été élaborés. La figure V.18 montre les spectres FTIR de ces échantillons. Ils sont tous caractérisés par une contribution vibrationnelle à 1080 cm^{-1} correspondant au mode de vibration d'élongation asymétrique en phase de Si-O-Si et par une large bande de type électronique dans les basses fréquences. L'absorbance de cette bande augmente avec l'augmentation de la concentration en phosphore ce qui est attendu.

Afin d'isoler une éventuelle contribution due aux excroissances de silicium, un protocole expérimental, décrit dans la figure V.19, a été développé. Les échantillons sont principalement composés d'un substrat de silicium et d'une couche mince de SiO_2 contenant des particules de SiP_2 et des excroissances de silicium (figure V.19 a)). Dans une première étape, un décapage au HF permet de dissoudre la matrice de SiO_2 et d'enlever les particules de SiP_2 (figure V.19 b)). Ainsi, il ne reste plus que les excroissances et le substrat. Dans une deuxième étape, un recuit à l'air à 1050°C , pendant un temps qui sera défini par la suite, permet d'oxyder les excroissances de silicium et une partie du substrat (figure V.19 c)). Enfin, une dernière étape de décapage au HF permet d'enlever toute la silice créée (figure V.19 d)).

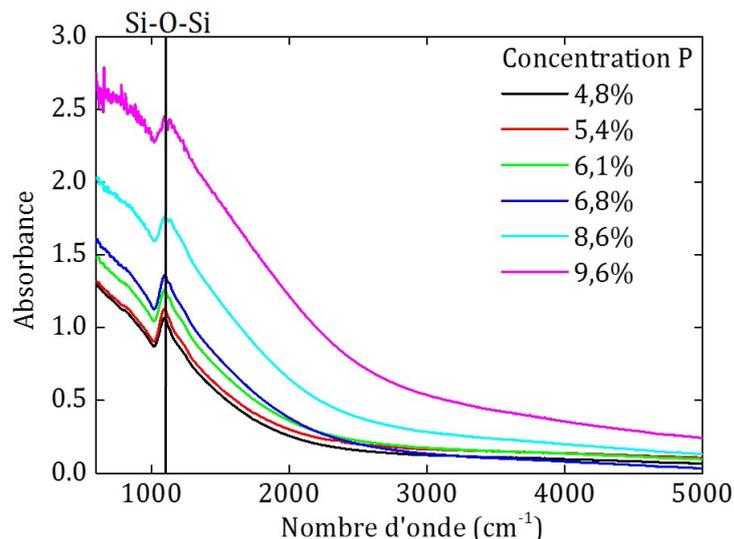


FIGURE V.18: Spectres FTIR des échantillons contenant entre 4 et 10 at.% de phosphore recuits à 1100°C pendant 5 min.

Les différentes étapes ont été suivies par microscopie. La figure V.20 représente des images STEM HAADF de l'échantillon contenant 6,1 at.% de phosphore. La figure V.20 a) montre l'échantillon avant traitement avec la couche mince à droite, les excroissances de silicium à l'interface et le substrat de silicium à gauche. La figure V.20 b) montre le même échantillon après

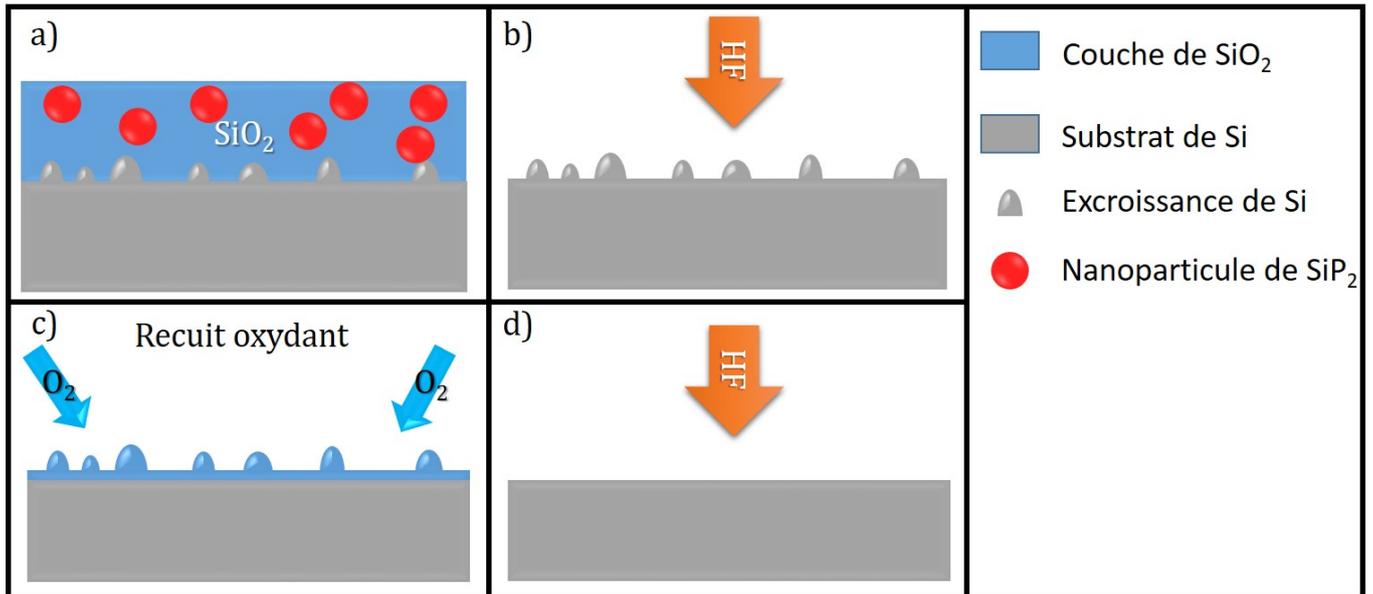


FIGURE V.19: a) Schéma de l'échantillon avec la couche de 200 nm de SiO₂ contenant les nanoparticules de SiP₂, les excroissances à l'interface et le substrat de silicium. b) Après la première étape de décapage au HF, toute la couche mince de SiO₂ a été dissoute découvrant les excroissances et le substrat. c) Après un recuit à 1050 °C pendant x h à l'air conduisant à l'oxydation des excroissances et du substrat. d) Deuxième étape de décapage au HF afin de dissoudre les excroissances.

la première étape de décapage au HF. La couche mince est totalement décapée. Il ne reste que les excroissances de silicium et le substrat de silicium à gauche. La figure V.20 c) montre l'échantillon après l'étape de recuit à l'air (ici, le recuit à l'air a été fait pendant 15h). Le vide est à droite, la partie oxydée est au centre et le substrat de silicium est à gauche. Entre la partie oxydée et le substrat de silicium, l'interface est bien plane. Les excroissances ont donc bien été oxydées. Après la deuxième étape de décapage au HF, une figure similaire à la figure V.20 c) est observée, la couche de silice en moins.

III.1.2. Effet du temps de recuit à l'air sur l'absorption infrarouge et mécanisme de diffusion

Dans l'absolu, seules les excroissances de silicium doivent être oxydées puis décapées, afin d'obtenir leur signature. Or, le recuit va également oxyder les parties du substrat qui ne sont pas recouvertes par les excroissances. Ainsi, l'effet du temps d'oxydation sur les spectres d'absorption infrarouge sera étudié afin de déterminer le temps optimal pour oxyder uniquement les excroissances, avoir une interface substrat/zone oxydée sans rugosité en oxydant le moins possible le substrat.

La figure V.21 a) montre les spectres d'absorption infrarouge d'un échantillon de SiO_{1,5} contenant 5,4 at.% de phosphore en fonction du temps d'oxydation. Dès la première heure d'oxy-

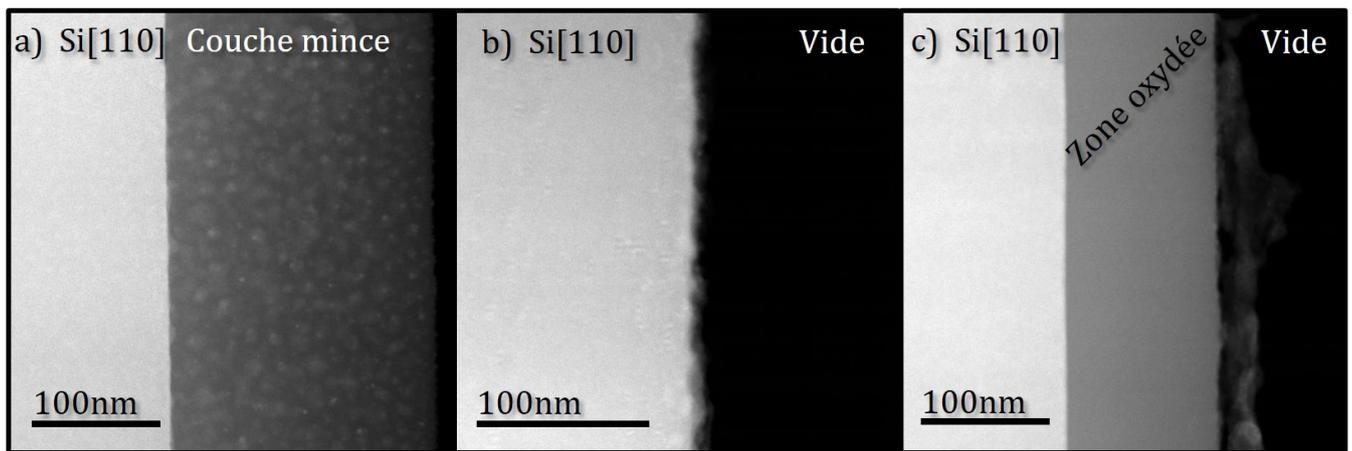


FIGURE V.20: Images STEM HAADF correspondant aux différentes étapes du protocole expérimental pour un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 6,1 at.% de phosphore. a) Avant décapage au HF, b) après décapage au HF et c) après 15H de recuit oxydant.

ation, une contribution vers 1000 cm^{-1} semble disparaître et, pour des temps d'oxydation plus longs, le spectre n'est pas modifié. Seule l'absorption de la vibration de Si-O-Si à 1080 cm^{-1} augmente avec le temps d'oxydation, ce qui traduit une augmentation de la quantité de SiO_2 . La figure V.21 b) montre les spectres différences entre le spectre avant oxydation et les spectres après oxydation pour les différents temps d'oxydation. Elles mettent en évidence une contribution centrée vers 1000 cm^{-1} qui pourrait correspondre aux excroissances de silicium.

Ici, deux mécanismes entrent en compétition durant le recuit oxydant. D'une part, la cinétique d'oxydation et d'autre part, la diffusion du phosphore. Si la vitesse d'oxydation est plus grande que la vitesse de diffusion du phosphore, la contribution plasmonique venant des électrons libres du substrat devrait diminuer. Or, ce phénomène n'est pas observé. La vitesse d'oxydation est alors plus faible que la vitesse de diffusion du phosphore. Ainsi, la contribution due au substrat reste constante quel que soit le temps d'oxydation. Le spectre différence peut être attribué à la contribution plasmonique des excroissances.

