



HAL
open science

Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice

Fatme Trad

► **To cite this version:**

Fatme Trad. Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0012 . tel-03274111

HAL Id: tel-03274111

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03274111v1>

Submitted on 29 Jun 2021

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>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique

Présentée par :

TRAD Fatme

Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice

Thèse soutenue publiquement le 3 Février 2021 à Nancy devant le jury composé de :

Mme. Caroline Bonafos	Directeur de recherche	Rapporteur	CEMES - Toulouse
M. Bruno Masenelli	Professeur	Rapporteur	INSA - Lyon
M. Fabrice Gourbilleau	Directeur de recherche	Examineur	CIMAP - Caen
M. Etienne Talbot	Maître de Conférences	Examineur	GPM - Rouen
M. Michel Vergnat	Professeur	Directeur de thèse	IJL - Nancy
M. Hervé Rinnert	Professeur	Codirecteur de thèse	IJL - Nancy

Institut Jean Lamour - UMR 7198 - Département P2M - Équipe 104

Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

A ceux qui me sont chers
A mes parents

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier vivement les membres du jury, son président Fabrice Gourbilleau, les deux rapporteurs Caroline Bonafos et Bruno Masenelli ainsi que Etienne Talbot pour avoir examiné ce travail.

Je remercie les membres de l'équipe « Nanomatériaux et optique » pour m'avoir accueillie durant ces trois années de thèse, ainsi que tous les membres de l'Institut Jean Lamour pour leur accueil.

Ce travail n'aurait bien sûr pas été possible sans un excellent encadrement. C'est pourquoi je remercie beaucoup mes directeurs de thèse, Michel Vergnat et Hervé Rinnert, qui m'ont accompagnée tout au long de ma thèse. Merci pour le temps et la confiance qu'ils m'ont accordés, pour leurs précieux conseils, leur aide lors de la rédaction du manuscrit et les relectures attentives et efficaces du manuscrit. Merci pour nos discussions et les longues réunions concernant ce travail.

Je remercie également Alexandre Bouché pour l'élaboration des échantillons, Xavier Devaux pour les images de microscopie électronique à transmission et sa disponibilité, Denis Mangin pour les mesures de SIMS et Etienne Talbot du Groupe de Physique des Matériaux de Rouen pour les mesures de sonde atomique tomographique.

Un grand merci à mes collègues de bureau Kathleen Toussaint, Sébastien Geiskopf et Alix Valdenaire avec qui j'ai partagé de très bons moments. Merci à Alaa Eldin Abdel Aziz Giba pour son soutien et son aide.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de différentes façons à la réussite de cette thèse et plus particulièrement mes amis en dehors du laboratoire qui étaient toujours là pour moi.

Merci à une personne qui m'a accompagnée le long de ma troisième année de thèse, il a toujours été à l'écoute et à côté de moi malgré les distances qui nous séparent, loin des yeux, mais près du cœur.

Merci au Président de la Fédération des municipalités Danniyeh, Mohammad Saadia pour son soutien continu, et la confiance qu'il m'a toujours accordée depuis le début de ma thèse.

Mes plus profonds remerciements vont à ma famille, et particulièrement mon frère Mahmoud. Je ne saurais trouver les mots pour remercier mes parents sans qui je ne serais rien aujourd'hui, je n'aurais jamais pu en arriver là sans eux. Ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé tout au long de mon cursus. Vous êtes les meilleurs parents du monde !!

Table de matières

Introduction Générale

Chapitre 1 : Étude bibliographique	19
1. Du silicium massif au silicium nanométrique	21
1.1 Les propriétés optiques du silicium massif	21
1.2 Les propriétés optiques du silicium nanométrique	25
1.3 L'interface Si/SiO ₂	27
2. Dopage du silicium.....	28
2.1 Dopage du silicium massif.....	28
2.2 Contraintes liées au dopage à l'échelle nanométrique	29
3. État de l'art sur le dopage des nanocristaux de silicium	35
3.1 Nanocristaux autoportés	35
3.2 Nanocristaux insérés dans une matrice.....	38
4. Applications des nanocristaux de silicium dopés.....	45
4.1 Composants électroniques	45
4.2 Composants thermoélectriques	46
4.3 Télécommunications optiques.....	46
4.4 Plasmonique.....	47
5. Solubilité et diffusivité des dopants P et B.....	51
5.1 Le système Si-P.....	52
5.2 Le système Si-B	54
6. Objectifs de la thèse.....	56
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	67
1. Préparation des échantillons.....	69
1.1 Évaporation sous ultravide	69
1.2 Etalonnage des sources d'évaporation.....	70
1.3 Introduction de bore.....	71
1.4 Introduction du phosphore.....	73
1.5 Four à recuit rapide.....	76
2. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	77
3. Microscopie électronique à transmission	78
3.1 Préparation des échantillons	78
3.2 Microscopie électronique à transmission.....	78
3.3 Microscopie électronique à balayage en transmission	80
3.4 Spectroscopies associées à la microscopie électronique	81
3.5 Dispositif expérimental	86
4. Sonde atomique tomographique.....	87
5. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	88

5.1	Principe	88
5.2	Dispositif expérimental	90
6.	Spectroscopie Raman	90
6.1	Principe	90
6.2	Dispositif expérimental	91
7.	Spectroscopie de photoluminescence	91
7.1	Description de la méthode	91
7.2	Spectroscopie d'émission	91
7.3	Spectroscopie d'excitation.....	92
7.4	Spectroscopie résolue en temps.....	93
Chapitre 3 : Etude structurale et optique des alliages SiO_{1,5} et des multicouches SiO/SiO₂ contenant du bore		97
1.	Etude de la diffusion du bore par spectrométrie de masse d'ions secondaires ..	100
2.	Propriétés vibrationnelles des couches minces de SiO_{1,5} :B	107
2.1	Effet du recuit sur la structure des couches minces d'oxydes de silicium SiO _{1,5}	107
2.2	Influence du bore sur la structure atomique et la dismutation des couches minces d'oxydes de silicium SiO _{1,5}	109
3.	Propriétés optiques des couches minces de SiO_{1,5} :B.....	118
3.1	Photoluminescence des couches d'oxydes de silicium SiO _{1,5}	118
3.2	Photoluminescence des couches d'oxydes de silicium en fonction de la concentration en bore	119
3.3	Photoluminescence dans le domaine infrarouge à basses températures	122
4.	Multicouches SiO/SiO₂ dopées bore	123
4.1	Caractérisation vibrationnelle par spectrométrie d'absorption infrarouge des multicouches SiO/SiO ₂ dopées bore	123
4.2	Caractérisation structurale par microscopie électronique à transmission des multicouches SiO/SiO ₂ dopées bore	124
4.3	Propriétés optiques des multicouches SiO/SiO ₂ dopées au bore.....	126
5.	Conclusions partielles	132
Chapitre 4 : Etude structurale et optique des multicouches SiO/SiO₂ contenant du phosphore.....		139
1.	Propriétés des nanocristaux de silicium non dopés dans des multicouches SiO/SiO₂	143
1.1	Influence de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche de SiO sur la photoluminescence des nanocristaux de Si.....	143
1.2	Photoluminescence à basse température	145

1.3 Etude structurale à l'échelle nanométriques des multicouches SiO/SiO ₂ non dopées	157
2. Influence du phosphore sur la dismutation de SiO	160
2.1 Spectrométrie d'absorption infrarouge des multicouches dopées au phosphore	160
2.2 Effet du phosphore sur la séparation de phase.....	165
3. Influence du phosphore sur les propriétés optiques des nanocristaux de silicium obtenus après un traitement thermique à 1100 °C.....	169
3.1 Influence du phosphore sur la luminescence des nanocristaux de Si à température ambiante	170
3.2 Rôle de la passivation par le phosphore sur l'intensité de photoluminescence	172
3.3 Rôle du phosphore sur la structure à l'échelle nanométrique.....	179
4. Etude de la localisation du phosphore par microscopie électronique et par sonde atomique tomographique.....	182
4.1 Détermination de la composition chimique des multicouches par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	182
4.2 Localisation des dopants par EELS et SAT	188
5. Etude complémentaire sur les bandes liées aux transitions interbandes dans le silicium cristallin	201
6. Conclusions partielles	205
Conclusion générale	

Liste des abréviations

UV	Ultraviolet
MBE	Epitaxie par jets moléculaires
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
FTIR	Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier
PL	Photoluminescence
PLE	Photoluminescence d'excitation
XPS	Spectrométrie de Photoélectrons X
HF	Acide fluorhydrique
RTA	Four à recuit rapide
FIB	Faisceau d'ions focalisé
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
STEM	Microscope électronique en transmission à balayage
TEM	Microscopie électronique à transmission
BF	Champ clair
HAADF	Champ sombre annulaire aux grands angles
EFTEM	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie
SAT	Sonde atomique tomographique
LSPR	Résonance plasmon de surface localisée

Introduction générale :

Le silicium est le matériau le plus utilisé dans l'industrie de la microélectronique et celle du photovoltaïque. Cependant, c'est un semi-conducteur à gap « indirect », ce qui fait de lui un très mauvais émetteur de lumière. Cela limite son utilisation dans de nombreux types d'applications combinant des fonctionnalités à la fois électriques et optiques, telles que des sources lumineuses [1, 2, 3, 4], des mémoires optiques [5] ou des cellules photovoltaïques [6, 7, 8, 9]. Récemment, il a été montré que la réduction en taille du silicium à des dimensions nanométriques change complètement son comportement physique, notamment des propriétés photoniques permettant son utilisation en optoélectronique [10]. En effet, lorsque les dimensions du silicium sont réduites, les porteurs de charge sont confinés spatialement. Cela conduit à un étalement de la fonction d'onde dans l'espace réciproque et autorise ainsi des transitions « quasi-directes » ne nécessitant pas la participation d'un phonon. De plus, le confinement quantique permet d'avoir une luminescence des nanocristaux de silicium dans le domaine visible-proche infrarouge à température ambiante puisqu'il augmente le gap du matériau. Malgré cela, les propriétés de luminescence des nanocristaux de silicium pur restent insuffisantes pour de nombreuses applications.

Afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ce matériau, de nombreux travaux ont consisté à doper le silicium. Les éléments introduits peuvent être des atomes de terres rares qui, s'ils sont optiquement actifs, permettront d'émettre de la lumière dans différents domaines de longueur d'onde avec un rendement qui peut être très élevé. On peut citer les travaux réalisés à partir d'ions de terres rares tels que l'erbium [11], le néodyme [12] ou le cérium [13]. Des travaux ont également été effectués dans le but de réaliser un dopage électrique via la modification du nombre de porteurs de charge (électrons ou trous), en introduisant des éléments de la colonne III, comme le bore, ou des éléments de la colonne V, comme le phosphore. L'avantage de ces divers types de dopage est qu'ils conduisent à des changements et des améliorations des propriétés optiques ou électriques du silicium nanométrique et ouvrent la voie à différentes applications technologiques basées sur le silicium dans les domaines de l'optoélectronique [14] et de la photonique et dans les télécommunications [15].

L'équipe « nanomatériaux pour l'optique » a une longue expérience dans l'étude des nanocristaux de silicium et le dopage avec des ions de terres rares [11, 12, 13]. Dernièrement, Sébastien Geiskopf [16] a soutenu sa thèse en 2019 sur l'étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore. Son travail s'est focalisé sur l'influence de la concentration de phosphore sur le comportement de nanocristaux de silicium obtenus après dismutation d'un alliage $\text{SiO}_{1.5}$. Il a également mis en évidence et étudié des alliages SiP et SiP_2 qui peuvent se former dans des alliages très riches en phosphore.

Le travail de thèse qui fait l'objet de ce mémoire est dans la continuité de ces études. Nous avons d'abord étudié des alliages $\text{SiO}_{1.5}$ et des multicouches SiO/SiO₂ dopées au bore, les multicouches jouant le rôle de système « modèle » puisque l'épaisseur des couches de SiO correspond à la taille finale des nanocristaux de silicium. Cela a nécessité de mettre

au point la technique de dopage des couches minces au cours de l'évaporation. Nous avons ensuite caractérisé la diffusion de cet élément bore dans ces systèmes, et étudié leurs propriétés optiques. Nous avons ensuite repris l'étude du dopage au phosphore initié par S.Geiskopf, mais en travaillant sur des systèmes multicouches. Nous avons donc étudié l'influence de la concentration de phosphore sur le mécanisme de dismutation et les propriétés de photoluminescence de ces multicouches, avec des mesures allant de l'ambiante jusqu'à 10 K. Une partie importante de ce travail a également été consacrée à la détermination de la localisation des éléments phosphore et bore qui peuvent se situer à l'intérieur, à l'interface ou à l'extérieur des nanocristaux. Ces études ont fait appel à la microscopie électronique à transmission et à la sonde atomique tomographique.

Le premier chapitre de ce mémoire constitue un rappel bibliographique des travaux en lien avec nos travaux. Après avoir décrit les propriétés électroniques du silicium à l'état massif et sous forme nanométrique, nous avons décrit les contraintes liées au dopage à l'échelle nanométrique. En effet, l'introduction de quelques atomes de dopants dans un nanocristal correspond à une sursaturation du réseau cristallin et à un mécanisme d'autopurification. La détermination de la localisation des atomes de dopants est donc primordiale pour comprendre les propriétés de ces matériaux. Nous avons ensuite développé les principaux travaux déjà obtenus sur ce type de matériaux. Cela concerne les nanocristaux autoportés et les nanocristaux insérés dans une matrice. Le dopage peut être effectué durant ou après la synthèse. Les applications des nanocristaux dopés ont été présentées en portant une attention particulière à la plasmonique. Enfin, une dernière partie a été consacrée à la solubilité et à la diffusivité des éléments P et B dans le silicium et les oxydes, ces données étant essentielles pour interpréter les résultats expérimentaux.

Le second chapitre décrit les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse. Il détaille la méthode d'élaboration, l'évaporation sous ultravide, puis les traitements thermiques. Nous y avons inclus notre travail expérimental effectué afin de doper les couches minces et les multicouches au cours des évaporations, puis de déterminer la concentration de dopants. La spectrométrie de masse d'ions secondaires a permis de suivre la diffusion des dopants au cours des traitements thermiques. La microscopie électronique à transmission, avec les spectroscopies associées, et la sonde atomique tomographique ont permis de localiser les dopants. Les propriétés vibrationnelles ont été déterminées grâce à la spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie Raman. Enfin, la technique de photoluminescence a permis de mesurer les propriétés optiques dans le domaine visible et infrarouge, cela à des températures allant de la température ambiante à 10 K.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur les alliages $\text{SiO}_{1,5}$ et les multicouches SiO/SiO_2 contenant du bore. Une première partie est consacrée à une étude par la technique SIMS de la diffusion du bore dans différentes structures constituées d'alternances de couches de SiO et de SiO_2 . Nous avons ensuite étudié l'influence du bore sur les propriétés optiques de nanocristaux de silicium insérés dans une matrice d'oxyde SiO_x , en élaborant des alliages $\text{SiO}_{1,5}\text{B}$ avec différentes concentrations en bore comprises entre 1 et 30 at.%. Les deuxième et troisième parties de ce chapitre sont

donc consacrées respectivement aux propriétés vibrationnelles et optiques de ces matériaux. La dernière partie présente les résultats obtenus sur des multicouches SiO/SiO₂ dopées avec du bore. La structure de ces multicouches a notamment été étudiée par microscopie électronique et spectroscopie EELS, ce qui a permis de localiser les atomes de bore dans ces matériaux.

Le quatrième chapitre est dédié au dopage des nanocristaux de Si par des atomes de phosphore. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié une série de référence, c'est-à-dire des multicouches SiO/SiO₂ ne contenant pas de phosphore, dans le but de montrer les effets de la température de recuit et de la taille des nanocristaux de Si sur les propriétés de photoluminescence de ces multicouches. Cela a permis d'optimiser les épaisseurs des couches et les températures de recuit. Dans les deuxième et troisième parties, nous nous sommes intéressés au rôle du phosphore sur la démixtion des couches de SiO, puis son rôle de passivation des défauts de la structure atomique tels que les centres P_b. Des recuits sous gaz de formage et des mesures de photoluminescence à basses températures ont permis d'apporter de nombreuses informations sur les défauts. La quatrième partie présente les résultats de spectroscopie EDS et EELS ainsi que les mesures de sonde atomique tomographique qui ont permis de localiser les atomes de phosphore dans ces multicouches. Enfin, dans une dernière partie, nous avons réalisé une étude complémentaire sur des bandes fines de photoluminescence observées lors de nos mesures à très basses températures qui, même si elles ne sont pas liées au phosphore, méritent d'être étudiées.

Références

- [1] C. D. Presti, A. Irrera, G. Franzò, I. Crupi, F. Priolo, F. Iacona, G. Di, A. Piana, D. Sanfilippo, and P. G. Fallica, "Photonic-crystal silicon-nanocluster light-emitting device," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 3, p. 033501, Jan. 2006.
- [2] A. Irrera, F. Iacona, G. Franzò, M. Miritello, R. Lo Savio, M. E. Castagna, S. Coffa, and F. Priolo, "Influence of the matrix properties on the performances of Er-doped Si nanoclusters light emitting devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 5, p. 054302, Mar. 2010.
- [3] G.-R. Lin, C.-J. Lin, and H.-C. Kuo, "Improving carrier transport and light emission in a silicon-nanocrystal based MOS light-emitting diode on silicon nanopillar array," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 9, p. 093122, Aug. 2007.
- [4] F. Maier-Flaig, J. Rinck, M. Stephan, T. Bocksrocker, M. Bruns, C. Kübel, A. K. Powell, G. A. Ozin, and U. Lemmer, "Multicolor Silicon Light-Emitting Diodes (SiLEDs)," *Nano Letters*, vol. 13, no. 2, pp. 475–480, Feb. 2013.
- [5] T. Nikitin, L. Khriachtchev, M. Räsänen, and S. Novikov, "Optical memory of silicon nanocrystals with submicron spatial resolution and very high thermal stability," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 17, p. 173116, Apr. 2009.
- [6] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand, "Silicon nanowire solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 23, p. 233117, Dec. 2007.
- [7] B. S. Richards, "Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 9, pp. 1189–1207, May 2006.
- [8] E. Garnett and P. Yang, "Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells," *Nano Letters*, vol. 10, no. 3, pp. 1082–1087, Mar. 2010.
- [9] K.-Q. Peng, X. Wang, L. Li, X.-L. Wu, and S.-T. Lee, "High-Performance Silicon Nanohole Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 20, pp. 6872–6873, Apr. 2010.
- [10] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, "The structural and luminescence properties of porous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 909–965, Aug. 1997.
- [11] Ganye Wora Adeola, "Propriétés de luminescence de films d'oxyde de silicium dopés à l'erbium." PhD thesis, Université de Lorraine, 2007.
- [12] Emilie Steveler, "Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)." PhD thesis, Université de Lorraine, 2012.
- [13] Jennifer Weimmerskirch-Aubatin, "Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxydes de silicium dopés au cérium et codopés cérium-ytterbium." PhD thesis, Université de Lorraine, 2016.

- [14] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, and F. Priolo, "Optical gain in silicon nanocrystals," *Nature*, vol. 408, no. 6811, Art. no. 6811, Nov. 2000.
- [15] P. Lu, W. Mu, J. Xu, X. Zhang, W. Zhang, W. Li, L. Xu, and K. Chen, "Phosphorus doping in Si nanocrystals/SiO₂ multilayers and light emission with wavelength compatible for optical telecommunication," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 22888, Mar. 2016.
- [16] Sébastien Geiskopf, "Etude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore." PhD thesis, Université de Lorraine, 2019.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

1. Du silicium massif au silicium nanométrique	21
1.1 Les propriétés optiques du silicium massif	21
1.2 Les propriétés optiques du silicium nanométrique	25
1.3 L'interface Si/SiO ₂	27
2. Dopage du silicium	28
2.1 Dopage du silicium massif.....	28
2.2 Contraintes liées au dopage à l'échelle nanométrique	29
3. État de l'art sur le dopage des nanocristaux de silicium	35
3.1 Nanocristaux autoportés	35
3.2 Nanocristaux insérés dans une matrice.....	38
4. Applications des nanocristaux de silicium dopés	45
4.1 Composants électroniques	45
4.2 Composants thermoélectriques	46
4.3 Télécommunications optiques.....	46
4.4 Plasmonique.....	47
5. Solubilité et diffusivité des dopants P et B	51
5.1 Le système Si-P.....	52
5.2 Le système Si-B	54
6. Objectifs de la thèse	56

1. Du silicium massif au silicium nanométrique

1.1 Les propriétés optiques du silicium massif

Les semi-conducteurs présentent des propriétés optiques très différentes selon que ce sont des semi-conducteurs à gap direct, comme les composés III-V GaAs ou GaP, ou des semi-conducteurs à gap indirect, comme le silicium ou le germanium. Ces matériaux diffèrent par le fait que le maximum de la bande de valence correspond ou ne correspond pas au minimum de la bande de conduction.

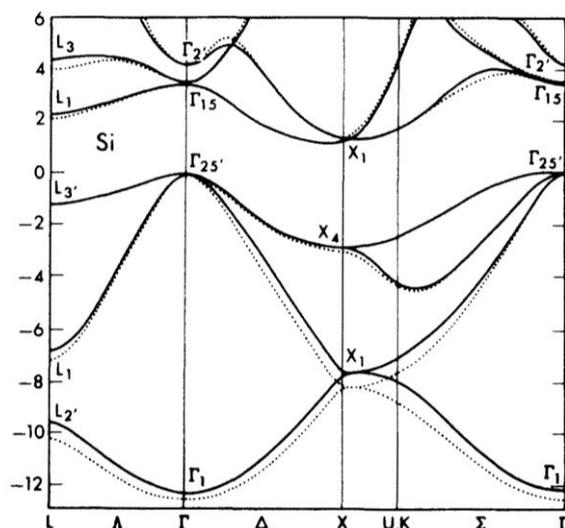


Figure 1.1 : Structure de bandes d'énergie du silicium dans les directions de haute symétrie [111] et [100] (d'après Chelikowsky et al. [1]).

Comme le montre le schéma des structures de bandes du silicium dans les directions de haute symétrie [111] et [100] (Figure 1.1), le sommet de la bande de valence est situé au centre de la zone de Brillouin, c'est-à-dire au point Γ , en $k = 0$, et le minimum de la bande de conduction est situé dans la direction [100] appelée direction Δ , au point d'abscisse $(00k_0)$ avec $k_0 = 0,85k_X$ où k_X représente l'abscisse du point X, limite de la première zone de Brillouin dans la direction Δ . Compte tenu de la structure cubique du silicium, il existe six directions équivalentes qui sont (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) , $(00\bar{1})$. La bande de conduction présente donc six minima équivalents, on dit que le silicium est un semi-conducteur multivallée à six vallées Δ . Le gap, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence, vaut 1,166 eV à 0 K et 1,11 eV à 300 K.

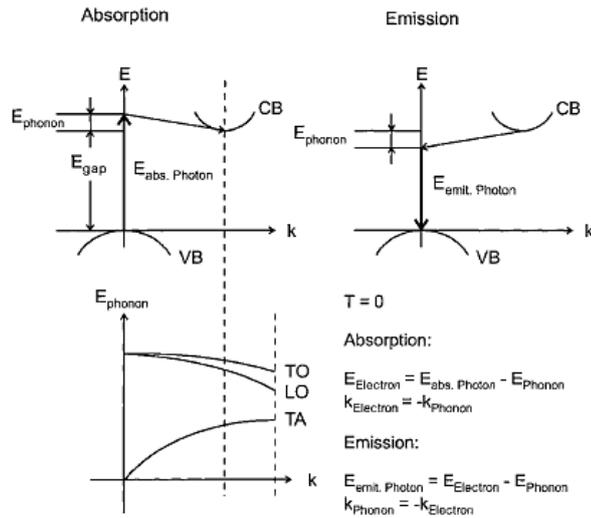


Figure 1.2: Schéma des transitions optiques possibles dans la structure de bandes du silicium et courbe de dispersion des phonons (d'après Kovalev et al. [2]).

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situant en des points différents de l'espace des vecteurs d'onde, le silicium est donc un semi-conducteur à gap indirect. Cette caractéristique explique que les électrons se dés excitent de façon radiative avec un rendement très faible. En effet, les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction nécessitent de faire intervenir des phonons, comme cela est schématisé sur la figure 1.2. En haut à gauche de la figure est représenté le mécanisme d'absorption d'un photon. La flèche verticale représente l'absorption d'un photon. La flèche oblique représente l'émission d'un phonon de faible énergie et de quantité de mouvement importante permettant l'excitation d'un électron dans la bande de conduction. Ainsi pour qu'il y ait absorption d'un photon, l'énergie de celui-ci doit être plus grande que le gap du silicium afin qu'un phonon soit émis pour atteindre le minimum de la bande de conduction. En haut à droite de la figure est représenté le mécanisme d'émission d'un photon. Dans ce cas, un phonon est émis (flèche oblique) afin que l'électron se retrouve au centre de la zone de Brillouin, puis le photon (flèche verticale) peut être émis avec une énergie inférieure au gap.

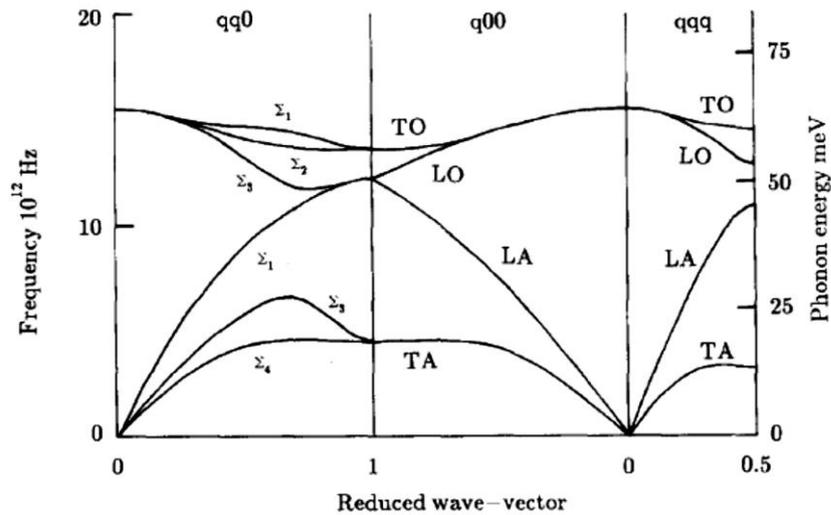


Figure 1.3 : Courbes de dispersion des phonons dans les directions de haute symétrie (d'après A.D.Zdetsis [3]).

Les énergies des phonons impliqués dans les transitions décrites ci-dessus sont déterminées par les relations de dispersion qui sont représentées sur la figure 1.3. Les recombinaisons radiatives font intervenir principalement les modes TO (transverses optiques) et LO (longitudinaux optiques) qui ont pratiquement la même énergie, ainsi que les modes TA (transverses acoustiques). Les modes LA (longitudinaux acoustiques) n'interviennent pas. Certaines recombinaisons font également intervenir plusieurs phonons. Les plus courantes font intervenir un phonon TO qui permet de passer du minimum de la bande de conduction au point Γ , puis un phonon noté O^Γ qui correspond à une transition verticale dans l'espace des vecteurs d'onde. On peut également observer certaines transitions (NP pour no phonon) qui se produisent sans l'intervention de phonon lorsque l'exciton n'est plus un exciton libre, mais qu'il est lié à une impureté, le confinement de l'exciton dans un volume restreint permettant de se libérer de la contrainte sur la conservation du vecteur d'onde, en conformité avec la relation d'incertitude de Heisenberg.

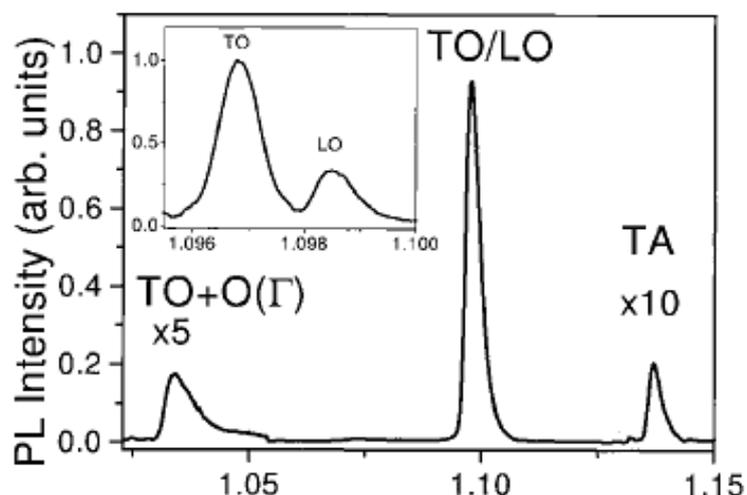


Figure 1.4 : Spectre de photoluminescence du silicium massif mesuré à 20 K avec une énergie d'excitation de 1,4 eV. L'encart montre la levée de dégénérescence des modes TO et LO à 1,3 K (d'après Kovalev et al. [2]).

Notation	Energie de la transition (eV)	Longueur d'onde de la transition (nm)	Analyse en termes de phonons (meV)	Intensité relative
NP	1,1545	1074	-	0,004
TA	1,1365	1091	18,3	0,035
TO	1,0970	1130	57,8	1,00
TO + O ^Γ	1,0315	1200	57,8 + 64,5	0,07

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principales bandes de recombinaison radiative du silicium à 26 K (d'après Dean et al. [4]).

Les énergies de ces différentes transitions sont listées dans le tableau 1.1 et un spectre caractéristique de la photoluminescence à basse température est représenté figure 1.4.

Dans les semi-conducteurs, la luminescence se produit lorsqu'un électron se recombine avec un trou pour produire un photon. Si l'électron et le trou sont localisés au même point de la zone de Brillouin, comme c'est le cas pour les semi-conducteurs à gap direct, le taux de recombinaison radiative est important et le temps de vie radiative τ_{rad} est court, de l'ordre de la nanoseconde. Dans le silicium, la participation d'un phonon rend le mécanisme de recombinaison radiative du second ordre, et donc inefficace. Le temps de vie radiatif est plus long, typiquement de l'ordre de la milliseconde. En effet, la probabilité qu'une paire

électron-trou se recombine en émettant un photon dépend de la compétition entre les mécanismes radiatifs et non-radiatifs. La recombinaison non-radiative inclut des processus extrinsèques tels que la recombinaison sur des défauts intérieurs au matériau ou des liaisons pendantes à la surface, ainsi que des processus intrinsèques tels que la recombinaison Auger. Le seul moyen d'obtenir une bonne efficacité lumineuse dans le silicium massif est d'utiliser du silicium de très grande pureté, de passiver correctement sa surface et d'avoir une densité de paires électron-trou suffisamment faible pour minimiser la recombinaison Auger. Des diodes électroluminescentes réalisées selon cette approche ont obtenu des rendements en puissance de 1 % [5].

1.2 Les propriétés optiques du silicium nanométrique

Les approches pour améliorer l'émission lumineuse du silicium peuvent être groupées en deux catégories. Soit les trajets de recombinaison non-radiative sont supprimés, soit le taux de recombinaison radiative est augmenté. L'utilisation de nanocristaux de silicium satisfait à ces deux critères. En effet, la localisation spatiale des fonctions d'onde de l'électron et du trou dans un nanocristal de taille décroissante augmente leur étendue dans l'espace des vecteurs d'onde et donc leur recouvrement dans la zone de Brillouin. Le taux de recombinaison radiative va donc augmenter de plusieurs ordres de grandeur, conduisant à des temps de vie radiative dans le domaine des micro- ou des nanosecondes. Pour des nanocristaux extrêmement petits, inférieurs à 2 nm, la recombinaison directe sans participation de phonons peut même être favorisée par rapport à la recombinaison assistée par phonons [6]. De plus, les nanocristaux contiennent un petit nombre d'atomes (de l'ordre de 100 pour des tailles de 1 nm à environ 1000 pour 3 nm). Les imperfections cristallographiques telles que les défauts ponctuels ou des dislocations ont une faible probabilité d'exister à l'intérieur du nanocristal et ils se déplacent vers la surface où ils sont éliminés par reconstruction de surface. En effet, la réduction de la taille du silicium à quelques nanomètres va conduire à des changements importants sur ses propriétés électroniques et notamment sur sa structure de bande. Lorsque la taille des nanocristaux est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le Si (5 nm), des effets liés au phénomène du confinement quantique vont apparaître. Ce phénomène s'explique sur le principe de la relation d'incertitude d'Heisenberg conduisant à un élargissement des fonctions d'onde dans l'espace des vecteurs d'ondes k des électrons et des trous. En considérant un modèle d'une particule sphérique, l'énergie de confinement est donnée par la relation [7]:

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

et l'énergie du gap associée à une nanoparticule s'écrit ainsi : $E = E_0 + E_{\text{confinement}}$, avec E_0 l'énergie du gap dans le silicium massif, m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou et d le diamètre de la nanoparticule.

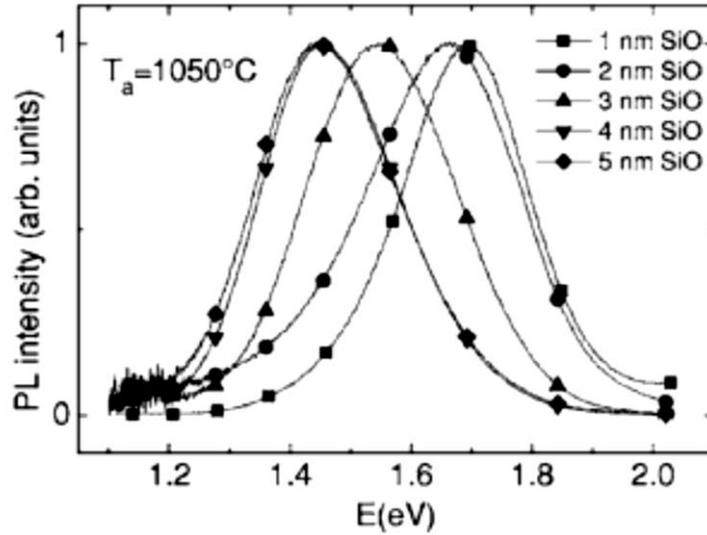


Figure 1.5 : Spectres de photoluminescence normalisés de multicouches SiO_2/SiO recuites à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ pour différentes épaisseurs de couches minces de SiO (d'après Jambois et al. [8]).

En se basant sur cette approche, l'énergie du gap dépend de la taille des nanocristaux de Si , elle augmente lorsque cette taille diminue. Ceci est illustré sur la figure 1.5. Le recuit à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ de multicouches SiO_2/SiO avec différentes épaisseurs de couches minces de SiO conduit à des nanocristaux dont la taille correspond à l'épaisseur initiale de la couche de SiO . L'énergie du maximum de photoluminescence varie de 1,45 à 1,7 eV lorsque l'épaisseur décroît de 5 à 1 nm.

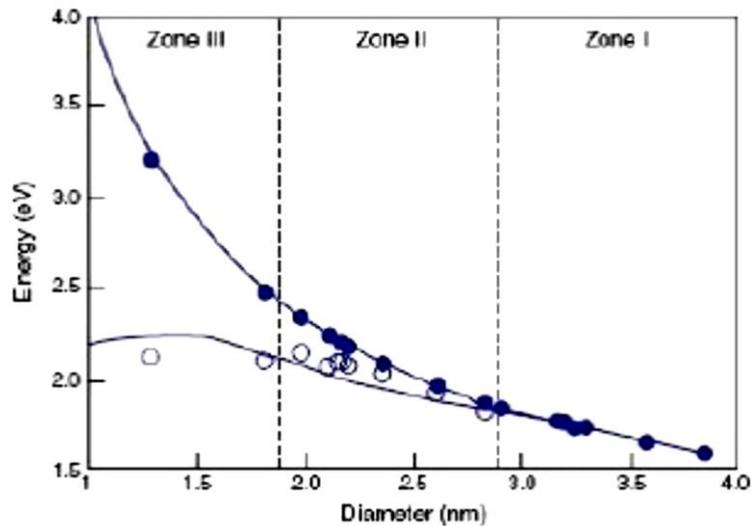


Figure 1.6 : Energies de photoluminescence calculées (lignes) et mesurées (cercles) pour des nanocristaux de silicium passivés à l'hydrogène (cercles pleins) et des nanocristaux contenant au moins une liaison $\text{Si}=\text{O}$ (cercles vides) (d'après Wolkin et al. [9]).

D'autres mécanismes peuvent conduire à l'émission de lumière, tels que les états d'interface autour des nanocristaux de Si qui peuvent intervenir et modifier légèrement

leurs propriétés de luminescence [10]. La figure 1.6 montre que, pour des tailles au-dessous de 2 nm, les effets de surface deviennent de plus en plus importants par rapport aux effets de volume, et limite l'augmentation du gap optique. Un exemple du mécanisme des états de surface implique les liaisons Si=O qui se forment lorsque les nanocristaux sont au contact de l'oxygène. Chaque zone de la figure 1.6 correspond à un mécanisme différent. La zone I, indépendante des liaisons de surface, correspond à la recombinaison des excitons libres. La zone II est associée à un électron piégé sur une liaison Si=O à la surface mais le trou est libre, et la zone III où l'électron et le trou sont piégés sur la liaison Si=O.

L'énergie de luminescence des nanocristaux de silicium peut donc être ajustée à partir de sa valeur du gap (1,12 eV) vers la région visible en modifiant la taille de ces nanocristaux. De plus, l'extinction en température de cette luminescence est très faible et cette luminescence est observée à température ambiante. Cette propriété a été la source de nombreuses études ayant pour objectif d'utiliser ce matériau à gap indirect pour des applications en optoélectronique.

1.3 L'interface Si/SiO₂

Les nanocristaux de Si peuvent être autoportés, mais ils sont le plus souvent insérés dans une matrice d'oxyde. Il est donc intéressant de préciser ici la structure de l'interface entre le Si et son oxyde, cette interface pouvant être le lieu de défauts qui ont une influence sur les propriétés électroniques et optiques des matériaux étudiés.

L'atome de silicium est tétravalent, il forme quatre liaisons covalentes avec ses voisins. A l'interface Si/SiO₂, il existe une rupture de la périodicité du réseau, ce qui entraîne la formation de défauts car, l'atome de silicium n'établit des liaisons Si-Si que dans un demi-plan et il reste des liaisons non appariées qu'on appelle des liaisons pendantes. Ces défauts conduisent à l'apparition de nouveaux états d'énergie situés dans la bande interdite du silicium.

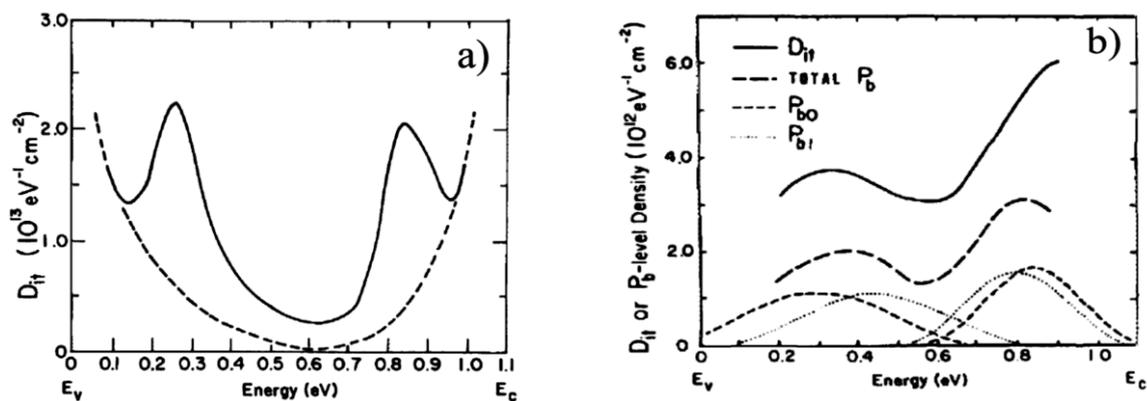


Figure 1.7 : Distribution de la densité d'états d'interface pour (a) le silicium (111) [11] et (b) le silicium (100) [12].

D'après Johnson et al. [13], ces liaisons pendantes ont une formule chimique qui s'écrit $\bullet\text{Si-Si}_3$ et elles sont appelées centres P_b pour du Si (111). La Figure 1.7 présente la distribution d'états d'interface (D_{it}) en fonction de l'énergie dans le gap du Si pour une interface Si/SiO₂. La figure 1.7 (a) montre la présence de deux pics de densité d'états d'interface situés respectivement à environ 0,3 eV au-dessus de la bande de valence et 0,25 eV en dessous de la bande de conduction. La distribution de densité d'états d'interface dans le gap du silicium serait composée de la superposition de ces deux pics et d'un continuum en forme de « U » [11, 12, 13], ceux-ci étant associés aux liaisons pendantes présentes à l'interface Si/SiO₂. Johnson et al. [13] affirme que ces états d'interface peuvent être chargés selon le taux d'occupation de la liaison pendante. Les liaisons pendantes sont ainsi chargées positivement lorsqu'elles sont inoccupées, neutres lorsqu'elles sont occupées par un seul électron et chargées négativement lorsqu'elles sont occupées par deux électrons.

Gerardi et al. [12] ont étudié le silicium (100). Ils ont trouvé deux types de liaisons pendantes, les centres P_{b0} identiques aux centres P_b et les centres P_{b1} qui ont une formule chimique différente. La figure 1.7 (b) représente la densité d'états d'interface et la densité de centres $P_{b0/b1}$ du Si(100) en fonction de l'énergie dans le gap du silicium. A. Stesmans [15] a mentionné la passivation de ces liaisons pendantes par l'hydrogène, ces défauts pouvant être en partie supprimés par un recuit en présence d'hydrogène. Les centres P_b peuvent réagir avec l'hydrogène sous forme moléculaire en formant une liaison Si-H et en libérant un atome d'hydrogène ($P_b + H_2 = P_bH + H^0$) ou sous forme atomique. Ceci conduit à la formation d'une liaison Si-H ($P_b + H^0 = P_bH$). Ces défauts d'interfaces sont considérés comme responsables des recombinaisons non radiatives qui limitent l'émission de lumière.

2. Dopage du silicium

2.1 Dopage du silicium massif

Certains types d'impuretés ou de défauts affectent considérablement les propriétés électriques des semi-conducteurs. Par exemple, l'addition de bore au silicium, dans la proportion d'un atome de bore pour 10⁵ atomes de silicium, augmente la conductivité du silicium pur par un facteur 10³ à température ambiante. Dans un semi-conducteur composé, une déficience stœchiométrique en l'un des constituants agira comme une impureté ; de tels semi-conducteurs sont appelés déficitaires. L'addition délibérée d'impuretés à un semi-conducteur est appelée dopage. Ces impuretés peuvent se situer sur un site substitutionnel du réseau cristallin, en prenant la place des atomes de Si, ou ils se situent sur un site interstitiel en se positionnant entre les atomes de Si du réseau. Cependant, seulement dans le premier cas, ces impuretés sont dites activées. On peut distinguer entre deux types de dopage. Le dopage de type n, qui correspond à une augmentation de la concentration en électrons en utilisant des éléments de la colonne V telle que le phosphore, l'antimoine ou l'arsenic. Ces atomes d'impuretés sont dits donneurs pour leur capacité à donner un électron au système. L'énergie d'ionisation d'un atome donneur dans le silicium est égale à 45, 49 et 39 meV respectivement pour les atomes P, As et Sb [16]. Le dopage de type p correspond à une augmentation de la concentration de trous grâce aux éléments de la colonne III telle que le bore, l'aluminium, le gallium ou l'indium. Ces atomes d'impuretés

sont appelés des accepteurs car ils peuvent recevoir un électron de la bande de valence. Les valeurs expérimentales obtenues pour l'ionisation dans le silicium sont égales à 45, 57, 65 et 16 respectivement pour B, Al, Ga et In [16].

2.2 Contraintes liées au dopage à l'échelle nanométrique

Le dopage du silicium massif est une technique parfaitement maîtrisée par l'industrie de la microélectronique depuis de nombreuses décennies. En revanche, le dopage de nanoparticules présente des difficultés considérables. Un nanocristal semi-conducteur de quelques nanomètres de diamètre peut ne contenir que quelques centaines d'atomes. Substituer seulement un atome dans un tel nanocristal peut modifier dramatiquement ses propriétés électroniques, optiques ou magnétiques.

Le dopage de nanocristaux est un domaine de recherche très récent qui possède un grand intérêt pour le développement de nouveaux procédés dans le domaine de l'optoélectronique. Plusieurs questions se posent quant à la possibilité d'incorporer des dopants dans un nanocristal : leur localisation dans la matrice, leur niveau d'énergie électronique, leur activation électrique ou encore leur concentration limite. Nous listerons donc les différentes difficultés à surmonter pour parvenir à obtenir des nanocristaux contenant des dopants électriquement actifs puis nous donnerons quelques résultats illustrant ces problèmes. Enfin nous listerons quelques études liées aux applications potentielles de ces systèmes.

2.2.1 Solubilité des dopants dans les nanocristaux

Le concept de dopage doit être adapté à l'échelle nanométrique. Doper des semi-conducteurs massifs correspond à introduire 10^{16} à 10^{20} atomes par cm^3 . Si on considère qu'un nanocristal de 3 nm contient environ 1000 atomes, un seul atome dopant dans un tel cristal fournit déjà un niveau de dopage de 10^{-3} , soit $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dans une couche contenant des nanocristaux et dopée de façon homogène à 10^{19} cm^{-3} , de nombreux nanocristaux ne contiendront aucun dopant. Ce calcul simple montre que la concentration de dopage dans les nanocristaux doit être nettement supérieure à celle généralement utilisée dans le silicium massif.

Cette concentration de dopage a cependant une limite supérieure car dépasser la limite de solubilité peut produire des agrégats de dopants ou former des composés entre le silicium et l'atome dopant. Ainsi, le phosphore et le bore peuvent former des composés avec le silicium tels que SiP, SiP₂ ou SiB₃ aux températures utilisées pour l'activation électrique des dopants. Cette limite de solubilité, qui est représentée dans les diagrammes de phases, est de l'ordre de quelques % pour le phosphore et le bore. Cette limite n'est cependant pas connue dans des particules de taille nanométrique car l'énergie d'insertion d'une impureté peut dépendre de la dimension de la particule dans laquelle il se trouve.

La relation entre la taille du nanocristal de silicium et l'énergie de formation d'un atome de phosphore ou de bore a été calculée par différentes équipes. Les nanocristaux semi-conducteurs sont caractérisés par un mécanisme d'auto-purification, qui a été proposé pour les nanocristaux de petite taille. L'idée de base est que l'atome dopant induit une contrainte

significative dans le cœur du nanocristal, qui rejette le dopant vers la surface pour réduire l'énergie totale du système, la contrainte induite par le dopant à la surface pouvant être accommodée par une modification de la géométrie de surface. En effet, lorsque l'on diminue la taille des nanocristaux, l'énergie nécessaire pour insérer un dopant augmente comme le montre la figure 1.8 [17]. Les détails du mécanisme d'autopurification a fait l'objet de débats et la compréhension du rôle relatif des facteurs cinétiques et facteurs énergétiques est toujours incomplète.