III.1.3. Mise en évidence d'une contribution plasmonique

La figure V.22 montre les spectres d'absorption infrarouge mesurés pour chaque étape décrite dans la figure V.19. Juste après recuit (en noir), la signature vibrationnelle de la silice et la large bande électronique est obtenue. Après le décapage au HF (en rouge), la signature vibrationnelle de la silice disparaît. En effet, le décapage HF a pour but de dissoudre la silice de la couche mince. L'absence de cette contribution montre l'efficacité du décapage. En revanche, les propriétés plasmoniques ne sont pas perturbées par le décapage au HF. Cela démontre que la bande large d'origine électronique n'est pas due au film mince. Après le recuit à l'air (en vert), la

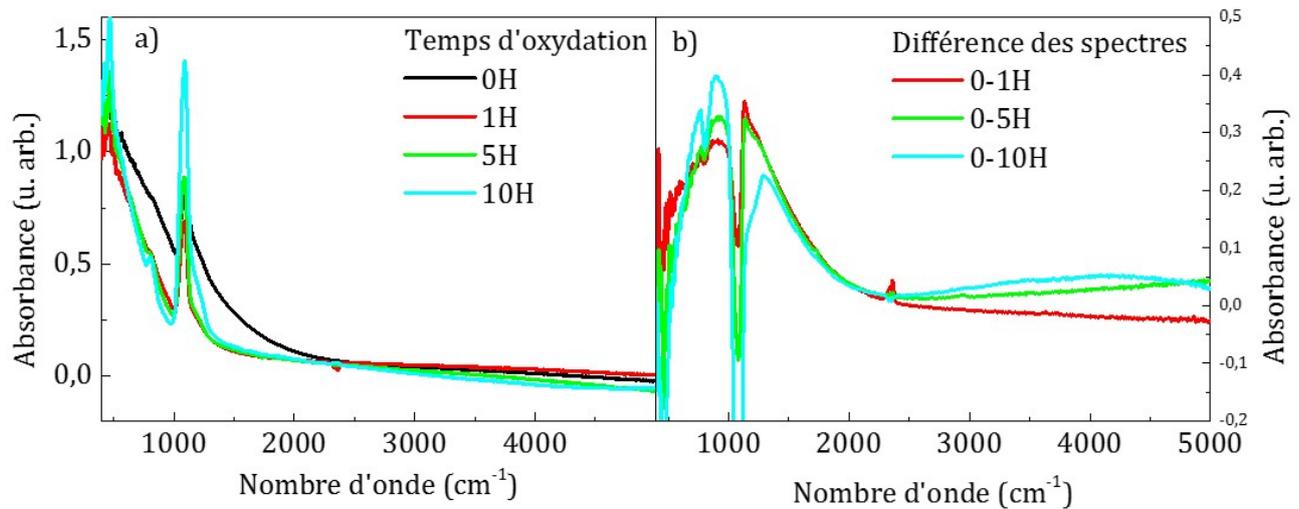


FIGURE V.21: a) Spectres d'absorption infrarouge du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 5,4 at.% de phosphore recuit à 1100°C mesurés pour plusieurs temps d'oxydation. b) Spectres différences entre le spectre avant oxydation et les spectres après oxydation pour les différents temps d'oxydation.

contribution vibrationnelle de la silice refait surface, montrant l'efficacité de l'oxydation et de la conversion du Si en SiO_2 . De plus, la bande électronique a également bougé et la pente semble cette fois plus grande. Après le deuxième décapage au HF (en bleu), le spectre est similaire au précédent mais la contribution vibrationnelle de la silice n'est plus présente.

Afin d'interpréter le changement de pente de la large bande électronique, une soustraction des spectres après le premier et le deuxième décapage au HF est réalisée (figure V.22 b)). Le spectre différence met en évidence une contribution vers 1300 cm^{-1} . Seules les excroissances de silicium dopées avec environ 1 at.% de phosphore ont été enlevées. Cette contribution pourrait donc être associée à des plasmons localisés dans les excroissances de silicium.

III.1.4. Influence de la concentration en phosphore sur la contribution plasmonique et simulation

La figure V.23 a) montre les spectres différences pour des échantillons contenant différentes concentrations en phosphore. La contribution mise à jour en réalisant les spectres différences semble se décaler vers les hautes fréquences lorsque la quantité de phosphore augmente (figure V.23 b)). Ce comportement est en effet attendu dans le cas d'une LSPR. Afin de confirmer cela, les spectres obtenus ont été ajustés en couplant le modèle de Drude et la théorie de Mie présentés dans le chapitre III.2.1. [13, 134]. Ce modèle est valable pour des nanocristaux de silicium sphériques ayant un rayon r et qui sont dispersés dans une matrice de silice. Il est donc assez éloigné de notre système puisque les excroissances ne sont pas sphériques et qu'elles sont en épitaxie

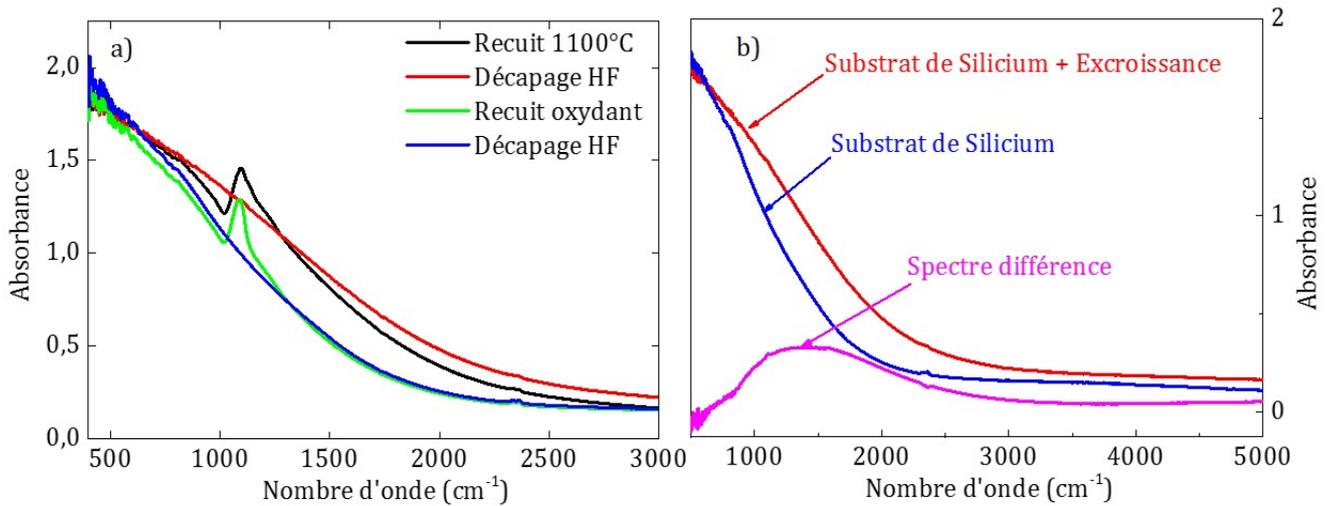


FIGURE V.22: a) Spectres d'absorption infrarouge mesurés après différents traitements. b) Spectres FTIR mesurés après le premier décapage au HF (rouge) correspondant au substrat de Si associé aux excroissances de Si et après le recuit oxydant et le deuxième décapage au HF (bleu) mettant à jour la contribution du substrat de silicium. Le spectre représenté en magenta correspond au spectre différence (rouge-bleu)

avec le substrat de silicium. Ce modèle simplifié, par rapport à notre système, est décrit par les équations suivantes :

$$A_{Mie} = \frac{N\sigma_A L}{\ln(10)} \quad (\text{V.1})$$

avec A_{Mie} l'absorption de Mie,

N le nombre d'Avogadro,

σ_A la section efficace de l'absorption de Mie,

L la longueur traversée.

$$\sigma_A = \frac{8\pi^2 \sqrt{\varepsilon_m} r^3 \omega}{c} \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right\} \quad (\text{V.2})$$

avec ε_m la constante diélectrique de SiO_2 ($=3,9$),

r le rayon des nanocristaux,

ω la fréquence d'absorption,

c la célérité de la lumière ($=3.10^8 \text{m/s}$),

$\varepsilon(\omega)$ la constante diélectrique du nanocristal dépendant de la fréquence,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (\text{V.3})$$

ε_{∞} la constante diélectrique à haute fréquence des nanocristaux (paramètre ajusté),
 ω_p la fréquence plasma dans le cas du massif (paramètre ajusté),
 Γ la constante d'amortissement (paramètre ajusté).

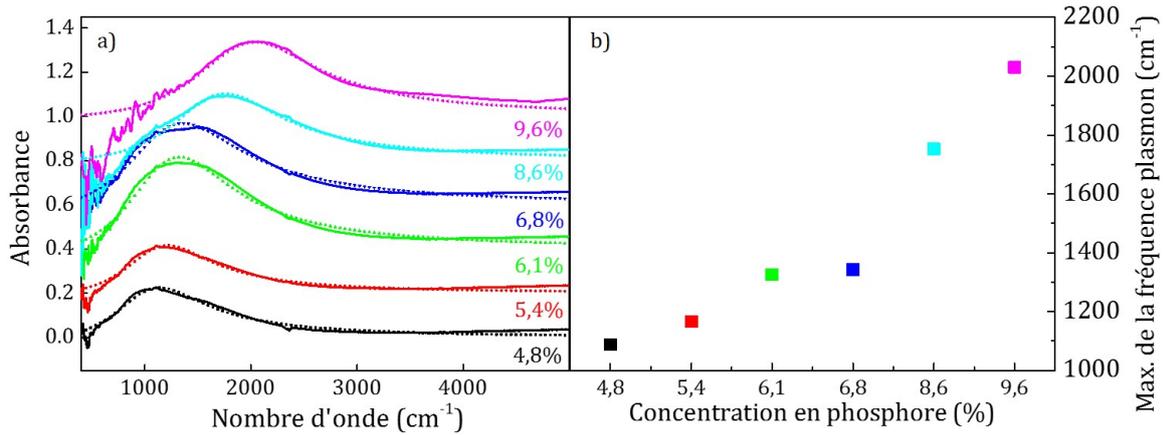


FIGURE V.23: a) Spectres différences pour des échantillons contenant différentes concentrations en phosphore (traits pleins) recuits à 1100°C. Spectres simulés à partir du modèle de Drude et la théorie de Mie (en pointillé). b) Fréquences plasmons maximum en fonction de la concentration en phosphore.

Les courbes ajustées sont obtenues en entrant cet algorithme de calcul dans Origin. Elles sont présentées dans la figure V.23 a) en pointillé. Un bon accord est obtenu avec les spectres différences déduits des mesures expérimentales. Cela peut paraître surprenant puisque la théorie considère des nanocristaux sphériques et non des excroissances qui ne sont qu'une forme de rugosité à l'interface substrat/film mince. Il semble donc que la forme des particules ne change que peu la signature infrarouge. La fréquence plasma du massif peut être extraite des ajustements et nous pouvons en déduire la densité d'électrons libres n contribuant au plasmon, en utilisant l'équation (V.4).

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 m^*} n \quad (\text{V.4})$$

e la charge de l'électron,
 ε_0 la permittivité du vide,
 m^* la masse effective des charges et
 n la densité d'électrons libres.

En considérant la densité atomique en volume du Si massif (i.e. 5×10^{22} atomes/ cm^3), le pourcentage de dopants actifs dans les excroissances peut être estimé. Les résultats de ces calculs sont résumés dans le tableau V.2.

Pourcentage de phosphore dans l'échantillon (at.%)	Fréquence plasma ω_p (cm^{-1})	Densité n calculée (cm^{-3})	Pourcentage en dopant actif (at.%)
4,8	5263	$9,1\text{E}^{19}$	0,18
5,4	5027	$1,1\text{E}^{20}$	0,21
6,1	5851	$1,2\text{E}^{20}$	0,25
6,8	6001	$1,3\text{E}^{20}$	0,26
8,6	7759	$2,2\text{E}^{20}$	0,43
9,6	9000	$2,9\text{E}^{20}$	0,58

TABLEAU V.2: Tableau récapitulatif des données extraites des ajustements et des calculs.

La fréquence plasma dans le cas du massif ω_p augmente avec la concentration de phosphore et la constante d'amortissement Γ est de l'ordre de 1000 cm^{-1} . Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par Zhou et al. [13]. La constante diélectrique à haute fréquence des nanocristaux ϵ_∞ obtenue par l'ajustement est constante à 11,7 ce qui correspond à la valeur du silicium [202].

III.1.5. Discussion

Le pourcentage de dopants actifs augmente avec l'augmentation de la concentration en phosphore dans l'échantillon. Cela peut être attendu puisqu'il y a de plus en plus de phosphore dans les excroissances.

L'échantillon contenant 10 at.% de phosphore présente un pourcentage de phosphore d'environ 1 at.% dans les excroissances de silicium. Ici, le pourcentage en dopant actif pour un échantillon similaire est de 0,58 at.%. Le taux d'activation des dopants, si l'on considère que la totalité des 1 at.% de phosphore mesurés sont en position de dopants, semble être de 50 %. La quantification EDS qui a mesuré les 1 at.% de phosphore peut avoir, pour cette gamme de concentration, une erreur de 100 %. Pour cette mesure, le pourcentage de phosphore peut être compris entre 0,5 et 2 at.%. Il est donc difficile d'obtenir un taux d'activation exact pour tous les échantillons.

Tous ces résultats pourraient conduire à la conclusion que les excroissances de silicium dopées au phosphore génèrent des plasmons de surface localisés. Or, il reste une incertitude que nous n'avons pas pu résoudre. Lorsque l'échantillon est recuit à l'air, les excroissances sont bien oxydées mais une partie du substrat l'est également. Comme le substrat contient aussi du phosphore, la majeure partie de la bande d'absorption infrarouge est due aux porteurs libres présents dans le substrat. Ainsi, les spectres différences ne contiennent peut-être pas uniquement l'information sur les excroissances. Le mécanisme de formation des excroissances de silicium a besoin d'un substrat de silicium mais celui-ci masque les mesures infrarouges. Une solution consisterait à déposer nos films minces sur un substrat de SOI. Dans ce cas, la couche superficielle de Si cristallin est suffisante pour la formation des excroissances et la couche d'oxyde a une épaisseur suffisante pour empêcher la diffusion du phosphore dans le substrat.

III.2. Dépôt sur SOI

Dans cette partie, les excroissances de silicium seront isolées de manière différente. L'étude précédente a démontré que la couche mince n'est pas à l'origine de la bande électronique liée aux plasmons. Un décapage chimique par la face arrière du substrat permettrait de conserver uniquement les excroissances et la couche mince. Ainsi, une éventuelle absorption infrarouge des excroissances de silicium aurait pu être obtenue. Celle-ci paraît cependant trop complexe à mettre en œuvre car le substrat et les excroissances sont composés de silicium et le décapage chimique du silicium enlèverait également les excroissances. Si le substrat ne peut pas être totalement éliminé, il faut alors réduire, autant que possible, sa contribution. Dans la suite, le dépôt d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ avec différentes concentrations en phosphore sera réalisé sur un substrat SOI qui est composé d'un substrat de silicium, d'une couche de silice (BOX) d'épaisseur 2 microns et d'une couche de silicium monocristallin d'épaisseur nominale 15 nm.

III.2.1. Étude de la microstructure des films minces déposés sur substrat SOI et recuits à 1100°C

La figure V.24 montre une image TEM d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore déposé sur SOI et recuit à 1100°C . Les $2\ \mu\text{m}$ de silice (BOX) sont à gauche de l'image, puis, au milieu, 15 nm de silicium cristallin et à sa droite, le dépôt de 200 nm de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore. Le film mince contient des particules quasi-sphériques qui rappellent les nanoparticules de SiP_2 . De plus, une rugosité est observée à l'interface Si/ $\text{SiO}_{1,5}$ ce qui rappelle les excroissances de silicium

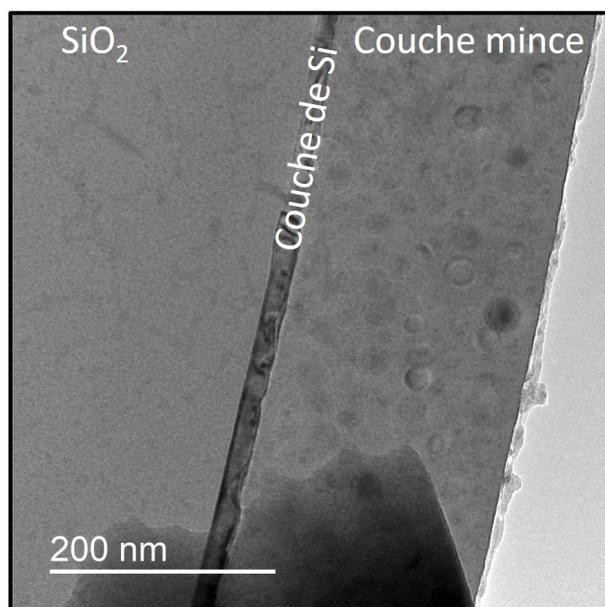


FIGURE V.24: Image TEM d'un film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore recuit à 1100°C .

La figure V.25 montre des images STEM HAADF (a)) et BF (b)) en plus haute résolution. Sur les images, la BOX est à gauche, le film de silicium au centre et le dépôt du film mince à droite. La rugosité à l'interface du film de silicium et de la couche déposée est visible et n'est pas présente à l'interface avec la BOX. La mesure de l'épaisseur du film de silicium est d'environ 20 nm au lieu des 15 nm attendus. Cela semble donc indiquer que du Si provenant du film mince s'est déposé sur le Si cristallin lors du recuit. Notre modèle de formation des excroissances basé sur la diffusion du Si et du phosphore vers le substrat durant le recuit est donc conforté. La rugosité au centre de l'image peut être associée à une excroissance de type A.

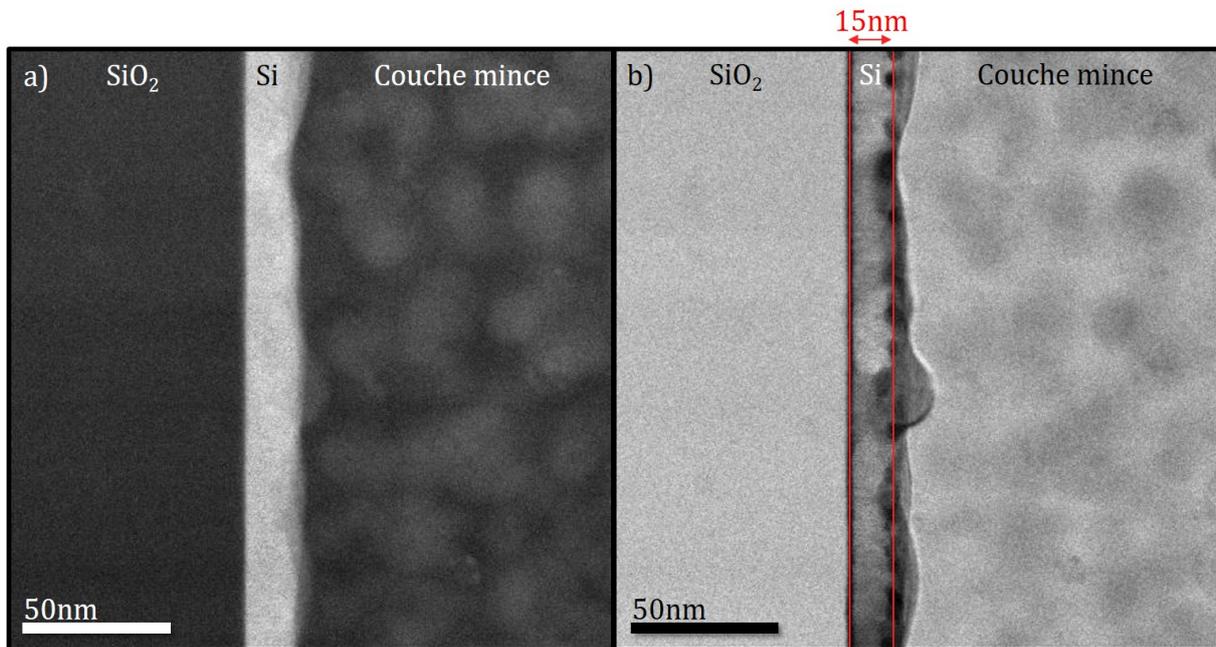


FIGURE V.25: Images STEM HAADF (a)) et BF (b)) de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore recuit à 1100°C .

La figure V.26 montre les cartographies élémentaires obtenues à partir des spectres images EDS mesurés sur le film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore déposé sur substrat de SOI. La figure V.26 a) est une image STEM BF montrant la zone mesurée avec la silice à gauche, la couche de silicium au centre et la couche mince déposée à droite. Les images b), c) et d) montrent respectivement les cartographies du silicium, du phosphore et de l'oxygène suivant les raies $K\alpha$. Le silicium est présent dans toutes les zones et majoritairement dans la couche de silicium. Le phosphore est présent sous forme de particules dans la couche mince déposée et il a diffusé dans la couche de silicium cristallin. L'oxygène est présent dans la couche de silice et dans la couche mince déposée. La figure V.26 e) montre les spectres EDS réalisés dans le film de silicium (en bleu) et dans une particule présente dans la couche mince (en rouge). Le film de silicium contient environ 4 at.% de phosphore. Après avoir supprimé la contribution de SiO_2 , les particules sont caractérisées par un ratio silicium/phosphore proche de la stoechiométrie SiP_2 .

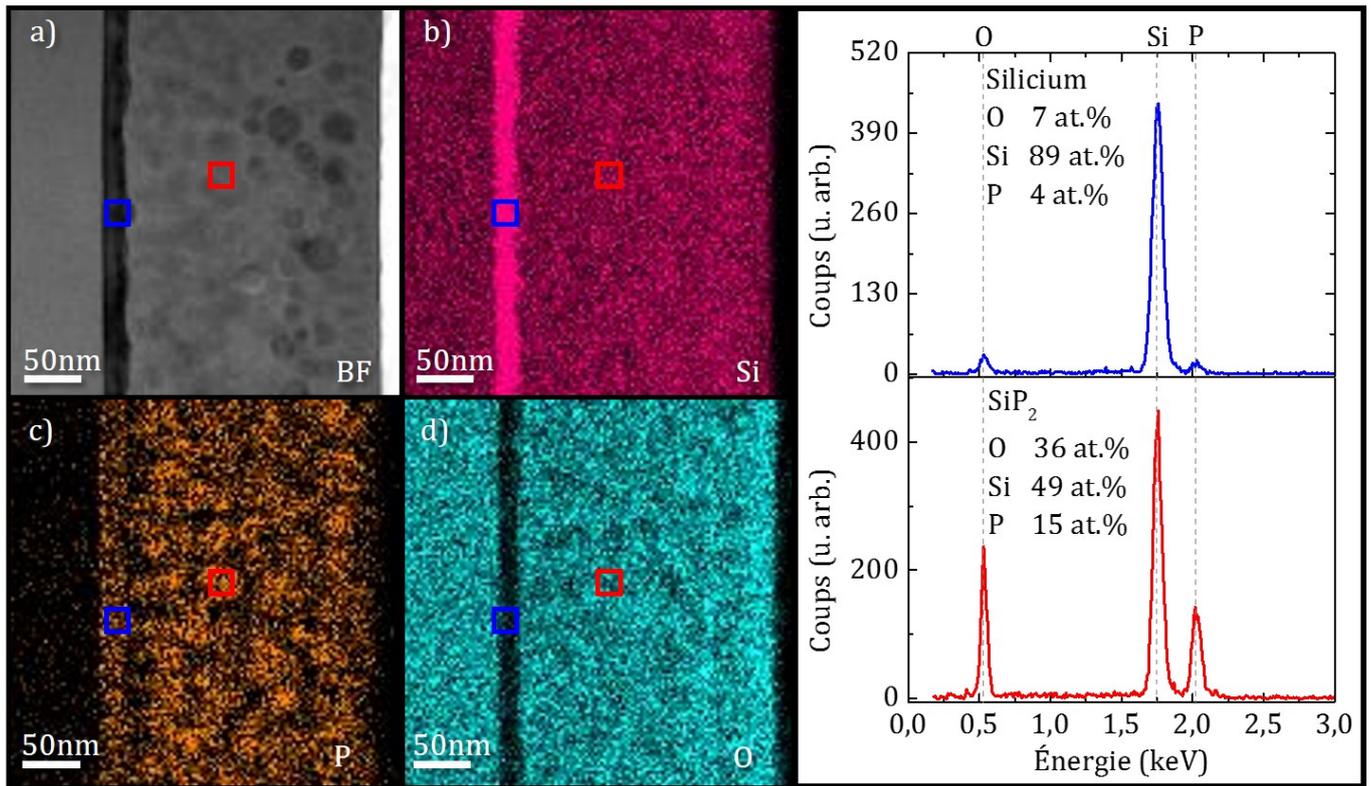


FIGURE V.26: Cartographies élémentaires obtenues à partir des spectres images EDS du film mince de $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 10 at.% de phosphore recuit à 1100°C déposé sur substrat de SOI. a) Image STEM BF à partir de laquelle le spectre image a été réalisé. Cartographie du silicium (b)), du phosphore (c)) et de l'oxygène (d)). e) Spectres EDS réalisés dans les zones encadrées correspondant au film de silicium et à une particule respectivement en bleu et rouge.