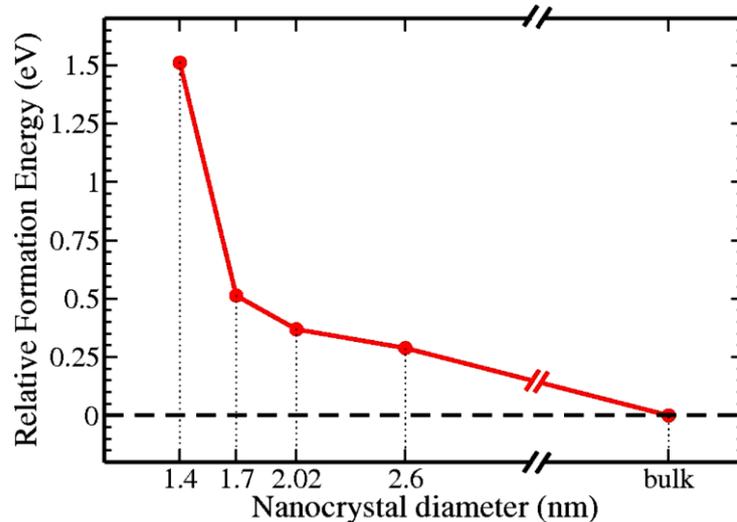


Figure 1.8 :Variation de l'énergie de formation d'une liaison dans le cas d'une impureté Mn dans un nanocristal de CdSe en fonction du diamètre du nanocristal [17].

2.2.2 Détermination de la localisation des dopants : Approche théorique

Plusieurs études théoriques qui s'intéressent à la détermination de la position la plus stable prise par les impuretés dans les nanocristaux ont été effectuées. Les nanocristaux synthétisés soit sont passivés par des liaisons hydrogène, soit sont insérés dans une matrice diélectrique, généralement du dioxyde de silicium. La composition chimique de la surface des nanocristaux peut affecter de façon significative l'interaction entre le dopant et la surface et donc l'énergie de formation des dopants.

Ainsi, Ma et al. [18] ont calculé l'énergie de formation d'atomes de bore et de phosphore en fonction de l'état de passivation de la surface d'un nanocristal de silicium contenant 147 atomes. Ils montrent que, si la surface est parfaitement saturée avec de l'hydrogène, le bore est préférentiellement situé proche de la surface alors que le phosphore est distribué de façon plus homogène. Cependant, si la surface est imparfaitement saturée, le phosphore a une grande préférence pour les sites de surface avec des liaisons pendantes alors que le bore préfère les sites de subsurface.

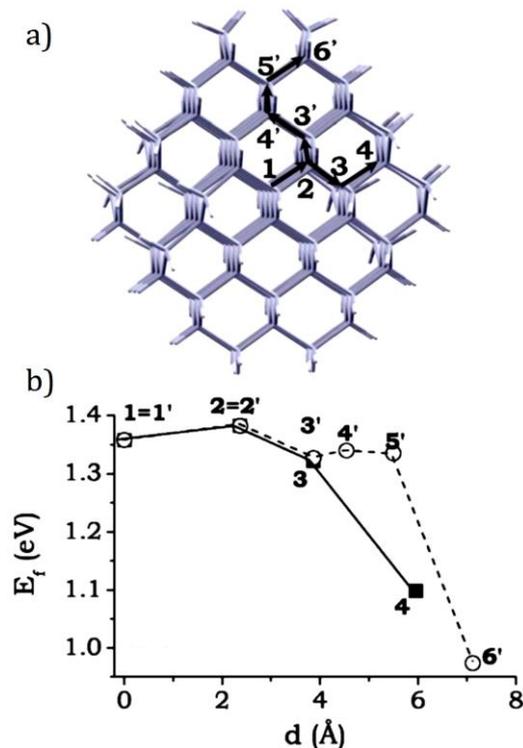


Figure 1.9 : (a) Modèle d'une nanoparticule de silicium auto-portée avec les différentes positions des impuretés et (b) Énergie de formation en fonction de la position d'une impureté de bore dans la nanoparticule de silicium. L'impureté est déplacée le long de deux chemins différents vers la surface, comme montré dans la figure (a). Les carrés noirs correspondent aux positions d'une impureté de bore décrites par les numéros 1 à 4 et les cercles vides pour les positions de 1' à 6' (d'après Cantele et al. [19]).

Cantele et al. [19] ont étudié des nanocristaux sphériques dont la taille varie entre 0,52 nm et 1,12 nm et dont la surface est terminée par des atomes d'hydrogène. Les figures 1.9 (a) et (b) présentent le calcul de l'énergie de formation d'un nanocristal de Si dopé avec du bore. Les positions de l'atome dopant sont décrites par les numéros 1 à 4 et 1' à 6'. Ils montrent que plus la taille du nanocristal est petite, plus l'énergie de formation du dopant en position substitutionnelle est importante. Celle-ci varie linéairement avec l'inverse du rayon. Les auteurs montrent également que cette énergie de formation diminue lorsque l'impureté est déplacée vers la surface, la relaxation du réseau est plus importante, ce qui rend les positions de surface plus stables. Chan et al. [20], [21] ont fait des calculs semblables avec des nanocristaux ayant un diamètre maximal de 6 nm. Ils concluent que l'atome de phosphore est expulsé vers la surface du nanocristal pour une valeur critique du diamètre égale à 2 nm.

Par ailleurs, Carvalho et al. [22, 23] ont étudié des nanocristaux recouverts de groupements Si-OH. Ces surfaces sont moins stables vis-à-vis de l'oxydation à l'air qu'une surface passivée à l'hydrogène et l'oxydation ultérieure résultera éventuellement en une couche amorphe de SiO₂. Néanmoins, l'étude d'un nanocristal avec une surface terminée avec des radicaux hydroxyles permet de comprendre l'interaction des dopants

avec des atomes d'oxygène en surface sans la complexité associée aux défauts de coordination à l'interface avec l'oxyde et le désordre intrinsèque de l'oxyde amorphe. Les auteurs montrent que, pour le phosphore et le bore, les positions privilégiées se situent sous la surface et que les énergies de formation sont plus élevées lorsque les dopants sont liés à l'oxygène de surface. A la surface, il est aussi possible d'observer des atomes dopants avec une coordination trois. Cela peut être un atome dopant lié à trois atomes de silicium ou un atome dopant lié à deux atomes de silicium et un radical passivant la surface (H ou OH). Les auteurs concluent que le phosphore devient trois fois coordonné si la surface est passivée à l'hydrogène alors que la coordination quatre est préservée lorsque la surface est passivée avec des radicaux hydroxyles. Le bore par contre garde une coordination quatre, quelle que soit la nature des radicaux.

Carvalho et al. [24] ont également étudié un nanocristal entouré de silice amorphe. Dans ce cas, l'atome de phosphore se place préférentiellement dans le cœur du nanocristal, ce qui peut s'expliquer par la plus faible énergie pour former une liaison P-Si au détriment d'une liaison Si-Si en comparaison avec l'énergie nécessaire pour former une liaison P-O au détriment d'une liaison Si-O. Ce résultat contraste avec le comportement du phosphore dans un nanocristal avec une surface terminée par des radicaux hydroxyles. Dans ce cas, l'atome de phosphore se place préférentiellement sous la surface du nanocristal où il forme des liaisons uniquement avec le silicium et où le réseau est plus flexible pour accommoder sa différence de taille avec le silicium. Dans un nanocristal recouvert de silice, les défauts du réseau à l'interface permettent de relaxer les contraintes au cœur et ce sont les effets de liaisons chimiques qui prédominent. Par contre, lorsque le bore est l'atome dopant, il est montré [21] qu'il a la même stabilité dans le cœur du nanocristal et dans la couche de silice environnante. Contrairement au cas du phosphore, il ne faut donc pas s'attendre à ce que les traitements thermiques conduisent à une ségrégation du bore dans les nanocristaux. Les liaisons pendantes à l'interface n'ont pas été prises en compte dans les calculs. Elles pourraient être des pièges pour les atomes de bore à l'interface entre le nanocristal et la silice.

Ni et al. [25, 26] ont étudié l'énergie de formation de dopants dans un nanocristal de silicium de diamètre 1,4 nm recouvert d'une couche de silice d'épaisseur 0,25 nm. D'après leurs simulations, le phosphore s'incorpore préférentiellement dans la couche proche de l'interface Si/SiO₂. Par contre, si une liaison pendante se trouve à l'interface, le phosphore préfère passiver la liaison pendante. Leurs résultats suggèrent que la présence de liaisons pendantes et la coquille de SiO₂ réduisent l'énergie de formation du phosphore dans le nanocristal. Le bore s'incorpore aussi préférentiellement dans la couche proche de l'interface Si/SiO₂. Par contre, si une liaison pendante se trouve à l'interface, le bore se place préférentiellement à l'interface, mais ne passive pas la liaison pendante. Dans le cas d'un codopage, l'atome de bore et l'atome de phosphore ont tendance à se lier et former une paire B-P sous la couche proche de l'interface. Une plus grande interaction électronique attractive entre le bore et l'oxygène fait que le bore se place préférentiellement vers les positions proches de la couche de SiO₂.

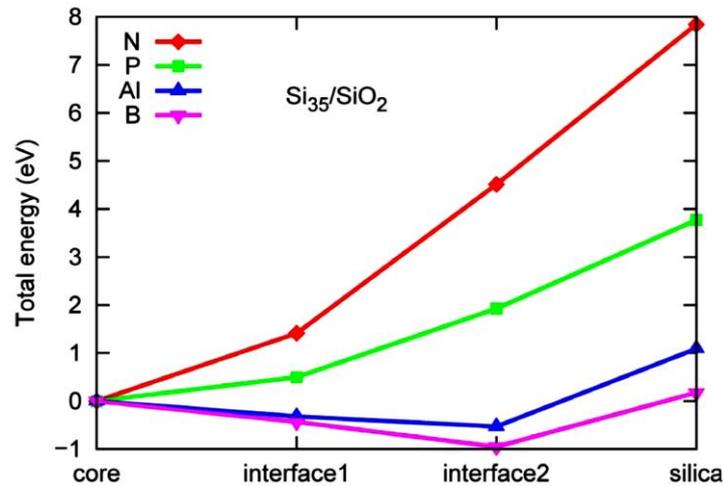


Figure 1.10 : Énergie totale d'un nanocristal de Si introduit dans une matrice de SiO₂ avec différents dopants (d'après Guerra et al. [27]).

Dans le cas de nanocristaux introduits dans une matrice de silice, Guerra et al. [27] montrent que le bore se situe à l'interface alors que le phosphore se place préférentiellement dans le cœur du nanocristal, comme le montre la figure 1.10 qui représente l'énergie totale d'un nc-Si dopé avec N, P, Al ou B en fonction du site occupé par le dopant. Par contre, le phosphore se situerait plutôt à l'interface dans le cas de nanocristaux plus gros grâce à une meilleure relaxation des contraintes à l'interface [28]. Guerra et al. confirment le fait que, dans le cas d'un codopage, la formation d'une liaison P-B est favorisée, le bore étant situé vers la surface du nanocristal et le phosphore vers l'intérieur. Il a également été montré que, du fait de la compensation de charge, il est plus facile de codoper le nanocristal [29].

2.2.3 Structure électronique et activation électrique des dopants

Le comportement électrique des dopants (au sens où ce sont des impuretés introduites intentionnellement dans le matériau) dans les nanocristaux est très différent de celui bien connu dans le silicium massif. En effet, à la surface des nanocristaux, les atomes de bore et de phosphore peuvent avoir une coordination trois et ils ne sont alors plus électriquement actifs. En revanche, ces atomes jouent un rôle dans la passivation de liaisons pendantes et peuvent supprimer ainsi des transitions non-radiatives induites par des défauts, ce qui aura une influence sur les propriétés de luminescence des nanocristaux.

Une autre difficulté du dopage dans les nanocristaux est la plus grande énergie d'activation du dopant. Ainsi, Chan et al. [20] ont étudié des nanocristaux de silicium dopés au phosphore avec des diamètres allant jusqu'à 6 nm et calculé le rayon de Bohr effectif caractérisant la décroissance exponentielle de la fonction d'onde de l'électron en excès. Ils ont montré que le rayon de Bohr varie presque linéairement avec le rayon du nanocristal, celui-ci valant environ cinq fois le rayon de Bohr. Ils en concluent que le phosphore n'est plus un donneur peu profond si le diamètre du nanocristal est inférieur à 20 nm.

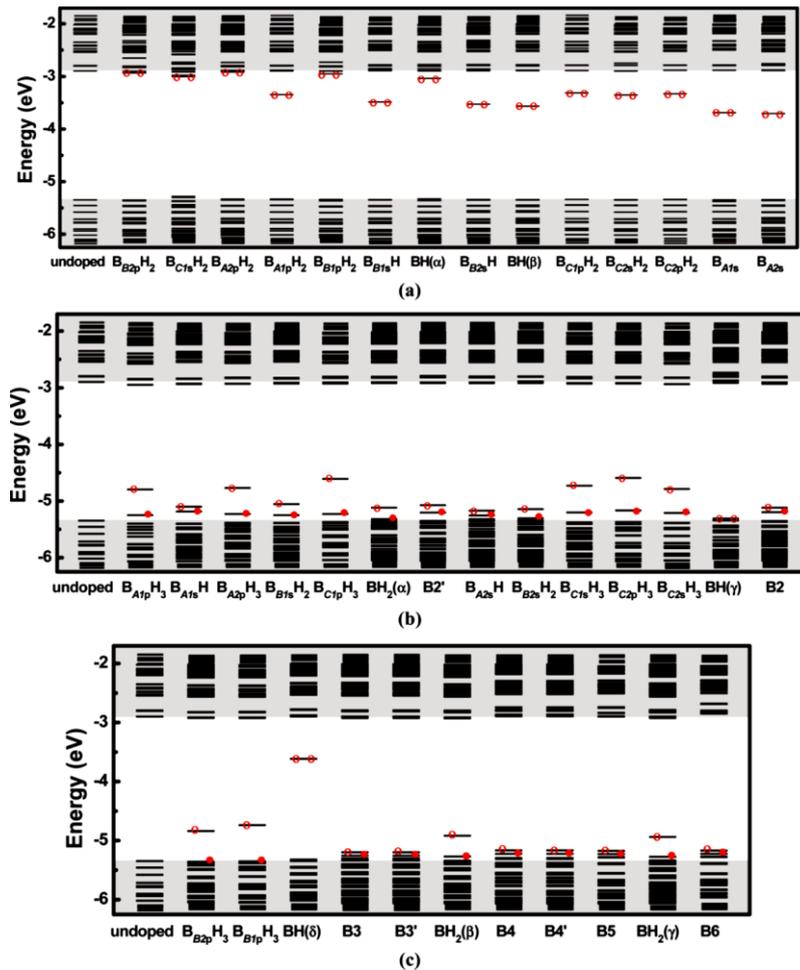


Figure 1.11 : Diagramme des niveaux d'énergie pour un nanocristal de silicium non dopé et dopé avec du bore (d'après Pi et al.[30]).

Pi et al. [30] ont également étudié les niveaux électroniques pour différents sites occupés par un atome de bore dans le cœur et à la surface d'un nanocristal de silicium. La figure 1.11 représente les niveaux d'énergie pour différentes configurations des atomes de bore au sein du nanocristal. Le diagramme (a) correspond à des atomes de bore de coordination trois. Excepté les configurations BH (δ et γ), les diagrammes (b) et (c) correspondent à des atomes de bore de coordination quatre. Les cercles pleins (vides) indiquent que les niveaux d'énergie induits par le bore sont occupés (inoccupés) par des électrons. Quel que soit le site, l'incorporation du bore ne change pas significativement le gap. On voit que la majorité des sites de la figure (a) introduisent des niveaux profonds. Pour ces sites, le bore a pour coordination trois, ce qui est consistant avec le fait que le bore préfère l'hybridation sp^2 . Les niveaux profonds sont alors induits par les orbitales vides $2p_z$. Il est vraisemblable que ces niveaux profonds vont jouer le même rôle que les liaisons pendantes du silicium et servir de centres de recombinaison non radiative. Cette équipe [31] a réalisé une étude semblable avec le phosphore comme atome dopant. Les auteurs montrent en particulier que certaines configurations qui apparaissent pour des dopages

élevés induisent des niveaux profonds qui peuvent également servir de centres de recombinaison non radiative.

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

Différentes approches expérimentales ont été mises en œuvre pour fabriquer des nanocristaux de silicium. Des nanocristaux autoportés peuvent être obtenus par effritement de silicium poreux, mais cela ne conduit pas à un bon contrôle de la distribution de taille des nanocristaux. Les nanocristaux autoportés sont élaborés par diverses techniques telles que l'ablation laser, la réaction solide-gaz, la décomposition des précurseurs de silicium par chauffage thermique ou à l'aide d'un plasma [32]. Il est aussi possible de fabriquer des nanocristaux autoportés grâce à la chimie par voie humide, mais il est souvent difficile de bien contrôler la chimie de surface.

Beaucoup d'efforts ont été portés pour synthétiser des nanocristaux insérés dans une matrice par différentes techniques telles que la pulvérisation, le dépôt en phase chimique assisté par plasma (PECVD pour plasma-enhanced chemical vapor deposition), implantation ionique et gravure ionique réactive (RIE pour reactive ion etching). La matrice est généralement diélectrique, ce qui peut limiter la fonctionnalité des nanocristaux. C'est pourquoi la libération des nanocristaux de la matrice a parfois été utilisée.

Certaines de ces techniques ont été utilisées pour doper les nanocristaux de silicium avec du bore ou du phosphore, que ce soit des nanocristaux autoportés ou des nanocristaux insérés dans une matrice. La détermination de la localisation des dopants dans ces systèmes reste cependant un défi expérimental et les propriétés optiques et électriques sont souvent contradictoires. La suite de cette section va résumer les principaux résultats expérimentaux et illustrer les apports des différentes techniques expérimentales.

3.1 Nanocristaux autoportés

Les nanocristaux dopés sont produits par ajout d'un précurseur de bore ou de phosphore durant le procédé plasma de synthèse de nanocristaux de silicium intrinsèque. L'incorporation des dopants se produit donc pendant la formation des nanocristaux. Les précurseurs les plus utilisés sont le diborane (B_2H_6) ou la phosphine (PH_3). Il a aussi été montré qu'un précurseur organique comme le triméthyl phosphite $P(OCH_3)_3$ peut être utilisé [33]. En faisant varier la proportion du précurseur dans le silane, des niveaux de dopage compris entre 10^{18} et 10^{22} cm^{-3} ont été obtenus.

Zhou et al. [34] ont ainsi reporté des concentrations de 18 % de phosphore et 31 % de bore dans des nanocristaux conservant la structure diamant. Il faut cependant noter que les concentrations de dopants correspondent souvent à des valeurs globales qui ne font pas la distinction entre les atomes dopants piégés à la surface et les atomes réellement insérés dans le cœur du nanocristal. Pour déterminer la localisation des dopants ou obtenir des informations sur leur environnement chimique, plusieurs approches expérimentales ont été utilisées, telles que la spectrométrie de photoélectrons X (XPS pour X-ray photoelectron spectroscopy).

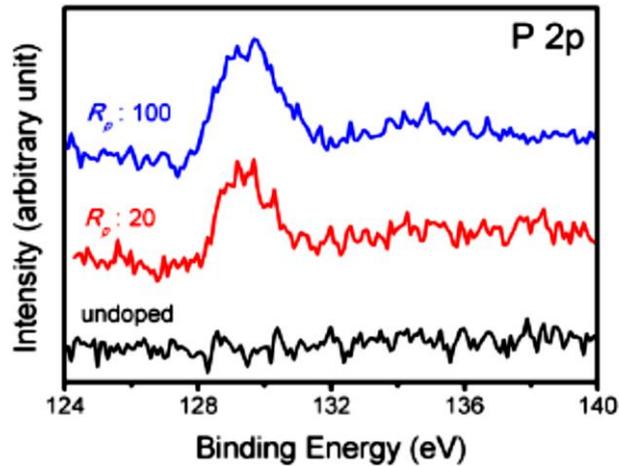


Figure 1.12: Spectres XPS de nanocristaux de silicium non dopé et dopés avec différents rapports $R_p = \text{P}(\text{OCH}_3)_3/\text{SiCl}_4$ (d'après Zhou et al. [33]).

Zhou et al. [33] ont caractérisé par XPS des nanocristaux préparés par un plasma non thermique d'un mélange $\text{Ar-H}_2\text{-SiCl}_4\text{-P}(\text{OCH}_3)_3$. La figure 1.12 montre les spectres XPS de nanocristaux de silicium non dopé et dopés avec différents rapports $R_p = \text{P}(\text{OCH}_3)_3/\text{SiCl}_4$. Alors que les pics caractéristiques du phosphore ne sont pas présents pour le silicium non dopé, on observe un pic important autour de 129 eV attribué à des liaisons Si-P. L'intensité du pic augmente avec le rapport R_p . Le pic aux alentours de 135 eV, attribué aux liaisons P-O, est à peine perceptible, bien que les nanocristaux aient été oxydés à l'air pendant six jours. Ces expériences confirment que les atomes de phosphore sont bien insérés dans les nanocristaux.

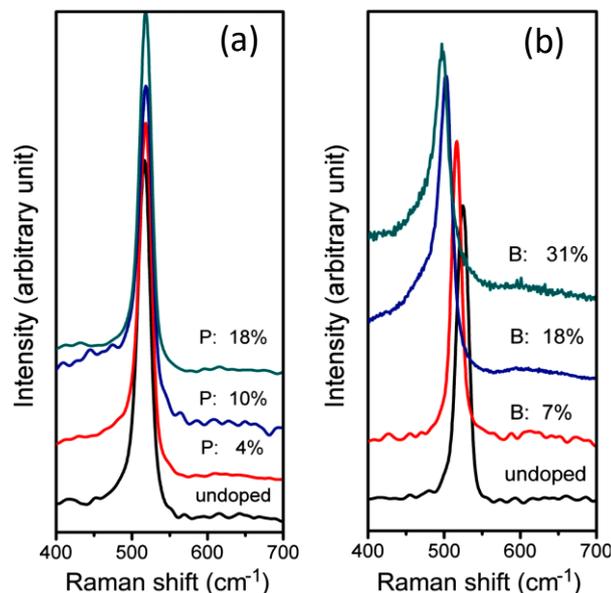


Figure 1.13 : Spectres Raman de nanocristaux hyperdopés en fonction de leur concentration (a) en phosphore et (b) en bore (d'après Zhou et al. [34]). Les échantillons sont excités par une raie laser à 532 nm.

Zhou et al. [34] ont également utilisé la spectrométrie Raman pour caractériser des nanocristaux hyperdopés (Figure 1.13). On observe un pic autour de 520 cm^{-1} caractéristique des vibrations des liaisons Si-Si dans un cristal de silicium. L'absence de changement de ce pic avec le dopage au phosphore indique que ce type d'atome a un impact négligeable sur la structure des nanocristaux. Cela est certainement dû à la similarité des tailles des atomes de phosphore et de silicium et donc au fait que le phosphore peut se substituer au silicium sans apporter de grandes modifications dans la structure. Au contraire, avec le dopage au bore, le pic Raman présente un décalage vers les basses fréquences de 520 à 493 cm^{-1} . Comme l'atome de bore est beaucoup plus petit que l'atome de silicium, la substitution va résulter en une élongation des liaisons voisines Si-Si. La contrainte de tension qui en résulte conduit à ce décalage vers les basses fréquences. La distorsion structurale due aux contraintes et la présence de bore en site interstitiel lorsque la concentration en bore augmente provoque l'élargissement de la bande. La différence entre les atomes de bore et de silicium permet aussi l'apparition d'un signal Raman caractéristique des liaisons B-Si vers 600 cm^{-1} , visible en agrandissant la figure.

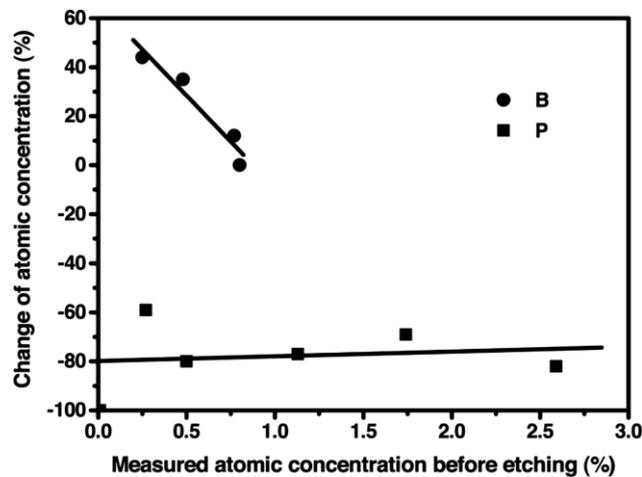


Figure 1.14 : Mesures de composition de dopants après l'attaque chimique HF des nanocristaux de Si dopés (d'après Pi et al. [35]).

Pi et al. [35] ont comparé à l'aide de la technique ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry) la concentration de bore et de phosphore dans des nanocristaux de Si de diamètre $3,6\text{ nm}$ avant et après attaque chimique de la surface d'oxyde par un traitement à l'acide fluorhydrique HF. La figure 1.14 montre le changement de concentration en dopant apporté par la dissolution de l'oxyde natif en fonction du taux de dopage des nanocristaux de Si. La décroissance de 80% de la concentration de phosphore indique que le phosphore est essentiellement localisé dans les couches proches de la surface du nanocristal qui sont transformées en dioxyde de silicium durant l'oxydation et enlevée durant l'attaque chimique. Par contre, la concentration de bore augmente après l'attaque chimique si la concentration initiale est faible, ce qui indique que le bore est incorporé au cœur des nanocristaux. Les couches de surface enlevées pendant l'attaque contiennent peu de bore, conduisant à une perte négligeable par rapport à celle des atomes

de silicium. L'augmentation relative de la concentration de bore décroît lorsque la concentration initiale en bore est plus élevée, ce qui implique que la distribution de bore s'étend du cœur vers la surface lorsque le niveau de dopage augmente.

Une étude semblable a été effectuée par Stegner et al. [36], mais les concentrations en phosphore ont été mesurées par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS pour secondary ion mass spectrometry). Les nanocristaux ont été immergés pendant 15 s dans de l'acide HF (5 % en poids) puis rincés à l'eau désionisée, ce qui enlève efficacement la couche d'oxyde natif des nanocristaux. Les profils SIMS montrent que la concentration de phosphore est réduite de $1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, soit d'un facteur 12, ce qui peut s'expliquer par le fait que la plupart des atomes de phosphore résident dans la couche d'oxyde natif des nanocristaux.

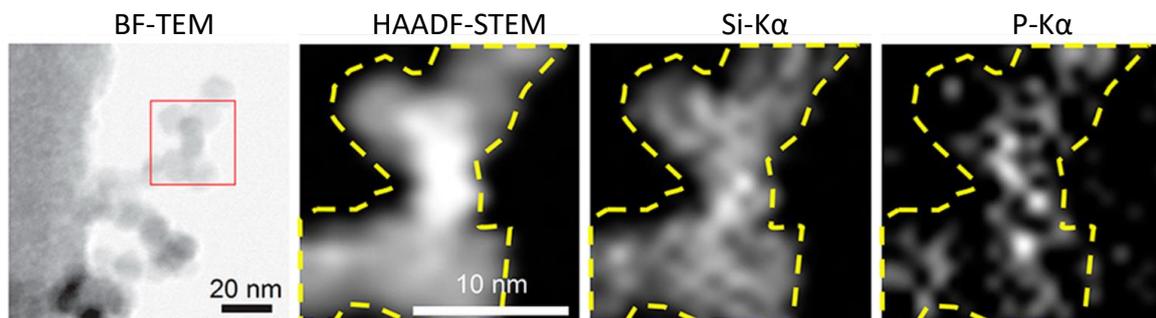


Figure 1.15 : Images BF-TEM et HAADF-STEM ainsi que les cartes EDX des signaux Si-K α et P-K α correspondants, réalisées sur des nanocristaux de Si dopés au phosphore (d'après Rowe et al. [37]).

La microscopie électronique est une technique de choix pour étudier la structure des matériaux. Elle permet de visualiser les nanocristaux, de déterminer leur taille et de vérifier leur cristallinité. La microscopie électronique à balayage en transmission (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) associée à des mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX pour energy-dispersive X-ray spectroscopy) ont permis à Rowe et al. [37] de montrer que les atomes de phosphore étaient incorporés dans les nanocristaux mais que 60 à 75 % de ces atomes pouvaient être ségrégués en surface. La figure 1.15 montre les images obtenues.

Les résultats expérimentaux concernant la localisation des dopants sont parfois contradictoires et semblent dépendre des méthodes de fabrication des nanocristaux dopés. Il est par ailleurs difficile de comparer les résultats expérimentaux aux calculs théoriques. En effet, ceux-ci sont basés sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique qui ne s'applique pas forcément à la synthèse des nanocristaux dopés, certaines méthodes pouvant être fortement hors équilibre.

3.2 Nanocristaux insérés dans une matrice

Les nanocristaux de silicium peuvent être synthétisés dans une matrice diélectrique par un procédé en deux étapes, comprenant le dépôt d'un film sursaturé en silicium suivi d'un recuit à haute température dans une atmosphère inerte. Durant le traitement thermique,

le film sursaturé, qui peut être un oxyde, un nitrure ou un carbure, subit une réaction de séparation de phases qui résulte en la nucléation de nanocristaux de silicium dans une matrice diélectrique. Les films sursaturés en silicium peuvent être obtenus par différentes techniques telles que la pulvérisation cathodique [38, 39], le dépôt en phase chimique assisté par plasma PECVD [40, 41], l'implantation ionique [42] et la gravure ionique réactive.

Le dopage de ces systèmes est généralement réalisé en introduisant les dopants dans la matrice avant la formation des nanocristaux. Le traitement thermique provoque l'introduction des dopants dans les nanocristaux en même temps qu'ils se forment. Cette approche ne permet pas de découpler les propriétés d'équilibre des effets cinétiques. C'est pour cette raison que des efforts ont été faits pour développer des approches alternatives qui permettent de doper les nanocristaux après leur formation. Ces deux approches sont développées ci-dessous.

3.2.1 Dopage durant la synthèse

En 1996, pour la première fois, Kanzawa et al. [39, 43] ont reporté l'introduction effective d'atomes de bore dans des nanocristaux de Si dispersés dans des films de borosilicate préparés par co-pulvérisation de cibles de Si, SiO₂ et B₂O₃ et recuits à haute température. Avec cette méthode, la taille des nanocristaux peut être contrôlée en modifiant la concentration initiale en silicium dans la matrice, c'est-à-dire le nombre de cibles de Si, et/ou en changeant la température de recuit. De même, la concentration en bore peut être ajustée en modifiant le nombre de cibles de B₂O₃.

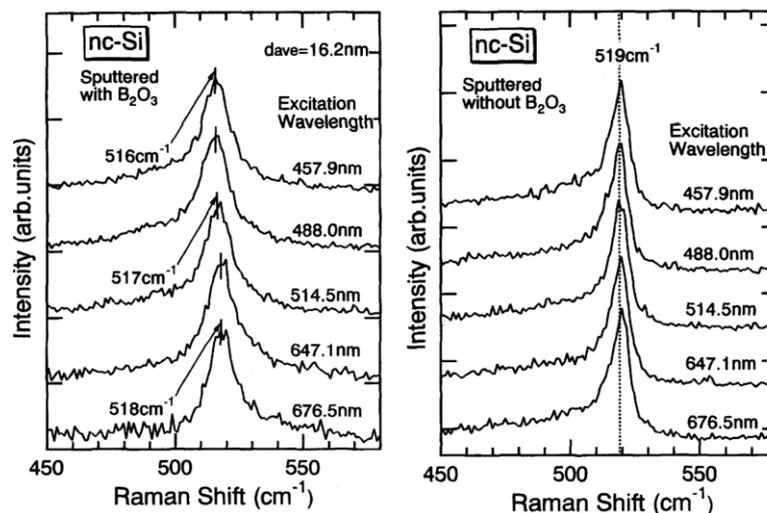


Figure 1.16 : Spectres Raman de films dopés et non dopés en fonction de la longueur d'onde d'excitation (d'après Kanzawa et al. [39].)

La formation des nanocristaux a été démontrée par microscopie électronique alors que le dopage a été confirmé par spectrométrie Raman (Figure 1.16). En effet, alors que les spectres des échantillons non dopés montrent une queue de bande du côté des basses fréquences, les spectres des échantillons dopés montrent une queue de bande du côté des hautes fréquences et le pic se déplace en fonction de la longueur d'onde d'excitation,

caractéristiques calculées par Cerdeira et al. [44] dans le cas de silicium fortement dopé et attribuées à des interférences de type Fano entre la diffusion des phonons et des excitations électroniques.

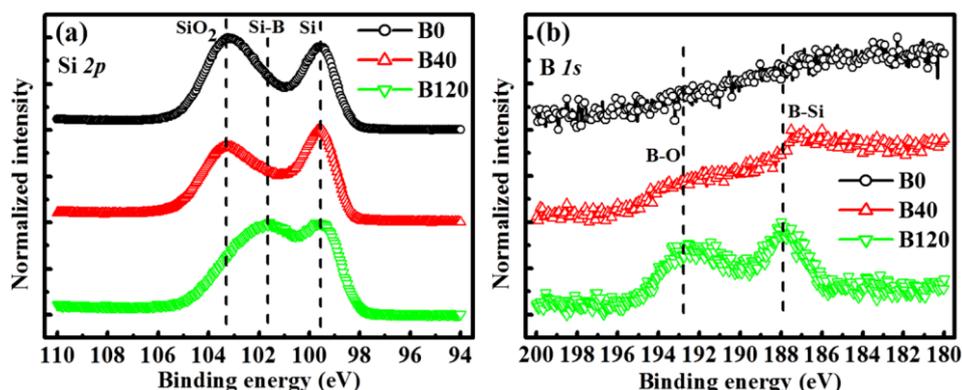


Figure 1.17 : Spectres XPS des niveaux de cœur Si_{2p} et B_{1s} en fonction de la concentration en bore : B0 (0 %), B40 (0,59 %) et B120 (5,43 %) (d'après Xie et al. [45]).

Dans une étude de films minces déposés par pulvérisation et constitués de nanocristaux de silicium dopés au bore et insérés dans une matrice de SiO_2 , Xie et al. [45] suggèrent que les atomes de bore se trouvent à la fois à l'intérieur des nanocristaux et à l'interface entre les nanocristaux et la matrice environnante. La figure 1.17 montre un spectre XPS des niveaux de cœur Si_{2p} et B_{1s} en fonction de la concentration en de bore. La composante B-O à 193 eV indique la présence de bore dans la matrice ou à l'interface nanocristaux matrice. Les composantes B-Si à 102 et 188 eV indiquent la présence de bore au cœur des nanocristaux.

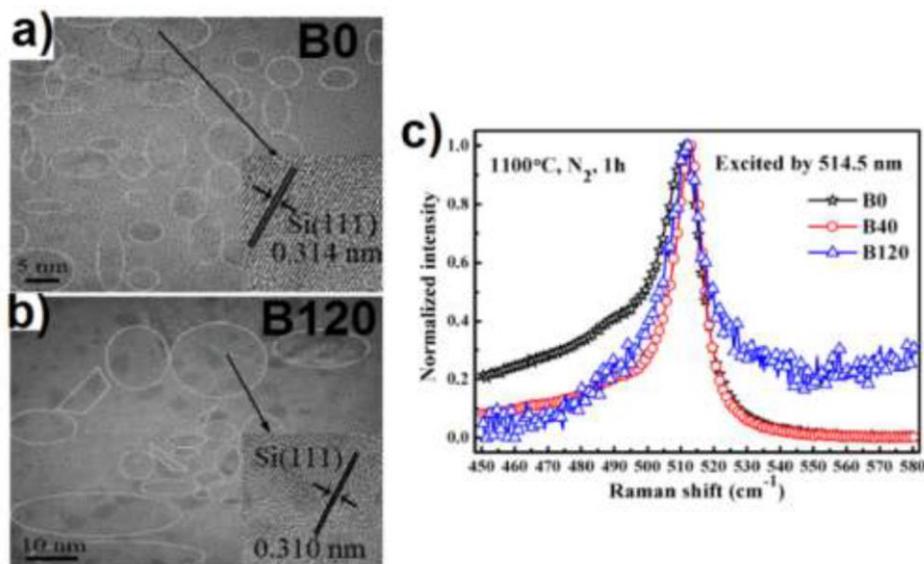


Figure 1.18: Images HRTEM en coupe transverse (a) d'un film d'oxyde riche en silicium intrinsèque, noté B0 et (b) d'un film dopé B (B120) ; (c) Spectres Raman de nanocristaux de Si intrinsèque (B0) et de nanocristaux dopés B (B40, B120) (d'après Xie et al. [45]).

La position du bore en site substitutionnel dans le réseau cristallin des nanocristaux de Si est montrée aussi par la diminution de la distance interréticulaire des plans (111) des atomes de silicium dans les nanocristaux dopés au bore comme représenté sur la figure 1.18 (b). Comme montré sur la figure 1.18 (c), les mesures complémentaires par spectroscopie Raman ont permis d'observer l'effet Fano (élargissement du pic Raman des nanocristaux de Si) suite au dopage avec le bore.

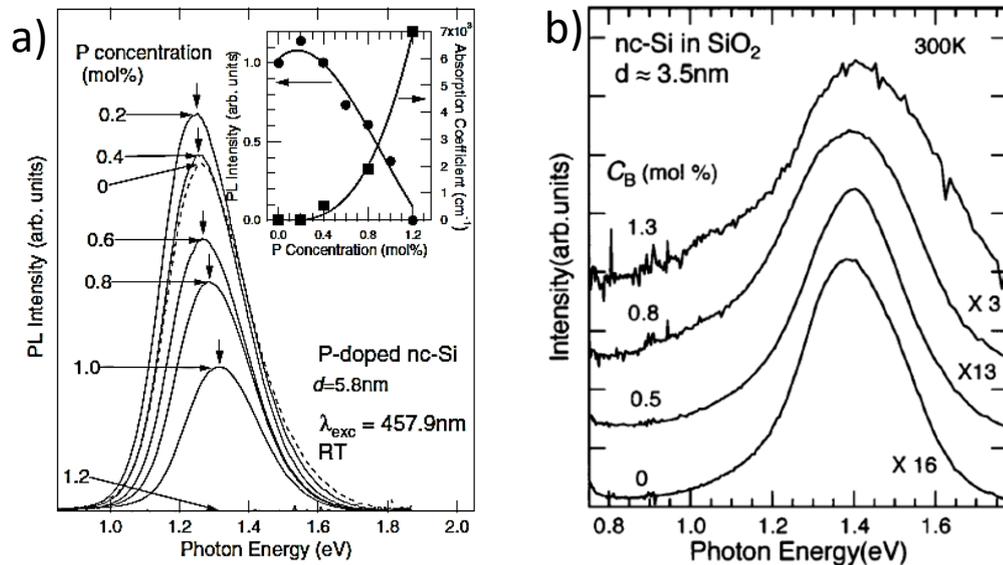


Figure 1.19 : Spectres de photoluminescence de nanocristaux de silicium en fonction de la concentration de (a) phosphore [46] et (b) bore [47].

La méthode de copulvérisation a aussi été utilisée pour synthétiser des nanocristaux de silicium dopés au phosphore et dispersés dans une matrice de verre phosphosilicatée. Comme montré sur la figure 1.19 (a), les auteurs [46], [48, 49, 50], observent une augmentation de la photoluminescence pour les échantillons peu dopés suivie d'une décroissance très forte de la photoluminescence pour des dopages plus élevés. L'augmentation initiale est expliquée par la passivation des défauts d'interface tels que les liaisons pendantes par des atomes de phosphore. A forte concentration, les atomes de phosphore introduisent des porteurs libres (électrons) et l'effet Auger va contribuer à la disparition de la photoluminescence. Dans le cas du dopage au bore, seule la décroissance de la photoluminescence est observée (Figure 1.19 (b)), interprétée par la manifestation de l'effet Auger [47]. Ici, la recombinaison Auger fait interagir un exciton avec un trou de la bande de valence, conduisant à la diminution de la photoluminescence.

Il est important de noter que les mesures de photoluminescence ne fournissent pas une preuve directe de la localisation des dopants dans les nanocristaux. L'hypothèse que les variations de l'efficacité de photoluminescence soient liées aux différentes positions des dopants dans les nanocristaux est basée sur la connaissance acquise sur les porteurs libres dans le silicium massif. Ce transfert de connaissances du silicium massif aux nanostructures pourrait être mis en défaut puisqu'un porteur délocalisé dans un nanocristal reste

physiquement confiné dans un nanocristal. La technique qui a permis la localisation des dopants est la Sonde Atomique Tomographique (SAT).

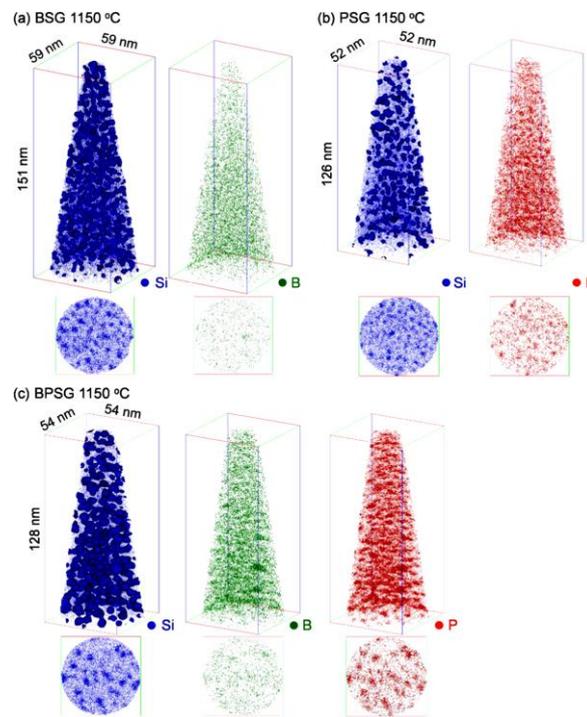


Figure 1.20 : Reconstruction en trois dimensions des nanocristaux dopés au bore et /ou au phosphore insérés dans des matrices de verres borosilicate, phosphosilicaté ou borophosphosilicaté (d'après Nomoto et al. [40]).

Nomoto et al. [40] ont préparé par pulvérisation des nanocristaux dopés au bore et /ou au phosphore insérés dans des matrices de verre borosilicaté, phosphosilicaté ou borophosphosilicaté. Les concentrations de bore et de phosphore sont estimées respectivement à 0,75 et 1,9 at.%. Sur la figure 1.20, l'analyse montre que, pour des nanocristaux dopés au phosphore et recuits à 1150 °C, la concentration de phosphore augmente rapidement à partir de 1 nm en dehors du nanocristal vers le cœur du nanocristal, suggérant une ségrégation du phosphore dans le cœur et à l'intérieur des nanocristaux. Au contraire, dans le cas des nanocristaux dopés au bore, la concentration décroît lentement de l'interface vers le cœur du nanocristal. L'évolution est comparable pour les nanocristaux codopés, mais un recuit à 1250 °C augmente la ségrégation du bore et du phosphore dans les couches internes au nanocristal, mais proches de la surface.

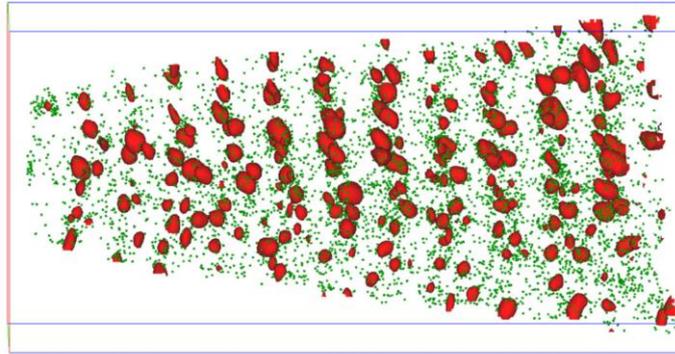


Figure 1.21 : Distribution 3D des nanocristaux dopés au phosphore. Les points verts sont les atomes de phosphore et les points rouges représentent les zones de silicium (d'après Gnaser et al. [41]).

Gnaser et al. [41], ont étudié des nanocristaux de Si de taille moyenne voisine de 4 nm, formés dans une matrice d'oxynitride riche en silicium (SRON), élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (PECVD). La localisation du phosphore dans la couche de SRON a été déterminée en utilisant la technique de la Sonde Atomique Tomographique. Ils montrent un enrichissement de phosphore aux interfaces nanocristaux/matrice comme représenté sur la figure 1.21. De plus, la concentration de phosphore décroît fortement lorsque la taille du nanocristal diminue, confirmant ainsi un effet d'autopurification.

Une autre approche pour synthétiser des nanocristaux est de fabriquer un système multicouche de type $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. La séparation de phases qui se produit lors du traitement thermique résulte en des plans de nanocristaux séparés par des couches de SiO_2 . Avec cette approche, Gutsch et al. [51] ont préparé par PECVD des multicouches à base d'oxynitride de silicium de composition $\text{SiO}_1\text{N}_{0,22}$ et de silice stœchiométrique SiO_2 . Un mélange 95 % Ar -5 % SiH_4 et N_2O étaient utilisés comme gaz précurseurs. De la phosphine a été ajoutée à ces gaz pour le dopage, permettant d'obtenir des concentrations de phosphore variant de 0 à 1,75 %. Cette technique permet d'ajouter des dopants soit dans la couche riche en silicium, soit dans la couche barrière, soit dans les deux couches. La flexibilité de ce procédé permet donc d'ajuster la concentration de dopant dans le système multicouche. Les multicouches ont été recuites 1 h sous azote à 1100 °C pour former les nanocristaux. Certains échantillons ont été soumis à un recuit supplémentaire de 1 h à 450 °C sous un mélange 95 % N_2 - 5 % H_2 pour réduire la densité de défauts. Des expériences SIMS montrent que, quelle que soit le type de couche dans laquelle on introduit le phosphore, celui-ci est localisé dans les couches riches en silicium durant le traitement thermique. Des expériences de photoluminescence montrent que l'intensité émise décroît en fonction du dopage et que le maximum de la bande se décale vers les hautes énergies de 70 meV. Le traitement de passivation est efficace mais cette efficacité diminue fortement avec le dopage, certainement parce que le phosphore a déjà passivé les liaisons pendantes. L'extinction de la photoluminescence est attribuée à l'effet Auger. Du fait de la faible efficacité de dopage au regard de la grande quantité de phosphore introduit dans les nanocristaux, cette équipe suggère, avec des calculs théoriques à l'appui, que les atomes de phosphore sont plutôt insérés dans des sites interstitiels [52, 53].

Perego et al. [54, 55] ont préparé des multicouches SiO/SiO₂ par évaporation à l'aide de canons à électrons. Pour réaliser le dopage, ils ont déposé, également par évaporation, une couche de 0,3 nm de silice contenant 8 % de phosphore à chaque interface SiO/SiO₂. Cette méthode permet de délivrer une quantité contrôlée de phosphore dans les couches. Les échantillons ont été recuits à des températures de 900 et 1000 °C. La microscopie électronique à transmission permet de déterminer le diamètre moyen des nanocristaux, qui est inférieur ou égal à 2 nm. La technique TOF-SIMS (TOF pour time of flight) permet de montrer la ségrégation des atomes de phosphore dans les couches contenant les nanocristaux de Si. L'incorporation des dopants dans les nanocristaux est confirmée par une étude XPS.

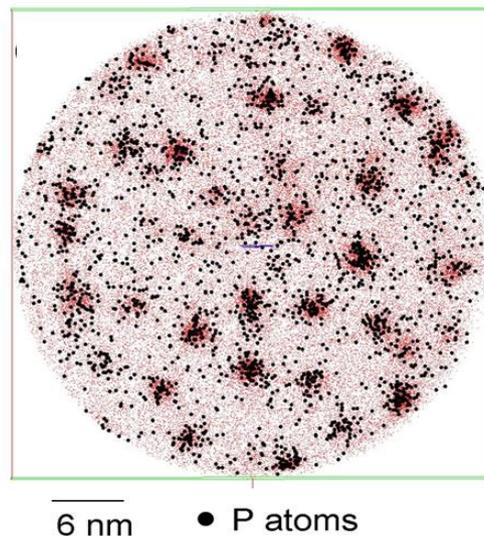


Figure 1.22 : Cartographie bidimensionnelle des nanocristaux de Si dopés au phosphore, les atomes de ³¹P sont montrés par des points noirs et les atomes de Si par des points rouges (d'après Khelifi et al. [56]).

Khelifi et al. [56] ont préparé par co-implantation des nanocristaux de Si dopés au phosphore. Les films obtenus ont été recuits à 1100 °C pendant 4 h sous azote pour former les nanocristaux de silicium, puis à 450 °C pendant 20 min dans un mélange 90 % N₂ – 10 % H₂ pour passiver les défauts d'interface. La figure 1.22 présente des mesures de sonde atomique tomographique réalisées sur les nanocristaux de Si dopés au phosphore, elle met en évidence que les dopants sont introduits dans les nanocristaux, sans accumulation significative aux interfaces avec la matrice [56].

3.2.2 Dopage après la synthèse

Une autre stratégie de dopage consiste à introduire par implantation ionique les dopants après la synthèse des nanocristaux. La concentration de dopants est contrôlée par la dose d'irradiation. L'implantation est généralement suivie par un traitement thermique qui réduit les défauts d'implantation et restaure la structure des nanocristaux qui peuvent être amorphisés durant l'implantation de dopants.

Kovalev et al. [57] ont obtenu des nanocristaux de silicium par implantation d'une couche d'oxyde thermique avec des ions Si puis recuit thermique à 1000 °C pendant 2h. Le dopage est réalisé par implantation d'ions P avec une dose de $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ suivi d'un recuit à 1000 °C pendant 30 min. Une étude XPS montre que les dopants sont alors distribués à la fois dans les nanocristaux et dans la matrice.

Une approche expérimentale alternative a été proposée par Perego et al. [58] et Mastromatteo et al. [59, 60]. Dans leurs expériences, l'incorporation de phosphore est effectuée après leur formation, en apportant une quantité contrôlée de phosphore d'une source de diffusion séparée spatialement. Des nanocristaux de silicium insérés dans une matrice de silice sont donc préparés à partir d'une structure multicouche $\text{SiO}_2/\text{SiO}/\text{SiO}_2$ recuite pendant 1 h à 1150 °C. Une couche très fine (0,4 nm) de silice dopée au phosphore est ensuite déposée sur le film. Elle est elle-même recouverte d'une couche de silice de 20 nm d'épaisseur. Afin de faire diffuser le phosphore sans perturber la structure des nanocristaux, des traitements thermiques sont effectués à des températures inférieures à celle utilisée pour leur synthèse. Ainsi, le transport du phosphore est réalisé dans des conditions d'équilibre, sans les effets cinétiques liés à la formation des nanocristaux.

La combinaison d'études TOF-SIMS et XPS démontrent que, durant le recuit, les atomes de phosphore qui diffusent sont piégés dans la région contenant les nanocristaux et sont incorporés dans le cœur des nanocristaux ou dans les couches proches de la surface. La sensibilité des mesures XPS n'exclut pas la présence de phosphore dans la matrice de silice environnante. La concentration de phosphore est au moins six fois supérieure à la solubilité dans le silicium massif. Ces expériences montrent que le dopage des nanocristaux dans la silice est favorisé du point de vue thermodynamique.

4. Applications des nanocristaux de silicium dopés

4.1 Composants électroniques

Becker et al. [61] ont réalisé une jonction p-n par frittage assisté par un champ électrique à partir de nanocristaux de silicium dopés p et n avec des concentrations respectives de bore et de phosphore de $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Un comportement rectifiant a été observé, mais les performances électriques sont limitées par de grands courants de fuite à travers la jonction p-n [62]. Cette équipe [63] a ensuite étudié le dopage laser de silicium cristallin en déposant à la tournette des nanoparticules de silicium fortement dopées sur le substrat, puis en effectuant un recuit de ces nanoparticules à l'aide d'un laser excimer à 248 nm. En comparaison avec des fours ou des lampes, le laser permet d'incorporer la chaleur à l'endroit précis où cela est nécessaire et les caractéristiques du laser peuvent être ajustées en fonction des applications. La concentration du dopage est 1 %, soit $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, l'épaisseur du film formé par ces nanoparticules est 400 nm, avec une densité de l'ordre de 30 % de celle du silicium massif.

En déposant des nanoparticules dopées au bore ou au phosphore sur des substrats de Si de type complémentaire (n ou p), des diodes ont également été réalisées. Le caractère rectifiant des jonctions, d'une valeur de 227 à $\pm 1 \text{ V}$, a été vérifié par des mesures de caractéristiques courant-tension.

4.2 Composants thermoélectriques

Un composant thermoélectrique performant nécessite à la fois une faible conductivité thermique et une conductivité électrique élevée. Les semi-conducteurs fortement dopés peuvent être de bons candidats pour de tels composants. Ils possèdent une faible conductivité thermique car les phonons sont diffusés par les impuretés et une grande conductivité électrique grâce aux porteurs libres apportés par les dopants.

Des films thermoélectriques ont été fabriqués par Lechner et al. [64] qui ont déposé à la tournette des nanoparticules de silicium dopées au bore ou au phosphore sur des substrats flexibles de plastique et les ont recuits avec un laser pulsé. Ils ont obtenu des films conducteurs de type p ou n pour des fluences supérieures à 60 mJ/cm^2 . Pour les deux types de dopage, le pouvoir thermoélectrique présente un maximum pour des dopages de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} avec un coefficient Seebeck d'environ $300 \text{ } \mu\text{V/K}$ pour une différence de température appliquée de 320 K. Puisque la conductivité thermique des couches est réduite par pratiquement le même facteur comparé au silicium cristallin que la conductivité électrique, ces résultats semblent prometteurs pour appliquer de telles couches nanocristallines dans des composants thermoélectriques sous forme de films minces.

4.3 Télécommunications optiques

En plus de la luminescence liée aux excitons, une bande de luminescence large a été observée entre 0,8 et 1,0 eV pour différents systèmes de nanocristaux de silicium. Cette luminescence a généralement été attribuée à des liaisons pendantes présentes à l'interface entre le nanocristal et la silice environnante. D'après certains auteurs, cette luminescence peut aussi être ajustée avec la taille des nanocristaux. Cette luminescence montre une forte extinction avec la température et l'intensité de la luminescence est extrêmement faible à température ambiante. Si une luminescence efficace dans le domaine infrarouge pouvait être obtenue à température ambiante, les applications des nanocristaux pourraient être étendues aux télécommunications optiques puisque les télécommunications avec des fibres à base de silice utilisent de la lumière dans le domaine de longueurs d'onde allant de 1,3 à $1,5 \text{ } \mu\text{m}$.

Pour réaliser cet objectif, on peut introduire des atomes luminescents parmi une assemblée de nanocristaux de silicium et exciter indirectement ces atomes par transfert d'énergie. C'est ce qui a été démontré avec des atomes d'erbium, qui présentent une très bonne efficacité de luminescence à 0,81 eV à température ambiante.

Une autre approche pour obtenir de la luminescence dans le domaine infrarouge serait de contrôler la structure de bandes électroniques des nanocristaux en les dopant avec des impuretés correspondant à des niveaux d'énergie peu profonds. En effet, le dopage va causer la formation d'états d'impuretés dans la bande interdite des nanocristaux et la transition entre ces états et la bande de conduction ou la bande de valence pourrait montrer de la luminescence avec une énergie inférieure à celle de la luminescence de l'exciton dans les nanocristaux. Par contre, comme les bandes de conduction et de valence s'écartent à cause du confinement quantique, cette énergie de luminescence pourrait devenir supérieure à l'énergie de gap. Il serait alors nécessaire de réaliser un dopage

simultané avec des impuretés de type n et de type p. Dans un tel système, des transitions électroniques entre les états donneurs et accepteurs sont alors possible. Si les niveaux énergétiques des impuretés hydrogénoïdes ne sont pas affectés par la taille des nanocristaux, l'énergie de la transition entre les états restera inférieure à celle de la bande interdite.

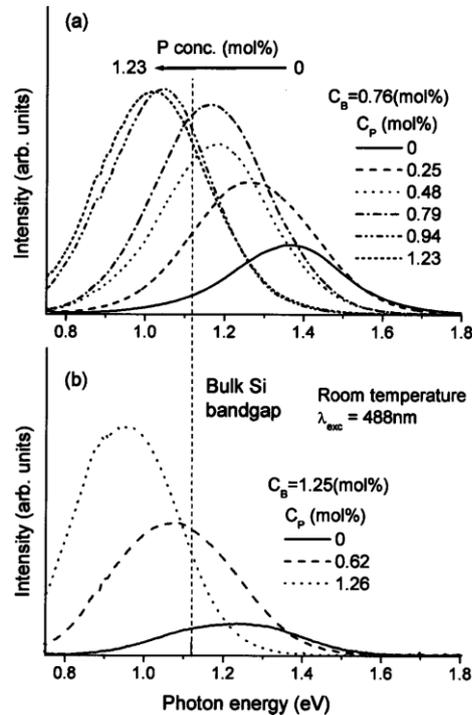


Figure 1.23 : Spectres de photoluminescence des nanocristaux de Si co-dopés bore-phosphore, avec une concentration fixée de (a) bore et de (b) phosphore [65].

Fujii et al. ont mené une étude sur le codopage des nanocristaux de Si dans une matrice de silice [65, 66]. La figure 1.23 montre l'évolution de la photoluminescence obtenue sur des nc-Si co-dopés bore-phosphore. Dans chaque cas, une des deux concentrations en dopant est fixée. Le co-dopage p-n permet une nette augmentation du signal de photoluminescence.

4.4 Plasmonique

La résonance de plasmon de surface localisée (LSPR pour localized surface plasmon resonance) fait référence à des oscillations résonantes de porteurs libres dans des nanoparticules dont la dimension est de l'ordre ou plus faible que la longueur d'onde de la lumière incidente. Il y a eu un intérêt significatif dans l'étude des nanostructures de métaux nobles, en particulier l'or, pour des applications comprenant la génération d'énergie renouvelable, la génération d'électrons chauds, l'imagerie biomédicale, les capteurs et la thérapie médicale. Comme la densité d'électrons libres est fixée dans les métaux, la fréquence plasmonique ne peut être modifiée que par la taille et la morphologie de la nanostructure, et le milieu environnant. Les métaux plasmoniques

les plus courants, comme l'or, l'argent et le cuivre, ont des densités électroniques dans la gamme $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ qui correspond au domaine visible.

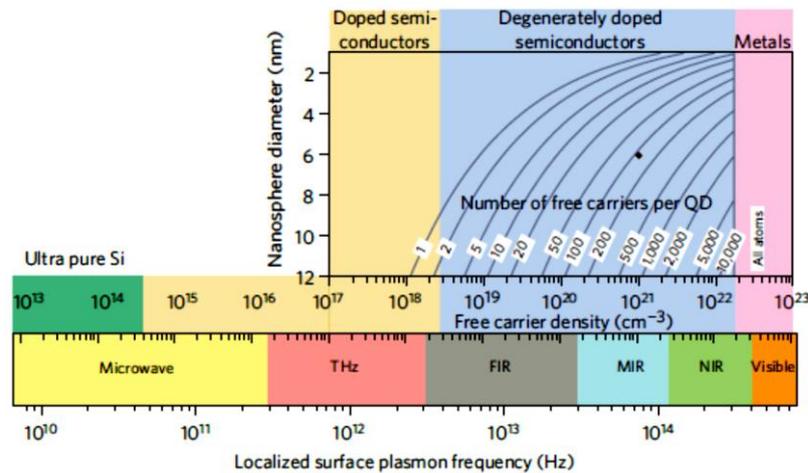


Figure 1.24 : Dépendance de la fréquence des plasmons de surface localisés en fonction de la densité de porteurs libres et des dimensions du nanocrystal (d'après Luther et al. [67]).

Le champ de la plasmonique dans les nanostructures semi-conductrices est plus récent [67]. L'utilisation de semi-conducteurs fortement dopés, dont la densité de porteurs libres est plus faible que celle des métaux nobles, permet d'étendre le spectre des fréquences dans le proche infrarouge et l'infrarouge. Un avantage de ces matériaux est que leur concentration d'électrons libres peut être ajustée par dopage, par changement de température ou en utilisant un changement de structures, permettant ainsi un contrôle actif de leurs propriétés. Des applications importantes de cette classe de matériaux concernent l'imagerie biomédicale, la thérapie photothermique et les matériaux électrochromes.

La figure 1.24 montre la dépendance de la fréquence des plasmons de surface localisés en fonction de la densité de porteurs libres et des dimensions d'une nanoparticule supposée sphérique. La fréquence f_{ps} des plasmons de surface peut être estimée par la relation $f_{ps} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e^* (\epsilon_\infty + 2\epsilon_m)}}$ (équation 1.1) avec N la concentration de porteurs libres, e la charge de l'électron, m_e^* la masse du porteur libre supposée être égale à la masse de l'électron libre, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_∞ la constante diélectrique à hautes fréquences supposée être égale à 10 et ϵ_m la constante diélectrique du milieu prise égale à 2,25 (étude réalisée avec du toluène). La partie inférieure de l'image fait le lien entre la densité de porteurs libres et la fréquence des plasmons ; la partie supérieure montre le nombre d'atomes dopants nécessaires dans une particule de taille comprise entre 2 et 12 nm pour obtenir une densité de porteur libre comprise entre 10^{17} et 10^{23} cm^{-3} . Pour obtenir des plasmons dans le domaine visible, il est nécessaire de travailler avec un matériau dont chaque atome va fournir un électron libre, c'est-à-dire un métal. Pour obtenir des plasmons dans le domaine infrarouge, il faut des densités de porteurs entre 10^{19} et 10^{22} cm^{-3} . En dessous de 10^{19} cm^{-3} , le nombre de porteurs peut être très faible (inférieur à 10 pour un nanocrystal de 10 nm). Des concentrations de porteurs entre 10^{16} et 10^{19} cm^{-3} permettraient d'obtenir des

plasmons dans le domaine des terahertz avec des applications possibles dans l'imagerie et la circuiterie nanophotonique.

Dans le cas des nanocristaux de silicium dopés, les études actuelles n'ont en fait concerné que la démonstration de l'existence de ces plasmons.

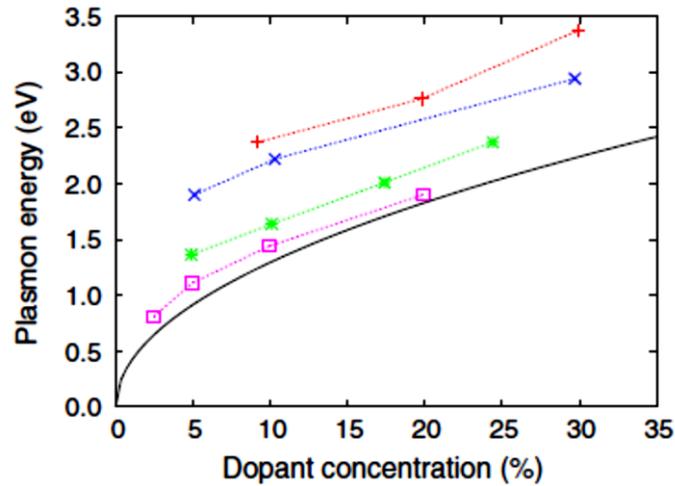


Figure 1.25 : Energie du maximum de la bande d'absorption en fonction de la concentration de dopant pour différents diamètres d'un nanocristal de silicium : 1,8 (+), 2,2 (x), 3,2 (*) et 4,0 (□) nm (d'après Pi et al. [68]).

Afin de comprendre la physique de la formation des plasmons, Pi et al. [68] ont réalisé une étude théorique en utilisant la méthode des liaisons fortes pour déterminer la réponse optique de nanocristaux de silicium hyperdopés avec des concentrations de phosphore jusqu'à 30 %, sans ségrégation des dopants ni relaxation du réseau. Les dopants ne sont pas situés à la surface et sont électriquement actifs à l'intérieur du nanocristal. Les auteurs montrent que la réponse collective des électrons fournis par les atomes de phosphore conduit à une résonance de plasmons de surface localisée quand les nanocristaux contiennent plus de 10 atomes de phosphore. Comme l'indique la figure 1.25, l'énergie des plasmons varie non seulement avec la concentration de dopage, mais aussi avec la taille des nanocristaux. La ligne solide, qui représente l'énergie du plasmon prédite par l'équation 1.1 avec $m_e^* = 0,3m_0$, $\epsilon_\infty = 11,7$ (valeur du silicium massif) et $\epsilon_m = 1$, montre que le comportement déduit du modèle de Drude est cohérent avec ces calculs pour des nanocristaux de diamètre supérieur à 4 nm. En revanche, le remplacement des atomes de phosphore par des liaisons pendantes fait disparaître la résonance plasmonique.

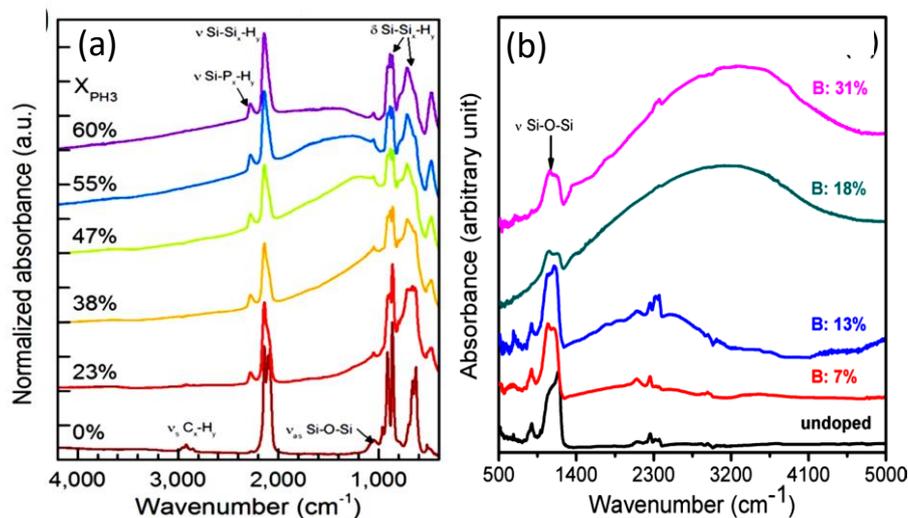


Figure 1.26 : Spectres d'absorption infrarouge de nanocristaux de silicium dopés avec différentes concentrations (a) de phosphore (d'après Rowe et al. [37]) et (b) de bore (d'après Zhou et al. [69]).

Expérimentalement, la seule méthode dans la littérature qui a permis de mettre en évidence la présence de plasmons de surface dans les nanocristaux de Si été la technique de plasma non thermique. Rowe et al. [37] ont montré que la fréquence plasmonique augmentait avec la densité de porteurs libres dans des nanocristaux de silicium dopé avec du phosphore et synthétisés avec une technique de plasma non thermique. La figure 1.26 (a) montre les spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons préparés avec différents pourcentages phosphine/silane. Par des mesures de spectrométrie d'absorption infrarouge, on observe une large bande attribuée aux plasmons de surface entre 600 et 2000 cm^{-1} . Zhou et al. [69] ont effectué une étude comparable avec des nanocristaux dopés avec du bore. Les spectres d'absorption infrarouge de nanocristaux de silicium dopés avec différentes concentrations de bore de 0 à 31 % (Figure 1.26 (b)) montrent une large bande d'absorption qui se déplace de 2000 cm^{-1} pour un dopage à 7 % jusqu'à 3200 cm^{-1} pour un dopage à 31 %. Les auteurs estiment que l'efficacité d'activation des dopants varie entre 3 et 5 %.

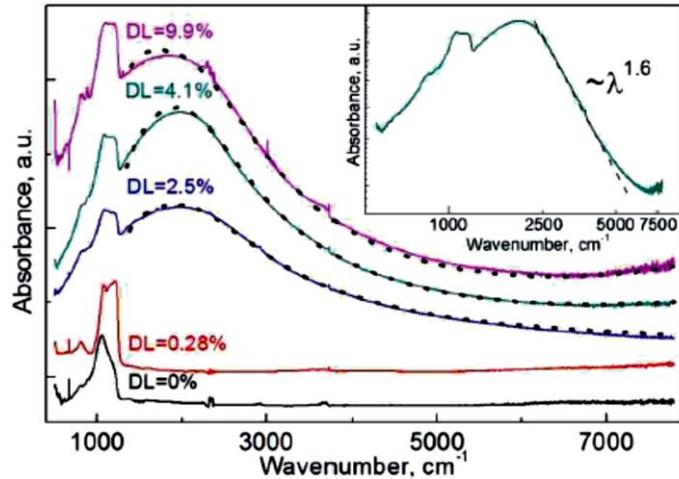


Figure 1.27 : Spectres d'absorption infrarouge de nanocristaux de silicium dopés avec du phosphore. La valeur de DL (doping level) indique le niveau de dopage (d'après Bubenov et al. [70]).

Récemment, Bubenov et al. [70] ont préparé des nanoparticules de silicium par une technique CVD à partir de silane. Les particules ont été oxydées en restant plusieurs jours à l'air puis dopées par recuit dans une ampoule scellée contenant du phosphore. Les poudres ont ensuite été compactées sous forme de pastilles. Pour les nanoparticules fortement dopées, on observe une bande d'absorption infrarouge liée aux plasmons (Figure 1.27). Les particules sont stables à l'air et il n'y a pas de déplacement de la bande de plasmons avec le temps. L'ajustement de cette bande par la formule de Drude permet de déterminer des concentrations de porteurs libres supérieures à 10^{20} cm^{-3} avec des efficacités d'activation atteignant 34 %.

5. Solubilité et diffusivité des dopants P et B

Lors des essais d'hyperdopage, la quantité de dopants introduite dans les nanocristaux peut dépasser les valeurs limites de solubilité dans le silicium massif, ce qui peut conduire à l'apparition de composés. Il est donc nécessaire de connaître les diagrammes de phases des éléments Si et B ainsi que Si et P. Lors de la formation des nanocristaux dopés dans certains systèmes multicouches, les éléments dopants doivent parcourir une certaine distance et traverser des couches barrières pour s'insérer dans les nanocristaux au cours des traitements thermiques. On peut aussi craindre une contamination du substrat de silicium, aussi cette partie développera quelques données sur les coefficients de diffusion dans le silicium ou la silice.

5.1 Le système Si-P

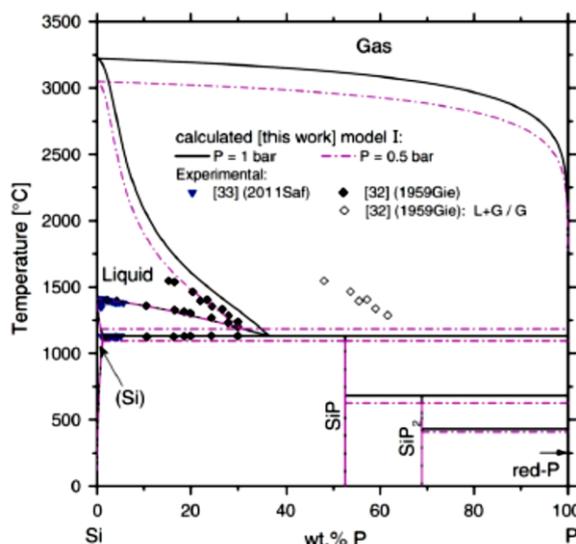


Figure 1.28: Diagramme de phase du système Si-P (d'après Liang et al. [71]).

Le diagramme de phase du système Si-P, récemment revisité par Liang et al. [71] est représenté sur la figure 1.28. Les auteurs ont modélisé les propriétés thermodynamiques et le diagramme de phases du système Si-P en utilisant la méthode Calphad. On observe plusieurs composés, SiP et SiP₂. SiP cristallise dans une structure orthorhombique et SiP₂ peut cristalliser dans une structure orthorhombique ou une structure cubique. Les deux composés SiP et SiP₂, qui se décomposent aux alentours de 1130 °C, ont été observés après traitements thermiques de couches d'oxydes de silicium fortement dopés au phosphore par S. Geiskopf et al. [72, 73]. Les auteurs ont montré en particulier que, pour des concentrations en phosphore supérieures à 3 %, le recuit à 1100 °C d'un alliage SiO_{1,5} conduisait à des nanoparticules de SiP₂ cristallisées dans une structure orthorhombique. La solubilité du phosphore dans le silicium a été déterminée par Solmi et al. [74] qui ont implanté du silicium avec du phosphore à une dose de $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Après recuit sous azote à des températures comprises entre 800 et 1000 °C (afin d'éviter la diffusion du phosphore vers l'extérieur, le début du traitement thermique est réalisé sous un mélange 90 % N₂ – 10 % O₂), ils observent, dans les régions les plus dopées, des particules de SiP. A partir d'une étude par spectrométrie de masse de neutres secondaires (SNMS pour secondary neutral mass spectrometry), les auteurs ont déterminé que la concentration C de phosphore en équilibre avec le composé SiP était donnée par la formule $C = 2,45 \cdot 10^{23} e^{-\frac{0,62}{kT}} \text{ cm}^{-3}$.

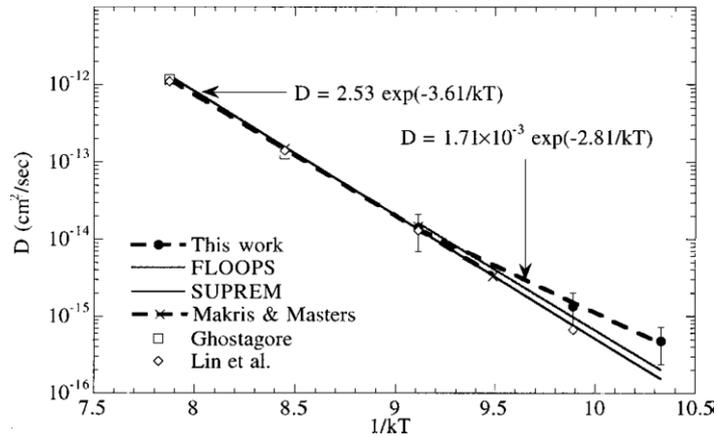


Figure 1.29 : Valeurs des diffusivités du phosphore dans le silicium obtenues par différentes équipes (d’après Haddara et al. [75]).

Haddara et al. [75] ont étudié la diffusion du phosphore dans des substrats de silicium CZ (Czochralski) et FZ (float zone) ainsi que des couches épitaxiées. Les échantillons ont été recuits à 850 °C pendant 1, 2 et 6 jours, à 900 °C pendant 6 h, 2 et 3 jours et à 1000 °C pendant 1, 3 et 5 h. A l’aide de la technique SIMS, ils en déduisent une diffusivité $D_{Si}^P = 1,71 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2,81 \text{ eV}}{kT}\right)$. Leurs résultats sont reportés sur la figure 1.29, en comparaison avec les résultats obtenus par d’autres études. De nombreuses équipes ont étudié la diffusion du phosphore dans une matrice de SiO₂, mais les résultats de ces études restent dispersés, ce qui est attribué à différentes causes comme l’histoire thermique de la matrice qui peut affecter la structure et la population de défauts, la façon dont elle a été formée (oxyde évaporé, oxyde thermique sec ou humide), l’atmosphère dans laquelle elle a été recuite (Ar, N₂ ou O₂), la précision de la méthode d’étude (SIMS, mesures de résistivité, radiotraceur) ou la source de phosphore utilisée (phosphore implanté ou source solide). La diffusion dépend également de la position du phosphore qui peut être incorporé dans les sites tétraédriques de l’oxyde, en substitution du silicium, mais aussi dans des sites interstitiels.

Parmi les études qui permettent de comparer la diffusivité du phosphore dans Si et dans SiO₂, on peut citer celle de Perego et al. [54] qui ont travaillé en 2010 sur des multicouches SiO/SiO₂ en insérant une fine couche de SiO₂ dopé au phosphore aux interfaces. Après recuit, les couches de SiO donnant naissance à un réseau plan de nanocristaux de Si. Une étude TOF-SIMS a permis de montrer que, dans une atmosphère d’azote, le coefficient de diffusion est égal à 10⁻¹⁸ cm².s⁻¹ pour SiO₂ à 900 °C, ce qui correspond à une longueur de diffusion de 0,6 nm pour un recuit de 1 h à 900 °C. Pour du silicium pur, le coefficient de diffusion vaut 10⁻¹⁵ cm².s⁻¹ et la longueur de diffusion devient 20 nm pour le même recuit. Les atomes de phosphore se déplacent donc beaucoup plus facilement dans les régions riches en silicium. De plus, le coefficient de ségrégation du phosphore, c’est-à-dire le rapport entre la concentration dans le silicium et la concentration dans l’oxyde, est très élevé, de l’ordre de 10 d’après Grove et al. [76]. Cette forte valeur et la forte solubilité du phosphore dans le silicium augmente son incorporation dans les régions riches en silicium.

Temperature (°C)	Silicon oxide		Silicon	
	D (cm ² /s)	λ (nm)	D (cm ² /s)	λ (nm)
800	7×10^{-22}	0,01	$1,2 \times 10^{-19}$	0,2
900	3×10^{-20}	0,10	$7,0 \times 10^{-18}$	1,6
1000	7×10^{-19}	0,50	$2,1 \times 10^{-16}$	9,0
1100	1×10^{-17}	2,00	$3,7 \times 10^{-15}$	37,5

Tableau 1.2 : Valeurs des coefficients de diffusion D et des longueurs de diffusion λ après 1 h de recuit des atomes de phosphore dans le silicium et la silice à différentes températures (d'après Perego et al. [55]).

Perego et al. [55] ont donné des valeurs encore plus faibles dans un article ultérieur en 2013. Dans le domaine de températures compris entre 800 et 1200 °C, la diffusivité du silicium dans le silicium et la silice est donnée par les formules $D_{Si}^P = 0,442 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{4,37 \text{ eV}}{kT}\right)$ et $D_{SiO_2}^P = 1,2 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{4,10 \text{ eV}}{kT}\right)$. En guise d'illustration, des valeurs du coefficient de diffusion et les longueurs de diffusion après un recuit d'une heure sont représentées dans le tableau 1.22. Si la température de recuit est inférieure à 700 °C, les atomes de P sont gelés dans la matrice de SiO₂. Par contre, pour des températures supérieures à 1000 °C, la longueur de diffusion des atomes de P est suffisante pour que ceux-ci se déplacent vers des nanocristaux environnants.

5.2 Le système Si-B

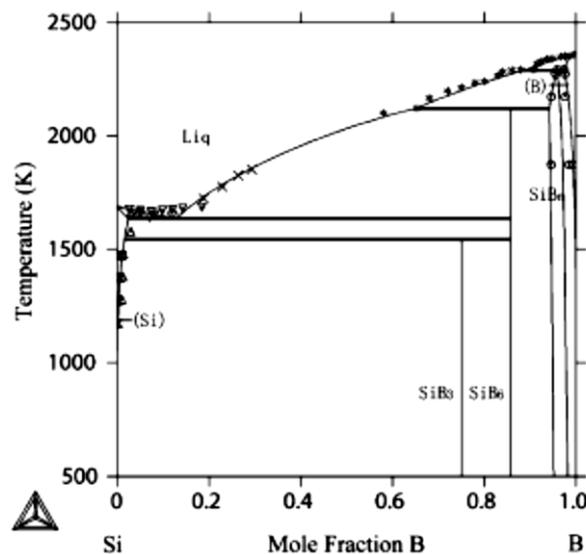


Figure 1.30 : Diagramme de phase du système Si-B (d'après Chen et al. [77]).

Le diagramme de phase du système Si-B a été étudié par Olensinski et al. [78] dès 1984. Il a été recalculé par Chen et al. [77] en 2009 (Figure 1.30). On observe trois composés, SiB₃, SiB₆ et SiB_n, n ayant une valeur élevée. Les composés SiB₃ et SiB₆ ne sont pas stœchiométriques et l'information sur l'étendue des domaines d'homogénéité des phases

est sujette à controverses. Plusieurs groupes ont fait des recherches sur la transformation eutectique, mais la température n'est pas établie de façon très précise autour de 1650 °C.

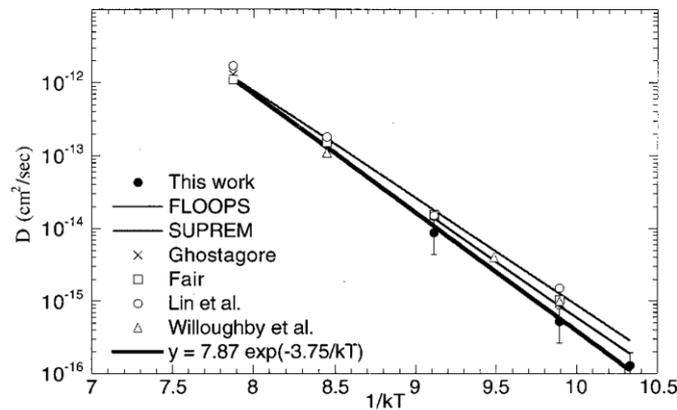


Figure 1.31 : Valeurs de diffusivités du phosphore dans le silicium obtenues par différentes équipes (d'après Haddara et al.[75]).

Haddara et al. [75] ont étudié la diffusion du bore dans des substrats de silicium CZ (Czochralski) et FZ (float zone) ainsi que des couches épitaxiées. Les échantillons ont été recuits à 850 °C pendant 1, 2 et 6 jours, à 900 °C pendant 6 h, 2 et 3 jours et à 1000 °C pendant 1, 3 et 5 h. A l'aide de la technique SIMS, ils en déduisent une diffusivité $D_{Si}^B = 7,87 \exp\left(-\frac{3,75 \text{ eV}}{kT}\right)$. Leurs résultats sont reportés sur la figure 1.31, en comparaison avec les résultats obtenus par d'autres études. Mirabella et al. [79] ont réalisé une revue des études concernant la diffusion du bore dans le silicium. Ils montrent que, dans le silicium cristallin, les chemins microscopiques de la diffusion du bore et les valeurs de diffusivité changent de façon significative avec la position du niveau de Fermi. La diffusion du bore est effectuée dans des conditions intrinsèques avec un mécanisme incluant les auto-interstitiels alors que, dans des conditions extrinsèques (dopage de type p), l'interaction du bore substitutionnel avec des auto-interstitiels doublement chargés positivement est plus probable, conduisant à une augmentation de la diffusion du dopant. Contrairement au cas du phosphore, le coefficient de ségrégation du bore, de l'ordre de 0,3 d'après Grove et al. [76], est inférieur à l'unité. D'après Carvalho et al. [80], le bore n'a pas de préférence entre Si et SiO₂ du point de vue énergétique. Près des interfaces, où les réseaux de Si et SiO₂ présentent des défauts, le bore trouve des positions où ils forment des liaisons stables avec Si et O. Les liaisons pendantes à l'interface pourraient être aussi un piège pour ces atomes.

Une partie du travail de thèse de R. Demoulin [81] a été consacrée à l'étude de l'insertion d'atomes de B dans des matrices de silice contenant des nanocristaux de Si. Les films ont été obtenus par implantation ionique. Les atomes de B sont localisés préférentiellement à l'interface entre les nano-objets et la matrice de silice. Cela a été expliqué par leur forte solubilité dans la silice et par leur diffusion élevée à travers l'interface Si/SiO₂. Une étude a aussi été menée sur des multicouches Si/SiO₂ contenant du bore. Les échantillons ont été préparés par la technique de PECVD. Le B s'est trouvé majoritairement dispersé dans les couches de silice. La diffusion du B vers la silice pourrait

provenir d'une présence majoritaire de B en site interstitiel dans le Si. En revanche, pour des fortes concentrations en B, des composés SiB_x se sont formés dans la couche de Si, de façon similaire à ce qui se produit dans le Si massif.

6. Objectifs de la thèse

Le travail bibliographique réalisé ici montre la complexité du sujet du dopage à l'échelle nanométrique et montre que de nombreuses questions sur le dopage des nanocristaux de silicium restent ouvertes après les premiers travaux significatifs de l'équipe de Fujii, datant d'une vingtaine d'années. La littérature sur le sujet permet cependant de mettre en avant quelques résultats significatifs. Les travaux expérimentaux menés par les différents groupes démontrent en effet la possibilité d'insérer des impuretés de type bore ou phosphore à l'intérieur des nanocristaux de silicium, malgré la thermodynamique du système qui est défavorable à l'insertion des dopants à l'équilibre. Même si une tendance générale semble montrer que le phosphore se situe préférentiellement à l'intérieur des nanocristaux et le bore à l'interface de ceux-ci, quelques résultats se montrent en contradiction avec cette tendance générale. Un autre point important est la démonstration du dopage. Le terme dopage est parfois utilisé de façon abusive car aucune preuve n'est apportée que l'impureté chimique introduite est active. Il n'y a d'ailleurs que très peu de preuves d'activation des impuretés dans la littérature. La spectrométrie de luminescence est souvent utilisée pour faire l'hypothèse que les atomes insérés sont actifs en attribuant la perte du signal de luminescence (dû au confinement quantique) à l'effet Auger et donc à l'activation des impuretés. Cependant, cette interprétation est très indirecte et la perte de luminescence pourrait être due à des défauts induits par l'introduction des impuretés. A ce jour, il n'existe pas de preuve indiscutable, liée à l'émission optique des nanocristaux, de l'activation de dopants. L'obtention d'un signal d'absorption dans le domaine infrarouge et dont l'énergie dépend de la concentration en impuretés est en revanche la démonstration d'une activité électronique collective. Les travaux du groupe de Kortshagen sont la démonstration de l'activation de plasmons au sein des nanocristaux de Si. Des mesures de transport électronique, très utilisées dans les semiconducteurs massifs, pourraient indiquer l'activation des dopants. Cependant des telles techniques sont très difficiles, voire impossibles, à mettre en œuvre en raison des matrices hôtes qui sont isolantes.

Au sein de l'équipe « nanomatériaux pour l'optique », un travail de thèse a déjà été mené sur le dopage avec du phosphore de couches d'oxyde de silicium riches en silicium. En effet Sébastien Geiskopf a étudié l'influence de la concentration en phosphore sur les propriétés optiques de nanocristaux de silicium obtenus par séparation de phase dans des couches de $\text{SiO}_{1.5}:\text{P}$. Il a en particulier montré que l'intensité de luminescence était très dépendante de la concentration en phosphore avec une disparition celle-ci pour les concentrations en phosphore supérieures à 1 at.% dans la couche de $\text{SiO}_{1.5}:\text{P}$. Il a également été montré que, pour des concentrations supérieures à cette valeur, des nanoparticules d'alliages SiP_2 se forment. Ce travail a été également focalisé sur l'étude de la localisation des dopants par des techniques avancées telles que la sonde atomique tomographique et la spectroscopie de perte d'énergie associée à un microscope électronique à transmission.

Dans ce travail de thèse, l'insertion de phosphore et de bore sera étudiée. Concernant le phosphore, l'objectif est de mieux comprendre les propriétés optiques des nanocristaux en lien avec le dopage, dans le but à la fois d'analyser en profondeur les effets de passivation, les effets potentiels de type Auger et les effets induits par les impuretés sur la séparation de phase. On recherchera en particulier toute signature de l'activation des impuretés. Afin de mieux contrôler la taille des nanocristaux, ceux-ci seront élaborés par séparation de phase dans des multicouches $\text{SiO}/\text{SiO}_2\text{:P}$ obtenus par évaporation sous ultravide. On s'intéressera ici exclusivement aux concentrations faibles, c'est-à-dire à celles qui ne donnent pas lieu à la formation d'alliages, soit à des concentrations inférieures à 1 at.% dans la couche déposée. Concernant l'insertion de bore, il s'agira tout d'abord de trouver les conditions de dépôt permettant le contrôle de la concentration et de déterminer l'éventuelle formation d'alliages. Les propriétés optiques seront analysées en fonction de la concentration en impuretés à la fois pour des couches $\text{SiO}_{1.5}\text{:B}$ et des multicouches $\text{SiO}/\text{SiO}_2\text{:B}$. Dans tout le travail une attention particulière sera portée à la localisation des impuretés introduites.

Références du chapitre 1

- [1] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, "Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors," *Physical Review B*, vol. 14, no. 2, pp. 556–582, Jul. 1976.
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, "Optical properties of Si nanocrystals," *physica status solidi (b)*, vol. 215, no. 2, pp. 871–932, 1999.
- [3] A. D. Zdetsis, "A parallel Born-von Karman study of diamond and the diamond type crystals," *Chemical Physics*, vol. 40, no. 3, pp. 345–357, Jul. 1979.
- [4] P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood, "New radiative recombination processes involving neutral donors and acceptors in silicon and germanium," *Physical Review*, vol. 161, no. 3, pp. 711–729, Sep. 1967.
- [5] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, P. J. Reece, and M. Gal, "Efficient silicon light-emitting diodes," *Nature*, vol. 412, no. 6849, Art. no. 6849, Aug. 2001.
- [6] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, and F. Koch, "Breakdown of the k -conservation rule in Si nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 13, pp. 2803–2806, Sep. 1998.
- [7] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon," *Physical Review B*, vol. 48, no. 15, pp. 11024–11036, Oct. 1993.
- [8] 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*, vol. 100, no. 12, p. 123504, Dec. 2006.
- [9] 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*, vol. 82, no. 1, pp. 197–200, Jan. 1999.
- [10] P. M. Fauchet, "Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon," *Journal of Luminescence*, vol. 70, no. 1–6, pp. 294–309, Oct. 1996.
- [11] E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, M. -E. Rueckel, P. J. Caplan, N. M. Johnson, and D. K. Biegelsen, "Electronic traps and P_b centers at the Si/SiO₂ interface: Band-gap energy distribution," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 10, pp. 2844–2849, Nov. 1984.
- [12] G. J. Gerardi, E. H. Poindexter, P. J. Caplan, and N. M. Johnson, "Interface traps and P_b centers in oxidized (100) silicon wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 6, pp. 348–350, Aug. 1986.
- [13] N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, S. T. Chang, E. H. Poindexter, and P. J. Caplan, "Characteristic electronic defects at the Si-SiO₂ interface," *Applied Physics Letters*, vol. 43, no. 6, pp. 563–565, Sep. 1983.

- [14] P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal, and R. R. Razouk, "ESR centers, interface states, and oxide fixed charge in thermally oxidized silicon wafers," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 9, pp. 5847–5854, Sep. 1979.
- [15] A. Stesmans, "Passivation of P_{b0} and P_{b1} interface defects in thermal (100) Si/SiO₂ with molecular hydrogen," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 15, pp. 2076–2078, Apr. 1996.
- [16] Charles Kittel and John Wiley, "Physique de l'état solide." Editeur Dunod, Sep. 2019.
- [17] G. M. Dalpian and J. R. Chelikowsky, "Self-purification in semiconductor nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 22, p. 226802, Jun. 2006.
- [18] J. Ma, S.-H. Wei, N. R. Neale, and A. J. Nozik, "Effect of surface passivation on dopant distribution in Si quantum dots: The case of B and P doping," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 17, p. 173103, Apr. 2011.
- [19] G. Cantele, E. Degoli, E. Luppi, R. Magri, D. Ninno, G. Iadonisi, and S. Ossicini, "First-principles study of n - and p -doped silicon nanoclusters," *Physical Review B*, vol. 72, no. 11, p. 113303, Sep. 2005.
- [20] T.-L. Chan, M. L. Tiago, E. Kaxiras, and J. R. Chelikowsky, "Size Limits on Doping Phosphorus into Silicon Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 8, no. 2, pp. 596–600, Feb. 2008.
- [21] T.-L. Chan, S. B. Zhang, and J. R. Chelikowsky, "An effective one-particle theory for formation energies in doping Si nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 13, p. 133116, Mar. 2011.
- [22] A. Carvalho, M. J. Rayson, and P. R. Briddon, "Effect of oxidation on the doping of silicon nanocrystals with group III and group V elements," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 14, pp. 8243–8250, Apr. 2012.
- [23] A. Carvalho, B. Celikkol, J. Coutinho, and P. R. Briddon, "Surface-phosphorus interaction in Si nanocrystals," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 281, p. 012027, Feb. 2011.
- [24] A. Carvalho, S. Öberg, M. Barroso, M. J. Rayson, and P. Briddon, "P-doping of Si nanoparticles: The effect of oxidation," *physica status solidi (a)*, vol. 209, no. 10, pp. 1847–1850, 2012.
- [25] Z. Ni, X. Pi, and D. Yang, "Doping Si nanocrystals embedded in SiO₂ with P in the framework of density functional theory," *Physical Review B*, vol. 89, no. 3, p. 035312, Jan. 2014.
- [26] Z. Ni, X. Pi, S. Cottenier, and D. Yang, "Density functional theory study on the B doping and B/P codoping of Si nanocrystals embedded in SiO₂," *Physical Review B*, vol. 95, no. 7, p. 075307, Feb. 2017.

- [27] R. Guerra and S. Ossicini, "Preferential positioning of dopants and co-dopants in embedded and freestanding Si nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 11, pp. 4404–4409, Mar. 2014.
- [28] N. Garcia-Castello, S. Illera, J. D. Prades, S. Ossicini, A. Cirera, and R. Guerra, "Energetics and carrier transport in doped Si/SiO₂ quantum dots," *Nanoscale*, vol. 7, no. 29, pp. 12564–12571, 2015.
- [29] 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*, vol. 87, no. 17, p. 173120, Oct. 2005.
- [30] X. Pi, X. Chen, and D. Yang, "First-principles study of 2.2 nm silicon nanocrystals doped with boron," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 20, pp. 9838–9843, May 2011.
- [31] X. Chen, X. Pi, and D. Yang, "Critical role of dopant location for P-doped Si nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 3, pp. 661–666, Jan. 2011.
- [32] L. Mangolini, "Synthesis, properties, and applications of silicon nanocrystals," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 31, no. 2, p. 020801, Mar. 2013.
- [33] S. Zhou, Y. Ding, X. Pi, and T. Nozaki, "Doped silicon nanocrystals from organic dopant precursor by a SiCl₄-based high frequency nonthermal plasma," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 18, p. 183110, Nov. 2014.
- [34] S. Zhou, X. Pi, Z. Ni, Q. Luan, Y. Jiang, C. Jin, T. Nozaki, and D. Yang, "Boron- and phosphorus-hyperdoped silicon nanocrystals," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 32, no. 2, pp. 213–221, 2015.
- [35] X. D. Pi, R. Gresback, R. W. Liptak, S. A. Campbell, and U. Kortshagen, "Doping efficiency, dopant location, and oxidation of Si nanocrystals," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 12, p. 123102, Mar. 2008.
- [36] A. R. Stegner, R. N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt, "Doping efficiency in freestanding silicon nanocrystals from the gas phase: Phosphorus incorporation and defect-induced compensation," *Physical Review B*, vol. 80, no. 16, p. 165326, Oct. 2009.
- [37] D. J. Rowe, J. S. Jeong, K. A. Mkhoyan, and U. R. Kortshagen, "Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance," *Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance*, vol. 13, no. 3, pp. 1317–1322, Mar. 2013.
- [38] K. Fujio, M. Fujii, K. Sumida, S. Hayashi, M. Fujisawa, and H. Ohta, "Electron spin resonance studies of P and B codoped Si nanocrystals," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 2, p. 021920, Jul. 2008.