Les caractérisations effectuées sur le film mince déposé sur substrat de SOI et recuit à 1100°C montrent que le chemin réactionnel est le même que pour les films minces déposés sur substrat de silicium. Des nanoparticules de SiP_2 ont été formées et du silicium en excès s'est déposé sur le silicium cristallin. Il est intéressant de noter que le recuit à 1100°C a permis de faire diffuser le phosphore dans le film de Si cristallin permettant ainsi d'obtenir un film de 20 nm de Si dopé avec 4 at.% de phosphore.

III.2.2. Étude vibrationnelle des films minces déposés sur SOI

Le film de silicium étant dopé au phosphore, une contribution électronique sur les spectres d'absorptions infrarouge devrait être visible. Les dépôts des films minces de $\text{SiO}_{1,5}:\text{P}$ ont été réalisés simultanément sur substrat de SOI et sur substrat de silicium. La figure V.27 a) montre les spectres d'absorption infrarouge pour des films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ recuits à 1100°C contenant différentes concentrations en phosphore sur substrat de silicium. Les spectres présentent les mêmes signatures que ceux décrits précédemment avec la vibration de Si-O-Si à 1080 cm^{-1} ainsi qu'une large bande d'origine électronique provenant des porteurs libres présents dans le substrat.

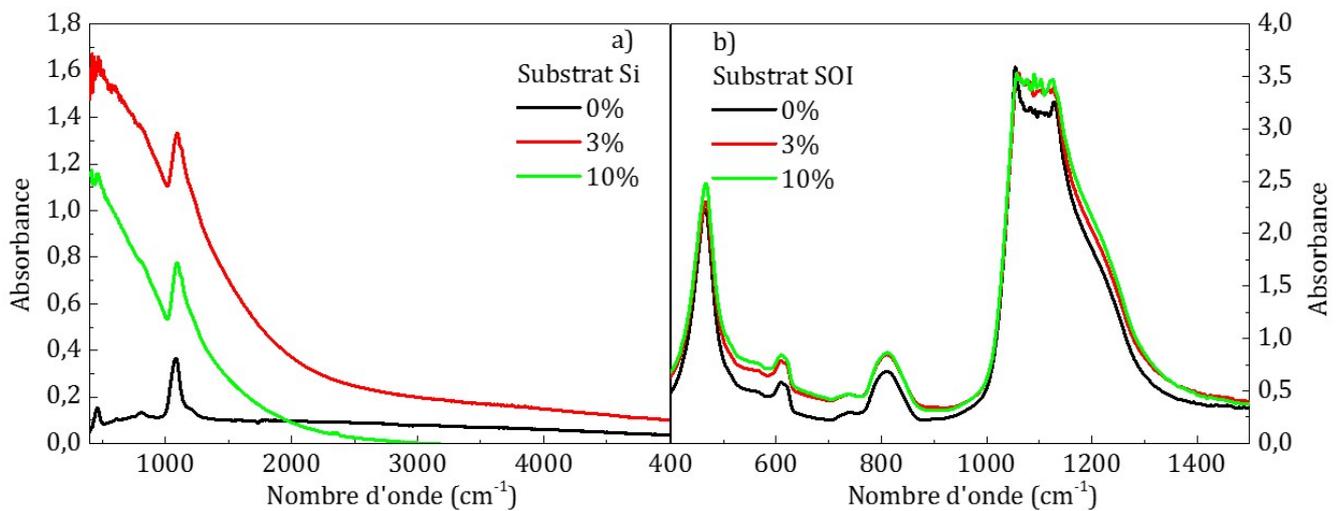


FIGURE V.27: Spectres d'absorption infrarouge mesurés sur des films minces de $\text{SiO}_{1,5}:\text{P}$ recuits à 1100°C avec différentes concentrations de phosphore déposés sur substrat de silicium (a) et sur substrat de SOI (b).

La figure b) montre ces mêmes échantillons recuits à 1100°C mais déposés sur substrat de SOI. Comme le substrat de SOI est composé d'une couche de $2\ \mu\text{m}$ de silice, les pics vibrationnels de la liaison Si-O-Si sont très intenses. En comparant les spectres d'absorption infrarouge mesurés sur les films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ ne contenant pas de phosphore et ceux contenant du phosphore, un changement de la ligne de base est observé entre 400 et 1000cm^{-1} . Cette large bande peut également être attribuée aux porteurs libres présents dans le film mince de silicium cristallin. Ces derniers proviennent de la diffusion du phosphore dans le silicium cristallin.

Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés structurales et optiques de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore ont été étudiées. Deux types de structures ont été mises en évidence :

- Des nanoparticules de SiP_2 de structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbam* (55) et de tailles comprises entre 20 nm et 40 nm sont observées. C'est la première caractérisation structurale et vibrationnelle de ces nano-objets. Les spectres Raman obtenus ont été calculés par DFT et sont en bon accord avec l'expérience. Le mécanisme de formation de ces particules montre un chemin réactionnel complexe. Le recuit de l'échantillon permet la diffusion et la formation d'agrégats riches en phosphore dans les pores de la matrice d'oxyde. La thermodynamique conduit ensuite à la formation de nanoparticules de SiP_2 . Il est possible que ces dernières passent par un état liquide et cristallisent lors de la descente en température pour former, soit des monocristaux, soit des polycristaux de SiP_2 .
- Des excroissances de silicium en parfaite épitaxie avec le substrat. Une caractérisation chimique a pu montrer que les excroissances contiennent jusqu'à 1 at.% de phosphore. Elles pourraient donc présenter des propriétés plasmoniques. Ces dernières ne peuvent être clairement mises en évidence car les porteurs de charge diffusent également dans le substrat de Si sous-jacent. Durant le recuit, les défauts présents dans l'oxyde natif conduisent à un démouillage local de cet oxyde. Le silicium et le phosphore qui migrent vers le substrat vont s'accumuler dans ces régions donnant lieu à la formation des excroissances.

Afin d'isoler une éventuelle contribution plasmonique des excroissances de silicium, deux études ont été réalisées basées, d'une part sur le décapage chimique et, d'autre part sur la croissance sur des substrats de SOI. Cependant, une signature plasmonique provenant des excroissances n'a pas pu être mise en évidence mais ces études ont permis de mieux comprendre les mécanismes de formation des excroissances. Le dépôt sur un substrat SOI a permis de conforter le modèle de formation des excroissances basé sur la diffusion du Si et du phosphore vers le substrat durant le recuit à 1100°C .

Conclusion générale

Ce travail de thèse a concerné l'étude des propriétés structurales, optiques et vibrationnelles de films minces de SiP et d'oxydes de silicium riches en phosphore élaborés par évaporation sous ultra vide.

Dans le premier chapitre, les caractérisations structurales, vibrationnelles et optiques de films minces de SiP ont été présentées. La caractérisation structurale des films minces de silicium riches en phosphore recuits à 1100°C a permis de mettre en évidence le composé SiP, cristallisant dans une phase orthorhombique selon le groupe d'espace (36) $Cmc2_1$ qui coexiste avec du silicium cristallin. Le SiP est présent sous forme de polycristaux de forme allongée d'une centaine de nm de long et d'une largeur d'environ 10 nm. Le silicium est, soit épitaxié sur le substrat de silicium, soit cristallisé sous forme de monocristaux au centre de la couche mince lorsque le film mince est déposé sur un substrat de silicium recouvert d'une couche barrière de silice. Les particules de silicium ne sont pas pures mais contiennent entre 1 et 4 at.% de phosphore. Les caractérisations vibrationnelles par spectroscopies Raman et infrarouge ont permis de mettre en évidence une signature caractéristique d'un alliage SiP en accord avec des calculs DFT. Les mesures de photoluminescence en fonction de la température suggèrent que SiP est un semi-conducteur à gap indirect, l'énergie du gap étant de 1,5 eV. Cette valeur est en bon accord avec des calculs théoriques existant dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre, une étude structurale et optique de films minces de SiO_{1,5} contenant du phosphore entre 10⁻⁵ et 3 at.% a été présentée. Après un recuit à 1100°C, la démixtion de la matrice conduit à du silicium en excès qui cristallise, à haute température, pour former des nanocristaux de silicium dispersés dans une matrice de silice. La caractérisation optique des films minces de SiO_{1,5} contenant du phosphore a mis en évidence l'influence du phosphore sur les propriétés de photoluminescence des nc-Si. Par rapport à un échantillon de référence ne contenant pas de phosphore, une exaltation de l'intensité de PL des nc-Si situé à 1,6 eV est observée pour des concentrations inférieures à 10⁻³ at.%. Cela s'explique d'une part, par l'augmentation de la densité des nc-Si et d'autre part, par la passivation, par le phosphore, des défauts à l'interface entre les nc-Si et la silice. Des mesures de PL à basse température ont permis de mettre en évidence un état électronique localisé situé à 0,6 eV du bas de la bande

de conduction des nc-Si. Cet état peut correspondre à la localisation d'un atome de phosphore dans un site substitutionnel proche de l'interface entre les nc-Si et la matrice. Ce résultat montre la possibilité d'incorporer du phosphore électriquement actif dans les nc-Si. Pour des concentrations en phosphore supérieures à 0,3 at.%, une diminution, puis, une disparition de la PL des nc-Si est observée. Cette évolution s'explique d'une part, par la perte de confinement liée à l'augmentation de la taille des nc-Si qui devient supérieure au rayon de Bohr de l'exciton (environ 5 nm pour le silicium) et d'autre part, par la formation de nanoparticules de SiP_2 qui cristallisent dans une structure orthorhombique suivant le groupe d'espace (55) *Pbam*. L'insertion de phosphore dans les nc-Si est donc limitée par la formation de nanoparticules de SiP_2 .

Dans le troisième chapitre, les propriétés structurales et optiques de films minces de $\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore (>3 at.%) ont été étudiées. Deux types de structures ont été mises en évidence par la microscopie électronique en transmission et les spectroscopies associées : des nanoparticules de SiP_2 dans le film mince et des excroissances de silicium à l'interface avec le substrat. Les nanoparticules de SiP_2 cristallisent sous forme de monocristaux ou de polycristaux avec une taille comprise entre 20 et 40 nm dépendant de la concentration en phosphore. La caractérisation par spectroscopie vibrationnelle montre une signature en accord avec les calculs DFT réalisés pour l'alliage SiP_2 . Durant le recuit à 1100°C, le phosphore et le silicium en excès diffusent dans la couche mince et forment des agrégats. La thermodynamique permet alors la formation de l'alliage SiP_2 . Les excroissances de silicium sont en épitaxie avec le substrat de silicium. Il y a tout d'abord germination du silicium en excès dans les trous générés dans l'oxyde natif puis croissance sous flux. La diffusion du phosphore dans le substrat de silicium permet d'introduire des impuretés dans les excroissances de silicium pouvant générer des résonances plasmons. Les tentatives d'isolations des excroissances n'ont pas permis d'extraire de façon certaine une signature liée aux LSPR à cause de la forte absorption des porteurs libres générés par le phosphore ayant diffusé dans le substrat de silicium.