- [39] Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "Doping of B atoms into Si nanocrystals prepared by rf cosputtering," *Solid State Communications*, vol. 100, no. 4, pp. 227–230, Oct. 1996.
- [40] K. Nomoto, H. Sugimoto, A. Breen, A. V. Ceguerra, T. Kanno, S. P. Ringer, I. P. Wurfl, G. Conibeer, and M. Fujii, "Atom probe tomography analysis of boron and/or phosphorus distribution in doped silicon nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 31, pp. 17845–17852, Aug. 2016.
- [41] H. Gnaser, S. Gutsch, M. Wahl, R. Schiller, M. Kopnarski, D. Hiller, and M. Zacharias, "Phosphorus doping of Si nanocrystals embedded in silicon oxynitride determined by atom probe tomography," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 3, p. 034304, Jan. 2014.
- [42] T. Nakamura, S. Adachi, M. Fujii, K. Miura, and S. Yamamoto, "Phosphorus and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation: Photoluminescence properties," *Physical Review B*, vol. 85, no. 4, p. 045441, Jan. 2012.
- [43] Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "Preparation and Raman study of B-doped Si microcrystals," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 217–218, pp. 155–158, Oct. 1996.
- [44] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona, "Raman study of the interaction between localized vibrations and electronic excitations in boron-doped silicon," *Physical Review B*, vol. 9, no. 10, pp. 4344–4350, May 1974.
- [45] M. Xie, D. Li, L. Chen, F. Wang, X. Zhu, and D. Yang, "The location and doping effect of boron in Si nanocrystals embedded silicon oxide film," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 12, p. 123108, Mar. 2013.
- [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*, vol. 89, no. 20, p. 206805, Oct. 2002.
- [47] M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 12, pp. 7953–7957, Jun. 1998.
- [48] 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*, vol. 75, no. 2, pp. 184–186, Jul. 1999.
- [49] 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*, vol. 62, no. 19, pp. 12625–12627, Nov. 2000.
- [50] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, and S. Hayashi, "Control of photoluminescence properties of Si nanocrystals by simultaneously doping n- and p-type impurities," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 7, pp. 1158–1160, Aug. 2004.

- [51] 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*, vol. 100, no. 23, p. 233115, Jun. 2012.
- [52] S. Gutsch, J. Laube, D. Hiller, W. Bock, M. Wahl, M. Kopnarski, H. Gnaser, B. Puthen-Veettil, and M. Zacharias, "Electronic properties of phosphorus doped silicon nanocrystals embedded in SiO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 11, p. 113103, Mar. 2015.
- [53] D. König, S. Gutsch, H. Gnaser, M. Wahl, M. Kopnarski, J. Göttlicher, R. Steininger, M. Zacharias, and D. Hiller, "Location and Electronic Nature of Phosphorus in the Si Nanocrystal – SiO₂ System," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, May 2015.
- [54] M. Perego, C. Bonafos, and M. Fanciulli, "Phosphorus doping of ultra-small silicon nanocrystals," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 2, p. 025602, Jan. 2010.
- [55] M. Perego, G. Seguini, and M. Fanciulli, "ToF-SIMS study of phosphorus diffusion in low-dimensional silicon structures," *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, no. 1, pp. 386–389, 2013.
- [56] R. Khelifi, D. Mathiot, R. Gupta, D. Muller, M. Roussel, and S. Duguay, "Efficient n-type doping of Si nanocrystals embedded in SiO₂ by ion beam synthesis," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 1, p. 013116, Jan. 2013.
- [57] A. I. Kovalev, D. L. Wainstein, D. I. Tetelbaum, W. Hornig, and Yu. N. Kucherehko, "Investigation of the electronic structure of the phosphorus-doped Si and SiO₂:Si quantum dots by XPS and HREELS methods," *Surface and Interface Analysis*, vol. 36, no. 8, pp. 959–962, Aug. 2004.
- [58] M. Perego, G. Seguini, E. Arduca, J. Frascaroli, D. De Salvador, M. Mastromatteo, A. Carnera, G. Nicotra, M. Scuderi, C. Spinella, G. Impellizzeri, C. Lenardi, and E. Napolitani, "Thermodynamic stability of high phosphorus concentration in silicon nanostructures," *Nanoscale*, vol. 7, no. 34, pp. 14469–14475, 2015.
- [59] M. Mastromatteo, E. Arduca, E. Napolitani, G. Nicotra, D. D. Salvador, L. Bacci, J. Frascaroli, G. Seguini, M. Scuderi, G. Impellizzeri, C. Spinella, M. Perego, and A. Carnera, "Quantification of phosphorus diffusion and incorporation in silicon nanocrystals embedded in silicon oxide," *Surface and Interface Analysis*, vol. 46, no. S1, pp. 393–396, 2014.
- [60] M. Mastromatteo, D. De Salvador, E. Napolitani, E. Arduca, G. Seguini, J. Frascaroli, M. Perego, G. Nicotra, C. Spinella, C. Lenardi, and A. Carnera, "Modeling of phosphorus diffusion in silicon oxide and incorporation in silicon nanocrystals," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 16, pp. 3531–3539, 2016.
- [61] A. Becker, G. Schierning, R. Theissmann, M. Meseth, N. Benson, R. Schmechel, D. Schwesig, N. Petermann, H. Wiggers, and P. Ziolkowski, "A sintered nanoparticle p-n junction observed by a Seebeck microscan," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 5, p. 054320, Mar. 2012.

- [62] M. Meseth, P. Ziolkowski, G. Schierning, R. Theissmann, N. Petermann, H. Wiggers, N. Benson, and R. Schmechel, "The realization of a pn-diode using only silicon nanoparticles," *Scripta Materialia*, vol. 67, no. 3, pp. 265–268, Aug. 2012.
- [63] M. Meseth, B. C. Kunert, L. Bitzer, F. Kunze, S. Meyer, F. Kiefer, M. Dehnen, H. Orthner, N. Petermann, M. Kummer, H. Wiggers, N.-P. Harder, N. Benson, and R. Schmechel, "Excimer laser doping using highly doped silicon nanoparticles," *physica status solidi (a)*, vol. 210, no. 11, pp. 2456–2462, 2013.
- [64] R. Lechner, H. Wiggers, A. Ebbers, J. Steiger, M. S. Brandt, and M. Stutzmann, "Thermoelectric effect in laser annealed printed nanocrystalline silicon layers," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 1, no. 6, pp. 262–264, 2007.
- [65] M. Fujii, K. Toshiakiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, and S. Hayashi, "Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 3, pp. 1990–1995, Aug. 2003.
- [66] M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, and S. Hayashi, "Photoluminescence from impurity codoped and compensated Si nanocrystals," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 21, p. 211919, Nov. 2005.
- [67] J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, "Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots," *Nature Materials*, vol. 10, no. 5, Art. no. 5, May 2011.
- [68] X. Pi and C. Delerue, "Tight-binding calculations of the optical response of optimally P-doped Si nanocrystals: A model for localized surface plasmon resonance," *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 17, p. 177402, Oct. 2013.
- [69] S. Zhou, X. Pi, Z. Ni, Y. Ding, Y. Jiang, C. Jin, C. Delerue, D. Yang, and T. Nozaki, "Comparative study on the localized surface plasmon resonance of boron- and phosphorus-doped silicon nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 378–386, Jan. 2015.
- [70] S. S. Bubenov, S. G. Dorofeev, A. A. Eliseev, N. N. Kononov, A. V. Garshev, N. E. Mordvinova, and O. I. Lebedev, "Diffusion doping route to plasmonic Si/SiO_x nanoparticles," *RSC Advances*, vol. 8, no. 34, pp. 18896–18903, 2018.
- [71] S.-M. Liang and R. Schmid-Fetzer, "Modeling of thermodynamic properties and phase equilibria of the Si-P system," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 35, no. 1, pp. 24–35, Feb. 2014.
- [72] S. Geiskopf, M. Stoffel, X. Devaux, E. André, C. Carteret, A. Bouché, M. Vergnat, and H. Rinnert, "Formation of SiP₂ nanocrystals embedded in SiO₂ from phosphorus-rich SiO_{1.5} thin films," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 14, pp. 7973–7978, Apr. 2020.
- [73] Sébastien Geiskopf, "Etude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore." PhD thesis, Université de Lorraine, 2019.

- [74] 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*, vol. 53, no. 12, pp. 7836–7841, Mar. 1996.
- [75] Y. M. Haddara, B. T. Folmer, M. E. Law, and T. Buyuklimanli, "Accurate measurements of the intrinsic diffusivities of boron and phosphorus in silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 13, pp. 1976–1978, Sep. 2000.
- [76] A. S. Grove, O. Leistiko, and C. T. Sah, "Redistribution of acceptor and donor impurities during thermal oxidation of silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 9, pp. 2695–2701, Sep. 1964.
- [77] H. M. Chen, H. Y. Qi, F. Zheng, L. B. Liu, and Z. P. Jin, "Thermodynamic assessment of the B–C–Si system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 481, no. 1–2, pp. 182–189, Jul. 2009.
- [78] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, "The B–Si (Boron-Silicon) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 5, pp. 478–484, Oct. 1984.
- [79] S. Mirabella, D. De Salvador, E. Napolitani, E. Bruno, and F. Priolo, "Mechanisms of boron diffusion in silicon and germanium," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 3, p. 031101, Jan. 2013.
- [80] A. Carvalho, S. Öberg, M. Barroso, M. J. Rayson, and P. Briddon, "Boron doped Si nanoparticles: the effect of oxidation," *physica status solidi (b)*, vol. 250, no. 9, pp. 1799–1803, 2013.
- [81] Remi Demoulin, "Etude structurale et cartographie du dopage dans des oxydes nanostructurés à base de silicium." PhD thesis, Université de Rouen Normandie, 2020.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

1. Préparation des échantillons	69
1.1 Evaporation sous ultravide	69
1.2 Etalonnage des sources d'évaporation.....	70
1.3 Introduction de bore.....	71
1.4 Introduction du phosphore.....	73
1.5 Four à recuit rapide.....	76
2. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	77
3. Microscopie électronique à transmission	78
3.1 Préparation des échantillons	78
3.2 Microscopie électronique à transmission.....	78
3.3 Microscopie électronique à balayage en transmission	80
3.4 Spectroscopies associées à la microscopie électronique	81
3.5 Dispositif expérimental	86
4. Sonde atomique tomographique	87
5. Spectroscopie d'absorption infrarouge	88
5.1 Principe	88
5.2 Dispositif expérimental	90
6. Spectroscopie Raman	90
6.1 Principe	90
6.2 Dispositif expérimental	91
7. Spectroscopie de photoluminescence	91
7.1 Description de la méthode	91
7.2 Spectroscopie d'émission	91
7.3 Spectroscopie d'excitation.....	92
7.4 Spectroscopie résolue en temps.....	93

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales, que ce soit pour l'élaboration des échantillons (évaporation sous ultravide, recuits), la caractérisation de leur structure atomique (SIMS, microscopie électronique, sonde atomique tomographique), la caractérisation vibrationnelle (spectrométrie d'absorption infrarouge, spectroscopie Raman) ou l'étude de leurs propriétés de photoluminescence. Les principes généraux de ces différentes techniques et la description des appareillages utilisés sont résumés dans ce chapitre. Nous avons davantage précisé les techniques qui nous ont demandé un développement expérimental, comme par exemple l'évaporation du bore, ou des traitements particuliers des données, comme cela a été le cas pour la microscopie électronique.

1. Préparation des échantillons

1.1 Evaporation sous ultravide

Les couches minces ont été élaborées par évaporation dans des conditions d'ultravide avec une pression limite de 10^{-10} Torr. Le bâti d'évaporation (Figure 2.1) est composé de deux parties distinctes couplées par une vanne manuelle : un sas d'introduction et une chambre de dépôt. Le sas d'introduction permet de stocker jusqu'à quatre substrats fixés sur des blocs de molybdène servant de support. Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe primaire puis d'une pompe turbomoléculaire. Une fois le vide secondaire atteint, un manipulateur permet de transférer les substrats dans la chambre d'évaporation. La chambre de dépôt est cylindrique de diamètre 500 mm en acier inoxydable. Celle-ci comprend deux piquages pour les canons à électrons monocreuset, un piquage pour le canon à électrons multicreuset, et quatre piquages pour des cellules d'effusion. L'étuvage est réalisé à une température de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'une lampe interne. Le vide est réalisé à l'aide des pompes du sas, puis d'une pompe cryogénique pour atteindre une pression limite de 10^{-10} Torr. Le manipulateur est équipé d'une platine rotative qui permet d'uniformiser les couches pendant les phases de dépôt et d'un élément chauffant.

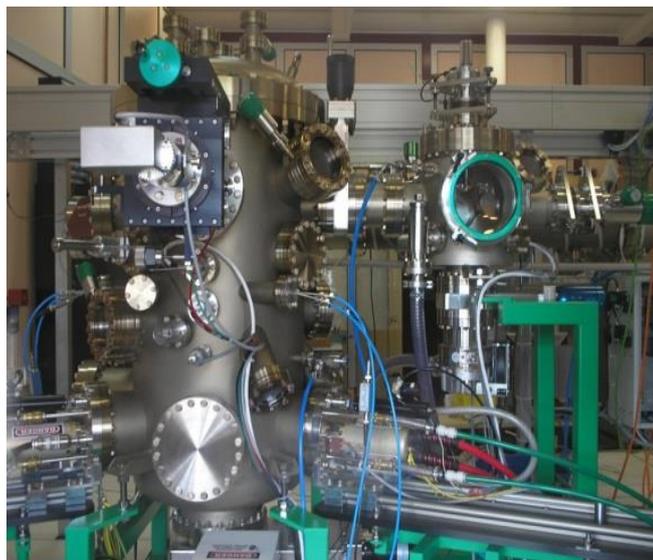


Figure 2.1 : Photographie du bâtiment d'évaporation.

Les canons à électrons permettent de co-évaporer des grains 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 des alliages de composition SiO_{1,5}. En ouvrant et fermant les caches au-dessus des sources, il a également été possible de préparer des multicouches de type SiO/SiO₂. Pour l'introduction de bore dans les couches, nous avons utilisé une cellule d'effusion pour les faibles concentrations en bore et un canon à électrons pour les concentrations élevées. Pour l'introduction de phosphore, nous avons utilisé une cellule à décomposition de GaP.

1.2 Etalonnage des sources d'évaporation

La détermination des épaisseurs et de la composition atomique des alliages nécessite de connaître le nombre d'atomes de chaque élément déposé sur le substrat. Nous avons pour cela utilisé des oscillateurs à quartz qui sont sensibles à la masse du matériau déposé. Connaissant la densité du matériau, on en déduit l'épaisseur du film et la vitesse de dépôt. La fréquence mesurée par l'oscillateur est reliée à l'épaisseur du film par la relation $e = \frac{N_q d_q}{d f_q^2} (f_q - f_c)$ avec e l'épaisseur du film, d_q la densité du quartz, d la densité du film, $N_q = f_q e_q$ une constante égale à la moitié de la vitesse de l'onde de cisaillement dans la direction de l'épaisseur e_q du cristal, f_q la fréquence de résonance du cristal non chargé, f_c la fréquence de résonance du cristal chargé. Les expériences ont montré que cette relation n'est valable que pour des variations relatives de fréquences inférieures à 2 %.

Afin d'augmenter la précision de ces microbalances, une seconde génération de quartz a été utilisée. Lors de la détermination de l'épaisseur, la relation empirique entre l'épaisseur et la période est $e = \frac{N_q d_q}{d} (t_c - t_q)$ avec les périodes $t_c = \frac{1}{f_c}$ et $t_q = \frac{1}{f_q}$. Cette relation est correcte pour des variations relatives de fréquence inférieures à 5%. Cette limite fut repoussée lorsque Miller et Bolef [1] en 1968, ont traité le système quartz-film comme un résonateur acoustique à une dimension. Les propriétés élastiques du film déposé interviennent alors dans l'équation qui devient $e = \frac{N_q d_q}{\pi d f_c Z} \tan^{-1} \left(Z \left(\frac{\pi(f_q - f_c)}{f_q} \right) \right)$ en introduisant le rapport des impédances acoustique du quartz et du film $Z = \left(\frac{d_q \mu_q}{d \mu_f} \right)^{\frac{1}{2}}$, μ_q et μ_f étant leur module de cisaillement respectif. Les résultats expérimentaux [2, 3] montrent que, si la densité et la valeur de Z du film déposé sont connues, cette équation est remarquablement correcte dans la détermination de l'épaisseur du film, les variations de fréquence pouvant atteindre 30% de la valeur initiale. Nous avons utilisé les valeurs de Z listées dans la notice du fournisseur de la balance à quartz. La position du quartz n'est cependant pas géométriquement équivalente à celle du substrat. Il est donc nécessaire de déterminer le facteur géométrique donnant la relation entre l'épaisseur déposée au centre du substrat et l'épaisseur donnée par le quartz qui est située au-dessus de la source d'évaporation. Ce facteur est obtenu en mesurant simultanément la vitesse de dépôt entre le quartz situé au-dessus de la source est un quartz mobile placé à l'endroit du centre du porte-substrat, celui-ci pouvant pivoter pour laisser cette position disponible. Nous avons

mesuré ce facteur lors de la première expérience et considéré que ce facteur était constant pour la suite de l'étude. Le porte-substrat étant tournant, nous avons considéré que les caractéristiques de la couche sont identiques en tous les points du substrat. La détermination des épaisseurs présente également une incertitude du fait que la densité d'une couche mince peut être différente de celle d'une couche massive, notamment pour les faibles épaisseurs. De plus, la densité d'un élément amorphe est différente de celle du matériau massif. Cette densité varie également avec les traitements thermiques qui vont provoquer une densification du matériau. Certains éléments, comme l'étain, présentent également un coefficient de collage différent de l'unité lorsque la température du substrat est élevée, donc différente de celle du quartz qui est refroidi à l'eau. On peut également supposer que d'autres éléments ont des coefficients qui varient avec la nature du substrat. Cette question se pose pour le phosphore qui n'a pas été mesurable avec ces oscillateurs à quartz alors qu'il peut être introduit en grande quantité dans le film.

1.3 Introduction de bore

L'introduction de bore dans les films peut être réalisée à partir d'un alliage comme B_2O_3 ou avec du bore pur. Le dépôt de B_2O_3 peut être réalisé dans une cellule d'effusion ou dans un canon à électrons. Sa température de fusion est $450\text{ }^\circ\text{C}$, la pression de vapeur est 10^{-4} Torr à $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Le matériau est donc liquide lors de l'évaporation. Le dépôt de bore pur nécessite des températures plus élevées. La température de fusion du bore est $2300\text{ }^\circ\text{C}$, la pression de vapeur est 10^{-8} Torr à $1278\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-6} Torr à $1548\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-4} Torr à $1797\text{ }^\circ\text{C}$. Le dépôt de bore pur sera donc réalisé suite à un phénomène de sublimation. Lorsqu'on évapore un oxyde, il est souvent compliqué de savoir quelles sont les entités réellement déposées sur le substrat puisque l'oxyde peut se fragmenter lors de l'évaporation et le film déposé ne présente pas la stœchiométrie du matériau évaporé. Dans le cas de B_2O_3 , Sasaki et al. [4] affirment que l'espèce prédominante dans la phase gazeuse est B_2O_3 . Cette difficulté n'existe pas lorsqu'on évapore du bore pur, matériau qui a été évaporé à partir d'un canon à électrons dans plusieurs études, notamment dans la préparation de l'alliage supraconducteur MgB_2 [5, 6, 7, 8]. Sardela et al. ont également dopé du silicium en chauffant directement le bore dans un creuset en graphite [9].

Afin de mieux contrôler les concentrations de bore et d'oxygène dans les films, et aussi éviter des contaminations éventuelles entre l'alliage B_2O_3 liquide et le creuset, nous avons réalisé cette étude en évaporant du bore pur à partir d'un canon à électrons pour les concentrations en bore élevées et à partir d'une cellule d'effusion pour les faibles concentrations en bore (vitesses de dépôt inférieures à $0,1\text{ \AA/s}$), la balance à quartz régulant la puissance du canon à électrons ne permettant pas de contrôler les vitesses de dépôt trop faibles.

Pour l'évaporation à partir de la cellule d'effusion, il a été nécessaire d'étalonner la cellule en mesurant la vitesse de dépôt pour des températures élevées. Pour des concentrations de bore très faibles, nous avons extrapolé les mesures pour connaître la température de la cellule correspondant à la vitesse de dépôt désirée. En effet, la pression de vapeur saturante des matériaux peut généralement s'écrire sous la forme

$\ln P = A + \frac{B}{T} + D \ln T$. Le troisième terme étant négligeable en valeur numérique par rapport aux deux premiers, on a $\ln P = A + \frac{B}{T}$. Lors de la sublimation du solide, la pression de l'enceinte est quasiment nulle. La vitesse d'évaporation, qui est supposée proportionnelle à la différence entre la pression de vapeur saturante et la pression de vapeur dans l'enceinte, peut donc être considérée comme proportionnelle à la pression de vapeur saturante : $v_{\text{évap.}} = kP$ d'où $\ln v_{\text{évap.}} = A' + \frac{B'}{T}$. La vitesse de dépôt sera considérée proportionnelle à la vitesse d'évaporation.

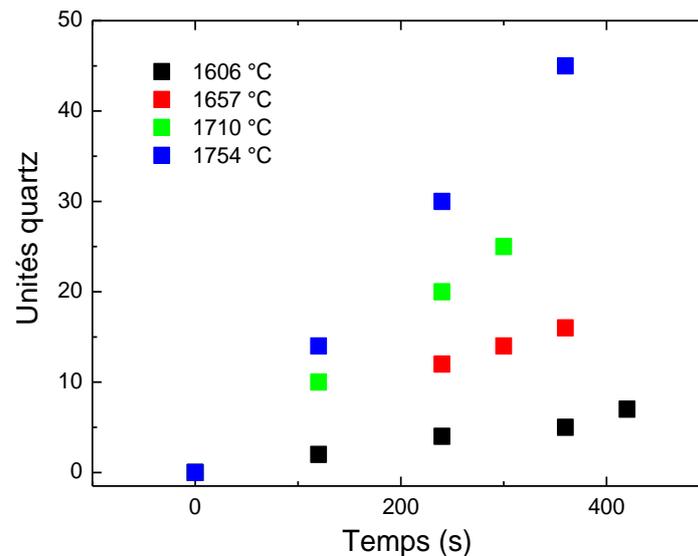


Figure 2.2: Epaisseur déposée en fonction du temps pour différentes températures de la cellule d'effusion.

Pour vérifier cette formule et déterminer les valeurs de ses constantes, nous avons donc évaporé des grains de bore à partir d'une cellule d'effusion et mesuré la vitesse de dépôt en fonction de la température de la cellule, lorsque celle-ci était mesurable. La figure 2.2 montre que l'épaisseur varie bien linéairement avec le temps, pour une température de cellule donnée, et que la vitesse de dépôt augmente avec la température.

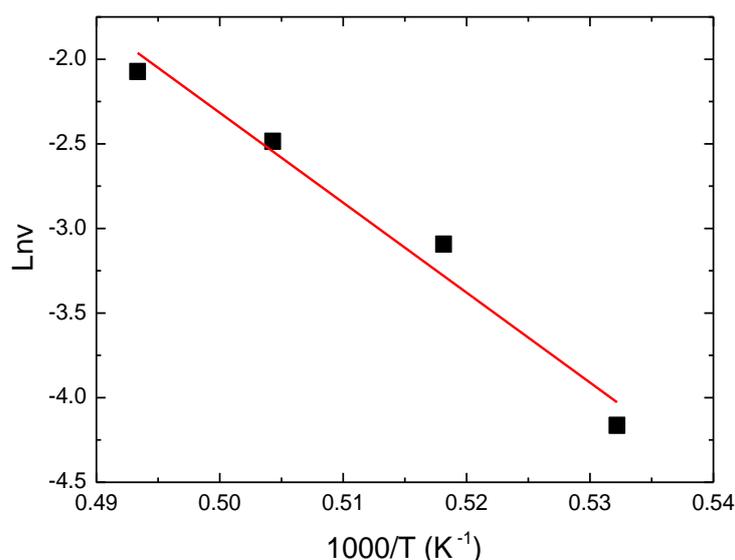


Figure 2.3: Tracé de la vitesse de dépôt suivant une loi d'Arrhenius.

Le tracé des données suivant une loi d'Arrhenius (Figure 2.3) conduit à la relation $\ln v = 24,25 - \frac{53140}{T}$, ce qui correspond à une énergie d'activation E_a vérifiant $\frac{E_a}{k} = 53140$ soit $E_a = 53140 \times 1,3810^{-23} \text{ J/at} = 53140 \times 1,3810^{-23} \times 6,0210^{23} = 441 \text{ kJ/mol}$ ou $E_a = 5314 \times \frac{1,3810^{-23}}{1,610^{-19}} = 4,58 \text{ eV/at}$. Cette énergie est très proche de celle indiquée dans la littérature (480 kJ/mol à 1 atm et 4000 °C) [10].

Pour les concentrations en bore élevées, l'évaporation de bore avec le canon à électrons a été difficile car il est nécessaire de chauffer le bore à très hautes températures, voisines de 1800 °C (la température de fusion du bore étant 2300 °C, l'évaporation est en fait un phénomène de sublimation). Ces hautes températures ont posé des problèmes de régulation car la chaleur émise par le creuset perturbe le fonctionnement des quartz et il a été très difficile, voire impossible, d'obtenir une bonne régulation des balances à quartz. Nous avons donc travaillé en imposant manuellement la puissance du canon à électrons, ce qui a permis de travailler avec des vitesses de dépôt quasiment constantes, les balances à quartz ne servant qu'à mesurer l'épaisseur du dépôt au cours du temps.

1.4 Introduction du phosphore

Pour le dépôt de phosphore, nous avons décomposé des cristaux de GaP dans une cellule d'effusion du fournisseur MBE-Komponenten GmbH. Les différences de pression partielle étant importantes entre les éléments P et Ga, la décomposition de GaP produit essentiellement des molécules P_2 . On observe également des molécules P_4 dans l'enceinte, mais celles-ci pourraient provenir de la recombinaison de molécules P_2 à la surface des parois.

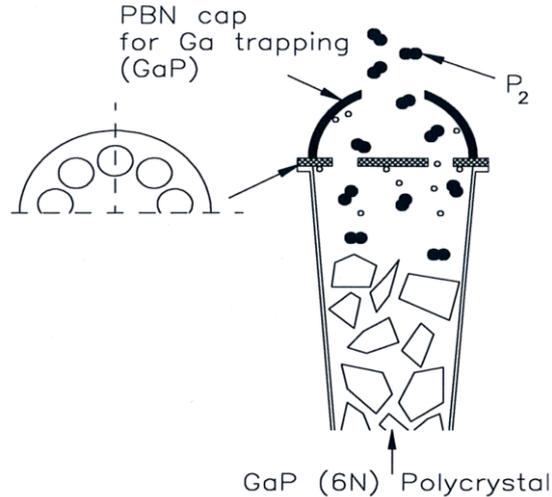


Figure 2.4 : Schéma de principe de la cellule à décomposition de GaP.

Cette cellule (Figure 2.4) a la particularité d'avoir un couvercle en nitrure de bore pyrolytique qui empêche les atomes de Ga d'atteindre le substrat directement à partir de la source. Les atomes de Ga doivent frapper ce couvercle sur lequel ils recristallisent sous forme de GaP puisque la température du couvercle est plus faible que celle du creuset, typiquement de l'ordre de 700 °C pour des expériences de dopage (en pratique, les températures d'utilisation varient entre 600 et 1000 °C). Le rapport entre les molécules P_2 et P_4 est supérieur à 150, ce qui minimise l'accumulation des molécules P_4 qui ont un faible coefficient de collage et qui se condensent sous forme de phosphore blanc. Cette méthode de décomposition de GaP a ainsi été utilisée par Lippert et al. [11] qui ont dopé du silicium préparé par la technique MBE. Avec des températures de cellule comprises entre 600 et 700 °C, ils obtiennent des dopages allant de 10^{18} à 10^{20} cm⁻³. Une accumulation de phosphore n'a pas été observée à la surface du substrat maintenu à la température de 400 °C. L'incorporation de gallium est estimée à trois ordres de grandeur inférieure à celle du phosphore. Luong et al. [12] ont également dopé des couches épitaxiées de germanium. Les concentrations de phosphore sont estimées à $3 \cdot 10^{17}$, $6 \cdot 10^{18}$ et $4 \cdot 10^{20}$ cm⁻³ pour des températures de cellule égales respectivement à 600, 700 et 800 °C.

Afin d'étudier l'évaporation du phosphore en fonction de la température de la cellule de GaP, nous avons suivi au spectromètre de masse les signaux correspondant aux rapports masse/degré d'ionisation $\frac{m}{z}$ égaux à 31, 62 et 93, le phosphore n'ayant qu'un nombre de masse égal à 31. Les molécules présentes dans le flux gazeux étant P_2 et P_4 , les signaux correspondent aux fragments de ces molécules lors de l'ionisation, le signal 93 ne pouvant provenir que de la molécule P_4 . Les mesures ont été effectuées pour des températures de la cellule comprises entre 800 et 950 °C.

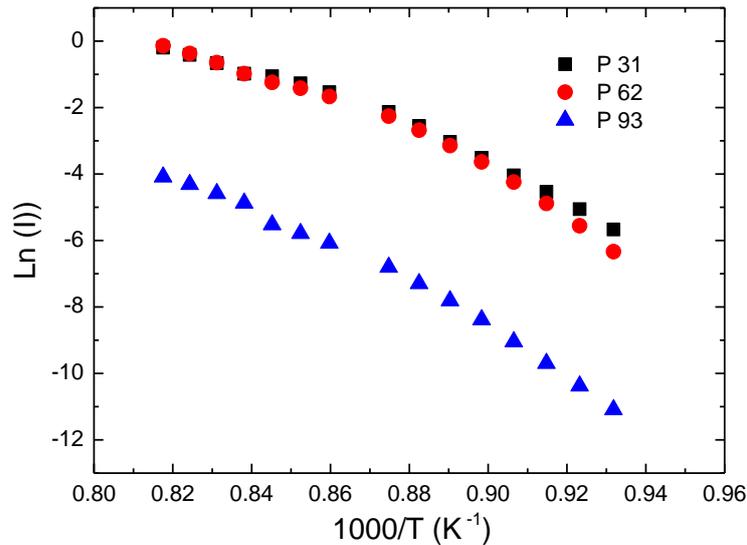


Figure 2.5 :Tracé des intensités des rapports masse/degré d'ionisation égaux à 31, 62 et 93 suivant une loi d'Arrhenius.

La figure 2.5 montre que les pressions partielles suivent la loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation sont égales respectivement à 400 kJ.mol^{-1} (4,1 eV/molécule), 450 kJ.mol^{-1} (4,6 eV/molécule) et 510 kJ.mol^{-1} (5,2 eV/molécule) respectivement pour les rapports $\frac{m}{z}$ égaux à 31, 62 et 93. Ces valeurs sont très proches en raison de l'incertitude de mesure. Elles donnent une valeur approchée de l'énergie d'évaporation des molécules P_2 . Farrow [13] qui a mesuré les pressions partielles de P_2 et P_4 dans une enceinte dans laquelle des cristaux de InP étaient chauffés dans une cellule de Knudsen, ont trouvé des valeurs comparables, 316 kJ/mol pour P_2 et 387 kJ/mol pour P_4 .

Il est cependant très difficile de mesurer et contrôler pendant le dépôt la concentration en phosphore de la couche déposée. Nous avons donc mesuré la concentration en phosphore a posteriori. Nous avons pour cela mis à profit différentes techniques d'analyse chimique telle que la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons et la sonde atomique tomographique. Ces techniques seront présentées dans la suite de ce chapitre et les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons seront présentés et détaillés dans le chapitre 4.

A partir de mesures expérimentales réalisées sur plusieurs échantillons multicouches SiO/SiO₂:P pour des températures de la cellule de GaP allant de 700 °C à 950 °C , nous avons simulé la dépendance de la concentration avec la température à l'aide d'une évolution logarithmique de la concentration en fonction de l'inverse de la température. La figure 2.6 montre ainsi la dépendance de la concentration en phosphore en fonction de la température de la cellule.

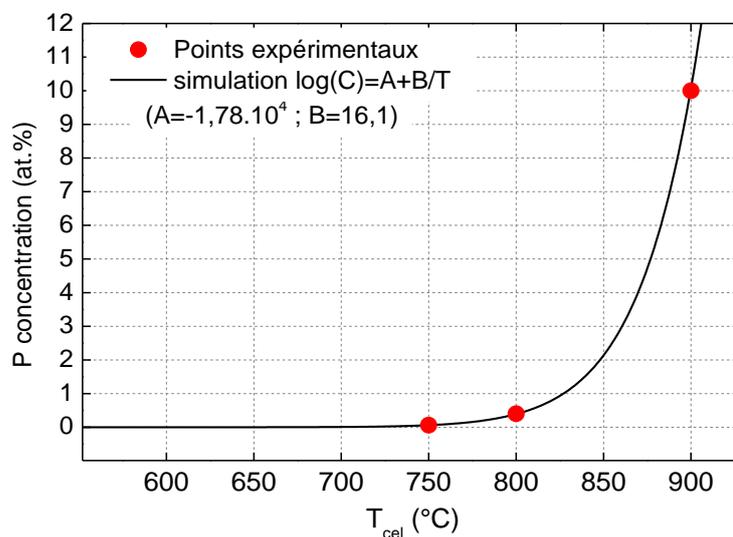
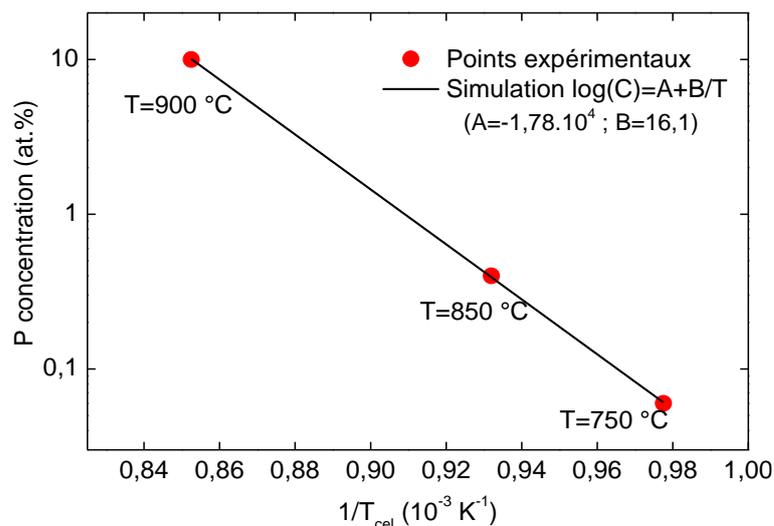


Figure 2.6 : Dépendance de la concentration en P en at.% dans les couches SiO/SiO₂ :P. Les points rouges correspondent à des mesures expérimentales et la courbe noire correspond à la simulation. La courbe du dessus montre la concentration en échelle logarithme en fonction de l'inverse de la température. La courbe du dessous montre l'évolution de la concentration en fonction de la température.

1.5 Four à recuit rapide

Les recuits d'échantillons ont été effectués à l'aide d'un four à recuit rapide RTA (Rapid Thermal Annealing). Le système JetFirst 100C de Jipelec (Figure 2.7) possède un réacteur en inox à parois froides, refroidi à l'eau, et un four avec trois zones de lampes infrarouge.



Figure 2.7 : Four à recuit rapide.

Le four est entièrement géré par un programme informatique ; une procédure permet de monter progressivement et rapidement en température en effectuant au préalable plusieurs cycles de vide primaire suivis de remontée en pression sous une atmosphère inerte. Un régulateur avec paramètres PID assure la régulation en température. Les échantillons sont déposés sur un substrat en SiC. Les recuits sont réalisés sous atmosphère d'argon ou d'azote pour des températures allant jusqu'à 1100 °C. Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple jusqu'à 600 °C puis par un pyromètre au-delà. Des recuits sous mélange H₂/N₂ peuvent également être réalisés.

2. Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) est une technique de caractérisation de surface destructive qui permet de réaliser des profils de concentration en fonction de la profondeur. Le principe de cette spectrométrie est d'éjecter les atomes de la cible à analyser à l'aide d'une source d'ions accélérés puis focalisés. Le bombardement d'un matériau par un faisceau d'ions accélérés à quelques keV donne lieu notamment à l'émission de plusieurs types de particules dont des atomes neutres de la cible (pulvérisation cathodique), des ions primaires rétrodiffusés ou encore des ions du matériau (ionisation secondaire). Ce sont ces derniers qui vont être analysés grâce à un spectromètre de masse et comptés par un système de détection (multiplicateur d'électrons ou cage de Faraday).

Lors de la réalisation d'une analyse, l'échantillon est pulvérisé par bombardement, la zone analysée se situe au fond du cratère en train de se creuser. En traçant le profil d'analyse ionique en fonction du temps, il est possible d'obtenir un profil de concentration en fonction de la profondeur. La résolution est limitée par la planéité de la zone analysée. Les profils obtenus sont généralement tracés en fonction du temps d'analyse. Il est seulement possible de convertir ce temps en épaisseur pour les échantillons dans lesquels la densité ionique et l'homogénéité, tant du point de vue de la composition chimique que de l'orientation cristalline, sont constantes.

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre IMS7f de Cameca. Les ions primaires disponibles sont O₂⁺, O⁻ ou Cs⁺. Les diamètres des faisceaux primaires sont 0,3 μm

à 200 μm pour O_2^+ et 0,2 μm à 100 μm pour Cs^+ . Les énergies d'impact peuvent varier entre 500 eV et 15 kV. Durant l'analyse, l'échantillon est placé sous ultravide (10^{-9} mbar) pour limiter les effets de contamination. La résolution en masse est donnée par le rapport M/dM où dM est la différence entre deux masses atomiques. Elle varie de 300 à 25000 pour le spectromètre de masse utilisé. La limite de cet appareil se trouve essentiellement dans les interférences de masse durant l'analyse, qui se produisent lorsque deux ions différents de masse très proche sont détectés simultanément.

3. Microscopie électronique à transmission

3.1 Préparation des échantillons

La préparation des lames minces est un point clé de la microscopie électronique à transmission. Dans la région d'intérêt, l'échantillon doit avoir une épaisseur de 200 nm environ pour la microscopie classique ou même 5 à 40 nm pour les techniques à résolution atomique. Les lames (Figure 2.8) ont été préparées à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé (FIB pour Focussed Ion Beam). C'est une technique ciblée, qui permet d'effectuer la découpe d'une lame mince avec une grande précision à l'endroit désiré de l'échantillon. Le FIB est un microscope électronique à balayage équipé d'une autre colonne ionique (dual beam), qui sert à la découpe des lames minces et d'un micromanipulateur pour l'extraction des échantillons ainsi usinés. Toutes les étapes de la découpe et de l'amincissement sont visualisées par un faisceau électronique ou ionique (émission électronique secondaire). L'inconvénient de cette méthode est la superficie très restreinte de l'échantillon à observer, qui est de l'ordre de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Le MEB-FIB Helios Nanolab 600i que nous avons utilisé est équipé de deux canons : un canon à électrons et un canon à ions Gallium (Ga^+). La source d'électrons sert à imager la surface de l'échantillon selon le même principe qu'un microscope électronique à balayage conventionnel. Le second canon émet un faisceau d'ions Ga^+ qui arrachent les atomes de l'échantillon en vue de son amincissement.

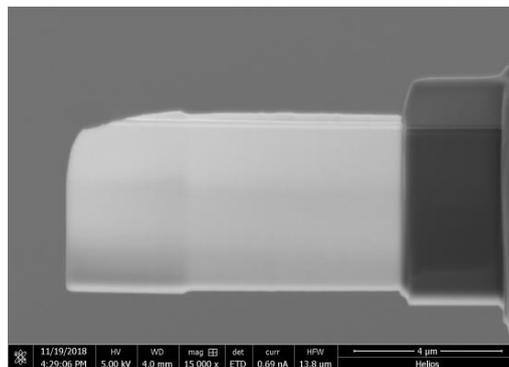


Figure 2.8 : Image d'une lame d'un alliage $\text{SiO}_{1,5}\text{:B}$ obtenue par la technique FIB.

3.2 Microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET), dit conventionnel, fonctionne, pour l'étude des matériaux, sous une tension accélératrice usuelle de 100 à 300 kV. Le microscope (Figure 2.9) donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une

image globale. La colonne est constituée d'un canon à électrons, de l'accélérateur, de lentilles magnétiques qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objective, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du diagramme de diffraction.

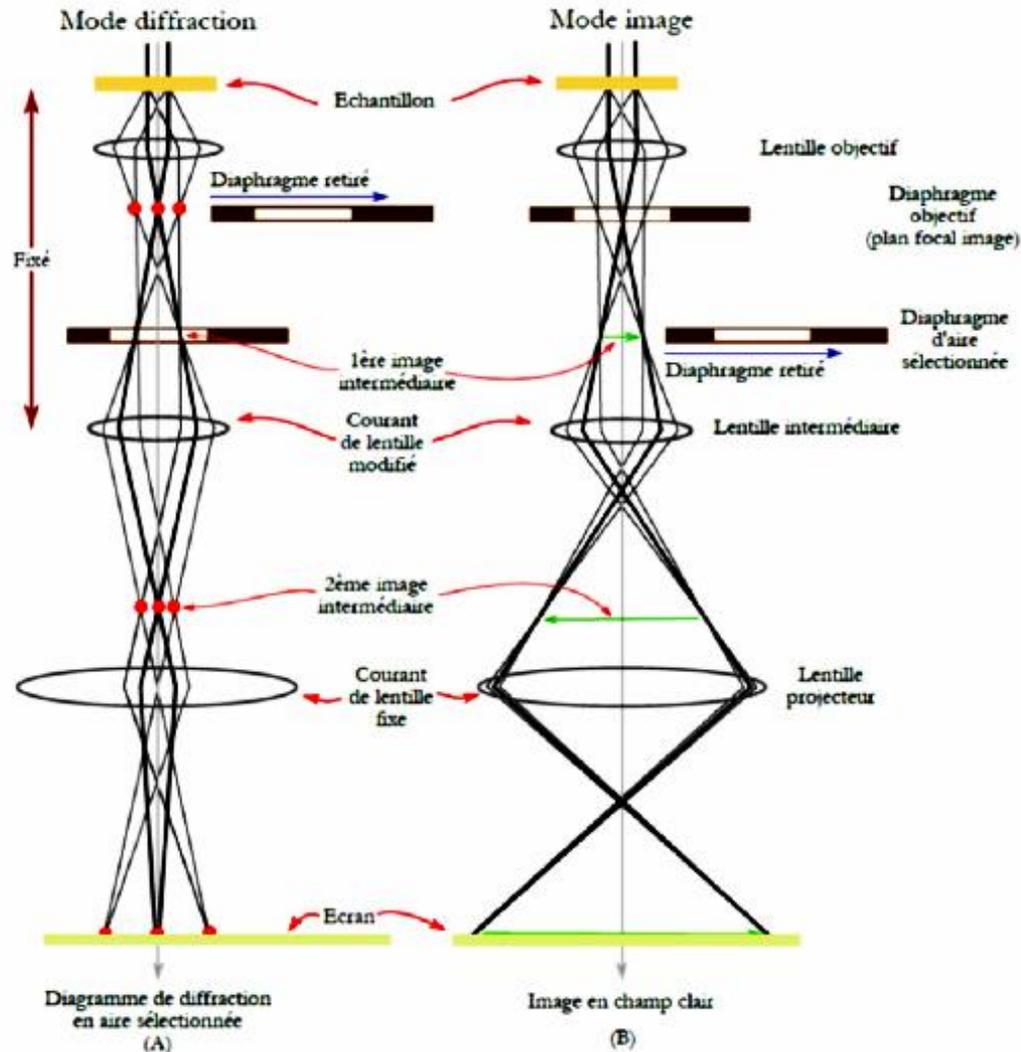


Figure 2.9 : Schéma simplifié des modes de fonctionnement du microscope électronique à transmission : (A) mode diffraction et (B) mode image [14].

Le mode diffraction utilise l'image formée dans le plan focal image de la lentille-objectif comme objet de la lentille intermédiaire. Un diaphragme d'axe sélectionnée peut être situé dans la zone d'analyse souhaitée pour réaliser une analyse simplifiée. Le système de lentilles (intermédiaires et projecteurs) agrandit l'image jusqu'à former l'image finale (un diagramme de diffraction), projetée sur un écran. En mode image, c'est la première image intermédiaire, située au niveau du diaphragme d'axe sélectionnée qui est projetée sur l'écran. L'insertion du diaphragme objectif au plan focal image permet de modifier le contraste en mode image. Le microscope permet donc d'observer l'espace direct (mode

image) et l'espace réciproque (mode diffraction). L'interprétation des clichés obtenus en mode imagerie n'est pas forcément simple, compte tenu de la superposition de plusieurs contrastes. Il en existe trois, qui sont le contraste massif, de diffraction et de phase. Le contraste massif (contraste en Z) est un contraste d'intensité. On l'observe lors de l'inclinaison générale de l'échantillon, hors de la position de Bragg. Il est dû aux différences dans la diffusion élastique incohérente (à grand angle), qui dépend fortement du numéro atomique Z. Les régions de l'échantillon qui présentent une densité, une masse ou une épaisseur plus élevée diffusent davantage les électrons hors de l'axe optique. Ces électrons sont interceptés par le diaphragme de contraste, ce qui entraîne des variations d'intensité sur l'écran fluorescent. En champ (fond) clair, les régions de masse plus élevée apparaissent plus sombres. Le contraste de diffraction va dépendre du caractère cristallin de l'échantillon. Il peut apparaître de deux manières différentes sur une image. En champ clair, seuls les électrons non-diffractés et non-diffusés par l'échantillon sont collectés. Dans ce mode, les zones qui diffractent apparaissent en sombre. En champ sombre, un faisceau diffracté est sélectionné avec le diaphragme objectif. A l'inverse du champ clair, les zones de l'échantillon qui participent à la tache de diffraction sélectionnée apparaissent en clair. Le contraste de phase est dû à la différence de phase des ondes électroniques diffusées par l'échantillon. Il apparaît dès que plus d'un seul faisceau électronique contribue à l'image. Il s'agit d'un contraste interférentiel sensible aux conditions d'observation, comme la variation de focus ou d'astigmatisme de la lentille objectif. Il est notamment utilisé pour imager les structures atomiques.

3.3 Microscopie électronique à balayage en transmission

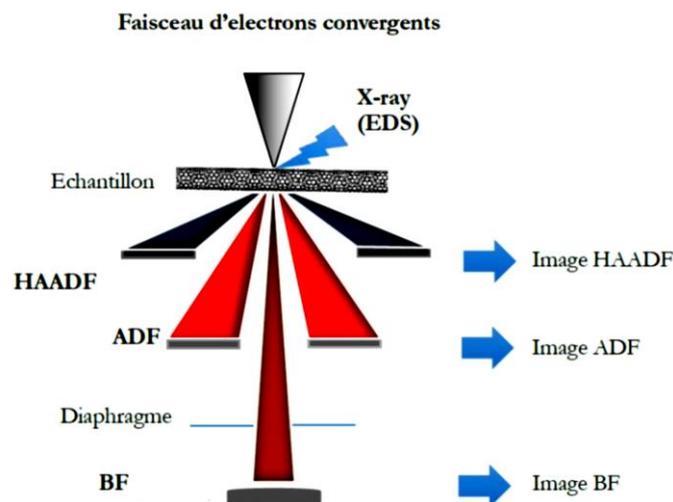


Figure 2.10 : Schéma d'un microscope électronique à balayage en transmission [14].

Dans le microscope électronique à balayage en transmission (STEM pour scanning transmission electron microscopy), le faisceau d'électrons est focalisé en une sonde très fine qui explore l'échantillon point par point. Le microscope, représenté sur la figure 2.10, est constitué de l'étage au-dessus de l'échantillon (objectif, condenseurs, canon) et des détecteurs au-dessous de l'échantillon. Sur l'écran d'observation, l'image est formée point

par point, en phase avec le balayage de l'échantillon. L'agrandissement de l'image est donné par le rapport entre la taille de l'écran et celle du domaine balayé, tandis que la résolution dépend de la taille de la sonde électronique focalisée. Avec un microscope muni d'un canon à émission de champ, on peut obtenir les sondes de taille comprise entre 0,16 et 0,22 nm, avec un courant de 1 nA, ce qui est suffisant pour visualiser les colonnes atomiques. L'intensité provient du faisceau transmis (BF), diffracté (DF) ou diffusé à grande angle (HAADF : High angle annular dark field). 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. Les microscopes à balayage en transmission sont facilement équipés de spectromètres à rayons X et de pertes d'énergie des électrons. On peut donc effectuer en parallèle une analyse chimique à l'aide des rayons X caractéristiques (EDXS : energy dispersive X-ray spectroscopy) ou par des pertes d'énergie d'électrons (EELS : electron energy loss spectroscopy) et obtenir ainsi les données sur la composition chimique ou la structure électronique locale de l'échantillon.

3.4 Spectroscopies associées à la microscopie électronique

3.4.1 Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X

Lorsqu'un électron incident fait transiter un électron de cœur d'un atome, c'est-à-dire ionise cet atome, des transitions électroniques vont se produire afin de remplir le trou laissé par l'électron qui a été expulsé. Suivant l'excitation et la perte d'énergie correspondante de l'électron incident, il existe deux processus de désexcitation, l'émission X caractéristique et l'effet Auger qui émet des électrons secondaires d'énergies caractéristiques de l'élément.

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS) utilise donc les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques.

Le domaine énergétique étudié dans une seule acquisition (0 à 20 keV) est plus étendu qu'en spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS). En revanche, la résolution en énergie de la technique EDXS (130 eV pour une raie à 10 keV) est environ deux ordres de grandeur plus faible que dans le cas d'EELS. Il n'est donc pas possible d'étudier les effets des liaisons atomiques et la technique EDXS se limite seulement à la détermination de la composition chimique élémentaire. Les concentrations détectables sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} , la résolution spatiale de l'ordre du nanomètre et l'exactitude dans la composition chimique de l'ordre de 10 % dans des conditions normales, pouvant être améliorée à quelques pour-cent par l'utilisation de standards. L'intérêt de cette méthode est sa simplicité d'utilisation. Un spectre X est constitué d'une famille de pics (raies) superposés

à un fond continu de relativement faible intensité. Les raies caractéristiques, accompagnant des transitions électroniques entre les couches atomiques (K, L₁, L₂, L₃, etc.), apparaissent en séries. Dans chaque série, on distingue les raies par un indice (K_α, K_β...) indiquant le niveau d'origine de la transition. Le fond continu est dû au rayonnement X qui est généré par le ralentissement des électrons incidents dans le champ coulombien des noyaux atomiques (appelée aussi rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung).

En EDXS, il est possible de détecter tous les éléments à partir du béryllium (Z = 4). Cependant, l'analyse des éléments légers est souvent compliquée, parce que l'intensité des raies caractéristiques dépend du numéro atomique Z. Pour les éléments très légers, le rendement de l'émission des électrons Auger est plus élevé que le rendement de l'émission X. Pour l'analyse des éléments très légers (comme Be, B, C, O et N), l'EDXS est donc en général moins compétitive que l'EELS qui collecte presque tous les électrons incidents ayant subi une perte d'énergie du seuil correspondant.

3.4.2 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

La spectrométrie de perte d'énergie des électrons (electron energy loss spectrometry – EELS) étudie la distribution en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. Cette technique d'analyse permet de déterminer la composition chimique locale de l'échantillon à une échelle nanométrique et même au niveau un peu supérieur à 0,1 nm dans des cas tout à fait spécifiques (correction d'aberration de la sonde, échantillon ultramince). En plus, grâce à sa résolution en énergie élevée (de l'ordre de 0,5 eV, avec des canons à émission de champ froide ou mieux avec un monochromateur et une cathode de type Schottky), elle fournit également des informations sur la structure électronique de l'échantillon.

Les spectres de perte d'énergie sont mesurés par un secteur magnétique placé sous la colonne au-delà de l'écran d'observation qui est alors escamoté. Dans le spectromètre, les électrons sont défléchis par un prisme magnétique en fonction de leur énergie. Les électrons dispersés sont collectés par un ensemble de scintillateurs YAG (Yttrium Aluminium Garnet) qui émettent des photons (émission secondaire de photons sous l'impact des électrons). La longueur d'onde des photons doit être dans un domaine de fréquence adéquat pour être ensuite détectés de manière efficace. Le transfert se fait par des fibres optiques et la détection finale par des photodiodes ou par une caméra CCD (charge coupled device). Une grande partie du spectre (environ de 0 à 2000 eV) est donc acquise en parallèle, ce qui rend le temps d'acquisition très bref pour les faibles pertes d'énergie et de l'ordre de quelques dizaines de secondes à une minute pour les pertes lointaines (> 100 eV).

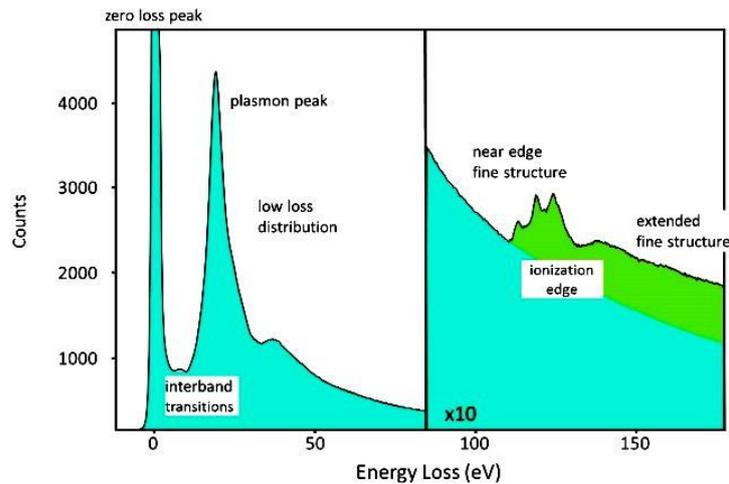


Figure 2.11 : Schéma représentant un spectre EELS.

En dehors du pic intense de perte d'énergie nulle (Figure 2.11), dû à des électrons qui n'ont pas interagi avec l'échantillon, ou qui n'ont eu que des interactions trop faibles pour être détectées (comme les excitations ou absorptions de phonons), un spectre typique de pertes d'énergie montre des pics qui correspondent aux excitations successives de plasmons (excitations collectives des électrons) lors du parcours des électrons incidents au travers du matériau étudié. Pour un objet très mince, un seul pic apparaît. La probabilité de présence de ces pics est donnée par une statistique de Poisson. On écrit que la probabilité de n excitations d'un même type, par exemple celle d'un plasmon, peut s'écrire : $P(n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{z}{\lambda_p}\right)^n e^{-\frac{z}{\lambda_p}}$ avec z l'épaisseur de l'échantillon et λ_p le libre parcours moyen de l'électron incident pour cette excitation, ici un plasmon. λ_p est en première approximation proportionnel au carré de la vitesse de l'électron incident.

Cette partie du spectre, appelée « pertes proches », présente une intensité élevée. La probabilité d'excitation de plasmons est forte et de 100 à 50000 fois plus probable que celles correspondant aux seuils d'ionisation, pertes lointaines. La partie correspondant aux faibles pertes comprend également les transitions interbandes (transitions des électrons du matériau de la bande de valence à la bande de conduction qui apparaît avec les matériaux ayant une bande d'énergie interdite, semi-conducteurs et isolants, perte de l'ordre de 0,5 à quelques eV). La perte de plasmons est proportionnelle à la racine carrée de la densité des électrons libres de l'échantillon. Elle apporte des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon. Couramment, on utilise la perte d'énergie des plasmons pour la détermination de l'épaisseur de la lame mince. On utilise alors le pic de perte d'énergie nulle pour faire une déconvolution et obtenir le signal réel dû à l'excitation des plasmons.

La détection des éléments chimiques est possible grâce à la partie « haute énergie » du spectre (entre environ 50 et 2000 à 3000 eV). Les seuils d'ionisation sont en effet caractéristiques des éléments. On observe, superposée à un fond continu décroissant, une succession de discontinuités sous forme de sauts d'intensité nets et situés à des

énergies caractéristiques correspondant à l'excitation des électrons du cœur de l'échantillon. En pratique, on décale les pics intenses des pertes proches en dehors du champ du détecteur pour éviter sa saturation et on enregistre seulement la partie des pertes de haute énergie après avoir augmenté l'intensité du faisceau incident ou le temps d'acquisition. Le seuil de détection est de l'ordre du pour-cent (%) au pour mille (‰) en intensité et l'exactitude dans la composition chimique de l'ordre de 10% dans des conditions normales, pouvant être améliorée à quelques pour-cent par l'utilisation de standards. Mais le problème de l'influence de l'épaisseur rend délicate l'utilisation de ces derniers.

Les seuils d'ionisation correspondent à la possibilité, au-delà d'une énergie critique du seuil E_s , d'exciter les électrons d'un niveau de cœur atomique vers tous les états vacants au-dessus du niveau de Fermi. À chaque perte d'énergie correspond une probabilité d'interaction. Lorsqu'on utilise un grand nombre d'électrons incidents, les pics enregistrés représentent cette probabilité qui suit la règle d'or de Fermi. La densité des états électroniques libres au-delà du niveau de Fermi et vers lesquels il peut y avoir transition joue un rôle important dans le calcul de la probabilité des transitions possibles. Ce signal s'ajoute sur un fond continu qui provient de la convolution des pertes d'énergie de valeurs plus faibles. En conséquence, la distribution de l'intensité du signal monte au-delà du seuil E_s avec parfois un certain retard (déplacement du seuil d'énergie) puis décroît avec l'énergie jusqu'à se mélanger au fond continu auquel elle participe également. La soustraction du fond continu est effectuée en admettant que ce fond est de la forme d'une fonction décroissante en puissance. Dans le cas de plusieurs éléments, l'utilisation de cette loi est plus délicate. Le fond continu soustrait, le signal caractéristique, délimité par une fenêtre en énergie à choisir (à 30 eV ou plus parfois), est relié à la section efficace d'ionisation par atome qui dépend de la fenêtre utilisée et de l'angle de collection des électrons.

Sur les seuils réels, on observe une structure fine de variation de l'intensité, qui est une source très riche d'information sur la distribution des états électroniques inoccupés. Les plus importants changements d'intensité, (la région ELNES : energy-loss near-edge structure) dans la zone des premiers 30 eV après l'énergie E_s , sont dus à l'excitation des électrons vers les états libres les plus proches du niveau de Fermi. Aux énergies de plus de 50 eV (extended energy-loss fine structure –EXELFS), on peut trouver l'influence des atomes premiers voisins autour de l'atome ionisé sur la diffusion de l'onde associée à l'électron secondaire (état final de transition). Pour exploiter la structure fine du seuil, il faut que l'échantillon soit assez mince, 30 nm environ. Si la lame est trop épaisse, la structure fine du seuil est peu visible à cause de la diffusion inélastique multiple (et élastique), combinaison des effets d'ionisation avec les pertes de plasmons en particulier, mais également les seuils d'énergies inférieures dans les matériaux où de nombreux éléments sont présents. Pour séparer ces effets, il faut utiliser des méthodes mathématiques délicates. La position et la forme des seuils caractéristiques entre 50 et 2000 eV dans les cas des éléments simples et des composés les plus courants sont bien connues et elles sont compilées dans des atlas de seuils. Il est ainsi possible d'identifier tous les éléments chimiques depuis le lithium jusqu'à l'uranium ou de déterminer les détails sur les liaisons chimiques de l'élément en question.

3.4.3 Microscopie filtrée en énergie

La technique d'analyse EELS permet d'obtenir des images avec des électrons ayant perdu une énergie donnée (EFTEM–Energy filtered transmission electron microscopy). L'association de la fonction d'imagerie à la fonction d'analyse permet donc de réaliser des images correspondant à une fenêtre bien définie dans le spectre de pertes d'énergie. La possibilité de faire du filtrage en énergie donne aux images une dimension supplémentaire, celle de la fenêtre de la perte d'énergie sélectionnée. Ce concept est appelé spectre image (SI). L'ensemble des informations ainsi accessible peut être représenté schématiquement dans un « cube de données » (Figure 2.12). Les plans horizontaux sont les dimensions spatiales d'une image en pixels, l'axe vertical donne une échelle énergétique (n canaux du spectre de pertes d'énergie).

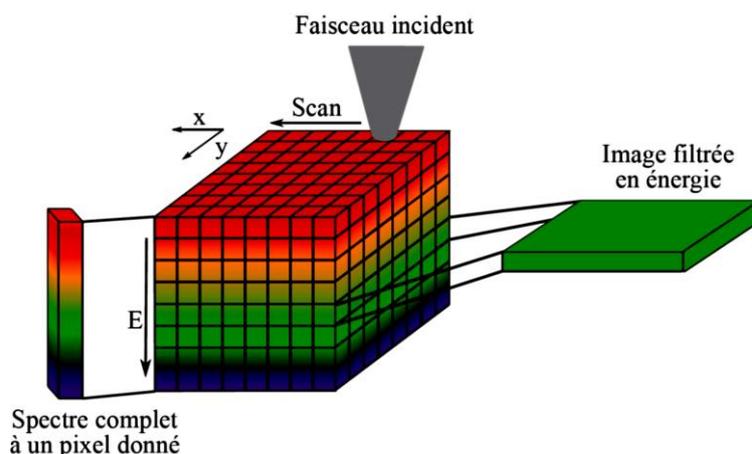


Figure 2.12 : Schéma d'un spectre-image [14].

Dans un microscope STEM, le faisceau électronique est focalisé sur la surface de l'échantillon dans une sonde nanométrique et le spectre EELS complet est enregistré. On empile côte à côte les spectres acquis au fur et à mesure que la sonde électronique est déplacée par incréments calibrés sur la surface de l'échantillon, et on obtient ainsi un spectre-ligne, par exemple, au travers d'une interface dans le matériau. Après le traitement numérique, on peut établir, par exemple, un profil de concentration entre les points de départ et d'arrivée de l'analyse. Il est aussi possible d'enregistrer l'intégralité du cube de données (Figure 2.12). Dans ce cas, les images filtrées sont calculées et visualisées a posteriori. L'avantage de cette approche est qu'on peut analyser l'échantillon plus tard sans l'observer à nouveau. Toutes les données sont déjà numérisées et on sélectionne parmi elles, par exemple, les informations sur les éléments chimiques qui n'ont pas été envisagés pendant l'expérience originale. L'inconvénient est que l'acquisition est relativement longue, même si la collection d'un spectre de pertes d'énergie peut être réalisée en 1 seconde environ. Il faut des échantillons peu sensibles à l'irradiation. La microscopie filtrée en énergie permet donc d'associer toutes les informations accessibles dans le spectre de pertes d'énergie d'électrons à une image entière. On peut ainsi créer non seulement les images chimiques (cartographie en éléments), mais aussi les images des états

de valence, des images de la constante diélectrique (permittivité relative), des images de l'épaisseur de l'échantillon.

Dans ce travail de thèse, les spectres-image bruts ont été traités et analysés précisément en suivant une méthodologie bien définie. Ceci consiste d'abord à corriger la dérive énergétique du spectromètre et distinguer les effets dus à des différences d'épaisseur dans la zone analysée. La dérive en énergie est corrigée en prenant comme référence le pic de perte nulle. Des pics parasites provenant des rayons X, présents dans le spectre image, ont été supprimés. Ensuite, un débruitage des spectres en utilisant la méthode analyse en composantes principales (principal component analysis PCA) a été réalisé. D'autre part, pour rendre les spectres plus lisibles, le fond continu a été éliminé. La contribution des diffusions multiples, favorisées par l'épaisseur des lames minces, est éliminée des spectres. Pour pouvoir distinguer le silicium de la silice, un ajustement par la méthode des moindres carrés multiple linéaire (Moving Least Square MLS fitting) a été fait avec des spectres de référence du silicium et de la silice. 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. L'analyse des spectres sera détaillée plus précisément dans les chapitres 3 et 4 pour ce qui concerne l'étude des dopants bore et phosphore.

3.5 Dispositif expérimental

Les études de microscopie ont été réalisées avec un microscope ARM-200F Cold FEG, à cathode froide corrigé en sonde, de l'entreprise JEOL. La colonne a été redimensionnée pour une meilleure stabilité mécanique. La source froide est beaucoup plus souple d'utilisation qu'un monochromateur et permet de descendre en dessous de 0,3 eV avec une brillance réglable.

Cet équipement peut être utilisé en mode STEM qui permet de balayer la surface de l'échantillon avec une sonde très fine de l'ordre du dixième du nanomètre. Le microscope ARM-200F est un appareil très souple qui permet de changer de technique et de modes très rapidement. Le changement de haute tension, variable entre 80 et 200 kV, s'effectue rapidement en quelques minutes pour atteindre des grandissements de 50 à 2 000 000.

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 permettent 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 installées 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 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 permet 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 le pic de perte nulle, les pertes faibles 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, dans le cas des multicouches dopées au phosphore, 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 situés à 1839 eV et 2146 eV.

4. Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est un instrument de nano-analyse quantitative des matériaux (APT pour « Atom Probe Tomography »). Cet instrument permet de produire une image 3D de la répartition de la matière dans un petit élément de volume ($100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$) et de mesurer de manière quantitative la composition chimique dans une petite zone arbitraire du volume analysé, avec une résolution spatiale proche des dimensions de l'atome. Le matériau étudié est préalablement préparé sous la forme d'une pointe extrêmement fine de taille nanométrique par procédé électrochimique voire, plus couramment, en utilisant un faisceau d'ions focalisés (FIB pour « focused ion beam »). La zone à analyser est contenue dans l'apex de l'échantillon, dont le diamètre fait moins de 100 nm. L'analyse en sonde atomique tomographique repose sur l'érosion contrôlée atome par atome de l'échantillon : chaque atome est arraché de la surface, ionisé, puis projeté vers un détecteur d'ions capable de mesurer précisément le temps de vol t_{vol} de l'ion et la position $P(X, Y)$ de l'impact. Après analyse, ces données sont utilisées pour reconstruire une image 3D du petit volume de matière.

Le principe physique fondamental mis en jeu est l'évaporation par effet de champ. Un potentiel V_{DC} positif de plusieurs kilovolts est appliqué à l'échantillon. Par effet de pointe, le champ électrique E ($E \sim V_{\text{DC}}/R$ avec R le rayon de courbure de l'apex) généré peut atteindre à son extrémité plusieurs dizaines de milliards de volts par mètre (entre 10 et 100 V/nm). L'échantillon est placé dans une chambre à vide poussé ($\sim 10^{-8}$ Pa) pour limiter les risques de claquage électrique. À l'extrémité de l'échantillon, les charges de surface qui génèrent le champ électrique extérieur sont concentrées sur les protubérances locales : les atomes en extrême surface. Pour un champ électrique critique, la force électrostatique considérable (quelques 10^{-9} N pour un atome unique) localisée sur ces atomes est suffisante

pour briser la force d'adhésion qui lie un atome à ses voisins : l'atome s'évapore par effet de champ. Pendant ce processus, l'atome emporte une ou plusieurs charges positives avec lui, il est ionisé. L'ion généré va être projeté violemment sous l'effet du champ électrostatique régnant entre sa position d'origine sur l'échantillon et l'impact final sur le détecteur. L'échantillon est maintenu à une température cryogénique ($T < 100$ K), ce qui limite les vibrations thermiques. Les trajectoires ioniques sont complètement déterministes et calculables. À partir des positions des impacts et de quelques hypothèses simples, les positions d'origine des atomes sont déterminées. Les ions sont accélérés en suivant sensiblement les lignes de champ vers le détecteur. L'énergie acquise est de la forme $E_c = neV_{DC}$ (n est l'état de charge de l'ion et e la charge de l'électron). Elle est de plusieurs keV. Le temps de vol des ions (t_{vol}) va nous renseigner sur leur nature chimique : on parle de spectrométrie de masse à temps de vol. Le rapport masse sur charge (m/n) est déduit de l'équation de conservation de l'énergie, de la mesure du temps de vol t_{vol} et de la distance L (la longueur de vol) entre l'échantillon et l'impact sur le détecteur : $m/n = 2eV_{DC}(t_{vol}^2/L^2)$. Notons que pour mesurer le temps de vol, il faut déclencher l'évaporation par effet de champ, afin de connaître le moment du départ de l'ion de la surface. Ce déclenchement se fait de deux manières différentes. On peut soit augmenter brutalement l'intensité du champ électrique par l'application d'une impulsion de tension électrique (tension de quelques centaines de volts et de durée de l'ordre de la nanoseconde), soit augmenter brutalement la température de l'échantillon par une illumination laser (une impulsion laser de durée < 10 ns est focalisée à l'extrémité de l'échantillon et génère des impulsions thermiques de quelques centaines de kelvin de durée ~ 1 ns sur l'échantillon).

Dans ce travail, les expériences de tomographie à sonde atomique ont été réalisées par Etienne Talbot et Rémi Demoulin, du laboratoire Groupe de Physique des Matériaux de l'université de Rouen. Elles ont été menées à l'aide d'une sonde atomique tomographique grand angle assistée par laser de type LAWATAP du fabricant Cameca, utilisant un laser UV pulsé femtoseconde ($\lambda=343$ nm, 350 fs, 33 nJ). Les analyses ont été effectuées dans une chambre à vide poussé à 10^{-10} mbar et à la température de 80 K. Les pointes d'échantillons ont été préparées à l'aide d'un FIB Helios G4 XCe de ThermoScientific. Les traitements des données de l'APT ont été effectués à l'aide du logiciel GPM3Dsoft.

5. Spectroscopie d'absorption infrarouge

5.1 Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge utilise la faible énergie des photons du domaine infrarouge pour sonder les liaisons moléculaires. Lorsque le rayonnement incident a une fréquence correspondant à une fréquence propre d'un mode de vibration d'une liaison existant dans le matériau, il est absorbé. L'absorption va donc dépendre des différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau et de leur environnement. Seules les transitions vibrationnelles impliquant une variation du moment dipolaire peuvent faire apparaître un pic d'absorption dans le domaine infrarouge.

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier. Dans ce type de spectromètre, l'analyse ne se fait pas par un balayage de l'échantillon par des ondes monochromatiques. Un paquet d'onde contenant l'ensemble des ondes infrarouges est envoyé sur un interféromètre avant d'être dirigé sur l'échantillon. Lorsque la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande d'absorption, on obtient des interférences constructives. Une transformée de Fourier doit ensuite être appliquée à l'interférogramme pour obtenir un spectre exploitable. Cette technique de mesure permet un gain de temps sur la mesure des spectres, qui ne dure que quelques secondes.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier dont le fonctionnement est basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson qui enregistre toujours un spectre de type simple faisceau. Le spectre équivalent « double faisceau » sera calculé en effectuant le rapport de deux spectres simple faisceau. Les étapes de l'enregistrement du spectre d'absorption d'un échantillon seront donc :

- mesure de l'interférogramme référence (spectromètre sans échantillon) $I_0(\delta)$ avec δ le déplacement du miroir mobile ;
- calcul de la transformée de Fourier du spectre référence ;
- stockage de la courbe d'énergie référence $|S_0(\nu)|$ avec ν le nombre d'onde ;
- mesure de l'interférogramme échantillon (spectromètre avec échantillon) $I_0(\delta)$;
- calcul de la transformée de Fourier du spectre échantillon ;
- stockage de la courbe d'énergie échantillon $|S(\nu)|$;
- calcul point par point de la transmission $T = |S(\nu)|/|S_0(\nu)|$ ou de l'absorbance définie par $A = -\log_{10} T$.

Pour nos expériences, le spectre de référence a été réalisé avec un substrat de silicium provenant du même lot que le substrat sur lequel est déposé le film que l'on cherche à caractériser. La référence et l'échantillon étant mesurés successivement, la stabilité est une caractéristique essentielle pour un interféromètre. La stabilité concerne évidemment la source infrarouge, le détecteur, mais également la composition de l'atmosphère, c'est-à-dire la teneur en vapeur d'eau et la teneur en gaz carbonique, qu'il est difficile de maintenir constante, et qui va introduire des pics parasites dans les spectres.

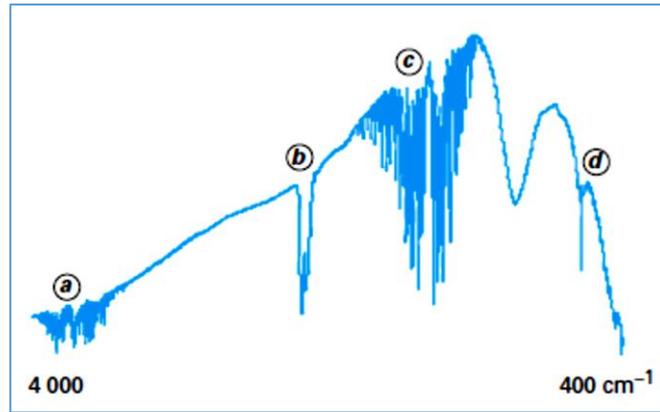


Figure 2.13 : Spectre infrarouge de l'atmosphère (d'après [15]).

La figure 2.13 présente les absorptions typiques de l'atmosphère, avec les modes d'élongation de l'eau (a) entre 3400 et 4000 cm^{-1} et du dioxyde de carbone (b) autour de 2350 cm^{-1} ainsi que les modes de déformation de l'eau (c) entre 1300 et 2000 cm^{-1} et du dioxyde de carbone (d) autour de 670 cm^{-1} .

5.2 Dispositif expérimental

Concernant le dispositif expérimental, la source infrarouge est en nitrure de silicium. Les séparatrices sont optimisées pour chaque gamme spectrale : moyen IR KBr sur germanium (7800 – 350 cm^{-1}) et lointain IR Solid substrate (700 – 20 cm^{-1}). Les détecteurs sont constitués de DTGS (sulfate de triglycérine deutérée) avec une fenêtre en KBr (10000 – 350 cm^{-1}) ou en DGTS polyéthylène PE (700 – 50 cm^{-1}).

6. Spectroscopie Raman

6.1 Principe

La spectrométrie de diffusion Raman, comme la spectrométrie d'absorption infrarouge, est une technique permettant l'observation des états vibrationnels. Pour observer l'effet Raman, on éclaire un milieu matériel par une lumière monochromatique, appelée radiation excitatrice, qui provient d'une source laser. Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchié ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh. Pour moins d'un millièrme des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman. Soit ν_d la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

$\nu_d < \nu_0$ soit $\nu_d = \nu_0 - \nu_v$, c'est la diffusion Raman Stokes;

$\nu_d > \nu_0$ soit $\nu_d = \nu_0 + \nu_v$, c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_d sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, du matériau ou de la molécule considérés. Le spectre Raman contient diverses informations. Ainsi chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration;
- son intensité, liée au nombre d'entités diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré;
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant ;
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de température en phase gazeuse.

6.2 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un modèle LabRAM HR de la société Horiba Jobin Yvon. Le dispositif est équipé de différentes raies laser. Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé comme excitatrice une diode laser dont la longueur d'onde est 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.

7. Spectroscopie de photoluminescence

7.1 Description de la méthode

La photoluminescence (PL) est un processus par lequel la matière absorbe des photons puis réémet des photons. La spectroscopie de photoluminescence permet notamment d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (énergie de bande interdite, défauts ou impuretés présentant des transitions radiatives ...). Les matériaux luminescents se caractérisent à la base par leurs propriétés spectrales et dynamiques. Leurs propriétés spectrales sont déterminées par la position, le profil et l'intensité de leurs spectres d'absorption et de leurs spectres d'émission. Leurs propriétés dynamiques sont déterminées quant à elles par la dynamique de relaxation (évolution temporelle) des excitations optiques entre les niveaux d'énergie qui caractérisent chaque type de centre émetteur (dont le temps de vie de fluorescence) et par le rendement quantique du niveau émetteur considéré. Les montages spectroscopiques nécessaires pour caractériser les matériaux luminescents reposent sur une instrumentation plus ou moins sophistiquée, mais on retrouve toujours une source de lumière, un système d'analyse spectrale et un système de détection et de traitement du signal. Ceux-ci varient en fonction du type de mesure envisagée.

7.2 Spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission consiste à exciter le matériau avec, soit une lampe spectrale, soit un laser fonctionnant en régime continu ou impulsionnel, et à mesurer l'intensité réémise par le matériau en fonction de la longueur d'onde. Nous avons réalisé nos expériences en utilisant plusieurs dispositifs.

Le premier dispositif est un spectromètre Fluorolog 3 de la société Horiba Jobin Yvon. Il permet de réaliser des expériences de PL continue dans le domaine du visible ou du proche infrarouge avec une excitation produite par une lampe spectrale à vapeur de xénon dont la puissance est 350 W. Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Le signal de photoluminescence est analysé à l'aide d'un monochromateur à tourelle contenant trois réseaux différents. Le système de détection comporte une camera CCD (Charge Coupled Device) refroidie par effet Peltier à 150 K permettant d'enregistrer la gamme spectrale 300 – 1050 nm et une barrette de photodiodes InGaAs refroidie par de l'azote liquide permettant d'enregistrer la gamme spectrale 900 – 1650 nm. Les deux détecteurs sont des détecteurs multicanaux refroidis permettant un très bon rapport signal/bruit. Pour réaliser des mesures en température entre 10 K et 300 K, les échantillons sont placés dans un cryostat de la société Oxford Instruments comportant des fenêtres en silice fondue.

Le deuxième dispositif, développé au laboratoire, permet de réaliser des mesures dans la gamme spectrale 200-1650 nm. Il s'agit ici d'une détection monocanale réalisée par deux photomultiplicateurs, l'un à photocathode InP/InGaAs refroidi avec un circuit d'azote liquide, et l'autre plus classique à photocathode d'alcalins. L'intérêt de tels détecteurs est à la fois leur sensibilité mais aussi et surtout leur dynamique de réponse qui permet de réaliser des mesures de temps de vie de luminescence. Un monochromateur à tourelles couplé aux détecteurs. Le signal du détecteur est envoyé vers un convertisseur analogique numérique permettant d'obtenir l'intensité de PL pour chaque longueur d'onde de détection. L'excitation est réalisée par des sources laser, soit avec un laser à gaz He-Cd en utilisant la longueur d'onde 325 nm (3,82 eV) d'une puissance moyenne de 30 mW, soit avec des lasers à semi-conducteur émettant à 375 nm (3,31 eV), 405 nm (3,06 eV), ou 488 nm (2,55 eV) et dont la puissance peut varier entre 0 et 60 mW. Dans le cas du laser à gaz, des filtres neutres de différentes densités optiques peuvent être utilisés afin de faire varier la puissance de l'excitation. Pour des mesures en température contrôlée, les échantillons sont placés dans un cryostat permettant de travailler jusqu'à la température de l'hélium liquide. Le refroidissement est réalisé grâce à une circulation d'hélium liquide et la température de l'échantillon placé sur un doigt en cuivre est régulée à l'aide d'un élément chauffant.

7.3 Spectroscopie d'excitation

On peut également enregistrer des spectres d'excitation (PLE pour photoluminescence excitation). On utilise alors le premier dispositif présenté dans le paragraphe précédent. Dans ce cas, on fixe le monochromateur à une longueur d'onde d'émission particulière et on fait varier la longueur d'onde du rayonnement exciteur, ce qui est permis par le spectre d'émission très large de la lampe xénon. Afin de normaliser les spectres vis-à-vis de l'intensité de la source à la longueur d'onde d'excitation considérée, un détecteur de type photodiode mesure l'intensité émise par la lampe xénon. Les spectres obtenus permettent généralement d'étudier les mécanismes d'absorption et de transfert d'excitation vers le niveau émetteur considéré.

7.4 Spectroscopie résolue en temps

Lorsqu'il s'agit d'enregistrer des spectres d'émission résolue en temps, c'est-à-dire correspondant à une dynamique d'excitation et de désexcitation donnée, il sera absolument nécessaire d'utiliser une source d'excitation impulsionnelle (si possible accordable) et une technique de détection appropriée.

Les mesures de photoluminescence résolue en temps ont été réalisées en utilisant le deuxième dispositif présenté précédemment. L'excitation est produite grâce à un laser pulsé YAG:Nd³⁺ triplé en fréquence, d'une longueur d'onde de 355 nm (3,49 eV). La fréquence de répétition des impulsions est de 10 Hz et la durée d'une impulsion est de 20 ns. La détection est obtenue à l'aide des photomultiplicateurs qui possèdent un temps de transit des électrons de 3 ns, donnant ainsi une limite en temps de réponse du dispositif voisine de 5 ns. Le courant qu'ils délivrent traverse une résistance dont on peut faire varier la valeur de 50 Ω à 10 M Ω . Plus la résistance est élevée, plus l'intensité de photoluminescence, associée à une tension suivant la loi d'Ohm, est élevée. En revanche, le temps de réponse du PM est proportionnel à la constante de temps de l'amplificateur défini par $\tau = RC$ donc plus la résistance est élevée, plus τ est élevé. Ainsi, le temps de réponse du PM est d'environ 0,5 μ s pour une résistance valant 1 k Ω , 50 μ s pour 100 k Ω et 150 μ s pour 10 M Ω . Or, le détecteur doit avoir un temps de réponse plus faible que les temps de déclin de photoluminescence des échantillons étudiés. Le choix de la résistance est donc délicat puisqu'il faut minimiser τ afin d'obtenir une bonne résolution temporelle tout en conservant une intensité de photoluminescence suffisamment élevée. Le signal résolu en temps récupéré par le PM est finalement envoyé vers un oscilloscope numérique de bande passante 1 GHz qui permet d'obtenir une valeur moyenne de la courbe de déclin et ainsi d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit.

Références du chapitre 2

- [1] J. G. Miller and D. I. Bolef, "Acoustic wave analysis of the operation of quartz-crystal film-thickness monitors," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 12, pp. 5815–5816, Nov. 1968.
- [2] C. Lu, "Mass determination with piezoelectric quartz crystal resonators," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 12, no. 1, pp. 578–583, Jan. 1975.
- [3] E. Benes, "Improved quartz crystal microbalance technique," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 3, pp. 608–626, Aug. 1984.
- [4] H. Sasaki, Y. Kobashi, and M. Maeda, "Characterization of evaporating species from B_2O_3 , B_6O , and their mixtures by Knudsen cell mass spectrometry," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 47, no. 1, pp. 390–396, Feb. 2016.
- [5] A. Malisa, "In situ superconducting MgB_2 films grown by co-evaporation technique," *physica status solidi (a)*, vol. 202, no. 13, pp. R139–R141, 2005.
- [6] K. Nagatomo, T. Doi, Z. Mori, H. Kitaguchi, Y. Kobayashi, Y. Hakuraku, K. Saitoh, and M. Okada, "Fabrication of MgB_2 thin films by electron beam evaporation technique," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 426–431, pp. 1459–1463, Oct. 2005.
- [7] Z. Mori, T. Doi, K. Masuda, K. Fukuyama, Y. Hakuraku, and H. Kitaguchi, "Multilayered MgB_2/B thin films prepared by electron beam evaporation technique," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 17, no. 2, pp. 2887–2890, Jun. 2007.
- [8] K. Yonekura, T. Fujiyoshi, T. Sueyoshi, K. Okita, T. Doi, K. Yoshihara, S. Awaji, and K. Watanabe, " MgB_2 thin films with high J_c fabricated on Al tape substrates by electron beam evaporation," *Physica C: Superconductivity*, vol. 480, pp. 108–110, Oct. 2012.
- [9] M. R. Sardela, "A comparative study of heavy boron doping in silicon and $Si_{1-x}Ge_x$ layers grown by molecular beam epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 222, no. 1–2, pp. 42–45, Dec. 1992.
- [10] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics." 2011.
- [11] 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*, vol. 66, no. 23, pp. 3197–3199, Jun. 1995.
- [12] 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*, vol. 557, pp. 70–75, Apr. 2014.
- [13] R. F. C. Farrow, "The evaporation of InP under Knudsen (equilibrium) and Langmuir (free) evaporation conditions," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 7, no. 17, pp. 2436–2448, Nov. 1974.

- [14] David B. Williams and C. Barry Carter, "Transmission electron microscopy : a textbook for materials science." Springer, New York, 2008.
- [15] M. Dalibart and L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge," *Techniques de l'ingénieur*, décembre 2000.

Chapitre 3 : Etude structurale et optique des alliages $\text{SiO}_{1,5}$ et des multicouches SiO/SiO_2 contenant du bore

1. Etude de la diffusion du bore par spectrométrie de masse d'ions secondaires	100
2. Propriétés vibrationnelles des couches minces de $\text{SiO}_{1,5}:\text{B}$	107
2.1 Effet du recuit sur la structure des couches minces d'oxydes de silicium $\text{SiO}_{1,5}$	107
2.2 Influence du bore sur la structure atomique et la dismutation des couches minces d'oxydes de silicium $\text{SiO}_{1,5}$	109
3. Propriétés optiques des couches minces de $\text{SiO}_{1,5}:\text{B}$	118
3.1 Photoluminescence des couches d'oxydes de silicium $\text{SiO}_{1,5}$	118
3.2 Photoluminescence des couches d'oxydes de silicium en fonction de la concentration en bore	119
3.3 Photoluminescence dans le domaine infrarouge à basses températures	122
4. Multicouches SiO/SiO_2 dopées bore	123
4.1 Caractérisation vibrationnelle par spectrométrie d'absorption infrarouge des multicouches SiO/SiO_2 dopées bore	123
4.2 Caractérisation structurale par microscopie électronique à transmission des multicouches SiO/SiO_2 dopées bore	124
4.3 Propriétés optiques des multicouches SiO/SiO_2 dopées au bore.....	126
5. Conclusions partielles	132

Alors que la thèse de S.Geiskopf [1] avait été consacrée au dopage de nanocristaux de silicium dopé au phosphore, il nous a semblé intéressant de faire une étude comparable avec un dopant de type p comme le bore. L'atome de bore est dit accepteur pour sa capacité à recevoir un électron supplémentaire de la bande de valence. Son insertion dans un cristal de silicium permet l'apparition d'un niveau d'énergie accepteur E_A , dans la bande interdite de celui-ci. Il se situe à 45 meV de la bande de valence [2, 3]. Ce dopage a permis de modifier les propriétés optiques et électroniques des nanocristaux de silicium, et de les ajuster en fonction de l'utilisation de ces matériaux. Cependant, ces propriétés sont fortement liées à la localisation du dopant, son activation, l'énergie des états créés ...

Dans sa thèse concernant l'étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore, S.Geiskopf avait montré que le phosphore diffusait à la fois dans la couche d'oxyde de silicium, mais aussi dans le substrat de silicium lors des recuits thermiques. Il nous a donc semblé nécessaire de vérifier si cela était aussi le cas pour le bore et donc d'étudier la diffusion du bore dans différentes couches d'oxydes de silicium. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à une étude par la technique SIMS de la diffusion du bore dans différentes structures constituées d'alternances de couches de SiO et de SiO₂.

Nous avons ensuite étudié l'influence du bore sur les propriétés de nanocristaux de silicium insérés dans une matrice d'oxyde SiO_x. Pour cela, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de silicium contenant différentes concentrations de bore. Le dépôt étant effectué sur un substrat maintenu à la température ambiante, un recuit ultérieur des couches déposées a donné lieu à un phénomène de dismutation qui fait apparaître des nanocristaux de silicium. La composition initiale de l'alliage SiO_x est importante car, si l'alliage est trop riche en oxygène, proche de la stœchiométrie SiO₂, il n'y aura pratiquement pas de nanocristaux ; par contre, si la composition n'est pas assez riche en oxygène, l'excès de silicium conduit à des grains de silicium de taille trop importante. Ces considérations et notre expérience de ces matériaux nous ont conduits à retenir SiO_{1,5} comme composition initiale (c'est également la composition choisie par S.Geiskopf dans son travail de thèse). Les couches minces d'épaisseur 200 nm ont été élaborées à température ambiante par épitaxie par jets moléculaires à partir d'un évaporateur sous ultravide et les dopants ont été évaporés à partir d'une cellule d'effusion pour les faibles concentrations en bore et à partir d'un canon à électrons pour les fortes concentrations en bore, comme cela a été expliqué dans le chapitre « techniques expérimentales ». Nous avons préparé des alliages SiO_{1,5}:B avec des concentrations en bore comprises entre 1 et 30 at.%. Les films ont ensuite été recuits au four RTA pendant 5 min à des températures comprises entre 500 et 1100 °C.

Les parties II et III de ce chapitre seront donc consacrées respectivement aux propriétés vibrationnelles et optiques de ces matériaux. Afin de mieux contrôler la taille des nanocristaux, nous avons ensuite élaboré des multicouches SiO/SiO₂ dopées avec du bore. Ce type de système est intéressant car la croissance des nanocristaux dans les couches de SiO est bloquée par les couches intermédiaires de SiO₂ et la taille de ces nanocristaux est donc égale à l'épaisseur initiale des couches de SiO. Il est également possible d'introduire le bore dans une des deux couches, soit SiO, soit SiO₂, à l'aide d'un cache disposé sur

la source de bore. Puisque l'objectif est de doper les nanocristaux, nous n'avons introduit le bore que dans les couches de SiO.

Les parties suivantes seront donc consacrées respectivement aux propriétés vibrationnelles, structurales et optiques de ces matériaux.

1. Etude de la diffusion du bore par spectrométrie de masse d'ions secondaires

Le contrôle et la détermination de la concentration de bore étant très importants, nous avons d'abord réalisé une étude SIMS permettant de visualiser et mesurer quantitativement les concentrations de bore dans les couches. Nous avons donc élaboré des couches d'alliages $\text{SiO}_{1,5}\text{:B}$ contenant différentes concentrations de bore, estimées entre 1,3 et 25 at.% d'après les microbalances à quartz. Après cette étape d'élaboration, nous avons procédé à des recuits thermiques en utilisant le four RTA. Afin de déterminer la sensibilité de la technique, et pour obtenir des informations sur la stabilité du bore introduit dans les couches et étudier son éventuelle diffusion vers le substrat de Si, des expériences de spectroscopie de masse d'ions secondaires SIMS ont été effectuées sur ces échantillons $\text{SiO}_{1,5}\text{:B}$.

Nous avons dans un premier temps vérifié que la technique SIMS permettait de mesurer la quantité de bore dans les différents échantillons.

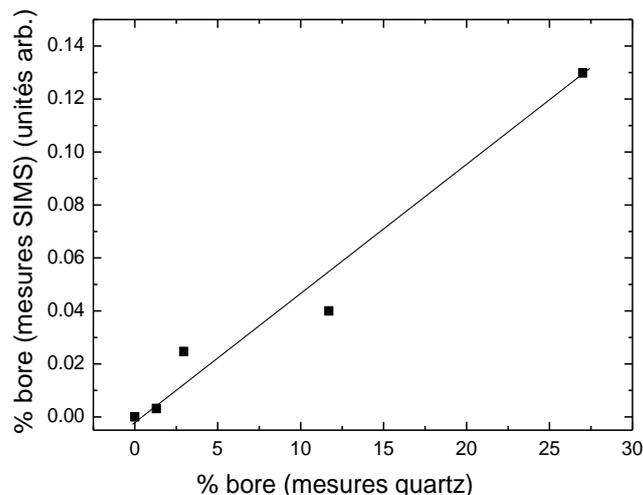


Figure 3.1 : Concentration de bore mesurée par SIMS en fonction de la concentration de bore mesurée par les microbalances à quartz

Comme le montre la figure 3.1, la concentration de bore en unités arbitraires, obtenue en fait en calculant le rapport B/Si moyen sur la profondeur du film, est bien proportionnelle à la concentration de bore déduite des microbalances à quartz lors de l'élaboration des échantillons.

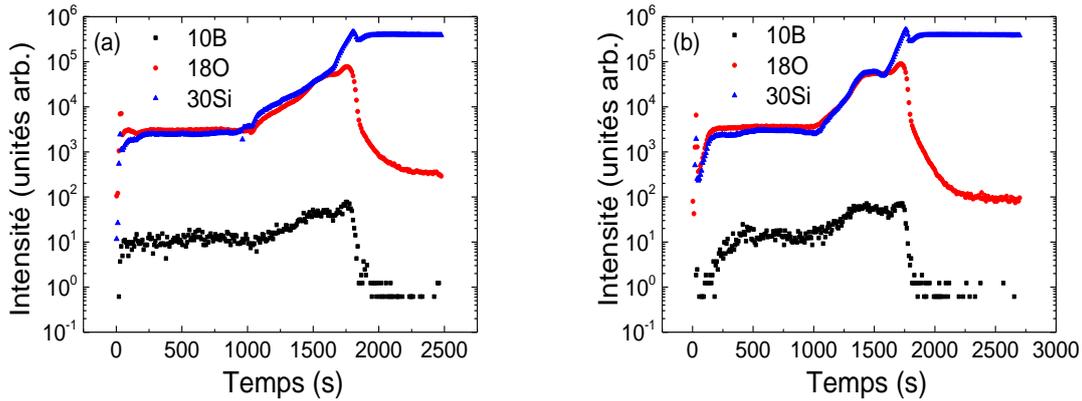


Figure 3.2 : Spectres des masses 10, 18 et 30 pour un échantillon $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 1,3 at.% de bore (a) non recuit et (b) recuit à 1100 °C.

Les figures 3.2 (a) et 3.2 (b) présentent les spectres pour les échantillons contenant 1,3 at.% de bore, respectivement non recuit et recuit à 1100 °C. L'axe des abscisses a pour unité la seconde qui correspond au temps de pulvérisation de l'échantillon. On peut traduire cette unité en profondeur de l'échantillon en considérant que la chute brutale des signaux d'oxygène et de bore correspond à la transition entre le film déposé et le substrat, ce qui correspond à une épaisseur de 200 nm.

Les signaux du silicium et de l'oxygène varient fortement au cours de la mesure, mais de façon similaire. On peut donc en conclure que la stœchiométrie de l'alliage est constante sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Ces fluctuations d'intensité pourraient être dues à des taux de pulvérisation variables au cours de l'étude puisque les intensités des différents signaux évoluent en phase, même si le rapport de ces intensités n'est pas parfaitement constant. Le signal de bore est par contre parfaitement visible, avec une intensité en échelle logarithmique parallèle à celles des signaux de silicium et d'oxygène. Donc la technique SIMS permet de détecter des concentrations de bore de l'ordre de 1 at.% et que cette concentration est constante dans l'épaisseur du film.