Les alliages SiP et SiP_2 sont caractérisés par une structure lamellaire qui est prometteuse pour le développement de nouveaux matériaux bidimensionnels. Cependant, la taille des cristallites est encore insuffisante pour pouvoir réaliser une exfoliation. Pour cela, la croissance de films minces de SiP sur substrat de silicium nécessite d'être étudiée plus en détail. Un plus large domaine de concentration devra être exploré. Enfin, la croissance sur un substrat de Si d'orientation [111] pourra être envisagée dans le but d'obtenir une croissance épitaxiale de films minces de SiP. L'obtention de couches minces de SiP devrait ouvrir la voie à l'exfoliation et à la caractérisation optique du matériau bidimensionnel. Des études théoriques ont en effet montré que le SiP bidimensionnel pourrait être un matériau prometteur pour l'émission optique dans le bleu.

Nous avons montré qu'il était possible d'incorporer du phosphore électriquement actif dans des sites de substitution proches de l'interface nc-Si/matrice. Le dopage est cependant limité par la formation de nanocristaux de SiP_2 . La formation de ces derniers est probablement favorisée par la température de recuit utilisée (i.e. 1100°C) qui est proche de la température de fusion des alliages SiP et SiP_2 . Afin de limiter la formation de SiP_2 et d'introduire plus de dopants dans les nc-Si, il serait intéressant de considérer d'autres températures de recuit comprises entre 900°C et 1100°C . Il pourrait être intéressant d'élaborer et de caractériser des multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}$ riches en phosphore. Dans ce cas, la taille des nc-Si sera contrôlée et la diffusion du phosphore sera limitée par la couche barrière de silice. Une quantité de phosphore plus importante pourrait alors être incorporée dans les nc-Si ce qui ouvrirait la voie à l'étude de résonances de plasmon de surface dans les nc-Si. Dans ce travail, nous avons tenté d'isoler une éventuelle contribution plasmonique des excroissances de silicium. Afin de séparer celle-ci de la contribution du substrat de silicium, il pourrait être envisagé d'effectuer des mesures d'absorption infrarouge localisées en utilisant un microscope à force atomique. Ces mesures pourraient permettre de mettre à jour une éventuelle signature de LSPR dans les excroissances de silicium.

Bibliographie

- [1] Ganye Wora Adeola. *Propriétés de luminescence de films d'oxyde de silicium dopés à l'erbium*. Thèse, Université de Lorraine, 2007.
- [2] Émilie Steveler. *Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)*. Thèse, Université de Lorraine, 2012.
- [3] Florian Ehré. *Elaboration et caractérisation de films d'oxynitride de silicium dopés cérium et ytterbium : applications aux diodes électroluminescentes et au découpage quantique pour les cellules solaires*. Thèse, Université de Caen, 2017.
- [4] Lucile Dumont. *Rare earth doped si based frequency conversion layer for si solar cell*. Thèse, Université de Caen, 2016.
- [5] Jennifer Weimmerskirch-Aubatin. *Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxydes de silicium dopés au cérium et codopés cérium-ytterbium*. Thèse, Université de Lorraine, 2014.
- [6] M. A. Green, E.-C. Cho, Cho, Y.-H., and Pink, E. *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Espagne, 2005.
- [7] E.C. Cho, M.A. Green, R. Corkish, P. Reece, M. Gal, and S-H Lee. Photoluminescence in crystalline silicon quantum wells. *Journal of Applied Physics*, 101(2) :024321, 2007.
- [8] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 101(9) :093105, 2007.
- [9] L. Pavesi, L. Dal Negro, Ca Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408(6811) :440–444, 2000.
- [10] Peng Lu, Weiwei Mu, Jun Xu, Xiaowei Zhang, Wenping Zhang, Wei Li, Ling Xu, and Kunji Chen. Phosphorus Doping in Si Nanocrystals/SiO₂ Multilayers and Light Emission with Wavelength Compatible for Optical Telecommunication. *Scientific Reports*, 6(1) :22888, 2016.
- [11] David J. Rowe, Jong Seok Jeong, K. Andre Mkhoyan, and Uwe R. Kortshagen. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance. *Nano Letters*, 13(3) :1317–1322, 2013.
- [12] Nicolaas J. Kramer, Katelyn S. Schramke, and Uwe R. Kortshagen. Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus. *Nano Letters*, 15(8) :5597–5603, 2015.

- [13] Shu Zhou, Xiaodong Pi, Zhenyi Ni, Yi Ding, Yingying Jiang, Chuanhong Jin, Christophe Delerue, Deren Yang, and Tomohiro Nozaki. Comparative Study on the Localized Surface Plasmon Resonance of Boron- and Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. *ACS Nano*, 9(1) :378–386, 2015.
- [14] Hui Zhang, Runmin Zhang, Katelyn S. Schramke, Nicholas M. Bedford, Katharine Hunter, Uwe R. Kortshagen, and Peter Nordlander. Doped Silicon Nanocrystal Plasmonics. *ACS Photonics*, 4(4) :963–970, 2017.
- [15] Sergei S. Bubenov, Sergey G. Dorofeev, Andrei A. Eliseev, Nikolay N. Kononov, Alexey V. Garshev, Natalia E. Mordvinova, and Oleg I. Lebedev. Diffusion doping route to plasmonic Si/SiO_x nanoparticles. *RSC Advances*, 8(34) :18896–18903, 2018.
- [16] *WebElements Periodic Table » Silicon » the essentials*.
- [17] R. L. Aggarwal. Optical determination of the valley-orbit splitting of the ground state of donors in silicon. *Solid State Communications*, 2(6) :163–166, 1964.
- [18] A. J. Mayur, M. Dean Sciacca, A. K. Ramdas, and S. Rodriguez. Redetermination of the valley-orbit (chemical) splitting of the 1 s ground state of group-V donors in silicon. *Physical Review B*, 48(15) :10893–10898, 1993.
- [19] J. S. Smith, A. Budi, M. C. Per, N. Vogt, D. W. Drumm, L. C. L. Hollenberg, J. H. Cole, and S. P. Russo. Ab initio calculation of energy levels for phosphorus donors in silicon. *Scientific Reports*, 7(1) :6010, 2017.
- [20] J. D. Gerson, L. J. Cheng, and J. W. Corbett. A quenched-in defect in boron-doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 48(11) :4821–4822, 1977.
- [21] P. M. Mooney, L. J. Cheng, M. Süli, J. D. Gerson, and J. W. Corbett. Defect energy levels in boron-doped silicon irradiated with 1-MeV electrons. *Physical Review B*, 15(8) :3836–3843, 1977.
- [22] S. Gundogdu, E. Sungur Ozen, R. Hübner, K. H. Heinig, and A. Aydinli. Laser induced sponge-like Si in Si-rich oxides for photovoltaics. *Optics Express*, 21(20) :24368, 2013.
- [23] Shinji Hayashi, Takeshi Nagareda, Yoshihiko Kanzawa, and Keiichi Yamamoto. Photoluminescence of Si-Rich SiO₂ Films : Si Clusters as Luminescent Centers. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 1, No. 9A) :3840–3845, 1993.
- [24] J. R. Haynes. Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon. *Physical Review Letters*, 4(7) :361–363, 1960.
- [25] J. R. Haynes. Experimental Observation of the Excitonic Molecule. *Physical Review Letters*, 17(16) :860–862, 1966.
- [26] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots : The Role of Oxygen. *Physical Review Letters*, 82(1) :197–200, 1999.

- [27] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B*, 48(15) :11024–11036, 1993.
- [28] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat. Influence of the annealing treatments on the luminescence properties of SiO/SiO₂ multilayers. *Journal of Applied Physics*, 100(12) :123504, 2006.
- [29] H. Rinnert, O. Jambois, and M. Vergnat. Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 106(2) :023501, 2009.
- [30] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals : A SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.*, 80(4) :661–663, 2002.
- [31] Anri Nakajima, Yoshihiro Sugita, Kazuo Kawamura, Hirofumi Tomita, and Naoki Yokoyama. Si Quantum Dot Formation with Low-Pressure Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 2B) :L189–L191, 1996.
- [32] T Baron, F Martin, P Mur, C Wyon, and M Dupuy. Silicon quantum dot nucleation on Si₃N₄, SiO₂ and SiO_xN_y substrates for nanoelectronic devices. *Journal of Crystal Growth*, 209 :1004–1008, 2000.
- [33] S Miyazaki, Y Hamamoto, E Yoshida, M Ikeda, and M Hirose. Control of self-assembling formation of nanometer silicon dots by low pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 369(1-2) :55–59, 2000.
- [34] F. Mazen, T. Baron, G. Brémond, N. Buffet, N. Rochat, P. Mur, and M. N. Séméria. Influence of the Chemical Properties of the Substrate on Silicon Quantum Dot Nucleation. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3) :G203, 2003.
- [35] Jérémy Barbé. *Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques*. Thèse, Université de Toulouse, 2013.
- [36] Richard D. Tilley, Jamie H. Warner, Kazushige Yamamoto, Isao Matsui, and Hiroyuki Fujimori. Micro-emulsion synthesis of monodisperse surface stabilized silicon nanocrystals. *Chemical Communications*, (14) :1833, 2005.
- [37] Simon Perraud, Etienne Quesnel, Stéphanie Parola, Jérémy Barbé, Viviane Muffato, Pascal Faucherand, Christine Morin, Karol Jarolimek, René A. C. M. Van Swaaij, Miro Zeman, Stephen Richards, Andrew Kingsley, Hugh Doyle, Keith Linehan, Shane O'Brien, Ian M. Povey, Martyn E. Pemble, Ling Xie, Klaus Leifer, Kremena Makasheva, and Bernard Despax. Silicon nanocrystals : Novel synthesis routes for photovoltaic applications. *physica status solidi (a)*, 210(4) :649–657, 2013.
- [38] Uwe R. Kortshagen, R. Mohan Sankaran, Rui N. Pereira, Steven L. Girshick, Jeslin J. Wu, and Eray S. Aydil. Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals : Fundamental Principles, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 116(18) :11061–11127, 2016.

- [39] D. I. Tetelbaum, S. A. Trushin, A. N. Mikhaylov, V. K. Vasil'ev, G. A. Kachurin, S. G. Yanovskaya, and D. M. Gaponova. The influence of the annealing conditions on the photoluminescence of ion-implanted SiO₂:Si nanosystem at additional phosphorus implantation. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 16(3) :410–413, 2003.
- [40] G.A Kachurin, S.G Cherkova, V.A Volodin, V.G Kesler, A.K Gutakovsky, A.G Cherkov, A.V Bublikov, and D.I Tetelbaum. Implantation of P ions in SiO₂ layers with embedded Si nanocrystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 222(3-4) :497–504, 2004.
- [41] Kouichi Murakami, Ryota Shirakawa, Masatoshi Tsujimura, Noriyuki Uchida, Naoki Fukata, and Shun-ichi Hishita. Phosphorus ion implantation in silicon nanocrystals embedded in SiO₂. *Journal of Applied Physics*, 105(5) :054307, 2009.
- [42] I. Brunets, A.A.I. Aarnink, A. Boogaard, A.Y. Kovalgin, R.A.M. Wolters, J. Holleman, and J. Schmitz. Low-temperature LPCVD of Si nanocrystals from disilane and trisilane (Silcore®) embedded in ALD-alumina for non-volatile memory devices. *Surface and Coatings Technology*, 201(22-23) :9209–9214, 2007.
- [43] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Photoluminescence from Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films : improvement of photoluminescence efficiency. *Applied physics letters*, 75(2) :184–186, 1999.
- [44] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, K. Yamamoto, C. Urakawa, and H. Ohta. Improvement in photoluminescence efficiency of SiO₂ films containing Si nanocrystals by P doping : An electron spin resonance study. *Journal of Applied Physics*, 87(4) :1855–1857, 2000.
- [45] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, D. Kovalev, and F. Koch. Photoluminescence and free-electron absorption in heavily phosphorus-doped Si nanocrystals. *Physical Review B*, 62(19) :12625, 2000.
- [46] M. Fujii, A. Mimura, S. Hayashi, Y. Yamamoto, and K. Murakami. Hyperfine structure of the electron spin resonance of phosphorus-doped Si nanocrystals. *Physical review letters*, 89(20) :206805, 2002.
- [47] A J Kenyon, P F Trwoga, M Federighi, and C W Pitt. Optical properties of PECVD erbium-doped silicon-rich silica : evidence for energy transfer between silicon microclusters and erbium ions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6(21) :L319–L324, 1994.
- [48] Yasuyoshi Kurokawa, Shigeki Tomita, Shinsuke Miyajima, Akira Yamada, and Makoto Konagai. Photoluminescence from Silicon Quantum Dots in Si Quantum Dots/Amorphous SiC Superlattice. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(No. 35) :L833–L835, 2007.
- [49] Chao Song, Yunjun Rui, Quanbiao Wang, Jun Xu, Wei Li, Kunji Chen, Yuhua Zuo, and Qiming Wang. Structural and electronic properties of Si nanocrystals embedded in amorphous SiC matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9) :3963–3966, 2011.