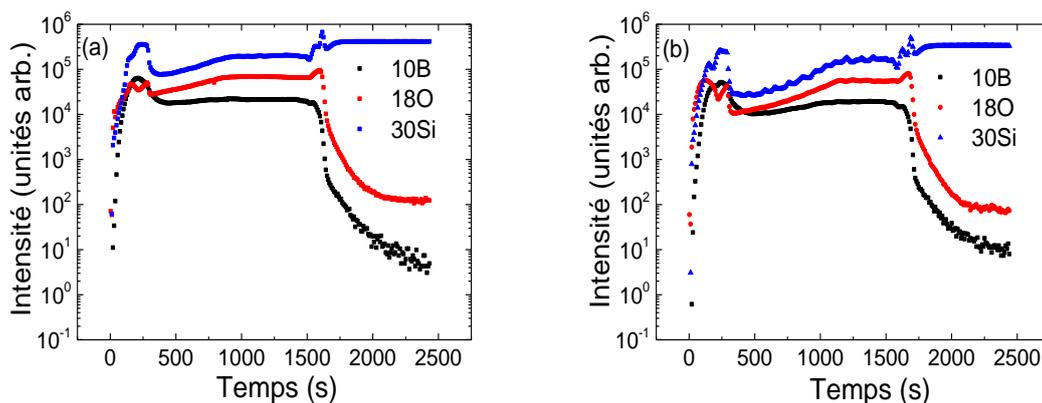


Figure 3.3 : Spectres des masses 10, 18 et 30 pour un échantillon $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 25 at.% de bore (a) non recuit et (b) recuit à 1100 °C.

Les figures 3.3 (a) et 3.3 (b) représentent les spectres pour des échantillons plus dopés, contenant 25 at.% de bore, respectivement non recuit et recuit à 1100 °C. Les remarques concernant les signaux de silicium et d'oxygène sont identiques à celles données dans le cas des films discutés précédemment. Le signal de bore est par contre beaucoup plus visible puisque la concentration de bore est bien plus importante. Cette forte intensité permet d'observer plus attentivement la séparation entre le film et le substrat. Que le film soit non recuit ou recuit à 1100 °C, la chute de l'intensité du signal est très abrupte, ce qui tend à montrer que le bore ne diffuse pas dans le substrat, même pour un recuit de 5 min à 1100 °C.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la mobilité des atomes de bore dans les films, nous avons préparé des multicouches de type $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2$ contenant 4 at.% de bore soit dans les couches de SiO_2 soit dans les couches de $\text{SiO}_{1,5}$. Chaque couche a une épaisseur de 50 nm.

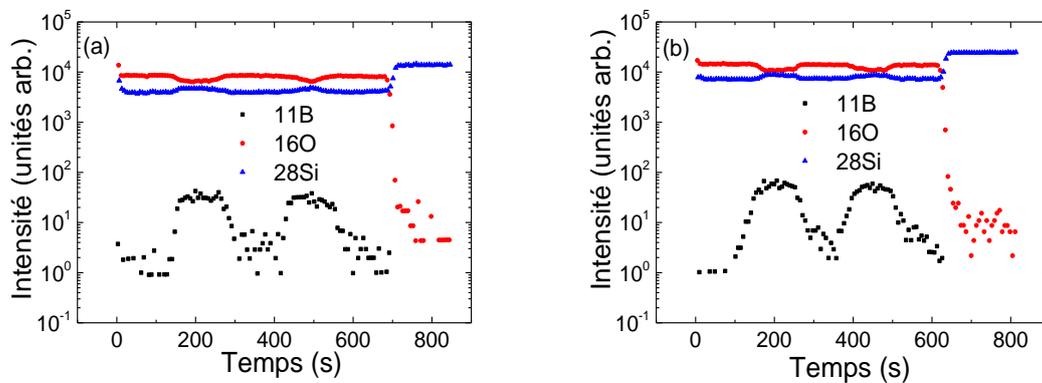


Figure 3.4 : Spectres des masses 11, 16 et 28 pour un échantillon $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2$ contenant 4 at.% de bore (a) non recuit et (b) recuit 5 min à 1050 °C.

La figure 3.4 (a) présente les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore en fonction du temps de pulvérisation pour un échantillon $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2$ non recuit. On observe les variations de stœchiométrie de l'échantillon, avec des intensités du silicium et de l'oxygène qui varient en opposition de phase. La modulation de la composition de bore est également très bien visible avec un rapport de l'ordre de 100 entre les couches de $\text{SiO}_{1,5}$ dopées et les couches SiO_2 non dopées dans lesquelles l'intensité correspond vraisemblablement au bruit de fond de l'appareil. L'interface entre l'échantillon et le substrat est bien marquée par une augmentation du signal du silicium et une forte décroissance du signal de l'oxygène. La figure 3.4 (b) présente les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore en fonction du temps de pulvérisation pour un échantillon $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2$ recuit 5 min à 1050 °C dans un four RTA. Les remarques faites dans le cas de l'échantillon non recuit restent valables pour cet échantillon recuit. Il est cependant intéressant de noter que la modulation du bore reste pratiquement identique à celle observée pour l'échantillon non recuit, ce qui indique que la diffusion du

bore des couches de $\text{SiO}_{1,5}$ dopées à 4 at.% de bore vers les couches de SiO_2 reste très faible, même pour un recuit à $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

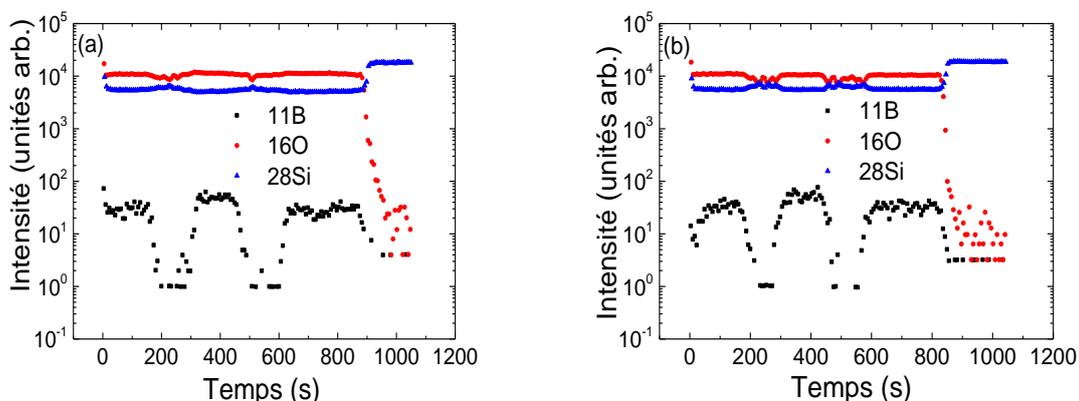


Figure 3.5 : Spectres des masses 11, 16 et 28 pour un échantillon $\text{SiO}_2\text{:B}/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2\text{:B}/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2\text{:B}$ contenant 4 at.% de bore (a) non recuit et (b) recuit 5 min à $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

Afin d'observer une éventuelle diffusion des couches de SiO_2 dopées vers des couches de $\text{SiO}_{1,5}$ non dopées, nous avons également préparé des multicouches $\text{SiO}_2\text{:B}/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2\text{:B}/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2\text{:B}$ avec des couches de SiO_2 contenant 4 at.% de bore. Les figures 3.5 (a) et 3.5 (b) présentent les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore en fonction du temps de pulvérisation pour des échantillons respectivement non recuit et recuit 5 min à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ dans un four RTA. Dans ces deux échantillons, la modulation du bore est bien visible et elle est très similaire pour les deux échantillons, ce qui indique que la diffusion du bore des couches de SiO_2 dopées à 4 at.% de bore vers les couches de $\text{SiO}_{1,5}$ reste très faible, même pour un recuit à $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

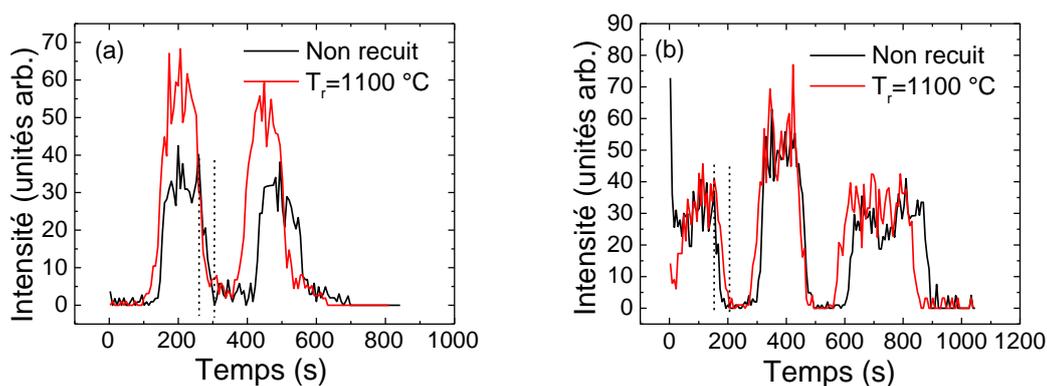


Figure 3.6 : Superposition des spectres de bore pour les échantillons non recuits et recuits à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ présentés (a) sur la figure 3.4 et (b) sur la figure 3.5.

Comme les interfaces présentent une légère pente sur les spectres représentés sur les figures 3.4 et 3.5, nous avons superposé avec une échelle linéaire les spectres de bore pour les échantillons non recuits et recuits à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ présentés sur ces figures. Dans les deux cas,

les interfaces semblent aussi abruptes après le recuit qu'avant, ce qui confirme que la diffusion est très faible.

La légère pente observée est sûrement due à la résolution expérimentale de la technique. En effet, la technique SIMS consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions et sonder en profondeur chacune des couches. Un effet d'abrasion peut se produire en attaquant une couche après l'autre, ce qui fait s'incliner un peu le signal. Pour les recuits à 1100 °C, on pense qu'il s'agit du même effet, puisque les signaux en rouges sont similaires aux signaux en noirs, pour les deux échantillons.

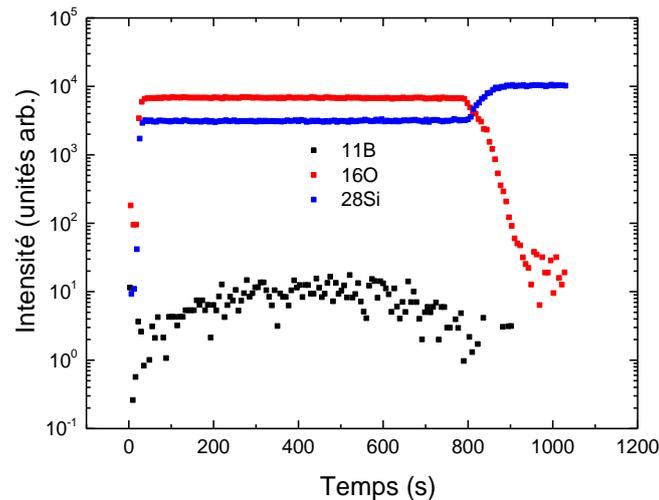


Figure 3.7 : Spectres des masses 11, 16 et 28 pour un échantillon $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2$ contenant 4 at.% de bore et recuit 3h à 1200 °C.

Par contre, des recuits plus longs et à des températures plus élevées provoque la diffusion des différents éléments. Comme le montre la figure 3.7 qui représente les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore de la multicouche $\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1,5}:\text{B}/\text{SiO}_2$ recuite pendant 3h sous argon à 1200 °C, les vitesses de montée et de descente du recuit étant égales à 5 °C/min, les cinq couches ont donné naissance à un milieu homogène et il n'est plus possible d'observer la modulation de l'oxygène et du silicium dans le film. Le recuit a été fait sous argon dans un four tubulaire, mais on ne peut pas exclure qu'une oxydation se soit produite pendant le recuit, et qu'elle soit responsable de la perte des modulations. Le bore est également réparti uniformément dans le film. Au niveau de l'interface avec le substrat de silicium, il semble qu'il y ait une légère diffusion de l'oxygène dans le substrat car la pente de la concentration des éléments O et Si est moins abrupte que dans les échantillons recuits à de plus basses températures. Par contre, il ne semble pas y avoir de diffusion notable du bore dans le substrat de silicium. Ces conclusions restent valables pour la multicouche $\text{SiO}_2:\text{B}/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2:\text{B}/\text{SiO}_{1,5}/\text{SiO}_2:\text{B}$ recuite 3h à 1200 °C.

On peut donc conclure que le bore ne diffuse quasiment pas dans le substrat de silicium, même si on l'introduit avec des concentrations élevées allant jusqu'à 25 at.%.

La diffusion du bore dans des oxydes de silicium peut aussi être suivie sur des distances plus faibles en travaillant sur des systèmes multicouches. Hao et al. [4] ont par exemple déposé des couches de nanocristaux de silicium avec des concentrations variables de bore sur des substrats de silicium et de quartz par dépôts alternés de couches riches en silicium (SRO pour silicon-rich oxide) et dopées au bore et de couches de SiO₂ en utilisant une technique de co-pulvérisation. 15 doublets SRO/SiO₂ ont été déposés, les couches SRO d'épaisseur voisine de 4 nm étant séparées par des couches de SiO₂ d'épaisseur voisine de 6 nm. Les échantillons ont ensuite été recuits dans une atmosphère d'azote à une température de 1100 °C pendant une heure.

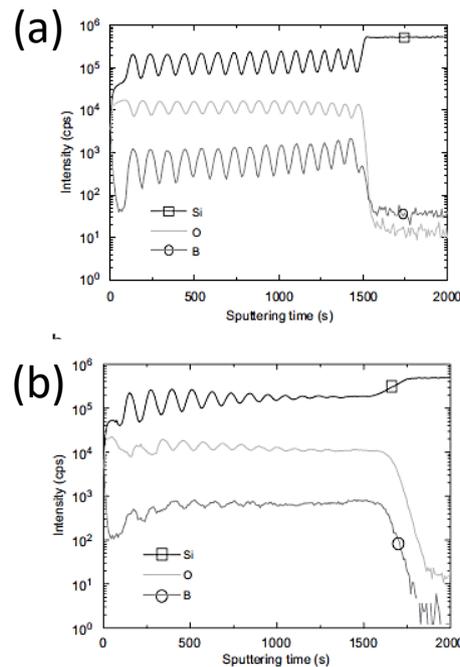


Figure 3.8 : Comparaison des profils SIMS de multicouches SRO:B/SiO₂ (a) non recuite et (b) recuite 1 h à 1100 °C [4].

La figure 3.8 montre les profils SIMS après dépôt et après un recuit de 1h à 1100 °C pour une multicouche déposée avec une puissance de 10 W. Dans le cas du film après dépôt, les oscillations de la concentration de bore sont observées à travers tout le film. Les pics et les vallées du signal de silicium correspondent respectivement aux couches SRO et SiO₂. Les oscillations de l'oxygène sont en opposition de phase avec celles du silicium alors que celles du bore sont en phase avec celles du silicium, ce qui est en accord avec les séquences de dépôt. Par contre, pour l'échantillon recuit, les oscillations ne sont visibles que pour les huit couches proches de la surface. Les oscillations du bore, en phase avec celles du silicium, indiquent que le bore est resté principalement dans les couches SRO. On peut donc conclure que la diffusion du bore des couches SRO vers les couches de SiO₂ est très faible durant le recuit.

Bien que cela ne soit pas discuté par les auteurs, il semble cependant qu'un phénomène de diffusion ait lieu du côté du substrat. En effet, outre la perte de la modulation des

signaux de la multicouche, les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore ne varient plus de façon abrupte à l'interface avec le substrat de silicium, ce qui indiquerait une interdiffusion de ces différents éléments.

Nous avons effectué une étude similaire de la diffusion du bore dans des multicouches de type SiO:B/SiO₂. Les films déposés comprennent une première couche de SiO₂ de 6 nm qui a pour rôle de limiter la diffusion éventuelle du bore vers le substrat de silicium, puis quinze doublets SiO:B/SiO₂ avec des épaisseurs de 4 nm pour SiO:B et 6 nm pour SiO₂.

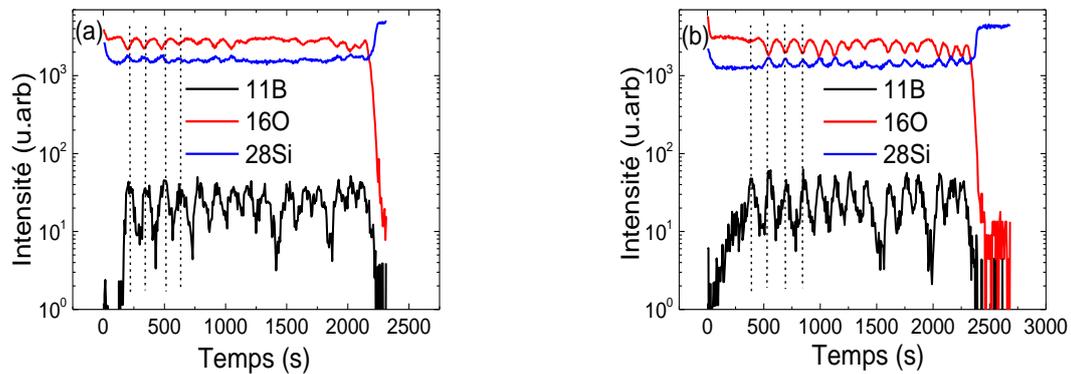


Figure 3.9 : Spectres des masses 11, 16 et 28 pour une multicouche SiO:B/SiO₂ contenant 12 at.% de bore (a) non recuite et (b) recuite 5 min à 1100 °C.

La figure 3.9 (a) présente les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore en fonction du temps de pulvérisation pour une multicouche non recuite. Comme Hao et al. [4], on observe les variations de stœchiométrie de la multicouche, avec des intensités du silicium et de l'oxygène qui varient en opposition de phase. Bien que les épaisseurs des couches soient faibles, la modulation de la composition de bore est également très bien visible, en phase avec le signal de silicium et en opposition de phase avec le signal d'oxygène. On peut comptabiliser parfaitement les quinze couches de bore. L'interface entre l'échantillon et le substrat est bien marquée par une augmentation du signal du silicium et une forte décroissance du signal de l'oxygène.

La figure 3.9 (b) présente les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore en fonction du temps de pulvérisation pour une multicouche recuite pendant 5 min à 1100 °C dans un four RTA. On observe toujours les modulations des signaux des différents éléments, ce qui indique que la multicouche SiO/SiO₂ garde sa périodicité et que la diffusion du bore est très faible, même après un recuit à 1100 °C. La longueur de diffusion est bien inférieure à l'épaisseur e de la couche de SiO₂. On peut en conclure que le coefficient de diffusion est inférieur à $D = \frac{e^2}{t} = \frac{(6 \times 10^{-7})^2}{5 \times 60} = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. Il faut également noter que le pic de bore le plus proche de la surface n'apparaît plus sur le spectre et que le signal de bore tend vers zéro, comme si le bore de surface s'était volatilisé au cours du recuit. La modulation des signaux de silicium et d'oxygène a également disparu pour les trois couches les plus proches de la surface, ce qui traduit une interdiffusion entre ces couches. Cette interdiffusion ainsi que la disparition du bore sont peut-être dues à une température plus élevée de la surface

de l'échantillon lors du recuit. L'interface avec le substrat ne présente par contre pas de phénomène de diffusion et l'interface reste toujours aussi bien visible, contrairement à l'étude de Hao et al. [4]. Ces auteurs ont cependant recuit leurs multicouches beaucoup plus longtemps à 1100 °C.

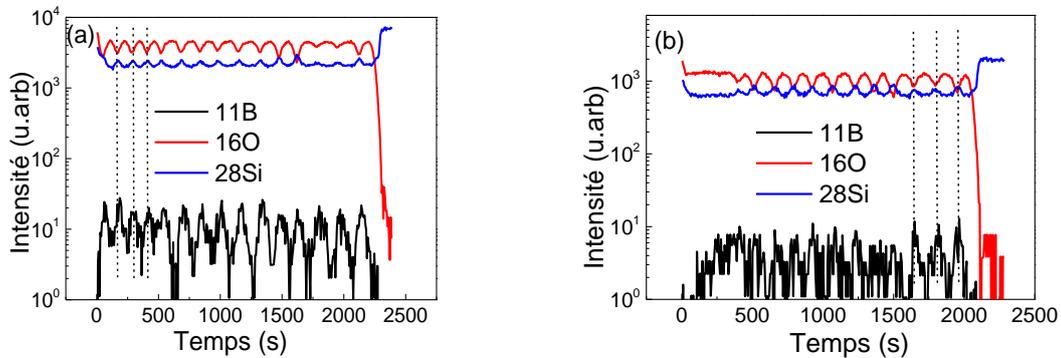


Figure 3.10 : Spectres des masses 11, 16 et 28 pour une multicouche SiO:B/SiO₂ contenant 7 at.% de bore (a) non recuite et (b) recuite 5 min à 1100 °C.

Afin de confirmer les remarques de l'étude précédente, nous avons refait des expériences similaires avec des multicouches contenant 7 at.% de bore. Les figures 3.10 (a) et 3.10 (b) présentent les signaux du silicium, de l'oxygène et du bore en fonction du temps de pulvérisation pour une multicouche respectivement non recuite et recuite 5 min à 1100 °C dans un four RTA. Les conclusions restent identiques. La modulation des signaux de silicium et d'oxygène, liée à la structure multicouche, est bien visible, même après le recuit à 1100 °C. La modulation du bore est visible pour l'échantillon non recuit, mais moins nette après le recuit. Aussi, pour le recuit 1100 °C, on observe une perte d'intensité des signaux pour les trois masses mesurées, par rapport à l'échantillon non recuit. Ceci est dû au fait que le signal sort difficilement du bruit de fond. Mais, les trois dernières couches sont tout de même vues sur le signal en noir. Les remarques concernant les couches de surface sont confirmées puisque cette modulation ne fait plus apparaître que douze couches de SiO.

On en déduit que même dans ces systèmes multicouches contenant une concentration élevée du bore, le phénomène de diffusion du bore est quasiment nulle.

2. Propriétés vibrationnelles des couches minces de SiO_{1,5} :B

2.1 Effet du recuit sur la structure des couches minces d'oxydes de silicium SiO_{1,5}

Avant d'étudier des alliages dopés au bore, nous avons préparé un échantillon d'alliage SiO_{1,5} qui servira d'échantillon de référence pour l'étude ultérieure. L'épaisseur de l'échantillon est 200 nm. 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.

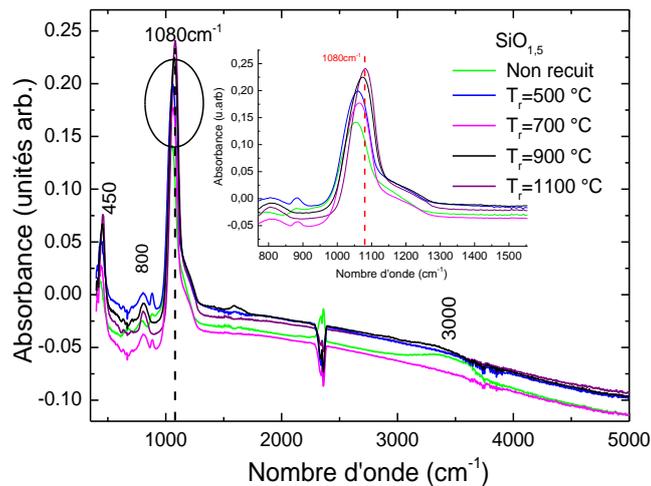


Figure 3.11 : Spectres d'absorption infrarouge d'alliages $\text{SiO}_{1,5}$ recuits à différentes températures. Les spectres ont été corrigés de la ligne de base et les spectres sont décalés pour améliorer leur visibilité. L'encart montre un agrandissement de la bande principale.

La figure 3.11 montre les spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons recuits 5 min à différentes températures dans un four RTA. Pour l'échantillon non recuit, on observe des bandes à 450, 800 et 1050 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes de balancement et d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si ainsi qu'une bande autour de 3000 cm^{-1} correspondant au mouvement d'élongation de la liaison OH [5]. L'épaule vers 1200 cm^{-1} correspond au mode d'élongation asymétrique en antiphase.

Avec les recuits, les bandes à 3000 cm^{-1} disparaissent dès 500 °C car les liaisons OH ont interagi pour former des molécules d'eau qui ont désorbé à cette température. La bande à 1050 cm^{-1} s'est également déplacée jusqu'à 1080 cm^{-1} pour un recuit à 1100 °C. Cela traduit le phénomène de dismutation qui transforme un oxyde non-stœchiométrique en Si et SiO_2 . Ce phénomène a déjà lieu à 500 °C et conduit à une certaine proportion de grains de silicium dans la matrice. Après recuit à 1100 °C, le film de $\text{SiO}_{1,5}$ contient 25 % d'une phase de Si dans 75 % de SiO_2 .

La réaction de dismutation qui se produit au cours du recuit a été étudiée par Hinds et al. [6, 7] et par Nesheva et al. [8]. Elle correspond à la transformation de l'alliage sous-stœchiométrique SiO_x selon la réaction $\text{SiO}_x \rightarrow \frac{x}{x+y} \text{SiO}_{x+y} + \left(1 - \frac{x}{x+y}\right) \text{Si}$ qui devient, lorsque la réaction est complète, $\text{SiO}_x \rightarrow \frac{x}{2} \text{SiO}_2 + \left(1 - \frac{x}{2}\right) \text{Si}$. On peut définir un degré d'avancement de la réaction α défini par $\alpha = \frac{\nu_m - \nu_i}{\nu_f - \nu_i} \approx \frac{x+y-x}{2-x} = \frac{y}{2-x}$, ν_i étant la fréquence de la bande d'élongation asymétrique correspondant à l'alliage après dépôt, ν_m la fréquence de la bande d'élongation asymétrique correspondant à l'alliage recuit, et ν_f la fréquence de la bande d'élongation asymétrique correspondant à l'alliage complètement décomposé.

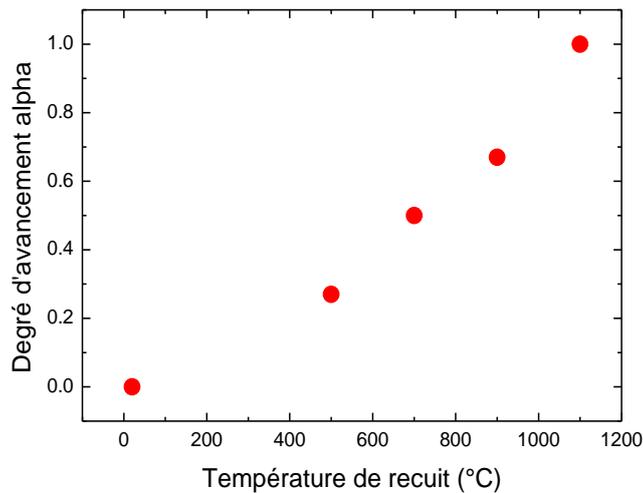


Figure 3.12 : Degré d'avancement de la réaction de démixtion de l'alliage $\text{SiO}_{1,5}$ en fonction de la température de recuit.

En utilisant la formule de Rinnert et al. [9] pour déterminer les valeurs de x et y , nous avons obtenu le degré d'avancement présenté sur la figure 3.12. Le degré d'avancement vaut 0,3 dès 500 °C et il augmente progressivement pour atteindre 1 à 1100 °C.

2.2 Influence du bore sur la structure atomique et la dismutation des couches minces d'oxydes de silicium $\text{SiO}_{1,5}$

a) Modes de vibrations des couches minces d'oxydes de silicium dopés au bore

Dans la plupart des études expérimentales et théoriques, les dopants de bore semblent rester à l'interface entre les nanocristaux de Si et la matrice de silice [10, 11, 12, 13, 14] ce qui pourrait conduire à des liaisons entre le bore et les atomes oxygène de la matrice SiO_2 . L'utilisation de la spectroscopie d'absorption infrarouge permet de visualiser la liaison B-O autour de $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ [10]. C'est une manière de localiser le bore chimiquement et d'obtenir des informations sur ses modes de vibration. Différentes bandes ont déjà été observées par plusieurs équipes.

Tsai et al. [15] ont préparé des alliages amorphes semi-conducteurs Si-B, d'épaisseur comprise entre 0,3 et 30 μm , par décomposition plasma de silane SiH_4 et de diborane B_2H_6 . Les alliages contiennent 10 à 45 at.% d'hydrogène qui est identifié par la bande d'absorption autour de 2560 cm^{-1} liée aux liaisons B-H et à la bande dans la région $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ liée aux liaisons Si-H. Ils observent une large bande d'absorption entre 400 et 1100 cm^{-1} qu'ils attribuent aux liaisons B-B. Une bande d'absorption, observée vers 1350 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations B-O. En effet, cette bande est observée après que l'échantillon soit exposé à l'air pendant une demi-heure et elle augmente avec cette exposition à l'air ambiant. Ceci est confirmé par le fait que cette bande s'accompagne également d'une bande autour de 1050 cm^{-1} attribuée aux liaisons Si-O.

Saß et al. [16] ont préparé des films minces de bore hydrogéné amorphe par rf-PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) à partir de B_2H_6 . Comme ce gaz est toxique et explosif, il a été dilué à hauteur de 10% dans de l'hydrogène pour le gaz précurseur. Ils observent une bande d'absorption intense et étroite à 2560 cm^{-1} , une bande très large entre 1500 et 2500 cm^{-1} et des bandes diffuses à des fréquences inférieures à 1000 cm^{-1} . La première bande à 2560 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation de la liaison B-H et la large bande à 2000 cm^{-1} aux modes de vibrations du groupement B-H-B. Les bandes à basses fréquences vers 1000 cm^{-1} correspondent aux vibrations du réseau de bore. Les bandes des vibrations des liaisons O-H, B-O et B-C, qui devraient apparaître respectivement vers $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, 1350 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} , n'ont pas été observées dans les spectres des films après dépôt.

Dalui et al. [17] ont étudié des alliages BP préparés par co-évaporation de bore et de phosphore sur des substrats de silicium et de verre. Le spectre est dominé par la bande caractéristique du mode de vibration de la liaison B-P situé à 810 cm^{-1} avec un épaulement à 850 cm^{-1} ainsi que par d'autres bandes attribuées aux modes d'élongation du groupement B-O-B à 1103 cm^{-1} et B-O-H à 1246 cm^{-1} . La bande située à 810 cm^{-1} peut être identifiée au mode de vibration TO ($k \approx 0$) alors que l'épaulement à 850 cm^{-1} peut être identifié au mode de vibration LO ($k \approx 0$) de la liaison B-P. On peut aussi observer des bandes correspondant à la liaison terminale B-O à 1437 cm^{-1} ainsi que le mode de vibration des liaisons P-O vers 1620 cm^{-1} . Une bosse correspondant aux liaisons terminales B-H est aussi observée vers 2500 cm^{-1} .

Kramer et al. [18] ont fabriqué des nanocristaux de silicium autoporté à partir de silane par un procédé plasma. En mélangeant le silane avec de la phosphine PH_3 ou du diborane B_2H_6 , ils obtiennent des nanocristaux dopés au phosphore ou au bore. Les auteurs observent les modes d'élongation des liaisons B-H et B-O à 2500 , 1800 et 1400 cm^{-1} .

La bande d'absorption autour de 1350 cm^{-1} , que nous étudierons en détail par la suite, est généralement attribuée à des modes d'élongation de la liaison B-O dans des unités BO_3 [19, 20]. Mabrouk et al. [21] ont également montré que la fréquence de cette bande augmentait avec la concentration en bore dans des alliages alumino-boro-silicates. Tenney et al. [22] ont montré par contre, en étudiant des alliages $SiO_2\text{-}B_2O_3$, que la fréquence de la bande à 1300 cm^{-1} diminuait et que la fréquence de la bande des liaisons Si-O-Si autour de 1080 cm^{-1} augmentait avec la concentration de bore jusqu'à un pourcentage de 50 % at. de B_2O_3 puis décroissait au-delà.

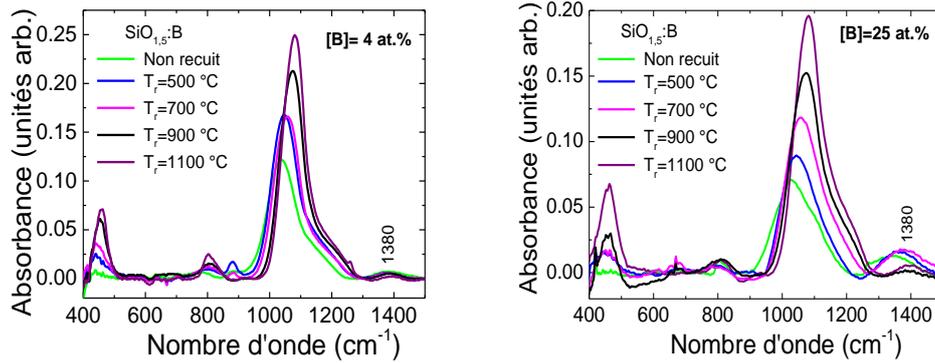


Figure 3.13 : Spectres d'absorption infrarouge d'alliages $\text{SiO}_{1,5}$ dopés avec (a) 4 at.% et (b) 25 at.% de bore et recuits à différentes températures.

Nous avons étudié l'influence du dopage au bore dans nos couches de $\text{SiO}_{1,5}$ pour des concentrations en bore comprises entre 1,3 et 32 at.% de bore. La figure 3.13 montre les spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons dopés avec 4 et 25 at.% de bore et recuits 5 min à différentes températures. Dans les deux cas, on retrouve les bandes des modes de vibrations des groupements Si-O-Si déjà observées dans le cas de l'échantillon non dopé et leur évolution avec la température de recuit est comparable. On observe cependant une bande supplémentaire vers 1380 cm^{-1} , qui n'était pas observée pour l'échantillon contenant 1,3 at.% de bore. Comme cette bande n'apparaît que pour le cas spécifique du dopage au bore, elle doit par conséquent être liée à cet élément (avec un seuil de sensibilité estimée à environ 1 at.%), en accord avec les études citées précédemment.

b) Effet du bore sur les modes de vibration des groupements Si-O-Si

Pour savoir si le bore avait une influence sur l'évolution structurale des couches, nous avons suivi l'évolution du nombre d'onde de la bande des modes d'élongation asymétrique des groupements Si-O-Si pour des échantillons contenant différentes concentrations de bore, en fonction de la température de recuit.

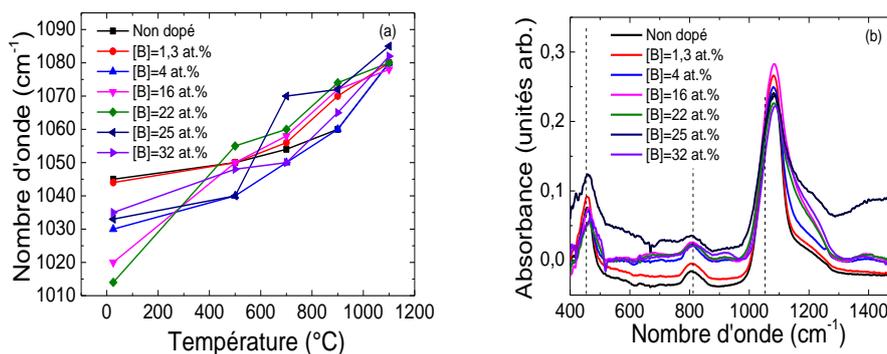


Figure 3.14 : Evolution du nombre d'onde de la bande du mode d'élongation asymétrique des groupements Si-O-Si pour des échantillons contenant différentes concentrations de bore (a) en fonction de la température de recuit, (b) pour un recuit à 1100 °C .

Les spectres de spectroscopie d'absorption infrarouge sur la figure 3.14 (a) montrent que, pour les films non recuits, la position de la bande se décale vers les bas nombres d'onde lorsque la concentration en bore augmente jusqu'à 22 at.% (ce n'est plus le cas pour 25 et 32 at.%). On pourrait expliquer cette évolution en considérant que les atomes de bore, en se liant préférentiellement aux atomes d'oxygène, diminuent la proportion d'oxygène lié aux atomes de silicium et abaissent ainsi la valeur du coefficient stœchiométrique de la matrice SiO_x . L'évolution avec la température de recuit est cependant comparable pour toutes les concentrations en bore. Les échantillons dont la fréquence initiale est faible présentent une valeur comparable, voire supérieure, à celle des autres échantillons dès le recuit à 500 °C, comme si la réaction de dismutation était plus facile dans ces matériaux fortement dopés au bore. La valeur finale est identique pour toutes les concentrations en bore, ce qui veut dire que la réaction de dismutation est complète avec l'apparition de zones de silice pure dans l'échantillon ; ceci est bien montré sur la figure 3.14 (b) qui présente cette même évolution mais pour les recuits à 1100 °C uniquement. Comme le montrent les lignes pointillées de la figure 3.14, les trois bandes de la silice ne bougent quasiment pas. Il s'agit d'une évolution semblable quelle que soit la concentration de bore. On peut donc en conclure que le bore n'a pas d'influence sur la séparation de phase.

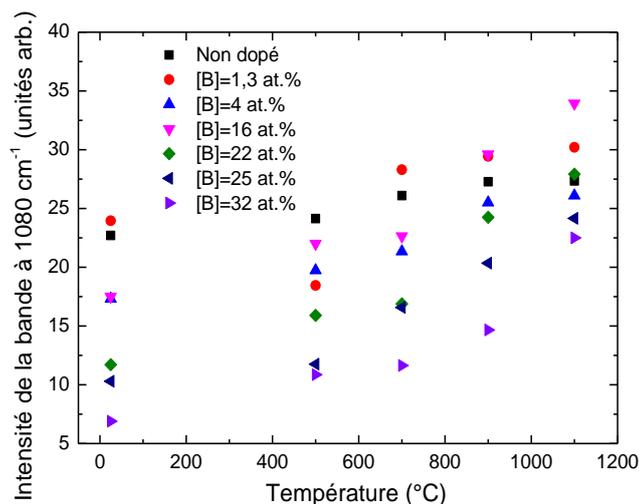


Figure 3.15 : Evolution en fonction de la température de recuit de l'intensité de la bande des modes d'élongation asymétrique des groupements Si-O-Si pour des échantillons contenant différentes concentrations de bore.

L'intensité de la bande a également été étudiée en fonction de la concentration en bore et de la température de recuit, elle est présentée sur la figure 3.15. Quelle que soit la température de recuit, l'intensité de la bande diminue fortement avec la concentration en bore, le rapport pouvant atteindre un facteur 3 entre un échantillon non dopé et un échantillon contenant 32 at.% de bore. On peut également expliquer cette tendance par le fait que les atomes de bore, en se liant avec les atomes d'oxygène, réduisent ainsi le nombre de liaisons Si-O et donc l'intensité de la bande correspondante. Par contre, quelle

que soit la concentration en bore, l'intensité de la bande augmente avec la température de recuit, ce qui est une évolution classique dans le cas des alliages SiO_x non dopés.

c) Etude des modes de vibration des liaisons O-B dans les entités BO_3

Nous avons représenté sur la figure 3.16 l'évolution en fonction de la température de recuit du nombre d'onde de la bande des modes de vibration des liaisons O-B pour des échantillons contenant différentes concentrations de bore.

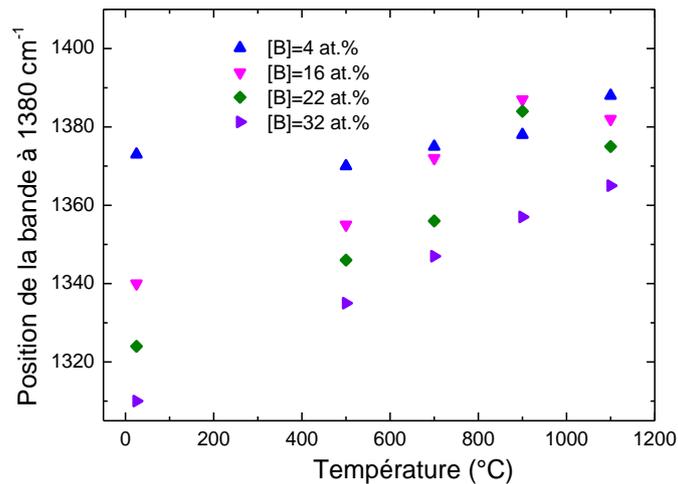


Figure 3.16 : Evolution en fonction de la température de recuit du nombre d'onde de la bande des modes de vibration des liaisons O-B pour des échantillons contenant différentes concentrations de bore.

On observe sur la figure 3.16 que cette bande ne bouge quasiment pas pour une faible concentration de bore ; par exemple, pour l'échantillon contenant 4 at.% de bore, on ne remarque qu'un très faible déplacement de 1375 cm^{-1} après élaboration à 1386 cm^{-1} après le recuit à 1100 °C . Par contre, pour les échantillons non recuits contenant une grande quantité de bore, on voit une tendance qui correspond à un décalage significatif vers les basses fréquences lorsque la concentration en bore augmente, ce qui est cohérent avec les résultats de Tenney et al. [22], puis, avec les recuits, la position de la bande se déplace vers les hautes fréquences, comme si la concentration de bore diminuait dans la matrice, ce qui va être confirmé par l'étude de l'intensité de la bande.

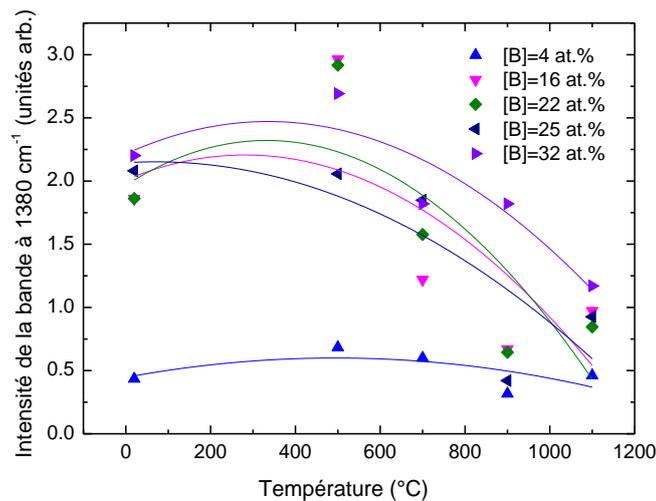


Figure 3.17 : Evolution, en fonction de la température de recuit, de l'intensité intégrée de la bande des modes de vibration des liaisons O-B, pour différentes concentration de bore.

En effet, nous avons également cherché à déterminer l'évolution de l'intensité intégrée de cette bande en fonction de la température de recuit, pour différentes concentrations de bore. Mais cette intensité est faible et la suppression de la ligne de base peut conduire dans ce cas à de fortes incertitudes, aussi les discussions ci-dessous ne permettront de faire ressortir que des tendances plutôt que des conclusions très claires. Cette évolution est présentée sur la figure 3.17. Alors qu'on aurait pu s'attendre à obtenir des valeurs constantes en fonction de la valeur du recuit, la concentration de bore restant constante dans l'échantillon, des valeurs maximales sont observées pour un recuit à 500 °C. Les évolutions n'étant pas linéaires, nous avons ajusté l'évolution de ces valeurs avec des paraboles. D'abord, on remarque que, quelle que soit la température de recuit, les ajustements paraboliques indiquent une augmentation de l'intensité intégrée, c'est-à-dire du nombre de liaisons O-B, avec la concentration de bore, ce qui est conforme à ce que l'on peut attendre. De plus, on observe une légère augmentation des liaisons O-B lorsqu'on recuit l'échantillon à 500 °C, puis une décroissance marquée de l'intensité intégrée pour des recuits à des températures plus élevées.

Les études ci-dessus doivent nous permettre d'imaginer l'évolution de la structure en fonction de la température de recuit. Ainsi, les atomes de bore, en quantité plus ou moins importante selon la concentration, sont dispersés de façon homogène dans l'alliage $\text{SiO}_{1,5}$ au cours de l'évaporation. Les recuits provoquent la dismutation de l'alliage avec l'apparition d'agrégats de silicium. Ces agrégats sont créés avec des recuits à des températures relativement faibles puisque la bande principale autour de 1000 cm^{-1} s'est déjà décalée pour un recuit à 500 °C (Figure 3.14 (a)). Il faudra bien sûr attendre des températures beaucoup plus élevées, de l'ordre de 1100 °C pour faire apparaître des nanocristaux susceptibles de luminescer. Ainsi, dès 500 °C, et ceci est d'autant plus vrai que l'échantillon contient beaucoup de bore, la matrice a libéré du silicium pour former ces agrégats et la concentration relative d'oxygène et de bore a donc augmenté au sein de la matrice. Il

semble donc naturel d'observer une augmentation du nombre de liaisons O-B dans ce matériau « borosilicaté ». Pour des recuits à des températures plus élevées, le nombre de liaisons O-B diminue. On peut supposer que les atomes de bore se déplacent pour s'introduire à l'intérieur ou à la surface des nanocristaux de silicium, ce qui diminue alors la quantité de bore dans la matrice, ce qui est aussi cohérent avec le déplacement de la position de la bande des liaisons O-B vers les hautes fréquences. On pourrait aussi supposer qu'ils forment d'autres agrégats de bore pur ou de composés SiB_x . Mais les expériences suivantes vont infirmer cette hypothèse.

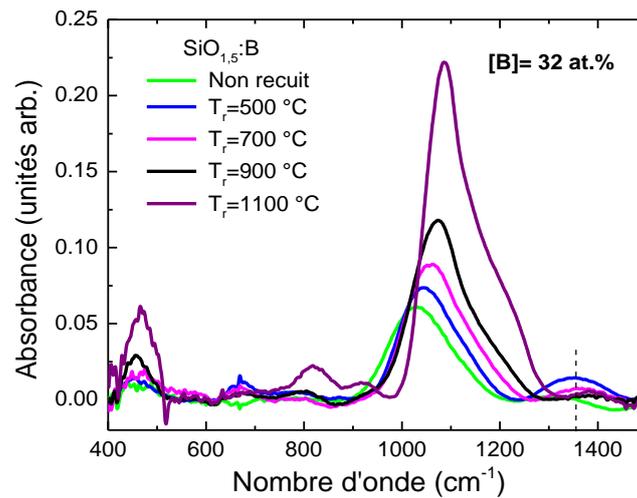


Figure 3.18 : Spectres d'absorption infrarouge d'alliages $\text{SiO}_{1,5}$ dopés avec 32 at.% de bore et recuits à différentes températures.

Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse de l'existence d'agrégats de bore ou de composés SiB_x , nous avons étudié l'échantillon le plus favorable à la formation de tels composés, à savoir un échantillon très dopé contenant 32 at.% de bore. La structure a été caractérisée par spectrométrie d'absorption infrarouge et par microscopie électronique.

Les spectres d'absorption infrarouge sont représentés sur la figure 3.18 pour cet échantillon recuit à différentes températures. En comparaison avec les échantillons moins dopés, les spectres sont similaires. On retrouve la bande attribuée aux groupements Si-O-Si autour de 1000 cm^{-1} et la bande à 1350 cm^{-1} attribuée aux liaisons O-B. Pour cet échantillon contenant une concentration élevée de bore, le spectre ne présente pas de bande dans la partie basses fréquences qui pourrait être interprétée par de l'absorption due aux porteurs libres dans le substrat, comme cela est le cas pour les échantillons dopés au phosphore, ce qui confirme l'absence de diffusion du bore dans le substrat.