- [50] Daniel Hiller, Julian López-Vidrier, Sebastian Gutsch, Margit Zacharias, Keita Nomoto, and Dirk König. Defect-Induced Luminescence Quenching vs. Charge Carrier Generation of Phosphorus Incorporated in Silicon Nanocrystals as Function of Size. *Scientific Reports*, 7(1) :863, 2017.
- [51] Hervé Rinnert. *Caractérisation structurale et optique du silicium amorphe hydrogène et des oxydes de silicium photoluminescents élaborés par évaporation*. Thèse, Université Nancy 1, 1999.
- [52] Olivier Jambois. *Elaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée*. Thèse, Université Henri Poincaré-Nancy I, 2005.
- [53] G.M. Dalpian and J.R. Chelikowsky. Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 96(22) :226802, 2006.
- [54] G. Cantele, Elena Degoli, Eleonora Luppi, Rita Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, and Stefano Ossicini. First-principles study of n - and p -doped silicon nanoclusters. *Physical Review B*, 72(11), 2005.
- [55] Xiaobo Chen, Xiaodong Pi, and Deren Yang. Critical Role of Dopant Location for P-Doped Si Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(3) :661–666, 2011.
- [56] T.-L. Chan, Murilo L. Tiago, Efthimios Kaxiras, and James R. Chelikowsky. Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals. *Nano Lett.*, 8(2) :596–600, 2008.
- [57] Xiaodong Pi, Xiaobo Chen, and Deren Yang. First-Principles Study of 2.2 nm Silicon Nanocrystals Doped with Boron. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(20) :9838–9843, 2011.
- [58] Wei He, Zhengping Li, Chao Wen, Hong Liu, and Wenzhong Shen. Size dependence of phosphorus doping in silicon nanocrystals. *Nanotechnology*, 27(42) :425710, 2016.
- [59] S. Ossicini, E. Degoli, F. Iori, E. Luppi, R. Magri, G. Cantele, F. Trani, and D. Ninno. Simultaneously B- and P-doped silicon nanoclusters : Formation energies and electronic properties. *Applied Physics Letters*, 87(17) :173120, 2005.
- [60] R. Guerra and S. Ossicini. Preferential Positioning of Dopants and Co-Dopants in Embedded and Freestanding Si Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11) :4404–4409, 2014.
- [61] Alexandra Carvalho, Sven Öberg, Manuel Barroso, Mark J. Rayson, and Patrick Briddon. P-doping of Si nanoparticles : The effect of oxidation. *physica status solidi (a)*, 209(10) :1847–1850, 2012.
- [62] Alexandra Carvalho, Sven Öberg, Manuel Barroso, Mark J. Rayson, and Patrick Briddon. Boron doped Si nanoparticles : the effect of oxidation : Boron doped Si nanoparticles. *physica status solidi (b)*, 250(9) :1799–1803, 2013.
- [63] Nuria Garcia-Castello, Sergio Illera, Joan Daniel Prades, Stefano Ossicini, Albert Cirera, and Roberto Guerra. Energetics and carrier transport in doped Si/SiO₂ quantum dots. *Nanoscale*, 7(29) :12564–12571, 2015.

- [64] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian. The BSi (Boron Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(5) :478–484, 1984.
- [65] R. W. Olesinski, N. Kanani, and G. J. Abbaschian. The P Si (Phosphorus Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(2) :130–133, 1985.
- [66] Song-Mao Liang and Rainer Schmid-Fetzer. Modeling of Thermodynamic Properties and Phase Equilibria of the Si-P System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 35(1) :24–35, 2014.
- [67] V. E. Boisenko and S. G. Yudin. Steady-state solubility of substitutional impurities in silicon. *Physica Status Solidi (a)*, 101(1) :123–127, 1987.
- [68] Rim Khelifi, Daniel Mathiot, Raghav Gupta, Dominique Muller, Manuel Roussel, and Sébastien Duguay. Efficient n-type doping of Si nanocrystals embedded in SiO₂ by ion beam synthesis. *Applied Physics Letters*, 102(1) :013116, 2013.
- [69] Toshihiro Nakamura, Sadao Adachi, Minoru Fujii, Kenta Miura, and Shunya Yamamoto. Phosphorus and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation : Photoluminescence properties. *Physical Review B*, 85(4) :045441, 2012.
- [70] Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Doping of B atoms into Si nanocrystals prepared by rf cosputtering. *Solid State Communications*, 100(4) :227–230, 1996.
- [71] X J Hao, E-C Cho, C Flynn, Y S Shen, G Conibeer, and M A Green. Effects of boron doping on the structural and optical properties of silicon nanocrystals in a silicon dioxide matrix. *Nanotechnology*, 19(42) :424019, 2008.
- [72] Minoru Fujii, Shinji Hayashi, and Keiichi Yamamoto. Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 83(12) :7953–7957, 1998.
- [73] Minoru Fujii, Kimiaki Toshikiyo, Yuji Takase, Yasuhiro Yamaguchi, and Shinji Hayashi. Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 94(3) :1990–1995, 2003.
- [74] Minoru Fujii, Yasuhiro Yamaguchi, Yuji Takase, Keiichi Ninomiya, and Shinji Hayashi. Control of photoluminescence properties of Si nanocrystals by simultaneously doping n- and p-type impurities. *Applied Physics Letters*, 85(7) :1158–1160, 2004.
- [75] Dongke Li, Yicheng Jiang, Pei Zhang, Dan Shan, Jun Xu, Wei Li, and Kunji Chen. The phosphorus and boron co-doping behaviors at nanoscale in Si nanocrystals/SiO₂ multilayers. *Applied Physics Letters*, 110(23) :233105, 2017.
- [76] S. Gutsch, A. M. Hartel, D. Hiller, N. Zakharov, P. Werner, and M. Zacharias. Doping efficiency of phosphorus doped silicon nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix. *Applied Physics Letters*, 100(23) :233115, 2012.
- [77] Michele Perego, Caroline Bonafos, and Marco Fanciulli. Phosphorus doping of ultra-small silicon nanocrystals. *Nanotechnology*, 21(2) :025602, 2010.

- [78] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10) :1046–1048, 1990.
- [79] G. A. Kachurin, S. G. Cherkova, V. A. Volodin, D. M. Marin, D. I. Tetel'baum, and H. Becker. Effect of boron ion implantation and subsequent anneals on the properties of Si nanocrystals. *Semiconductors*, 40(1) :72–78, 2006.
- [80] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Quenching of photoluminescence from Si nanocrystals caused by boron doping. *Solid State Communications*, 109(9) :561–565, 1999.
- [81] Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Masatoshi Fukuda, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi. Acceptor-related low-energy photoluminescence from boron-doped Si nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 110(6) :063528, 2011.
- [82] X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, Y.S. Shen, S. Huang, Y.D. Huang, G. Conibeer, and M.A. Green. Effects of phosphorus doping on structural and optical properties of silicon nanocrystals in a SiO₂ matrix. *Thin Solid Films*, 517(19) :5646–5652, 2009.
- [83] Dongke Li, Yicheng Jiang, Jingjing Liu, Pei Zhang, Jun Xu, Wei Li, and Kunji Chen. Modulation of surface states by phosphorus to improve the optical properties of ultra-small Si nanocrystals. *Nanotechnology*, 28(47) :475704, 2017.
- [84] Steven P. Koenig, Rostislav A. Doganov, Henrik Schmidt, A. H. Castro Neto, and Barbaros Özyilmaz. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Applied Physics Letters*, 104(10) :103106, 2014.
- [85] Dirk König, Sebastian Gutsch, Hubert Gnaser, Michael Wahl, Michael Kopnarski, Jörg Göttlicher, Ralph Steininger, Margit Zacharias, and Daniel Hiller. Location and Electronic Nature of Phosphorus in the Si Nanocrystal SiO₂ System. *Scientific Reports*, 5(1) :09702, 2015.
- [86] N Anker. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nanoscience and Technology*, 7 :12, 2009.
- [87] Katherine A. Willets and Richard P. Van Duyne. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1) :267–297, 2007.
- [88] Min Hu, Jingyi Chen, Zhi-Yuan Li, Leslie Au, Gregory V. Hartland, Xingde Li, Manuel Marquez, and Younan Xia. Gold nanostructures : engineering their plasmonic properties for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 35(11) :1084, 2006.
- [89] Vincenzo Giannini, Antonio I. Fernández-Domínguez, Susannah C. Heck, and Stefan A. Maier. Plasmonic Nanoantennas : Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters. *Chemical Reviews*, 111(6) :3888–3912, 2011.
- [90] Stefan A. Maier and Harry A. Atwater. Plasmonics : Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *Journal of Applied Physics*, 98(1) :011101, 2005.

- [91] Andreas Trügler. Imaging of Surface Plasmons. In Andreas Trügler, editor, *Optical Properties of Metallic Nanoparticles : Basic Principles and Simulation*, Springer Series in Materials Science, pages 131–147. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [92] B. R. Cooper, H. Ehrenreich, and H. R. Philipp. Optical Properties of Noble Metals. II. *Physical Review*, 138(2A) :A494–A507, 1965.
- [93] Fuming Wang and Nicholas A. Melosh. Plasmonic Energy Collection through Hot Carrier Extraction. *Nano Letters*, 11(12) :5426–5430, 2011.
- [94] Scott K. Cushing, Jiangtian Li, Fanke Meng, Tess R. Senty, Savan Suri, Mingjia Zhi, Ming Li, Alan D. Bristow, and Nianqiang Wu. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36) :15033–15041, 2012.
- [95] Harry A. Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(3) :205–213, 2010.
- [96] Eric W. McFarland and Jing Tang. A photovoltaic device structure based on internal electron emission. In *Materials for Sustainable Energy*, pages 85–87. Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010.
- [97] Alexander O. Govorov, Hui Zhang, Hilmi Volkan Demir, and Yurii K. Gun’ko. Photogeneration of hot plasmonic electrons with metal nanocrystals : Quantum description and potential applications. *Nano Today*, 9(1) :85–101, 2014.
- [98] Mark L. Brongersma, Naomi J. Halas, and Peter Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*, 10(1) :25–34, 2015.
- [99] S. Schultz, D. R. Smith, J. J. Mock, and D. A. Schultz. Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(3) :996–1001, 2000.
- [100] Juan Yguerabide and Evangelina E Yguerabide. Light-Scattering Submicroscopic Particles as Highly Fluorescent Analogs and Their Use as Tracer Labels in Clinical and Biological Applications. *Analytical Biochemistry*, 262 :157–176, 1998.
- [101] R. F. Service. Tiny Particles Flag Scarce Proteins. *Science*, 301(5641) :1827a–1827, 2003.
- [102] C Yonzon, D Stuart, X Zhang, A Mcfarland, C Haynes, and R Vanduyne. Towards advanced chemical and biological nanosensors—An overview. *Talanta*, 67(3) :438–448, 2005.
- [103] Amanda J. Haes, Lei Chang, William L. Klein, and Richard P. Van Duyne. Detection of a Biomarker for Alzheimer’s Disease from Synthetic and Clinical Samples Using a Nanoscale Optical Biosensor. *Journal of the American Chemical Society*, 127(7) :2264–2271, 2005.
- [104] Andreas B. Dahlin, Jonas O. Tegenfeldt, and Fredrik Höök. Improving the Instrumental Resolution of Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *Analytical Chemistry*, 78(13) :4416–4423, 2006.

- [105] Adam D. McFarland and Richard P. Van Duyne. Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity. *Nano Letters*, 3(8) :1057–1062, 2003.
- [106] G Raschke, S Kowarik, T Franzl, C So, A Nichtl, and K Ku. Biomolecular Recognition Based on Single Gold Nanoparticle Light Scattering. *Nano Lett.*, 3(7) :935–938, 2003.
- [107] Robert Elghanian, James J. Storhoff, Robert C. Mucic, Robert L. Letsinger, and Chad A. Mirkin. Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles. *Science*, 277(5329) :1078–1081, 1997.
- [108] David L Jeanmaire and Richard P Van Duyne. Surface Raman spectroelectrochemistry. *J. Electroanal. Chem.*, 84 :1–20, 1977.
- [109] Christy L. Haynes, Chanda Ranjit Yonzon, Xiaoyu Zhang, and Richard P. Van Duyne. Surface-enhanced Raman sensors : early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6-7) :471–484, 2005.
- [110] Jon A. Dieringer, Adam D. McFarland, Nilam C. Shah, Douglas A. Stuart, Alyson V. Whitney, Chanda R. Yonzon, Matthew A. Young, Xiaoyu Zhang, and Richard P. Van Duyne. Introductory Lecture : Surface enhanced Raman spectroscopy : new materials, concepts, characterization tools, and applications. *Faraday Discuss.*, 132 :9–26, 2006.
- [111] Kurt L. Haller, Lloyd A. Bumm, Robert I. Altkorn, Ellen J. Zeman, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne. Spatially resolved surface enhanced second harmonic generation : Theoretical and experimental evidence for electromagnetic enhancement in the near infrared on a laser microfabricated Pt surface. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2) :1237–1252, 1989.
- [112] Wen-hui Yang, John Hulteen, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne. A surface-enhanced hyper-Raman and surface-enhanced Raman scattering study of *trans* -1,2-bis(4-pyridyl)ethylene adsorbed onto silver film over nanosphere electrodes. Vibrational assignments : Experiment and theory. *The Journal of Chemical Physics*, 104(11) :4313–4323, 1996.
- [113] T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, S. A. Johnson, and V. A. Maroni. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy : A Comparison of Metal Island Films with Discrete and Nondiscrete Surface Plasmons. *Appl. Spectrosc.*, AS, 54(3) :371–377, 2000.
- [114] Martin Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 57(3) :783–826, 1985.
- [115] Kadir Aslan, Joseph R. Lakowicz, Henryk Szmecinski, and Chris D. Geddes. Enhanced Ratiometric pH Sensing Using SNAFL-2 on Silver Island Films : Metal-enhanced Fluorescence Sensing. *Journal of Fluorescence*, 15(1) :37–40, 2005.
- [116] Yeechi Chen, Keiko Munechika, and David S. Ginger. Dependence of Fluorescence Intensity on the Spectral Overlap between Fluorophores and Plasmon Resonant Single Silver Nanoparticles. *Nano Letters*, 7(3) :690–696, 2007.

- [117] Kerstin Schröder and Andrea Csáki. Plasmonic tuning of optical fibers for biosensing. *SPIE Newsroom*, pages 2–4, 2011.
- [118] Baptiste Auguié and William L. Barnes. Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays. *Physical Review Letters*, 101(14) :143902, 2008.
- [119] Aziz Genç, Javier Patarroyo, Jordi Sancho-Parramon, Raul Arenal, Martial Duchamp, Edgar E. Gonzalez, Luc Henrard, Neus G. Bastús, Rafal E. Dunin-Borkowski, Victor F. Puntes, and Jordi Arbiol. Tuning the Plasmonic Response up : Hollow Cuboid Metal Nanostructures. *ACS Photonics*, 3(5) :770–779, 2016.
- [120] Honghua U. Yang, Jeffrey D’Archangel, Michael L. Sundheimer, Eric Tucker, Glenn D. Boreman, and Markus B. Raschke. Optical dielectric function of silver. *Physical Review B*, 91(23) :235137, 2015.
- [121] Robert L. Olmon, Brian Slovick, Timothy W. Johnson, David Shelton, Sang-Hyun Oh, Glenn D. Boreman, and Markus B. Raschke. Optical dielectric function of gold. *Physical Review B*, 86(23), 2012.
- [122] Yang Shen, Jianhua Zhou, Tianran Liu, Yuting Tao, Ruibin Jiang, Mingxuan Liu, Guohui Xiao, Jinhao Zhu, Zhang-Kai Zhou, Xuehua Wang, Chongjun Jin, and Jianfang Wang. Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit. *Nature Communications*, 4(1) :2381, 2013.
- [123] Cecilia Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10) :3806–3819, 2007.
- [124] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy, and A. V. Zayats. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nature Materials*, 8(11) :867–871, 2009.
- [125] Chihhui Wu, Alexander B. Khanikaev, Ronen Adato, Nihal Arju, Ahmet Ali Yanik, Hatice Altug, and Gennady Shvets. Fano-resonant asymmetric metamaterials for ultrasensitive spectroscopy and identification of molecular monolayers. *Nature Materials*, 11(1) :69–75, 2012.
- [126] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15) :6755–6759, 2002.
- [127] Jack J. Mock, David R. Smith, and Sheldon Schultz. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles. *Nano Letters*, 3(4) :485–491, 2003.
- [128] Yih Hong Lee, Huanjun Chen, Qing-Hua Xu, and Jianfang Wang. Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals : The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16) :7997–8004, 2011.

- [129] Albrecht Rabenau. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12) :1026–1040, 1985.
- [130] Tse-Lok Ho. Hard soft acids bases (HSAB) principle and organic chemistry. *Chemical Reviews*, 75(1), 1975.
- [131] Claudia Coughlan, Maria Ibáñez, Oleksandr Dobrozhan, Ajay Singh, Andreu Cabot, and Kevin M. Ryan. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 117(9) :5865–6109, 2017.
- [132] Tracy M. Mattox, Xingchen Ye, Karthish Manthiram, P. James Schuck, A. Paul Alivisatos, and Jeffrey J. Urban. Chemical Control of Plasmons in Metal Chalcogenide and Metal Oxide Nanostructures. *Advanced Materials*, 27(38) :5830–5837, 2015.
- [133] Urcan Guler, Vladimir M. Shalaev, and Alexandra Boltasseva. Nanoparticle plasmonics : going practical with transition metal nitrides. *Materials Today*, 18(4) :227–237, 2015.
- [134] Xiaodong Pi and Christophe Delerue. Tight-Binding Calculations of the Optical Response of Optimally P-Doped Si Nanocrystals : A Model for Localized Surface Plasmon Resonance. *Physical Review Letters*, 111(17) :177402, 2013.
- [135] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. 1976.
- [136] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley, New York, 1973.
- [137] Ya A. Ugai, L. I. Sokolov, E. G. Goncharov, and V. S. Makarov. PTx composition diagram and thermodynamics of phase equilibrium in the silicon-phosphorus system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 32(5) :727–729, 1987.
- [138] Y. A. Ugai, A. F. Demidenko, V. I. Koshchenko, V. E. Yachmenev, L. I. Sokolov, and E. G. Goncharov. Thermodynamic properties of silicon and germanium mono-phosphides. *Inorganic Materials*, 15(5) :578–581, 1979.
- [139] J. Korb and K. Hein. Dampfdruckuntersuchungen im System Zn Si P. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 425(3) :281–288, 1976.
- [140] B. Giessen and R. Vogel. Über das System Silizium-Phosphor. *Zeitschrift für tallkunde*, 50(5) :274–277, 1959.
- [141] Jafar Safarian and Merete Tangstad. Phase diagram study of the Si–P system in Si-rich region. *Journal of Materials Research*, 26(12) :1494–1503, 2011.
- [142] Fo A. Trumbore. Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 39(1) :205–233, 1960.
- [143] E. Kooi. Formation and composition of surface layers and solubility limits of phosphorus during diffusion in silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 111(12) :1383–1387, 1964.
- [144] N. Kh Abrikosov, V. M. Glazov, and Liu Chen-Yuan. Individual and joint solubilities of aluminum and phosphorus in germanium and silicon. *Russ. J. Inorg. Chem*, 7 :429–431, 1962.

- [145] F. N. Schwettmann and D. L. Kendall. Carrier Profile Change for Phosphorus-Diffused Layers on Low-Temperature Heat Treatment. *Applied Physics Letters*, 19(7) :218–220, 1971.
- [146] D. Nobili, A. Armigliato, M. Finnetti, and S. Solmi. Precipitation as the phenomenon responsible for the electrically inactive phosphorus in silicon. *Journal of Applied Physics*, 53(3) :1484–1491, 1982.
- [147] S. Solmi, A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili, and L. Moro. Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates. *Physical Review B*, 53(12) :7836–7841, 1996.
- [148] Tommy Wadsten. Synthesis and Structural Data of SiP. *Acta Chem. Scand*, 23 :2532–2560, 1969.
- [149] Tommy Wadsten. Preparative and crystal-structure studies on orthorhombic silicon monophosphide. *Chemica Scripta*, 8(2) :63–69, 1975.
- [150] Tommy Wadsten. The crystal structures of SiP₂, SiAs₂, and GeP. *Acta Chem. Scand*, 21(2) :593, 1967.
- [151] Tommy Wadsten. Synthesis of a Pyrite-type modification of SiP₂. *Acta Chem. Scand*, 21(5) :1374, 1967.
- [152] P. F. Schmidt and R. Stickler. Silicon Phosphide Precipitates in Diffused Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 111(10) :1188, 1964.
- [153] C. G. Beck and R. Stickler. Crystallography of SiP and SiAs Single Crystals and of SiP Precipitates in Si. *Journal of Applied Physics*, 37(13) :4683–4687, 1966.
- [154] C. Barreteau, B. Michon, C. Besnard, and E. Giannini. High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2d layered semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, 443 :75–80, 2016.
- [155] J R A Carlsson. Thermal stability and crystallization of amorphous SixBx, SixPx and SiSbx alloy thin films. *Thin Solid Films*, 300 :51–58, 1997.
- [156] M. Servidori and A. Armigliato. Electron microscopy of silicon monophosphide precipitates in P-diffused silicon. *Journal of Materials Science*, 10(2) :306–313, 1975.
- [157] J. R. A. Carlsson, L. Clevenger, L. D. Madsen, L. Hultman, X.-H. Li, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, R. A. Roy, C. Cabral, G. Morales, K. L. Ludwigš, G. B. Stephenson, and H. T.G. Hentzell. Phase formation sequences in the silicon-phosphorus system : Determined by *in-situ* synchrotron and conventional X-ray diffraction measurements and predicted by a theoretical model. *Philosophical Magazine B*, 75(3) :363–376, 1997.
- [158] X.-H. Li, J. R. A. Carlsson, S. F. Gong, and H. T. G. Hentzell. Thermal stability and crystallization products of amorphous Si :P alloy thin films made by coevaporation of Si and P. *Journal of Applied Physics*, 76(9) :5179–5184, 1994.