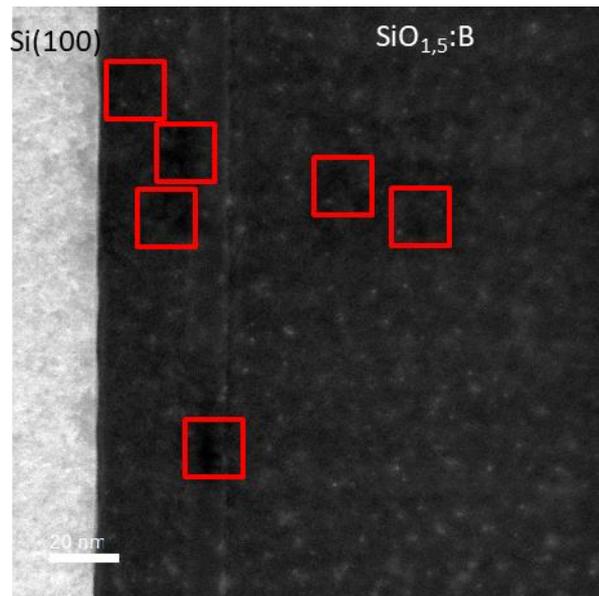


Figure 3.19 : Image STEM HAADF d'une couche mince $\text{SiO}_{1.5}$ contenant 32 at.% de bore recuite à 1100 °C.

La microscopie électronique à transmission nous a également permis d'obtenir des informations sur la structure de cet échantillon. Ainsi, la figure 3.19 représente une image réalisée en STEM HAADF de l'alliage $\text{SiO}_{1.5}$ dopé avec 32 at.% de bore et recuit à 1100 °C. Elle montre le substrat de silicium (100) sur la gauche, le film mince déposé dans la partie centrale et à droite. Les observations sont basées sur les contrastes vus sur l'image, le spectre HAADF présentant un contraste dépendant du numéro atomique moyen (Z moyen). Ainsi, le silicium ($Z = 14$) apparaît brillant alors que la silice ($Z = 10$) et a fortiori le bore ($Z = 5$) apparaissent sombres. La couche mince de composition moyenne $\text{SiO}_{1.5}$ apparaît donc presque entièrement sombre. Le substrat de silicium apparaît clair et de nombreuses autres zones claires de taille de quelques nanomètres sont présentes dans tout le reste de la couche. Ces zones correspondent aux nanocristaux de silicium qui sont apparus avec le recuit. Le bore, qui présente moins de contraste que la silice, est difficile à détecter dans la couche. On remarque cependant des zones plus sombres, encadrées par les carrés rouges, qui peuvent correspondre à des zones riches en bore pur.

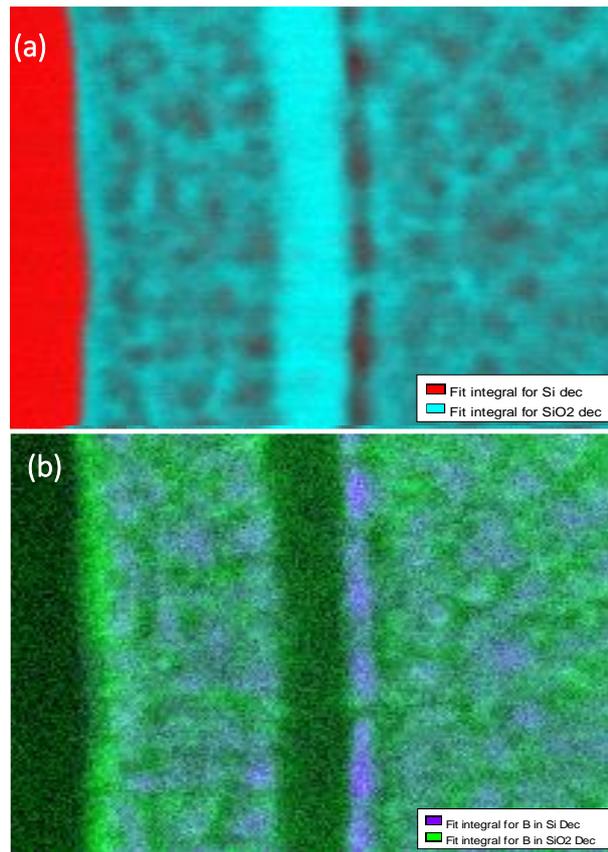


Figure 3.20 : Cartographie EELS dans la couche mince $\text{SiO}_{1,5}$ contenant 32 at.% de bore. (a) signal du silicium pur en rouge et de la silice en cyan, (b) signal du bore en violet dans le silicium et en vert dans la silice.

Une cartographie EELS permet de confirmer ces observations et d'identifier la distribution des différents éléments chimiques. Un ajustement a été réalisé avec des spectres de références par la méthode des moindres carrés avec un modèle de régression linéaire multiple. Ces spectres de références consistent à enregistrer le signal du bore dans le silicium (en fait un alliage de SiB_3), et le signal du bore dans la silice. Sur la cartographie EELS (Figure 3.20 (a)), le silicium est représenté en rouge et la silice en cyan. On observe bien les nanocristaux de silicium dans la couche. Sur la figure 3.20 (b), on détecte la présence du bore partout, dans les zones où il y a les nanocristaux de silicium, dans la silice et à l'interface. Du bore se situe donc à l'intérieur ou à l'interface avec les nanocristaux, ce qui implique que la concentration de bore dans la matrice de silice diminue, ce qui était l'hypothèse avancée lors de l'étude de spectrométrie d'absorption infrarouge. De plus, le bore n'apparaît pas à l'intérieur du substrat, ce qui confirme nos remarques précédentes sur son absence de diffusion. Les deux figures présentent aussi une couche plus épaisse au centre. Elle peut être due à une divergence de la puissance de la source de SiO_2 lors de l'évaporation qui a provoqué un dépôt plus important du matériau.

3. Propriétés optiques des couches minces de $\text{SiO}_{1,5}$:B

3.1 Photoluminescence des couches d'oxydes de silicium $\text{SiO}_{1,5}$

Les propriétés optiques des films minces d'oxydes de silicium $\text{SiO}_{1,5}$ ont été étudiées en fonction de la température de recuit. La figure 3.21 montre les mesures de photoluminescence effectuées sur les échantillons de $\text{SiO}_{1,5}$ avec une excitation à 260 nm. Un filtre passe haut (edge) à 325 nm a été placé après l'échantillon, devant le détecteur.

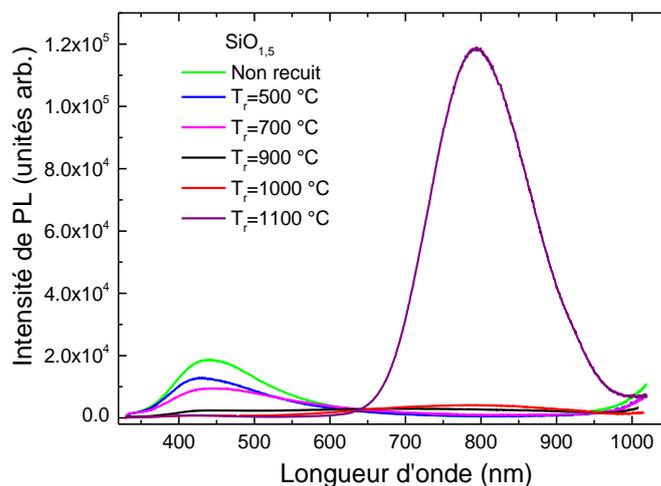


Figure 3.21 : Spectres de photoluminescence de $\text{SiO}_{1,5}$ en fonction de la température de recuit.

Pour les échantillons non recuits et les échantillons recuits jusqu'à 900 °C, les spectres de photoluminescence montrent une bande de luminescence large avec un maximum à 450 nm et une largeur à mi-hauteur de 100 nm. L'intensité de cette bande diminue pour une température de recuit égale à 900°C et elle disparaît pour une température égale à 1100 °C. Ce maximum correspond à une énergie égale à 2,75 eV, c'est-à-dire l'énergie attendue pour des défauts de type ODC pour « oxygen-deficiency center » indiqué par le symbole $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, qui est un type courant de défaut dans la silice qui correspond à une lacune d'oxygène. En effet, on peut donc considérer que la structure des films préparés par évaporation contient dès le dépôt des liaisons $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$, ce qui semble naturel puisque le matériau est sous-stœchiométrique. Lorsque le matériau est recuit à haute température, il se produit un phénomène de dismutation qui transforme l'oxyde sous-stœchiométrique dans les deux phases stables qui sont Si et SiO_2 . Ces deux phases ne contenant plus de défauts, la bande de photoluminescence doit disparaître, ce qui est le cas pour la température de recuit égale à 1100 °C. A cette température de recuit, il apparaît une bande intense et large dans le domaine visible avec un maximum à 790 nm et une largeur à mi-hauteur égale à 75 nm. L'énergie du maximum vaut 1,6 eV. Cette bande rouge est attribuée au confinement quantique des porteurs de charge dans des nanocristaux de silicium insérés dans une matrice diélectrique.

Afin de mieux caractériser les propriétés de cette bande de luminescence, nous avons effectué des expériences de spectroscopie d'excitation de photoluminescence. La figure 3.22 montre l'intensité de photoluminescence à 800 nm pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 260 et 320 nm. Les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité de l'excitatrice. Un filtre à 325 nm a été placé après l'échantillon.

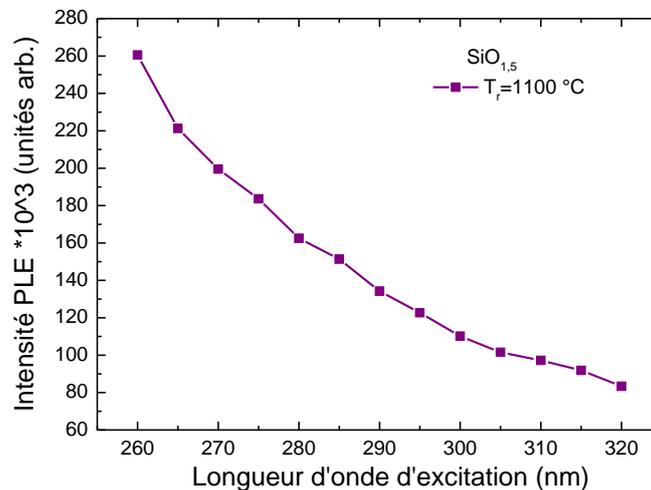


Figure 3.22 : Spectre d'excitation de photoluminescence de SiO_{1,5} recuit à 1100 °C pour une longueur d'onde d'émission de 800 nm.

On observe une forte augmentation du signal lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue. Le rapport d'intensité vaut trois lorsque la longueur d'onde d'excitation varie entre 320 nm (3,87 eV) et 260 nm (4,77 eV). La variation de PLE ici traduit l'absorption des nanocristaux de silicium, qui augmente en raison de la densité d'états, et donc avec l'énergie. Le dispositif expérimental étant ici équipé d'une lampe xénon à spectre large, ces mesures de PLE ont aussi dicté notre choix de valeur de la longueur d'onde d'excitation pour les mesures de photoluminescence décrites précédemment. Nous avons effectué les expériences de photoluminescence avec une longueur d'onde d'excitation égale à 260 nm puisque cela correspond au maximum d'intensité de PLE.

3.2 Photoluminescence des couches d'oxydes de silicium en fonction de la concentration en bore

Nous avons effectué des mesures de photoluminescence en fonction de la température de recuit pour des échantillons dopés avec des concentrations de bore allant jusqu'à 32 at.%. La figure 3.23 présente les spectres pour une concentration égale à 1,3 at.% de bore.

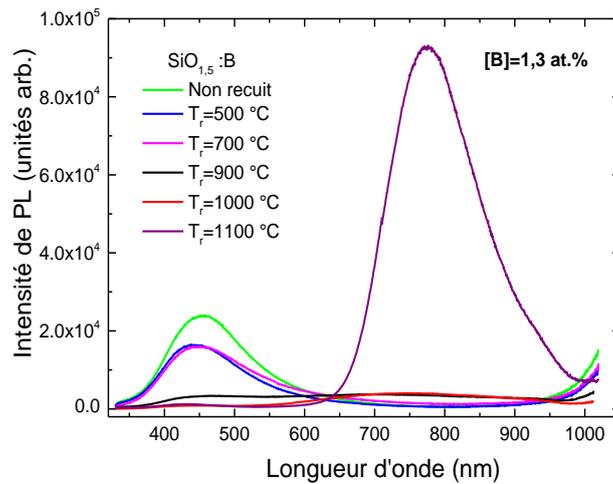


Figure 3.23 : Spectres de photoluminescence de $\text{SiO}_{1,5}$ dopé avec 1,3 at.% de bore, en fonction de la température de recuit.

L'évolution de la photoluminescence avec la température de recuit est comparable à celle observée avec l'échantillon non dopé. On observe une bande de défauts à haute énergie centrée vers 450 nm qui disparaît pour des recuits à des températures égales ou supérieures à 900 °C. Il apparaît également la bande dans le domaine visible, centrée vers 770 nm, attribuée aux nanocristaux de silicium pour des recuits à 1100 °C. Concernant le comportement de luminescence, on remarque qu'à une température de recuit égale à 1000 °C, on n'observe pas encore les nanocristaux de Si dans cet alliage dopé au bore. Ceci est lié au fait que la démixtion n'est pas activée dans le cas du bore, comme c'est le cas avec le phosphore. Ce résultat est bien compatible avec ce qui est discuté sur les spectres d'absorption infrarouge ci-dessus.

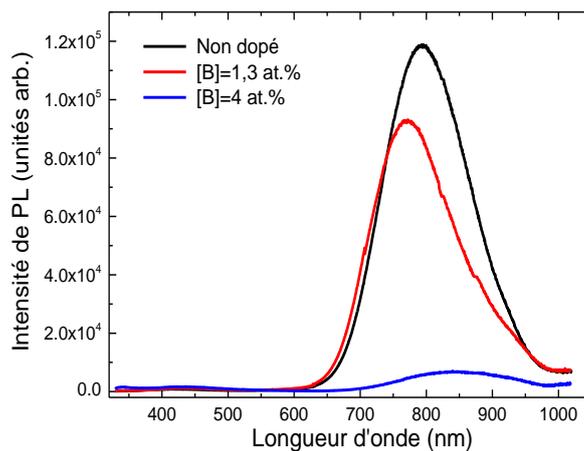


Figure 3.24 : Spectre de photoluminescence de $\text{SiO}_{1,5}$ non dopé et dopé avec 1,3 et 4 at.% de bore, et recuits à 1100°C.

La figure 3.24 permet de comparer la luminescence des nanocristaux de Si pour le film non dopé et pour les films contenant une faible concentration de bore. Comparée à la bande de l'échantillon non dopé, la bande centrée à 800 nm est légèrement moins intense pour une concentration de bore égale à 1,3 at.%, mais elle présente une intensité beaucoup plus faible pour une concentration de bore égale à 4 at.%. Cette bande n'est plus visible pour des concentrations de bore plus élevées.

Cette décroissance de l'intensité de photoluminescence avec la concentration en bore a déjà été observée par plusieurs équipes. Ainsi, Fujii et al. [13, 14, 23] ont observé, pour l'échantillon non dopé, un pic autour de 1,4 eV (885 nm), attribué à la recombinaison des électrons et des trous confinés dans les nanocristaux. Lorsque la concentration en bore augmente, le pic devient plus faible en intensité et il s'élargit alors que la position du pic reste indépendante de la concentration en bore. La décroissance de l'efficacité de PL peut être attribuée à une augmentation des processus de recombinaison Auger non-radiative car, dans les nanocristaux dopés au bore, l'énergie de recombinaison d'un exciton peut être transférée à un trou sur un niveau accepteur neutre en excitant un trou situé plus profondément dans la bande de valence. Lorsque la concentration en bore augmente, le nombre de nanocristaux dopés augmente et la photoluminescence disparaît. Cette interprétation est basée sur l'hypothèse que les atomes de bore sont insérés dans les nanocristaux et qu'ils sont électriquement actifs. Cette hypothèse n'a cependant pas été clairement démontrée. Hao et al. [4, 10] ont trouvé cette même évolution et l'ont expliqué de la même manière. L'effet Auger n'est pas la seule explication de la diminution de l'intensité de la photoluminescence. Une explication alternative serait basée sur l'existence de défauts non-radiatifs liés au bore qui pourraient se situer à l'intérieur des nanocristaux, ou à leur surface ou dans la matrice environnante de SiO₂. Ceci peut induire des recombinaisons non radiatives et diminuer encore plus la réponse de photoluminescence.

En effet, l'aspect de passivation des nanocristaux de Si par les atomes de dopant, qui se traduit par une augmentation de l'intensité pour les faibles concentrations en dopants, n'est pas observé dans nos échantillons dopés au bore. Cela ne prouve pas que cet effet n'existe pas car nous n'avons peut-être pas travaillé avec des concentrations assez basses pour l'observer. De plus, nous n'avons pas observé un décalage significatif de la position du maximum de la bande de photoluminescence avec la concentration en bore, les fluctuations de la bande autour de la position de l'échantillon non recuit faisant plus penser à des aléas liés aux traitements thermiques et ne pouvant être considérées comme un effet physique. On ne peut donc pas dire qu'il existe un décalage de la bande liée aux nanocristaux qui serait liée à une augmentation de la taille de ceux-ci avec la concentration de bore par exemple. Cela est cohérent avec l'étude structurale qui montre que la dismutation n'est pas favorisée par l'introduction du bore. La matrice ne semble pas ramollie par cet élément chimique et les nanocristaux doivent donc conserver la même taille que dans un échantillon non dopé.

3.3 Photoluminescence dans le domaine infrarouge à basses températures

Afin d'étudier l'existence de défauts, tels que les centres P_b , ou de potentiels recombinaisons radiatives associés aux atomes de bore, des expériences de photoluminescence continue ont été effectuées à basses températures et dans le domaine proche infrarouge. Les échantillons sont ici excités par la raie à 325 nm d'un laser à gaz He-Cd. Les spectres ont été mesurés à une température de 10 K. Un filtre coloré passe-haut à 450 nm a été placé après l'échantillon.

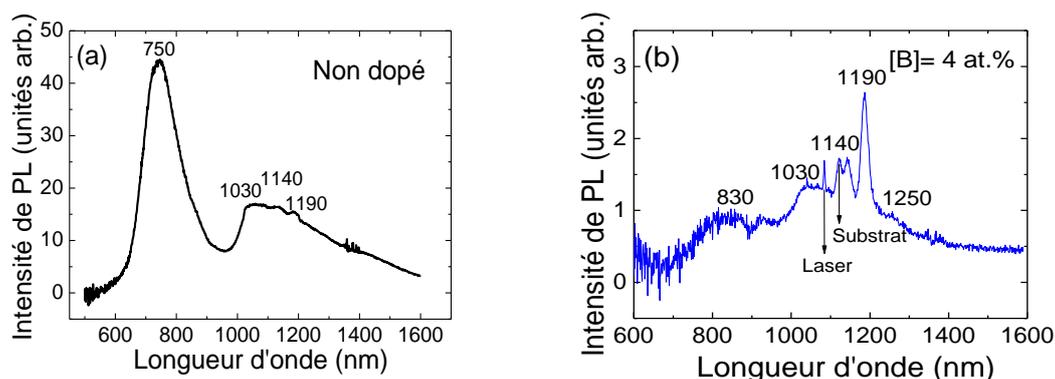


Figure 3.25 : Spectre de photoluminescence à 10 K de (a) SiO_{1,5} non dopé et (b) de SiO_{1,5} dopé avec 4 at.% de bore.

Le spectre sur la figure 3.25 (a) de SiO_{1,5} non dopé et recuit à 1100 °C présente la bande associée aux nanocristaux centrée à 750 nm. Elle est beaucoup moins intense pour l'échantillon de SiO_{1,5} dopé avec 4 at.% de bore et recuit à 1100 °C présenté sur la figure 3.25 (b). Hormis le pic à 1085 nm qui correspond à une raie parasite émise par le laser, on retrouve des bandes fines entre 1040 et 1250 nm qui disparaissent dès que la température atteint 25 K. Ces pics seront discutés de façon détaillée dans le chapitre suivant qui portera sur le dopage avec du phosphore. On montrera qu'ils proviennent du substrat de silicium.

On observe également une remontée abrupte à 1030 nm et qui décroît lentement vers les grandes longueurs d'onde. Cette bande a déjà été observée par G. Wora Adeola [24] en étudiant un film mince de SiO recuit à 700 °C. Elle n'est visible que lorsque la bande de confinement est présente, aussi a-t-elle été attribuée à des défauts accompagnant l'apparition des agrégats de silicium. Elle pourrait encore être due à des défauts dans une zone amorphe ou mal cristallisée.

Une bande attribuée aux centres P_b dans le domaine infrarouge est également observée pour les deux échantillons mais avec une intensité pratiquement nulle, contrairement à ce qui sera observé dans le cas des multicouches dopées au phosphore. Une hypothèse pour expliquer le comportement de cette bande serait que des atomes de bore localisés probablement à l'interface entre les nanocristaux et la matrice de silice ont supprimé ou empêché ces défauts de se créer.

4. Multicouches SiO/SiO₂ dopées bore

4.1 Caractérisation vibrationnelle par spectrométrie d'absorption infrarouge des multicouches SiO/SiO₂ dopées bore

Afin de mener une étude sur la localisation des dopants dans des couches minces contenant des nanocristaux de taille contrôlée, nous avons également élaboré des multicouches dopées avec du bore. Nous avons tout d'abord effectué une étude de spectroscopie d'absorption infrarouge dans des multicouches de type SiO:B/SiO₂, les couches de SiO étant dopées avec différentes concentrations de bore. Les films déposés comprennent une première couche tampon de SiO₂ de 6 nm puis quinze doublets SiO/SiO₂ avec des épaisseurs de 3,3 nm pour SiO et 5 nm pour SiO₂.

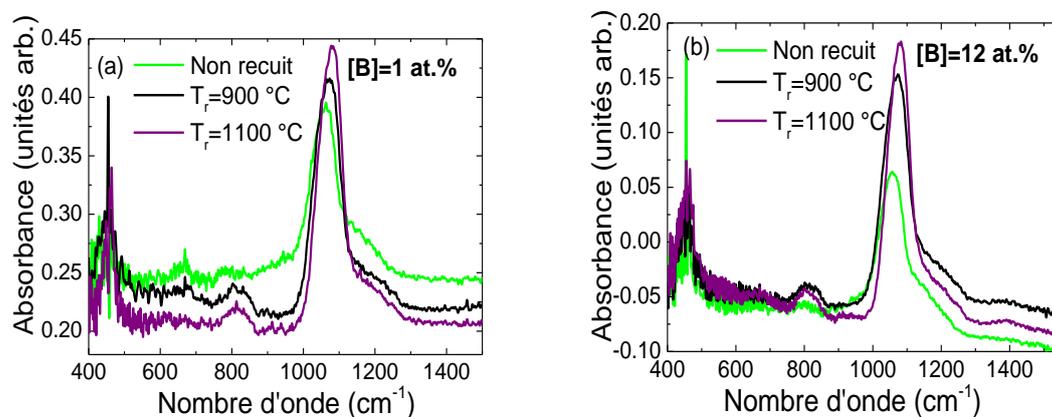


Figure 3.26 : Spectres d'absorption infrarouge de multicouches SiO:B/SiO₂ recuites à différentes températures et dopées (a) avec 1 at.% de bore et (b) avec 12 at.% de bore.

La figure 3.26 (a) représente les spectres d'absorption infrarouge de multicouches SiO:B/SiO₂ dopées avec 1 at.% de bore et recuites à 900 et 1100 °C. Comme la multicouche est constituée d'une succession de couches de SiO et de couches de SiO₂, on peut s'attendre à observer la somme des spectres associés à ces deux types de couches. En fait, comme les bandes associées à SiO₂ sont plus intenses, on observe principalement les bandes associées à la silice pure, à savoir des bandes à 450, 800 et 1080 cm⁻¹ correspondant aux modes de balancement et d'élongation symétrique et asymétrique. Le phénomène de dismutation dans les couches de SiO est donc peu visible. On observe cependant pour l'échantillon non recuit un épaulement à 1000 cm⁻¹ correspondant aux couches de SiO et une augmentation de l'intensité de la bande à 1080 cm⁻¹ déjà observée dans les alliages SiO_{1,5}. Lorsque la concentration en bore augmente, les spectres restent similaires à ceux présentés ci-dessus. A partir de 12 at.% de bore, on commence à observer la bande associée aux liaisons O-B vers 1350 cm⁻¹ (figure 3.26 (b)).

4.2 Caractérisation structurale par microscopie électronique à transmission des multicouches SiO/SiO₂ dopées bore

Cette étude par microscopie électronique nous a permis de confirmer la dismutation et l'apparition des nanocristaux.

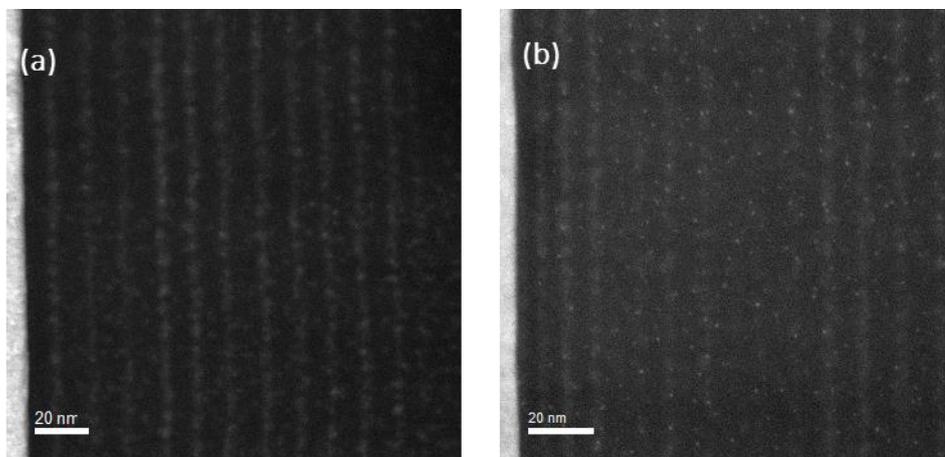


Figure 3.27 : Images STEM HAADF d'une multicouche SiO:B/SiO₂ recuite à 1100 °C dopée avec (a) 7 at.% de bore (b) 12 at.% de bore

La figure 3.27 (a) montre une image STEM HAADF d'une multicouche SiO:B/SiO₂ dopée avec 7 at.% de bore et recuite à 1100 °C. La multicouche est composée de quinze couches de 3,3 nm de SiO inséré entre des couches de 5 nm de SiO₂. Suite à la dismutation, les plans de nanocristaux sont parfaitement visibles. On observe en fait uniquement onze couches de nanocristaux car la surface, situé sur le côté droit de l'image, doit s'oxyder en surface ou être l'objet d'un phénomène de diffusion qui conduit à une homogénéisation des couches sur une distance de quelques dizaines de nanomètres. Nous avons ensuite étudié une multicouche contenant davantage de bore. La figure 3.27 (b) montre une image STEM HAADF d'une multicouche SiO:B/SiO₂ dopée avec 12 at.% de bore et recuite à 1100 °C. On observe un comportement similaire à l'échantillon contenant les 7 at.% de bore, on détecte de plus des petits points blancs qui peuvent correspondre à des zones riches en silicium. Donc, dans les deux cas, on conserve le caractère multicouche ce qui indique que le bore ne modifie pas le contrôle de la taille, assuré par les barrières de silice.

Afin de connaître la localisation des impuretés de bore, nous avons étudié de façon plus approfondie la multicouche recuite à 1100 °C, en utilisant la technique de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). La figure 3.28 montre le spectre EELS de la multicouche SiO:B/SiO₂ dopée avec 12 at.% de bore.

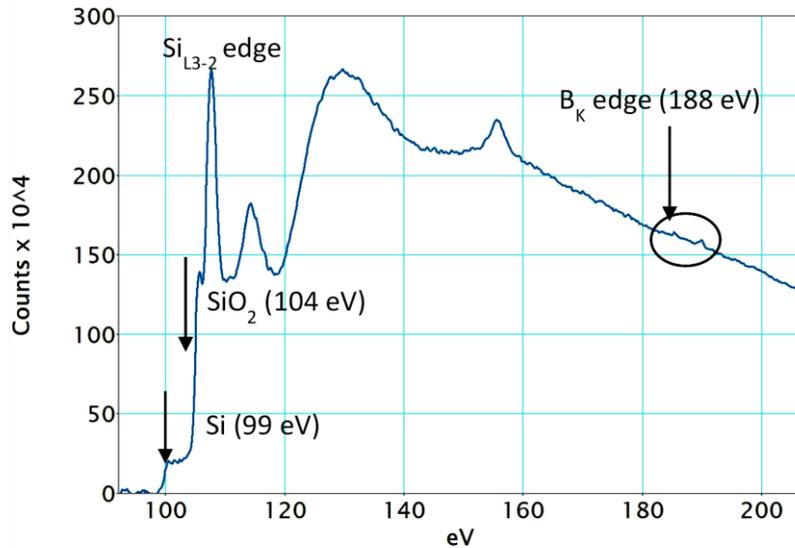


Figure 3.28 : Spectre EELS d'une multicouche SiO:B/SiO₂ dopée avec 12 at.% de bore et recuite à 1100 °C.

Ce spectre contient les signatures du silicium (Si⁰) avec son seuil L à 99 eV, de la silice (Si⁴⁺) avec son seuil L à 102-104 eV et un seuil vers 188 eV correspondant au seuil K du bore. Pour identifier le silicium et la silice, un ajustement avec les spectres de références convenables a été réalisé par la méthode des moindres carrés avec le modèle de régression linéaire multiple. Il a été possible d'identifier le bore en intégrant le signal du seuil sur une fenêtre de 5 eV (187-192 eV). Une cartographie EELS a ainsi été construite et elle est représentée sur la figure 3.29.

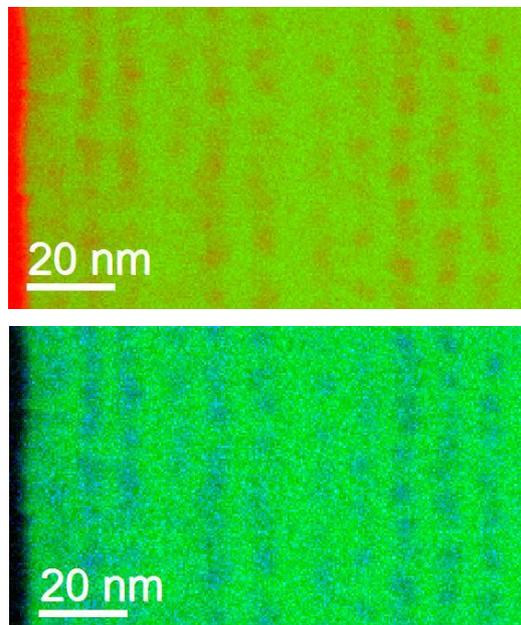


Figure 3.29 : Cartographie EELS du Silicium (Si⁰) en rouge, de la silice (Si⁴⁺) en vert et du bore (B) en bleu, dans la multicouche SiO:B/SiO₂ dopée avec 12 at.% de bore et recuite à 1100 °C.

La silice est représentée en vert, le silicium en rouge et le bore en bleu. On observe bien l'alternance des couches de SiO et de SiO₂. Comme attendu et déjà suggéré par les mesures SIMS, aucune présence du bore n'a été détectée ni dans les couches de silice, ni dans le substrat. La cartographie de la figure 3.29 montre de plus que le bore se trouve soit dans les nanocristaux de silicium, soit à leur interface, sans qu'il soit possible de lever l'indétermination.

4.3 Propriétés optiques des multicouches SiO/SiO₂ dopées au bore

a) Photoluminescence dans le domaine visible à température ambiante : influence du bore sur la luminescence des nanocristaux de Si

Nous avons d'abord étudié une multicouche de référence non dopée. La figure 3.30 montre les spectres de photoluminescence pour différentes températures de recuit.

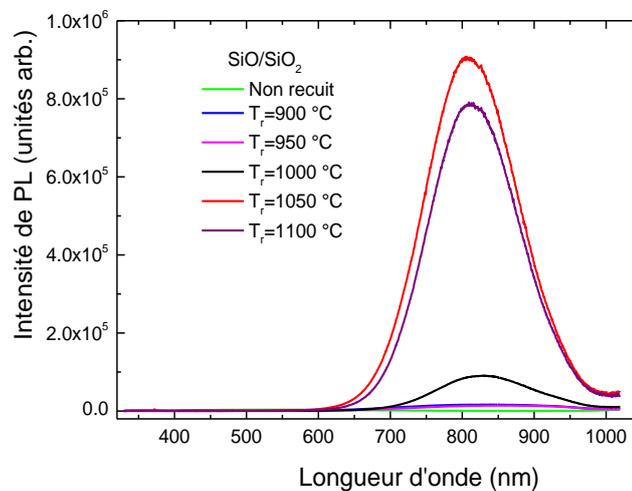


Figure 3.30 : Spectres de photoluminescence d'une multicouche SiO (3,3 nm)/SiO₂ (5 nm) en fonction de la température de recuit.

La bande de défauts observée dans les couches SiO_{1,5} n'est pas visible dans le cas des multicouches à cause de l'échelle de la figure. Une observation détaillée du domaine compris entre 400 et 600 nm montre que cette bande attribuée aux défauts est observable pour la multicouche non recuite avec une intensité inférieure à celle mesurée dans le cas des couches SiO_{1,5}, et qu'elle a complètement disparu pour un recuit à 900 °C. La bande attribuée aux nanocristaux de silicium apparaît autour de 800 nm pour des températures de recuit égales ou supérieures à 1000 °C. Son intensité est très importante pour les recuits à 1050 et 1100 °C.

L'objectif dans cette partie est d'étudier l'effet du bore sur les propriétés optiques des multicouches SiO (3,3 nm)/SiO₂ (5 nm) contenant différentes concentrations du bore.

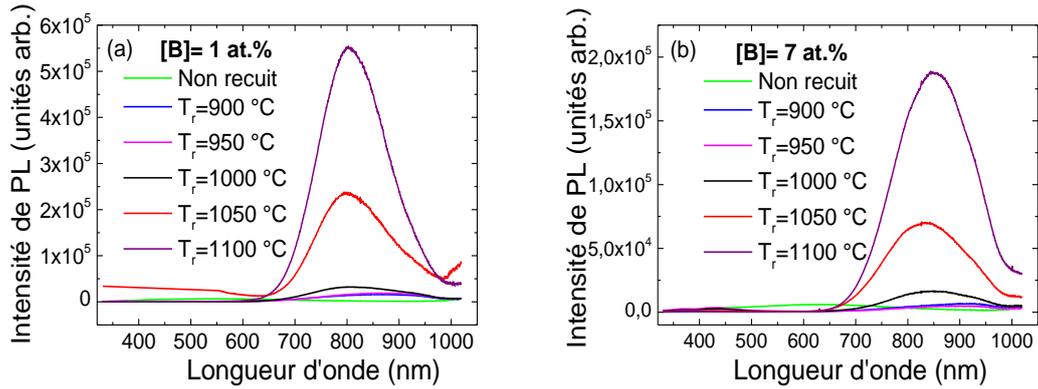


Figure 3.31 : Spectres de photoluminescence de multicouches SiO (3,3 nm)/SiO₂ (5 nm) en fonction de la température de recuit dopées avec (a) 1 at.% et (b) 7 at.% de bore.

Les figures 3.31 (a) et 3.31 (b) montrent les spectres de multicouches dopées avec 1 et 7 at.% de bore. On observe pour les deux échantillons la bande attribuée aux nanocristaux de silicium qui apparaît autour de 800 nm pour la température de recuit égale à 1000 °C. Son intensité augmente progressivement et est maximale pour une température de recuit égale à 1100 °C. Il est remarquable qu’il n’y ait pas un changement de la température de recuit optimale avec la concentration du bore, ce qui confirme que le bore n’influence pas la séparation de phase.

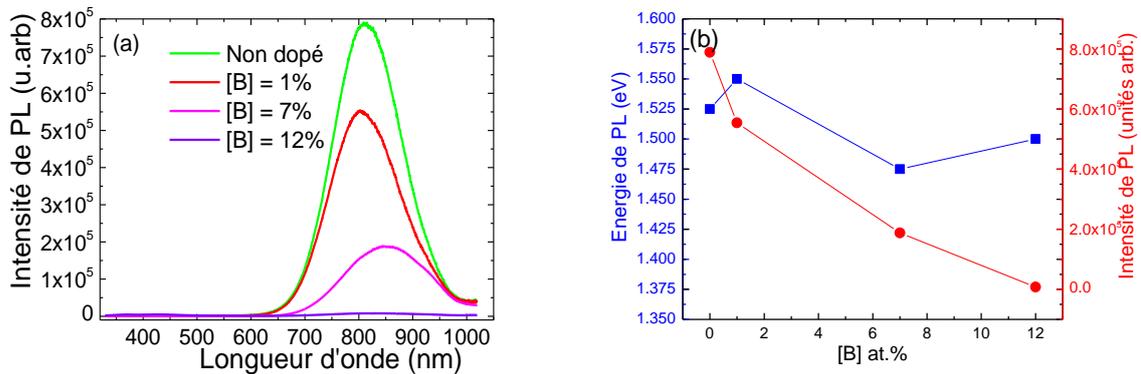


Figure 3.32 : (a) Spectres de photoluminescence de multicouches SiO:B/SiO₂ non dopée et dopées avec 1, 7 et 12 at.% de bore, et recuites à 1100 °C. (b) Evolution de l’intensité et de l’énergie de la bande de confinement en fonction de la concentration de bore

La figure 3.32 (a), représente les spectres de PL des échantillons contenant différentes concentrations de bore et recuits à 1100 °C. Elle montre que l’intensité maximale décroît avec la concentration de bore. La photoluminescence n’est plus visible pour une concentration de bore égale à 12 at.%. La figure 3.32 (b) confirme ces observations. Cette évolution est comparable à celle déjà observée dans l’étude des couches SiO_{1,5} pour lesquelles la photoluminescence devenait très faible au-delà de 7 at.% de bore. La figure 3.32 (b) montre également un décalage de l’énergie de photoluminescence vers le bleu pour les faibles concentrations de bore, suivie d’un décalage vers le rouge pour les plus fortes

concentrations de bore. Il est cependant difficile de dire si ces décalages sont dus à un phénomène physique ou à une dispersion des résultats expérimentaux.

Ces résultats peuvent être comparés à des études réalisées par différentes équipes. Ainsi, une équipe australienne [4, 25] a préparé des multicouches contenant trente doublets de couches d'oxyde de silicium riche en silicium, d'épaisseur 4 nm, et de silice, d'épaisseur 6 et 1,8 nm, par pulvérisation sur des substrats de quartz. Les échantillons ont été recuits une heure à 1100 °C pour faire croître les nanocristaux. Les échantillons notés B0, B1, B2 et B3 ont été fabriqués avec des puissances rf croissantes et contiennent des concentrations de bore croissantes. La concentration de dopants a été estimée à 0, 2,5 10¹⁸, 1,4 10¹⁹, et 1,1 10¹⁹ cm⁻³ pour les échantillons B0, B1, B2, et B3, respectivement.

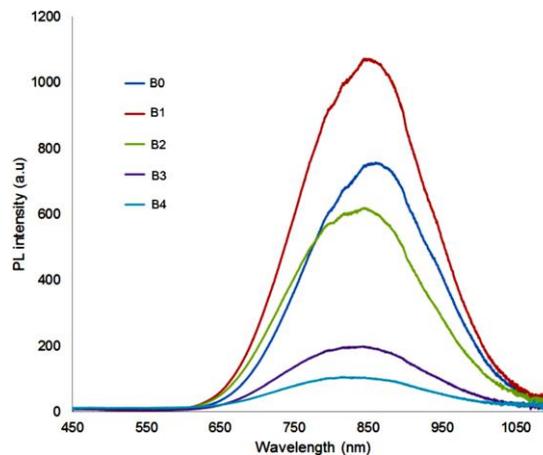


Figure 3.33 : Spectres de photoluminescence de nanocristaux dopés au bore [25].

Le spectre de l'échantillon B0, qui ne contient pas de bore, montre la photoluminescence des nanocristaux à 850 nm (Figure 3.33). L'augmentation de l'intensité observée avec l'échantillon B1 est expliquée par la passivation des défauts par les atomes de bore. Puis l'augmentation du dopage provoque une décroissance de l'intensité de la photoluminescence. D'après les auteurs, la position du pic se décale légèrement vers le bleu à cause de la taille plus petite des nanocristaux due à la cristallisation retardée par les atomes de bore.

Hiller et al. [26] ont fabriqué par PECVD des nanocristaux de Si insérés dans une matrice de silice par recuit pendant 1 h à 1100 °C de multicouches composées de couches d'oxyde de silicium SiO_x riche en silicium et dopé au bore et de couches de SiO₂. Les concentrations en bore sont [B_{min}] = 0,13 at.%, [B_{med}] = 0,47 at.% et [B_{max}] = 1,32 at.%.

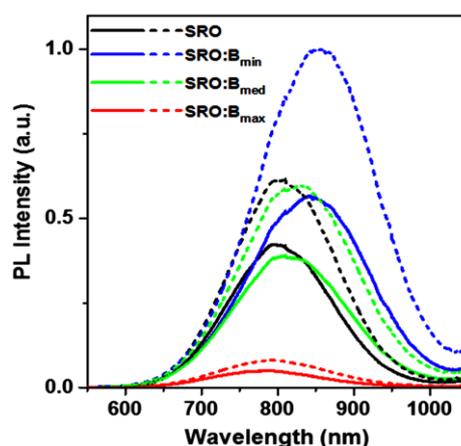


Figure 3.34 : Spectres de photoluminescence de nanocristaux dopés au bore avant (lignes solides) et après passivation à l'hydrogène (lignes en pointillé) (d'après [26]).

La figure 3.34 montre la photoluminescence des nanocristaux avec différentes concentrations en bore, ainsi que la photoluminescence des mêmes échantillons passivés pendant 1h à 450 °C dans de l'hydrogène pur. Le bore n'influence pas de façon significative la position du pic de photoluminescence, les variations pouvant être dues à des petits changements dans la concentration initiale en silicium. Les échantillons passivés montrent un décalage de la bande de photoluminescence vers le rouge de l'ordre de 10 à 15 nm, ce qui peut s'expliquer par une augmentation d'émission préférentielle des plus gros nanocristaux car ceux-ci, ayant une surface plus importante, ont une plus grande probabilité de présenter des défauts d'interface non-radiatifs. Les auteurs observent une augmentation de la photoluminescence pour le dopage le plus faible, une intensité inchangée pour le dopage intermédiaire et une forte décroissance de la photoluminescence pour le dopage le plus élevé. Cette décroissance peut-être due à un mécanisme de recombinaison Auger, mais les auteurs privilégient une explication alternative basée sur l'existence de défauts non-radiatifs liés au bore qui pourraient se situer à l'intérieur des nanocristaux, à leur surface ou dans la matrice environnante de SiO₂.

Ainsi, ces équipes observent une augmentation de l'intensité pour les faibles concentrations en bore avant une décroissance pour les concentrations plus élevées. Ce n'est pas notre cas puisque nous observons une décroissance continue de l'intensité, mais l'échantillon le plus faiblement dopé que nous avons étudié contient déjà 1 at.% de bore, ce qui correspond au domaine de décroissance pour les autres équipes. Quant à la variation de la position du maximum, il est difficile de conclure puisque les deux équipes citées observent respectivement des déplacements vers le bleu et vers le rouge. Cela peut certainement s'expliquer par le fait que les échantillons sont préparés par des méthodes d'élaboration différentes et avec des épaisseurs de couches différentes, ce qui peut conduire à des nanocristaux de taille et de distribution différentes.

b) Photoluminescence dans le domaine infrarouge à basses températures

Des expériences de photoluminescence continue ont été effectuées à basses températures sur ces multicouches SiO(3,3 nm)/SiO₂ (5 nm). Les échantillons sont excités par la raie à 325 nm d'un laser à gaz He-Cd. Un filtre coloré passe haut à 450 nm a été placé après l'échantillon.

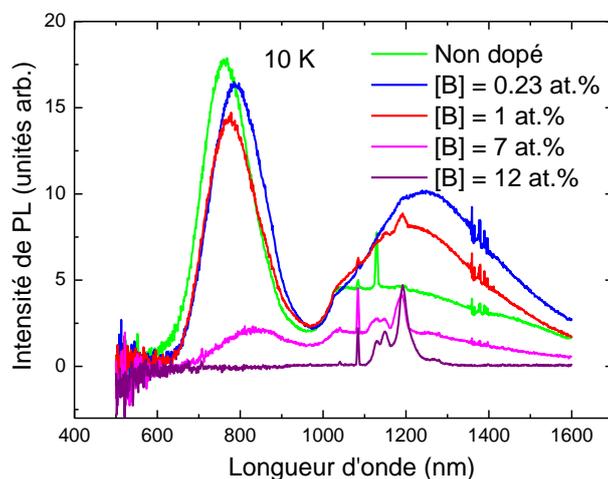


Figure 3.35 : Spectres de photoluminescence mesurés à 10 K de multicouches SiO:B/SiO₂ non dopée et dopées avec 0,23, 1, 7 et 12 at.% de bore, et recuites à 1100 °C.

La figure 3.35 montre les spectres de photoluminescence mesurés à 10 K de multicouches SiO (3,3 nm)/SiO₂ (5 nm) non dopée et dopées avec différentes concentrations de bore et recuites à 1100 °C. Pour les multicouches contenant les faibles concentrations de bore, on observe la bande associée aux nanocristaux centrée vers 800 nm, comme dans le cas de la multicouche non dopée. Comme cela a déjà été observé à température ambiante, cette bande disparaît sous l'effet du dopage. Dans le domaine proche infrarouge, les spectres montrent la bande large centrée autour de 1200 nm que nous avons attribuée aux centres P_b. Il est remarquable pour ces échantillons que l'intensité de cette bande diminue avec le bore. Cette baisse peut s'expliquer par la localisation du bore à l'interface qui peut soit diminuer le nombre de défauts P_b, soit contribuer à des centres non radiatifs. En effet, La caractérisation structurale montrée précédemment a permis de proposer cette hypothèse. Les atomes de bore qui sont à l'interface, constituent des sites non radiatifs pour les centres P_b qui sont eux radiatifs. En revanche, Il semble que la photoluminescence à 1200 nm ne soit présente que pour les multicouches. Pour les multicouches dopées avec 7 at.% de bore, la bande des nanocristaux est encore visible, mais son intensité est très inférieure à celle mesurée pour les multicouches dopées avec 0,23 et 1 at.% de bore. Cela confirme les observations faites dans le cas des couches SiO_{1,5}:B pour lesquelles la bande à 800 nm disparaît pour des concentrations en bore supérieures à 4 at.%. Pour les multicouches dopées avec 12 at.% de bore, la bande des nanocristaux de Si n'apparaît plus.

Afin de confirmer la nature des défauts, nous avons effectué des expériences de photoluminescence résolue en temps avec la longueur d'onde 355 nm d'un laser YAG:Nd³⁺. Les spectres de photoluminescence de multicouches contenant du bore, recuites à 1100 °C, sont présentés dans la figure 3.36 pour une température de mesure égale à 10 K.

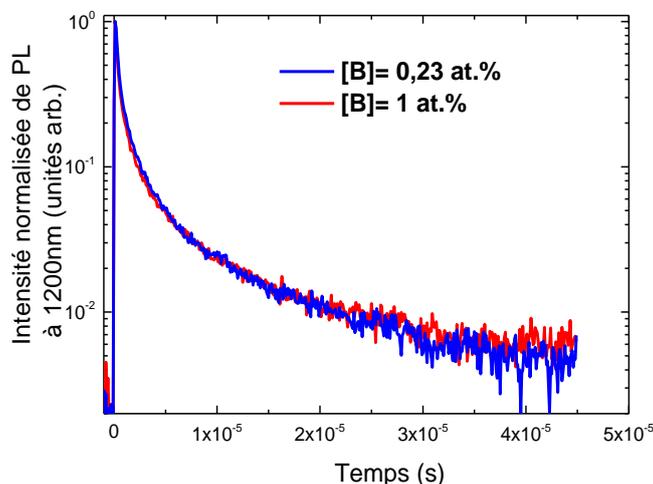


Figure 3.36 : Spectres de photoluminescence résolue en temps de multicouches recuites à 1100°C en fonction du dopage. Les mesures sont effectuées à 10 K. La longueur d'onde de détection est 1240 nm.