- [159] Shengli Zhang, Shiyang Guo, Yaxin Huang, Zhen Zhu, Bo Cai, Meiqiu Xie, Wenhan Zhou, and Haibo Zeng. Two-dimensional SiP : an unexplored direct band-gap semiconductor. *2D Materials*, 4(1) :015030, 2016.
- [160] M. Meier and R. Wehrich. Ab initio simulation of the fundamental vibrational frequencies of selected pyrite-type pnictides. *Chemical Physics Letters*, 461(1) :38–41, 2008.
- [161] H. Vogt, T. Chattopadhyay, and H. J. Stolz. Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS₂, MnS₂ and SiP₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44(9) :869–873, 1983.
- [162] F. Bachhuber, J. Rothballer, F. Pielnhofer, and R. Wehrich. First principles calculations on structure, bonding, and vibrational frequencies of SiP₂. *The Journal of Chemical Physics*, 135(12) :124508, 2011.
- [163] G. Lippert, H. J. Osten, D. Krüger, P. Gaworzewski, and K. Eberl. Heavy phosphorus doping in molecular beam epitaxial grown silicon with a GaP decomposition source. *Applied Physics Letters*, 66(23) :3197, 1995.
- [164] R. Duschl, O.G. Schmidt, G. Reitemann, E. Kasper, and K. Eberl. High room temperature peak-to-valley current ratio in Si based Esaki diodes. *Electronics Letters*, 35(13) :1111, 1999.
- [165] T.K.P. Luong, A. Ghrib, M.T. Dau, M.A. Zrir, M. Stoffel, V. Le Thanh, R. Daineche, T.G. Le, V. Heresanu, O. Abbes, M. Petit, M. El Kurdi, P. Boucaud, H. Rinnert, and J. Murota. Molecular-beam epitaxial growth of tensile-strained and n-doped Ge/Si(001) films using a GaP decomposition source. *Thin Solid Films*, 557 :70–75, 2014.
- [166] M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel, and William Paul. New Development in the Study of Amorphous Silicon Hydrogen Alloys : The Story of O. *Physical Review Letters*, 41(21) :1492–1495, 1978.
- [167] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4(3) :689–694, 1986.
- [168] Shu-Ya Lin. Vibrational local modes of a-SiO₂:H and variation of local modes in different local environments. *Journal of Applied Physics*, 82(12) :5976–5982, 1997.
- [169] H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, and X. L. Wu. Strong ultraviolet photoluminescence from silicon oxide films prepared by magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 72(3) :356–358, 1998.
- [170] Florent Hild. *Étude de la structure et des propriétés optiques de couches minces d'oxydes d'étain dopés avec des terres rares (Ce, Tb, Yb)*. Université de Lorraine, 2016.
- [171] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. Springer, New York, 2008.

- [172] Ryan J. Wu, Mehmet Topsakal, Tony Low, Matthew C. Robbins, Nazila Haratipour, Jong Seok Jeong, Renata M. Wentzcovitch, Steven J. Koester, and K. Andre Mkhoyan. Atomic and electronic structure of exfoliated black phosphorus. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(6) :060604, 2015.
- [173] S. Schamm, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Tencé, and C. Colliex. Imaging Si nanoparticles embedded in SiO₂ layers by (S)TEM-EELS. *Ultramicroscopy*, 108(4) :346–357, 2008.
- [174] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1) :2–11, 1979.
- [175] S. Alarcón Villaseca, J. Ledieu, L. N. Serkovic Loli, M.-C. de Weerd, P. Gille, V. Fournée, J.-M. Dubois, and é. Gaudry. Structural Investigation of the (001) Surface of the Al₉Co₂ Complex Metallic Alloy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(30) :14922–14932, 2011.
- [176] Mohammad M. Mandurah, Krishna C. Saraswat, C. Robert Helms, and Theodore I. Kamins. Dopant segregation in polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 51(11) :5755–5763, 1980.
- [177] Bing Huang, Houlong L. Zhuang, Mina Yoon, Bobby G. Sumpter, and Su-Huai Wei. Highly stable two-dimensional silicon phosphides : Different stoichiometries and exotic electronic properties. *Physical Review B*, 91(12) :121401, 2015.
- [178] L. L. Levenson, L. E. Davis, C. E. Bryson, J. J. Melles, and W. H. Kou. A Quantitative Study of Auger Electron Signals of Phosphorus on Silicon Using a Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 9(2) :608–611, 1972.
- [179] P.K Ajmera, H.Y Shin, and B Zamanian. Vacuum growth of thin films of ZnSnP₂. *Solar Cells*, 21(1-4) :291–299, 1987.
- [180] Yukihiro Kiyota and Taroh Inada. Sticking coefficient of boron and phosphorus on silicon during vapor-phase doping. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(5) :2441–2445, 2001.
- [181] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, and J. A. Taylor. Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum–oxygen and silicon–oxygen compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 21(4) :933–944, 1982.
- [182] Wensheng Wei, Gangyi Xu, Jinliang Wang, and Tianmin Wang. Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films. *Vacuum*, 81(5) :656–662, 2007.
- [183] D K Schroder, R N Thomas, and J C Swartz. Free Carrier Absorption in Silicon. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 13(1) :180–187, 1978.
- [184] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1) :149–154, 1967.

- [185] B. K. Meyer, D. M. Hofmann, W. Stadler, V. Petrova-Koch, F. Koch, P. Omling, and P. Emanuelsson. Defects in porous silicon investigated by optically detected and by electron paramagnetic resonance techniques. *Applied Physics Letters*, 63(15) :2120–2122, 1993.
- [186] S. Gardelis and B. Hamilton. The effect of surface modification on the luminescence of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 76(9) :5327–5333, 1994.
- [187] U. Bockelmann. Exciton relaxation and radiative recombination in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 48(23) :17637–17640, 1993.
- [188] S. Farfad, R. Leon, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff. Phonons and radiative recombination in self-assembled quantum dots. *Physical Review B*, 52(8) :5752–5755, 1995.
- [189] P D J Calcott, K J Nash, L T Canham, M J Kane, and D Brumhead. Identification of radiative transitions in highly porous silicon. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5(7) :L91–L98, 1993.
- [190] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 82(3) :909–965, 1997.
- [191] X.J. Hao, E.-C. Cho, G. Scardera, Y.S. Shen, E. Bellet-Amalric, D. Bellet, G. Conibeer, and M.A. Green. Phosphorus-doped silicon quantum dots for all-silicon quantum dot tandem solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(9) :1524–1530, 2009.
- [192] James O. Jensen, Ajit Banerjee, Daniel Zeroka, Clifton N. Merrow, Sean J. Gilliam, and Scott J. Kirkby. A theoretical study of P₄O₁₀ : vibrational analysis, infrared and Raman spectra. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(8-9) :1947–1955, 2004.
- [193] S. B. Hartlewy, W.S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Mole, and J. C. McCoubrey. Thermochemical Properties Of Phosphorus Compounds. *Quarterly Reviews*, page 20, 1963.
- [194] W S Holmes. Heat of Combustion of Phosphorus and The Enthalpies of Formation of P₄O₁₀ and H₃PO₄. 1962.
- [195] B. Bergersen, J. A. Rostworowski, M. Eswaran, R. R. Parsons, and P. Jena. Electron-hole droplets and impurity band states in heavily doped Si(P) : Photoluminescence experiments and theory. *Physical Review B*, 14(4) :1633–1648, 1976.
- [196] Massimo Mastromatteo, Davide De Salvador, Enrico Napolitani, Elisa Arduca, Gabriele Seguini, Jacopo Frascaroli, Michele Perego, Giuseppe Nicotra, Corrado Spinella, Cristina Lenardi, and Alberto Carnera. Modeling of phosphorus diffusion in silicon oxide and incorporation in silicon nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(16) :3531–3539, 2016.
- [197] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3) :1272–1281, 1990.

- [198] H.J. Scheel and E.O. Schulz-Dubois. Flux growth of large crystals by accelerated crucible-rotation technique. *Journal of Crystal Growth*, 8(3) :304–306, 1971.
- [199] J.C. Jacco, G.M. Loiacono, M. Jaso, G. Mizell, and B. Greenberg. Flux growth and properties of KTiOPO_4 . *Journal of Crystal Growth*, 70(1-2) :484–488, 1984.
- [200] J. C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M-N. Mérat-Combes, L. Travers, and F. Glas. Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth. *Applied Physics Letters*, 87(20) :203101, 2005.
- [201] Anthony De Luca, Michaël Texier, Alain Portavoce, Nelly Burle, Catherine Grosjean, Stéphane Morata, and Fabrice Michel. Mechanism of -FeSi_2 precipitates growth-and-dissolution and pyramidal defects' formation during oxidation of Fe-contaminated silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, 117(11) :115302, 2015.
- [202] Silicon (Si) high-frequency dielectric constant. In O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors, *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a - Lattice Properties*, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, pages 1–7. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.

Étude de la structure et des propriétés optiques de films minces de SiP et d'oxydes de silicium riches en phosphore

Ce travail de thèse concerne l'étude des propriétés structurales et optiques de films minces de SiP et d'oxyde de silicium riches en phosphore. Dans les films de Si riches en phosphore recuits à 1100°C, la formation de cristallites de SiP coexistant avec des polycristaux de Si est observée. Le SiP, qui cristallise dans une structure orthorhombique, est un matériau lamellaire potentiellement intéressant pour le développement de nouveaux matériaux 2D. Les caractérisations vibrationnelles sont en bon accord avec des calculs DFT pour l'alliage SiP. Les mesures de photoluminescence suggèrent de plus que SiP est un semi-conducteur à gap indirect dont le gap est de 1,5 eV. Dans le cas des films minces d'oxyde de silicium riches en phosphore, les propriétés structurales et optiques sont étudiées dans une large gamme de concentrations en phosphore. L'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si suit une évolution complexe lorsque la quantité de phosphore augmente. Pour de faibles teneurs en phosphore, celle-ci augmente ce qui est interprété par une augmentation de la densité des nanocristaux et par un effet de passivation par le phosphore des états électroniques localisés à l'interface nanocristaux/matrice. Les mesures de photoluminescence à basse température ont permis de mettre en évidence un état électronique lié au phosphore situé à 0,6 eV sous la bande de conduction des nanocristaux de Si. Ce résultat montre qu'il est possible d'incorporer des atomes de phosphore électriquement actifs dans des nanocristaux de Si. Pour des teneurs en phosphore supérieures à 0,3 at.%, l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si diminue puis disparaît totalement. Cela est lié d'une part à la formation de nanocristaux de Si de tailles supérieures au rayon de Bohr de l'exciton dans le Si (i.e. 5 nm) et d'autre part à la formation de nanoparticules de SiP₂ cristallisant dans une structure orthorhombique. Pour des teneurs en phosphore supérieures à 3 at.%, seules des nanoparticules de SiP₂ sont observées. Les spectroscopies associées à la microscopie électronique en transmission confirment la stœchiométrie du composé SiP₂. Les propriétés vibrationnelles sont en excellent accord avec des calculs DFT pour l'alliage SiP₂.

Mots-clés : Couches minces, évaporation, oxyde de silicium, dopage phosphore, nanocristaux de silicium, alliages SiP_x.

Structural and optical properties of SiP and phosphorus rich silicon oxide thin films

This thesis concerns the study of the structural and optical properties of SiP and phosphorus rich silicon oxide thin films. In phosphorus rich Si films annealed at 1100°C, the formation of SiP crystallites coexisting with Si polycrystals is observed. SiP, which crystallizes in an orthorhombic structure, is a lamellar material which is of potential interest for the development of new 2D materials. The vibrational characterizations are in good agreement with DFT calculations for the SiP alloy. Photoluminescence measurements further suggest that SiP is an indirect bandgap semiconductor with a gap of 1.5 eV. In the case of phosphorus-rich silicon oxide thin films, the structural and optical properties are studied over a wide range of phosphorus concentrations. The photoluminescence intensity of Si nanocrystals follows a complex evolution as the amount of phosphorus increases. For low phosphorus contents, the photoluminescence intensity increases which is interpreted by an increase in the density of nanocrystals and by a passivation effect by phosphorus of the electronic states located at the nanocrystal/matrix interface. Photoluminescence measurements at low temperatures revealed a phosphor-related electronic state located at 0.6 eV below the Si nanocrystal conduction band. This result shows the possibility to incorporate electrically active phosphorus atoms into Si nanocrystals. For phosphorus contents higher than 0.3 at.%, the photoluminescence intensity of Si nanocrystals decreases and then disappears completely. This is related, on the one hand, to the formation of Si nanocrystals having sizes larger than the exciton Bohr radius in Si (i.e. 5 nm) and, on the other hand, to the formation of SiP₂ nanoparticles crystallizing in an orthorhombic structure. For phosphorus contents above 3 at.%, only SiP₂ nanoparticles are observed in the films. The spectroscopies associated with transmission electron microscopy confirm the stoichiometry of the SiP₂ compound. The vibrational properties are in excellent agreement with DFT calculations for the SiP₂ alloy.

Keywords : Thin films, evaporation, silicon oxide, phosphorus doping, silicon nanocrystals, SiP_x alloys.