La décroissance se produit sur des temps de quelques microsecondes. Nous avons ajusté les courbes par une fonction exponentielle décroissante telles que $y = A_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{t_2}} + y_0$. Les résultats des ajustements avec deux exponentielles sont listés dans le tableau 3.1.

Echantillon	A ₁	t ₁	A ₂	t ₂	y ₀	R ²
0,23 at.% 10 K	1,1416	3,033 10 ⁻⁷	0,1911	3,316 10 ⁻⁶	0,00906	0,99543
1 at.% 10 K	1,0890	3,612 10 ⁻⁷	0,2072	3,365 10 ⁻⁶	0,00806	0,99514

Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres de l'ajustement, à l'aide de la formule $y = A_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{t_2}} + y_0$, des courbes de PL résolue en temps. La première colonne liste la concentration en bore et la température de mesure.

Fujii et al. [23] ont également mesuré le temps de déclin d'une bande à 0,92 eV, soit 1350 nm, qu'ils attribuent à des liaisons pendantes. Ces auteurs ont obtenu des temps de déclin de l'ordre de la microseconde. Une bande large autour de 1,1 eV (1125 nm) a également été observée par Mochizuki et al. [27] dans le silicium poreux, avec un temps de

déclin estimé à 2 μ s à 4,2 K. Ces valeurs sont comparables avec celles que nous avons obtenues pour la bande centrée à 1240 nm, ce qui confirme que les centres P_b sont à l'origine de la bande de luminescence qu'on a observée.

Nous avons également étudié l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur la bande de défauts. Ainsi, des mesures de photoluminescence ont été réalisées à 10 K avec les deux multicouches contenant 0,23 at.% et 1 at.% de bore.

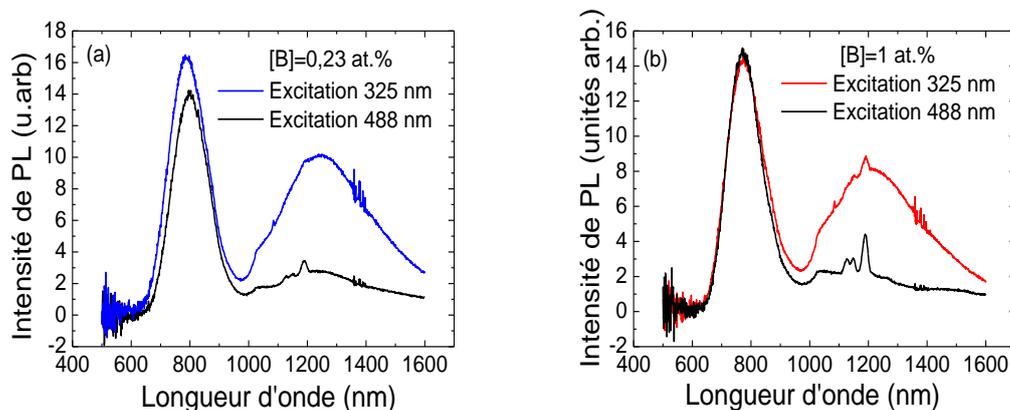


Figure 3.37 : Spectre de photoluminescence pour des longueurs d'onde d'excitation de 325 et 488 nm d'une multicouche SiO:B/SiO₂ recuite à 1100 °C dopée avec (a) 0,23 at.% de bore et (b) 1 at.% de bore, pour des longueurs d'onde d'excitation de 325 et 488 nm. Les mesures sont réalisées à 10 K.

Comme le montre la figure 3.37, la bande infrarouge à 1200 nm est bien visible pour une longueur d'onde d'excitation égale à 325 nm, mais son intensité est très faible pour une longueur d'onde d'excitation égale à 488 nm. Par contre, les pics fins que nous attribuons au substrat sont plus visibles pour une longueur d'onde d'excitation égale à 488 nm. On peut expliquer ces résultats en considérant que longueur d'onde d'excitation égale à 488 nm est peu absorbée par la couche et qu'elle excite davantage le substrat que la couche mince.

5. Conclusions partielles

Ce chapitre a été consacré à l'étude du comportement du bore dans des alliages SiO_{1,5} et des multicouches SiO/SiO₂.

Nous avons d'abord montré que le bore, même quand il est inséré dans des quantités importantes et même après des recuits à haute température (1100 °C), ne diffuse pas ni dans le substrat de Si, ni entre les couches de SiO ou SiO₂.

La spectrométrie d'absorption infrarouge nous a permis de suivre le phénomène de dismutation dans les couches de SiO. Le bore n'a pas d'influence sur l'apparition des nanocristaux de silicium. Pour des concentrations supérieures à 1 at.%, une bande attribuée aux liaisons B-O dans des unités BO₃, apparaît vers 1350 cm⁻¹.

Les propriétés optiques à température ambiante ont montré une diminution de l'efficacité de photoluminescence lorsque la concentration en bore augmente, soit à cause de processus de recombinaison Auger, soit à cause de la présence des défauts non radiatifs à l'intérieur des nanocristaux, à leur interface ou dans la matrice de silice.

Les mesures de photoluminescence à basse température ont mis en évidence la présence d'une bande attribuée à des défauts d'interface à 1030 nm ainsi qu'une large bande autour de 1240 nm. Des mesures de photoluminescence résolue en temps ont permis d'attribuer cette bande à des défauts P_b .

La microscopie électronique à transmission a enfin permis de localiser les atomes de bore et de montrer que ces atomes sont situés à l'intérieur ou à la surface des nanocristaux de silicium.

Références du chapitre 3

- [1] Sébastien Geiskopf, "Etude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore." PhD thesis, Université de Lorraine, 2019.
- [2] J. D. Gerson, L. J. Cheng, and J. W. Corbett, "A quenched-in defect in boron-doped silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4821–4822, Nov. 1977.
- [3] 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*, vol. 15, no. 8, pp. 3836–3843, Apr. 1977.
- [4] X. J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn, Y. S. Shen, S. C. Park, G. Conibeer, and M. A. Green, "Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 2, pp. 273–279, Feb. 2009.
- [5] S.-Y. Lin, "Vibrational local modes of a-SiO₂:H and variation of local modes in different local environments," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 12, p. 8, 1997.
- [6] B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle, and G. Lucovsky, "Investigation of postoxidation thermal treatments of Si/SiO₂ interface in relationship to the kinetics of amorphous Si suboxide decomposition," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 16, no. 4, p. 7, 1998.
- [7] B. J. Hinds, F. Wang, D. M. Wolfe, C. L. Hinkle, and G. Lucovsky, "Study of SiO_x decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an SiO₂ matrix," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227–230, no. 1, pp. 507–512, May 1998.
- [8] D. Nesheva, I. Bineva, Z. Levi, Z. Aneva, T. Merdzhanova, and J. C. Pivin, "Composition, structure and annealing-induced phase separation in SiO_x films produced by thermal evaporation of SiO in vacuum," *Vacuum*, vol. 68, no. 1, pp. 1–9, Oct. 2002.
- [9] H. Rinnert, M. Vergnat, and A. Burneau, "Evidence of light-emitting amorphous silicon clusters confined in a silicon oxide matrix," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 1, pp. 237–243, Jan. 2001.
- [10] 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*, vol. 19, no. 42, p. 424019, Oct. 2008.
- [11] 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*, vol. 40, no. 1, pp. 72–78, Jan. 2006.
- [12] R. Guerra and S. Ossicini, "Preferential positioning of dopants and co-dopants in embedded and freestanding Si nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 11, pp. 4404–4409, Mar. 2014.

- [13] M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 12, pp. 7953–7957, Jun. 1998.
- [14] A. Mimura, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, "Quenching of photoluminescence from Si nanocrystals caused by boron doping," *Solid State Communications*, vol. 109, no. 9, pp. 561–565, Feb. 1999.
- [15] C. C. Tsai, "Characterization of amorphous semiconducting silicon-boron alloys prepared by plasma decomposition," *Physical Review B*, vol. 19, no. 4, pp. 2041–2055, Feb. 1979.
- [16] M. Saß, A. Annen, and W. Jacob, "Hydrogen bonding in plasma-deposited amorphous hydrogenated boron films," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 4, pp. 1905–1908, Aug. 1997.
- [17] S. Dalui, S. Hussain, S. Varma, D. Paramanik, and A. K. Pal, "Boron phosphide films prepared by co-evaporation technique: Synthesis and characterization," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4958–4965, Jun. 2008.
- [18] N. J. Kramer, K. S. Schramke, and U. R. Kortshagen, "Plasmonic properties of silicon nanocrystals doped with boron and phosphorus," *Nano Letters*, vol. 15, no. 8, pp. 5597–5603, Aug. 2015.
- [19] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. A. Karakassides, and G. D. Chryssikos, "Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 126, no. 1–2, pp. 52–67, Dec. 1990.
- [20] B. Łagowska, I. Waclawska, M. Sitarz, and M. Szumera, "Spectroscopic studies of structural interactions in silicate-borate-phosphate glass," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1171, pp. 110–116, Nov. 2018.
- [21] A. Mabrouk, D. De Sousa Meneses, N. Pellerin, E. Véron, C. Genevois, S. Ory, and Y. Vaills, "Effects of boron on structure of lanthanum and sodium aluminoborosilicate glasses studied by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and infrared spectrometry," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 503–504, pp. 69–77, Jan. 2019.
- [22] A. S. Tenney and J. Wong, "Vibrational Spectra of Vapor-Deposited Binary Borosilicate Glasses," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 11, pp. 5516–5523, Jun. 1972.
- [23] M. Fujii, K. Toshikiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, and S. Hayashi, "Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 3, pp. 1990–1995, Aug. 2003.
- [24] Ganye Wora Adeola, "Propriétés de luminescence de films d'oxyde de silicium dopés à l'erbium." PhD thesis, Université de Lorraine, 2007.
- [25] B. Puthen Veetil, L. Wu, X. Jia, Z. Lin, T. Zhang, T. Yang, C. Johnson, D. McCamey, G. Conibeer, and I. Perez-Würfl, "Passivation effects in B doped self-assembled Si nanocrystals," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 22, p. 222108, Dec. 2014.

- [26] D. Hiller, J. López-Vidrier, S. Gutsch, M. Zacharias, M. Wahl, W. Bock, A. Brodyanski, M. Kopnarski, K. Nomoto, J. Valenta, and D. König, "Boron-incorporating silicon nanocrystals embedded in SiO₂: Absence of free carriers vs. B-induced defects," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 8337, Dec. 2017.
- [27] Y. Mochizuki, M. Mizuta, Y. Ochiai, S. Matsui, and N. Ohkubo, "Luminescent properties of visible and near-infrared emissions from porous silicon prepared by the anodization method," *Physical Review B*, vol. 46, no. 19, pp. 12353–12357, Nov. 1992.

Chapitre 4 : Etude structurale et optique des multicouches SiO/SiO₂ contenant du phosphore

1. Propriétés des nanocristaux de silicium non dopés dans des multicouches SiO/SiO₂	143
1.1 Influence de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche de SiO sur la photoluminescence des nanocristaux de Si.....	143
1.2 Photoluminescence à basse température	145
1.3 Etude structurale à l'échelle nanométriques des multicouches SiO/SiO ₂ non dopées.....	157
2. Influence du phosphore sur la dismutation de SiO	160
2.1 Spectrométrie d'absorption infrarouge des multicouches dopées au phosphore .	160
2.2 Effet du phosphore sur la séparation de phase.....	165
3. Influence du phosphore sur les propriétés optiques des nanocristaux de silicium obtenus après un traitement thermique à 1100 °C	169
3.1 Influence du phosphore sur la luminescence des nanocristaux de Si à température ambiante	170
3.2 Rôle de la passivation par le phosphore sur l'intensité de photoluminescence	172
3.3 Rôle du phosphore sur la structure à l'échelle nanométrique.....	179
4. Etude de la localisation du phosphore par microscopie électronique et par sonde atomique tomographique	182
4.1 Détermination de la composition chimique des multicouches par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	182
4.2 Localisation des dopants par EELS et SAT	188
5. Etude complémentaire sur les bandes liées aux transitions interbandes dans le silicium cristallin	201
6. Conclusions partielles	205

L'introduction des impuretés de type n telles que les atomes de phosphore dans les nanocristaux de silicium modifie les propriétés optiques et électriques de ces nanomatériaux. La préparation de telles nanocristaux de Si dopés est possible en utilisant diverses techniques d'élaboration tel que le procédé de plasma non thermique, la croissance par CVD, la synthèse chimique ou l'évaporation sous ultravide. Cette dernière permet la formation des nanocristaux de Si dans une matrice diélectrique de silice.

Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons une série de multicouches SiO/SiO₂, ne contenant pas de phosphore, préparée par évaporation sous ultravide. Nous montrerons les effets de la température de recuit et de la taille des nanocristaux de Si sur les propriétés de photoluminescence de ces multicouches. On mettra en évidence, par des mesures de photoluminescence à basse température, la présence des défauts appelés centres P_b provenant de l'interface SiO/SiO₂ et qui peuvent être supprimés par un recuit en présence d'hydrogène. La caractérisation structurale de ces multicouches sera présentée également.

Dans la deuxième partie, on s'intéressera à l'effet du dopage sur la croissance de ces nanocristaux de Si. Nous étudierons le rôle du phosphore sur la démixtion des couches de SiO, qui aura lieu après le recuit à des températures élevées, et permettra d'obtenir des nanocristaux de silicium dispersés dans une matrice de silice.

Afin de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu, nous décrirons les résultats de photoluminescence dans des multicouches SiO/SiO₂ contenant différentes concentrations de phosphore. On étudiera en particulier le rôle passivant du phosphore.

La localisation de ces impuretés à l'intérieur des nanocristaux, à leur surface ou dans la matrice de silice, joue un rôle important et doit être prise en considération. La dernière partie discutera de cette problématique à partir d'observations utilisant la microscopie électronique et la sonde atomique tomographique.

L'incorporation de phosphore dans les couches d'oxydes de silicium sera obtenue en utilisant une cellule à décomposition de GaP. Une partie des discussions dans notre étude portera sur le domaine des faibles concentrations, correspondant à un dopage inférieur à 0,1 at.% et une température de cellule inférieure ou égale à 750 °C. Le domaine des fortes concentrations correspond à une température de cellule supérieure à 750 °C, avec notamment une concentration de l'ordre de 1 at.% pour une température de cellule de 800 °C. Les concentrations ont été déterminées de façon quantitative par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et par sonde atomique tomographique (SAT).

1. Propriétés des nanocristaux de silicium non dopés dans des multicouches SiO/SiO₂

1.1 Influence de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche de SiO sur la photoluminescence des nanocristaux de Si

Afin de déterminer l'épaisseur optimale ainsi que la température de recuit optimale, nous avons d'abord étudié les effets de traitement thermique sur les propriétés de luminescence d'une multicouche SiO (x nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée. La valeur x de l'épaisseur de la couche de SiO varie de 1,2 nm à 4,2 nm. La figure 4.1 montre l'évolution des spectres de photoluminescence en fonction de la température de recuit, pour différentes épaisseurs de la couche de SiO.

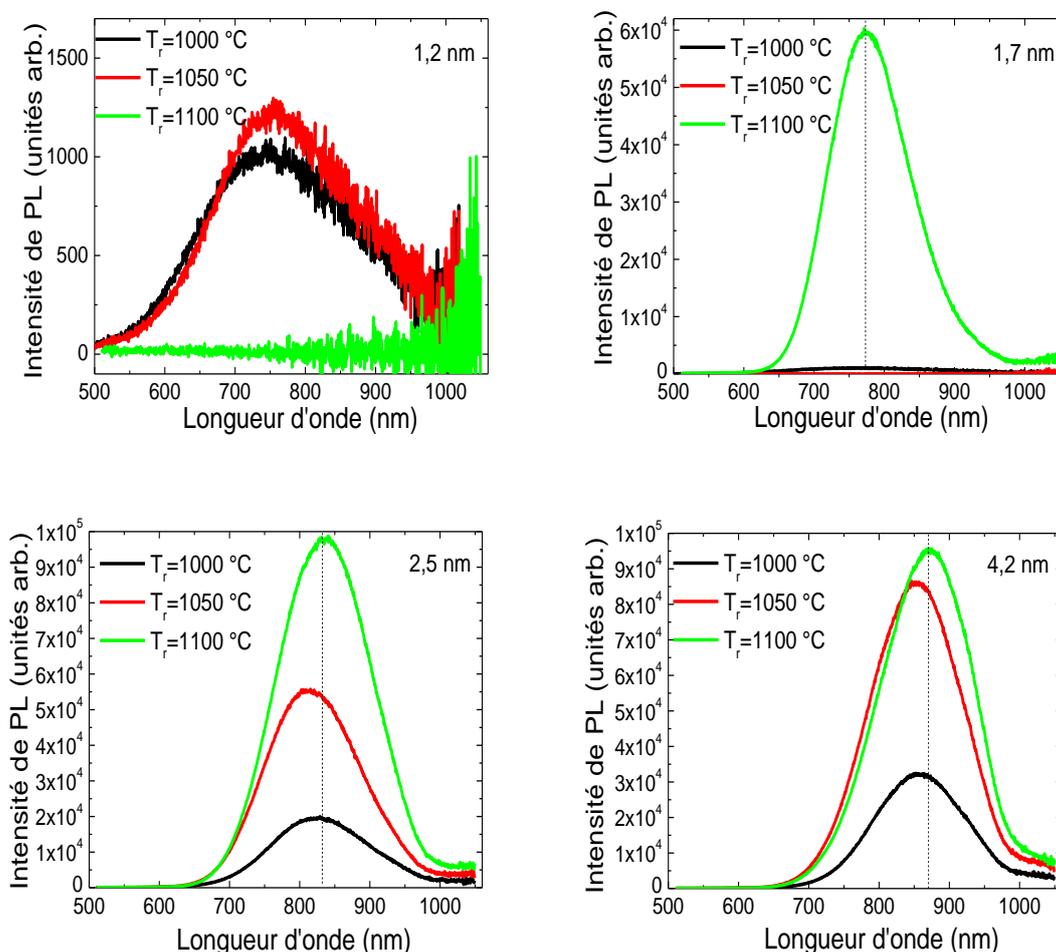


Figure 4.1: Spectres de photoluminescence continue de multicouches SiO/SiO₂ (5,0 nm) non dopées en fonction de la température de recuit et pour différentes épaisseurs x de la couche de SiO, réalisés à 300 K.

Pour l'épaisseur la plus faible, la photoluminescence est visible pour les températures de recuit de 1000 °C et 1050 °C. Son intensité est faible et disparaît à 1100 °C. Pour

les épaisseurs plus grandes, on retrouve une bande assez large avec un maximum autour de 800 nm, la position variant avec l'épaisseur de la couche de SiO. Cette bande de luminescence dans le visible provient du confinement des excitons dans le silicium cristallin dont la dimension est réduite [1, 2, 3]. Les porteurs de charges sont en effet spatialement confinés et le confinement quantique conduit d'après la relation d'incertitude de Heisenberg à l'étalement des fonctions d'ondes dans l'espace réciproque, ce qui favorise des transitions directes bande à bande, ne nécessitant pas la participation d'un phonon, et par conséquent une augmentation de la probabilité de recombinaison radiative [4, 5]. Lorsque la taille des nanocristaux de Si diminue, l'émission optique se décale vers les hautes énergies et donc vers le domaine visible proche infrarouge. Dans les multicouches que nous étudions, la luminescence est attribuée aux nanocristaux de silicium qui apparaissent au sein des couches de SiO au cours des recuits. Cette bande est visible pour une température de recuit de 1000 °C puis son intensité augmente fortement pour atteindre son maximum avec une température de recuit de 1100 °C.

Sur ces spectres, on peut remarquer l'effet de la taille. Pour les trois derniers échantillons notamment, la courbe verte correspondant à une température de recuit égale à 1100 °C montre toujours l'intensité de photoluminescence la plus élevée. Par contre, lorsque l'épaisseur de la couche de SiO augmente, on remarque que la courbe rouge correspondant à une température de recuit égale à 1050 °C augmente en intensité, ce qui signifie que le recuit à 1050 °C devient de plus en plus efficace. Ceci est lié à la diminution de la température de cristallisation du silicium quand la taille des domaines de silicium pur augmente, c'est-à-dire quand l'épaisseur de la couche de SiO augmente.

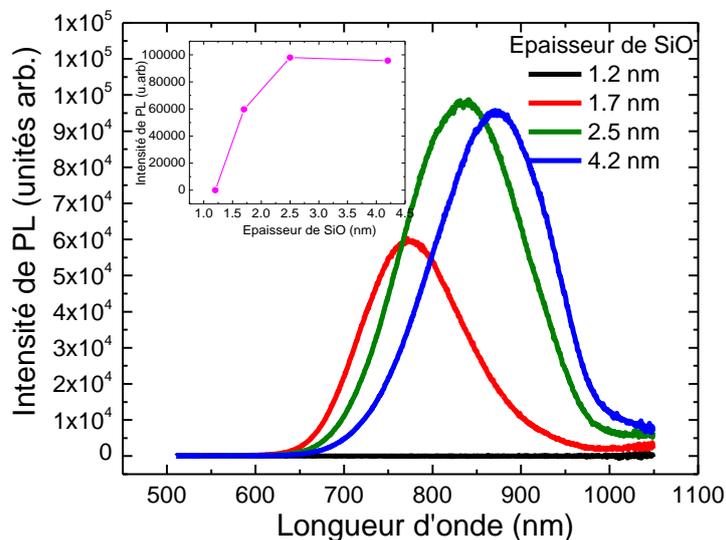


Figure 4.2 : Spectres de photoluminescence continue réalisés à température ambiante sur les multicouches SiO/SiO₂ (5,0 nm) non dopées et recuites à 1100 °C en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO. En encart : évolution de l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO.

Afin de comparer les intensités de photoluminescence en fonction de l'épaisseur, nous avons représenté sur la figure 4.2 les spectres de photoluminescence de multicouches SiO/SiO₂ recuites à 1100 °C, pour différentes épaisseurs de SiO. Les bandes de photoluminescence sont larges, traduisant notamment la distribution en taille des nanocristaux de Si. Pour l'épaisseur la plus faible, l'intensité de la photoluminescence est proche de zéro à 1100 °C. Il semble que l'épaisseur de la couche de SiO, égale à 1,2 nm, soit trop petite pour conduire à la formation de nanocristaux luminescents. L'excès de silicium est probablement dilué dans la matrice d'oxyde ou forme des nano-objets amorphes. Pour des épaisseurs plus grandes, on retrouve un comportement attendu. La position du maximum se déplace vers les grands nombres d'onde, de 775 nm pour une épaisseur de SiO de 1,7 nm à 870 nm pour 4,2 nm, en accord avec l'effet de confinement quantique des porteurs. L'évolution de l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si en fonction de l'épaisseur de la couche SiO est présentée en encart de la figure 4.2. L'intensité de photoluminescence est maximale pour des épaisseurs comprises entre 2,5 et 4 nm. D'après Jambois et al. [6], au-delà d'une taille de 4 nm, une perte de confinement des porteurs dans les nanocristaux de Si se produit, ce qui entraîne une diminution de la photoluminescence.

Pour la suite de notre étude, nous avons choisi d'élaborer des multicouches avec une épaisseur de couche de SiO égale à 2,5 nm et de 5 nm pour la couche barrière. La température de recuit 1100 °C constituera la température de recuit de référence pour l'étude des mécanismes de photoluminescence.

1.2 Photoluminescence à basse température

a) Evolution du spectre de photoluminescence avec la température de mesure

Les mesures de photoluminescence aux basses températures permettent généralement de diminuer le nombre de transitions non-radiatives et donc de mieux observer les transitions radiatives. Nous avons effectué des mesures à basse température à l'aide d'un cryostat permettant de diminuer la température jusqu'à 7 K. Les échantillons sont excités par la raie à 325 nm d'un laser à gaz He-Cd. De plus, le dispositif expérimental permettant de travailler dans le domaine spectral proche infrarouge, nous avons étendu le domaine d'étude de 500 à 1600 nm. La dépendance en température est étudiée en réchauffant progressivement l'échantillon.

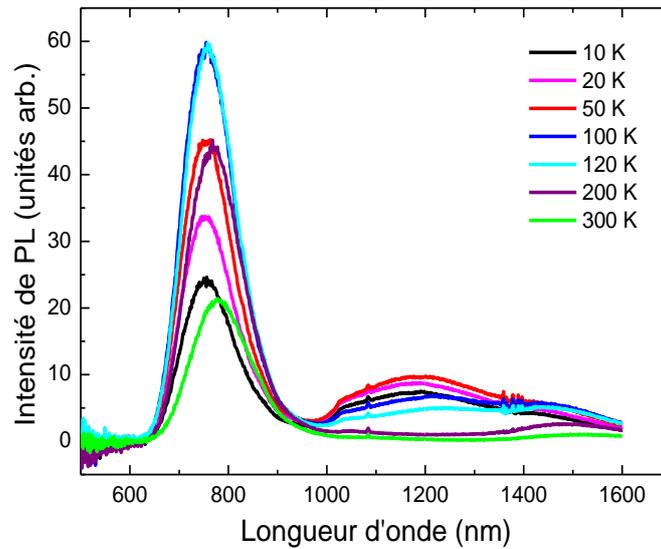


Figure 4.3 : Spectres de photoluminescence en fonction de la température de mesure pour une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée et recuite à 1100 °C.

La figure 4.3 représente les spectres de photoluminescence d'un échantillon multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopé, recuit à 1100 °C et mesurés à différentes températures. On observe le pic de confinement discuté dans le paragraphe précédent, mais également une bande très large entre 1000 et 1500 nm bien visible entre 10 K et 120 K et qui disparaît aux températures plus élevées. Cette bande sera étudiée dans les paragraphes suivants. Le petit pic situé à 1080 nm provient d'une raie parasite du laser. La remontée après 1400 nm correspond au second ordre de diffraction du pic de confinement autour de 780 nm, elle est présente dans la plupart de nos spectres de photoluminescence présentés dans ce mémoire.

La position du pic de confinement augmente continûment de 752 à 776 nm avec la température de mesure. Cette évolution, discutée dans les modèles phénoménologiques de Varshni [7] et de Pässler [8, 9] s'explique par la dilatation de la maille avec la température, ce qui conduit à une modification du gap.

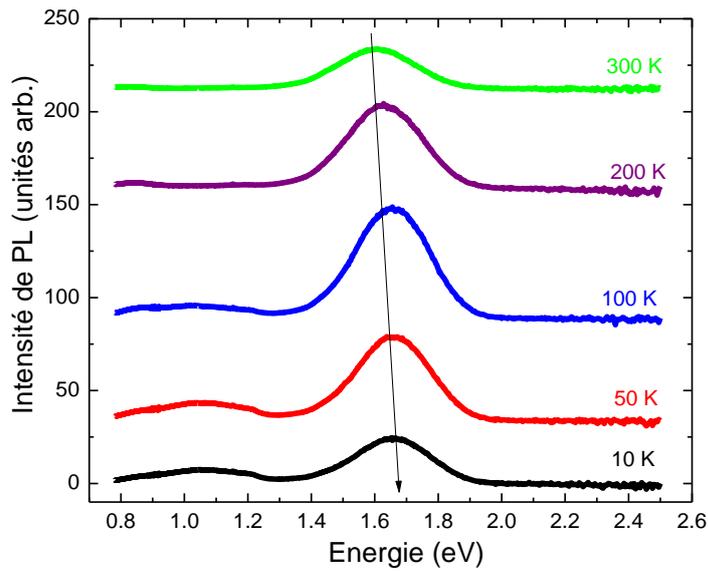


Figure 4.4 : Spectres de photoluminescence de la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée et recuite à 1100 °C, en fonction de la température de mesure.

En effet, comme le montre la figure 4.4 qui représente une sélection de quelques spectres avec une échelle des abscisses en énergie, la bande associée aux nanocristaux se déplace vers les basses énergies, de 1,65 à 1,6 eV, lorsque la température augmente de 10 K à 300 K. Cet écart de 50 meV correspond à la variation du gap du silicium qui vaut 1,12 eV à 300 K et 1,17 eV à 4 K. L'énergie de photoluminescence évolue donc avec la température de la même façon que le gap du silicium cristallin massif, ce qui confirme que la photoluminescence observée provient des nanocristaux de Si.

b) Description des spectres mesurés à 10 K en fonction de l'épaisseur de SiO

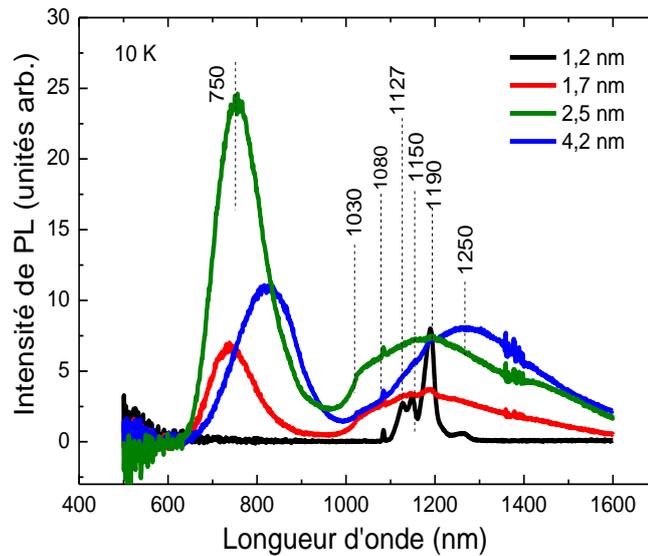


Figure 4.5 : Spectres de photoluminescence continue réalisés à 10 K sur les multicouches SiO/SiO₂ (5,0 nm) non dopées et recuites à 1100 °C en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO.

La figure 4.5 montre les spectres de photoluminescence mesurés à 10 K, pour différentes épaisseurs de la couche de SiO. Selon l'épaisseur, plusieurs contributions ont été identifiées. Ainsi, dans le domaine visible, on retrouve la bande de confinement très intense déjà observée à 300 K pour les épaisseurs de 1,7, 2,5 et 4,2 nm. Cette bande n'est toujours pas observée pour l'épaisseur de 1,2 nm.

Dans le domaine infrarouge, on retrouve, pour les épaisseurs de 1,7 et 4,2 nm, la bande large centrée autour de 1250 nm observée précédemment pour l'épaisseur 2,5 nm. Cette bande n'apparaît qu'en présence de la bande liée au confinement dans les nanocristaux. On peut donc penser que son origine est liée aux nanocristaux de silicium. En effet, pour l'épaisseur 1,2 nm, cette bande n'apparaît pas. Par contre, des pics très fins apparaissent à 1127 nm (1,1 eV), 1150 nm (1,079 eV) et à 1190 nm (1,042 eV). Ces pics sont très peu visibles pour les épaisseurs plus grandes. L'origine de la bande large et de ces pics fins sera discutée séparément dans les paragraphes suivants.

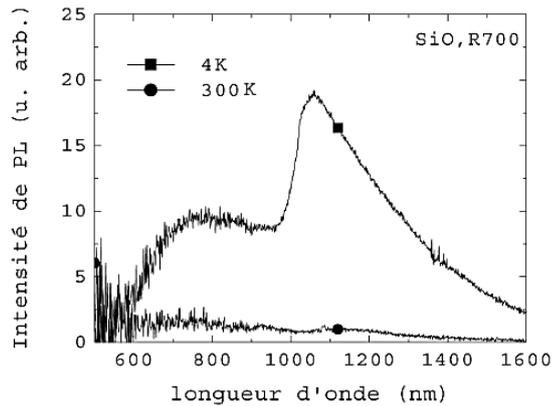


Figure 4.6 : Spectres de photoluminescence à 4 K et 300 K d'un échantillon de SiO recuit à 700 °C (d'après [10]).

On observe également une remontée abrupte à 1030 nm bien visible pour l'épaisseur 2,5 nm, c'est-à-dire l'échantillon qui présente le pic de confinement le plus intense. Une telle bande qui présente un seuil abrupt vers 1030 nm et qui décroît lentement vers les grandes longueurs d'onde a déjà été observée par G. Wora Adeola [10] en étudiant un film mince de SiO recuit à 700 °C (Figure 4.6). Elle n'est visible que lorsque la bande de confinement est présente, aussi a-t-elle été attribuée à des défauts accompagnant l'apparition des agrégats de silicium, sans qu'il n'ait été possible de les identifier. Elle pourrait encore être due à des défauts dans une zone amorphe ou mal cristallisée.

c) Origine de la bande à 1250

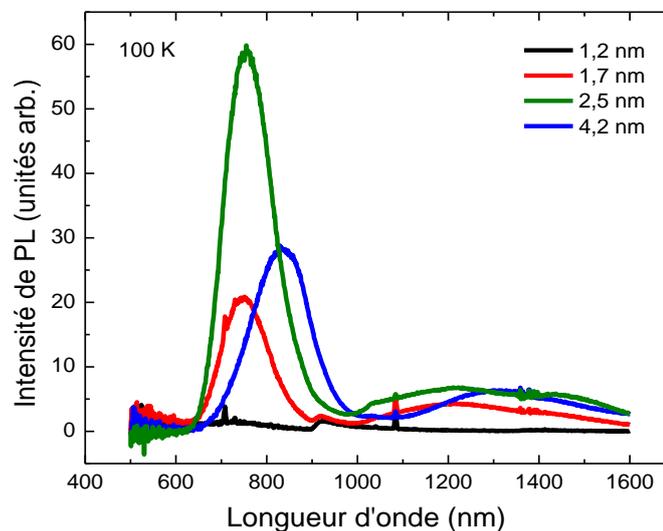


Figure 4.7 : Spectres de photoluminescence continue réalisés à 100 K sur les multicouches SiO/SiO₂ (5,0 nm) non dopées et recuites à 1100 °C en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO.

Afin de ne pas être gênés par les pics fins qui disparaissent à des températures supérieures à 30 K, nous avons représenté sur la figure 4.7 les spectres de photoluminescence des échantillons décrits précédemment et mesurés à 100 K. Mis à part la petite remontée à 1030 nm, la contribution de la photoluminescence dans le domaine infrarouge est alors essentiellement due à cette bande large autour de 1250 nm, soit 1,0 eV, dont nous allons discuter l'origine et qui a déjà été observée par plusieurs équipes.

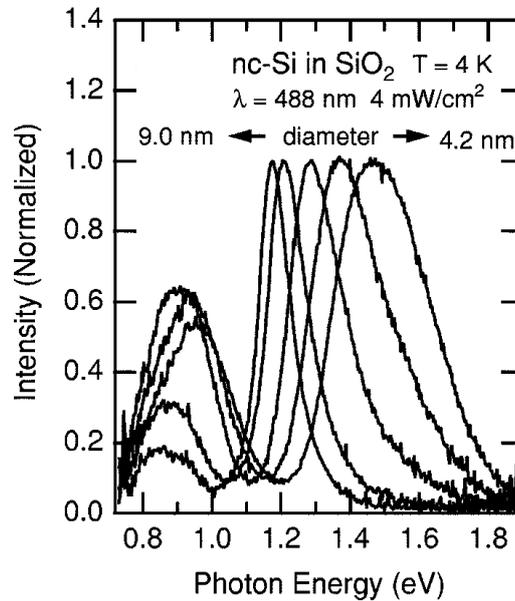


Figure 4.8 : Dépendance des spectres de photoluminescence mesurés à 4 K pour différents diamètres de nanocristaux de Si insérés dans une matrice de silice [11].

B.K. Meyer et al. [12, 13] ont en effet observé des bandes dans le domaine infrarouge, centrées à 1,0 eV pour du silicium nanoporeux et vers 0,8 eV pour du silicium mésoporeux, qu'ils ont attribuées à la recombinaison de porteurs photo-excités par l'intermédiaire de centres P_b . Takeoka et al. [11] ont également observé à 4 K une large bande comprise entre 0,8 et 1,2 eV dans des couches minces de silice riches en silicium préparées par pulvérisation RF (Figure 4.8). Comme dans nos expériences, la position de la bande montre une dépendance avec la taille similaire à celle de la bande des nanocristaux, bien que le déplacement soit de moindre importance. Ils ont aussi attribué cette bande à la recombinaison de porteurs piégés sur les centres P_b à l'interface entre les nanocristaux de silicium et la silice.

Dans le but d'éviter toute erreur d'interprétation dans les spectres de photoluminescence des films dopés, il est nécessaire d'analyser avec le plus de précisions possibles les contributions obtenues sur les films non dopés, dans toute la gamme spectrale étudiée. Afin de comprendre l'origine de cette contribution spectrale dans nos échantillons, nous avons effectué des recuits sous gaz de formage "forming gas" N_2/H_2 , recuits qui sont souvent utilisés pour passiver les liaisons pendantes. Celles-ci peuvent apparaître lors de la séparation de phases et de la création des nanocristaux de silicium. De même des contraintes peuvent apparaître lors du refroidissement des échantillons après le recuit

à 1100 °C en raison de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le silicium et la silice [14, 15].

Après le recuit habituel à une température de 1100 °C pendant 5 min sous une atmosphère d'azote, nous avons donc effectué un second recuit de 15 min à 500 °C, toujours dans le four RTA, sous un flux du mélange N₂/H₂. La concentration d'hydrogène dans le mélange utilisé dans notre cas est de 10 %. En se basant sur la littérature, les conditions de recuit utilisées devraient être suffisantes pour passer les liaisons pendantes des nanocristaux de Si.

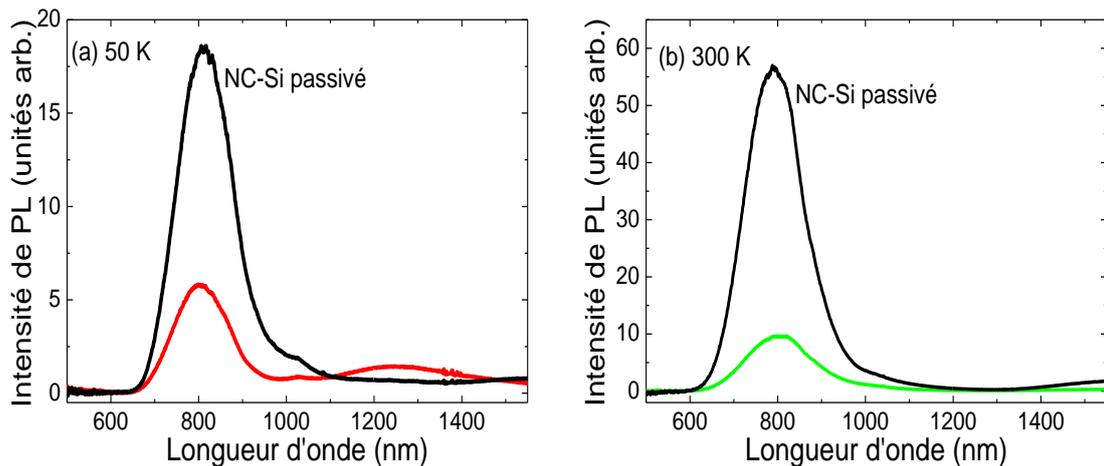


Figure 4.9 : Spectres de photoluminescence d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée avant et après le recuit de passivation, mesurés à (a) 50 K et (b) 300 K.

L'effet de ce recuit sur un échantillon multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopé est montré sur la figure 4.9 (a), qui représente les spectres de photoluminescence à 50 K avant et après le recuit à 500 °C. On constate que ce recuit de passivation augmente l'intensité de la bande de photoluminescence à 800 nm sans altérer sa forme générale, alors que la bande dans le proche infrarouge a pratiquement disparu. Cela suggère fortement que la bande à 1250 nm provient bien de centres de défauts qui sont passivés lors du recuit à 500 °C. Par ailleurs, comme ces centres jouent un rôle de centres de recombinaison non-radiative, leur disparition explique l'augmentation de la bande liée aux nanocristaux. Nous avons vérifié que cette conclusion était toujours valable lorsqu'on effectue les mesures à la température ambiante. A 300 K, la bande infrarouge n'est pas mesurable (Figure 4.9 (b)), mais on observe bien une forte augmentation de la bande liée au confinement après le recuit de passivation.

d) Origine des pics fins

Notation	Energie de la transition (eV)	Longueur d'onde de la transition (nm)	Intensité relative
NP	1,1545	1074	0,004
TA	1,1365	1091	0,035
TO	1,0970	1130	1,00
TO + O^{Γ}	1,0315	1200	0,07

Tableau 4.1 : Caractéristiques des principales bandes de recombinaison radiative du silicium cristallin massif à 26 K, d'après Dean et al. [16].

A basse température, des pics très fins à 1127 nm (1,1 eV), 1150 nm (1,079 eV) et à 1190 nm (1,042 eV) apparaissent dans ces multicouches non dopées et non recuites. Ces pics fins, qui sont observables lorsque l'intensité de la bande à 1250 nm n'est pas trop importante, sont généralement expliqués par les recombinaisons bandes à bandes de paires électron-trou dans le silicium cristallin massif, ces transitions faisant intervenir des modes de phonons. Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situant en des points différents de l'espace de vecteurs d'onde. Donc les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction nécessitent de faire intervenir des phonons. Les recombinaisons radiatives font intervenir principalement les modes TO (transverses optiques) et LO (longitudinaux optiques), ainsi que les modes TA (transverses acoustiques). Certaines recombinaisons font également intervenir plusieurs phonons. Les plus courantes font intervenir un phonon TO qui permet de passer du minimum de la bande de conduction au point Γ , puis un phonon noté O^{Γ} qui correspond à une transition verticale dans l'espace des vecteurs d'onde. On peut également observer certaines transitions (NP pour no phonon) qui se produisent sans l'intervention de phonons lorsque l'exciton n'est plus un exciton libre, mais qu'il est lié à une impureté. Les énergies de ces différentes transitions du silicium cristallin massif à 26 K sont données par Dean et al. dans le tableau 4.1 [16].

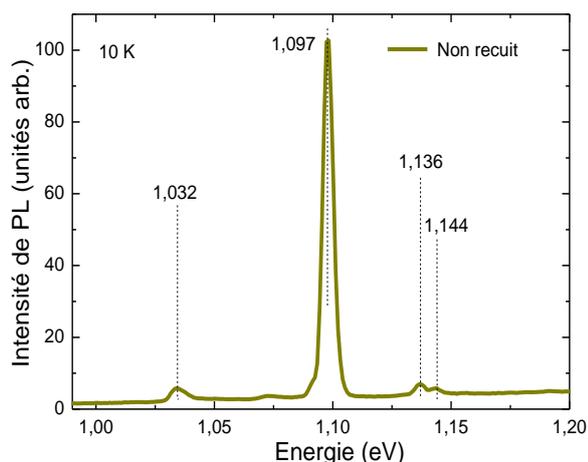


Figure 4.10 : Spectres de photoluminescence d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée et non recuite mesurée à 10 K.

Pour vérifier l'origine de ces pics fins, nous avons représenté sur la figure 4.10, les spectres de photoluminescence à 10 K, d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée, juste après dépôt, donc avant tout traitement de recuit. On retrouve bien les trois contributions attendues à 1,136, 1,097 et 1,032 eV correspondant aux modes TA, TO et TO + O^T. Un quatrième pic situé 1,15 eV est attendu, lié aux transitions à zéro phonon, en lien avec un exciton lié. Cependant son intensité est très faible et non détectée. Un quatrième pic est cependant observé à 1,144 eV. Il correspond à la raie laser parasite (1080 nm). On peut donc en conclure que les pics fins observés dans l'étude des multicouches proviennent très certainement du substrat.

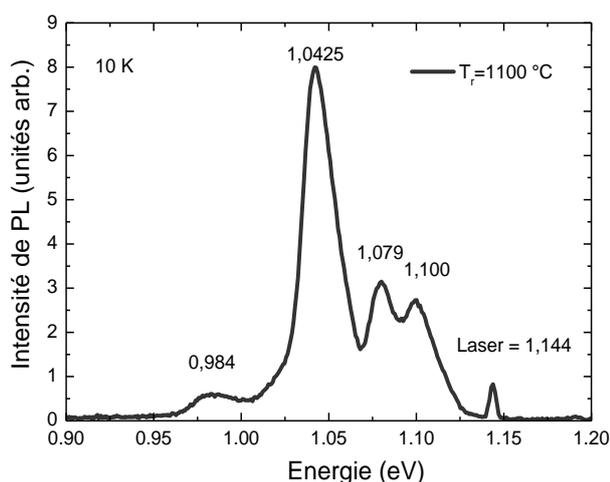


Figure 4.11 : Spectre de photoluminescence d'une multicouche SiO (1,2 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée et recuite à 1100 °C mesuré à 10 K.

Des pics fins sont également observés dans les multicouches non dopées et recuites à 1100 °C. Le spectre de la multicouche SiO (1,2 nm)/SiO₂ (5,0 nm) est représentée sur la figure 4.11. Ce film ne présente pas de photoluminescence liée aux nanocristaux de silicium, ni aux défauts autour de 1200 nm, ce qui permet de bien visualiser ces pics fins. Les bandes fines sont en revanche très peu visibles pour les multicouches avec une épaisseur de SiO plus importante car ces échantillons contiennent de nombreux centres P_b liés aux nanocristaux qui présentent une large bande de luminescence autour de 1250 nm, soit la même gamme d'énergie que les pics fins qui nous intéressent dans cette étude. On peut alors supposer que les photons que nous supposons émis par le substrat sont alors absorbés dans le film lors de transitions mettant en jeu ces centres P_b et qu'ils ne soient alors plus détectés lors des mesures de photoluminescence.

	NP	TA	TO	TO + 0 ^Γ
Si massif	1,1545	1,1365	1,0970	1,0315
SiO/SiO ₂ non dopé	1,100	1,079	1,0425	0,984
ΔE (meV)	54	57,5	54,5	47,5

Tableau 4.2 : Energies des transitions radiatives observées sur la figure 4.11, comparées aux énergies de ces transitions observées dans le silicium massif.

Il faut cependant noter que ces bandes se sont élargies et se sont déplacées en bloc par rapport aux spectres présentés précédemment pour les films non recuits. Si on compare les valeurs en énergie de la position de ces pics, on se rend compte que ces transitions sont décalées en bloc avec une énergie diminuée d'environ 54 meV. Ce décalage est listé sur le tableau 4.2. Il faut noter ici que la raie laser à 1,144 eV indique le bon réglage et que le décalage spectral observé n'est donc pas une erreur de mesure. De plus, cette bande, dont la largeur à mi-hauteur est supérieure à la largeur réelle, permet d'estimer la résolution spectrale de l'appareillage. La largeur des autres bandes, qui est supérieure à cette résolution, est donc bien la largeur réelle de celle-ci.

Plusieurs questions se posent maintenant pour expliquer les décalages en énergie de ces bandes de recombinaison radiative. Si la photoluminescence de ces bandes était liée aux nanocristaux, nous devrions toujours observer les bandes associées au substrat aux positions définies dans le tableau 4.1, ce qui n'est pas le cas.

L'hypothèse la plus probable est que ces bandes fines proviennent également du substrat. Comme celui-ci n'est pas parfaitement intrinsèque, le décalage spectral pourrait être lié aux impuretés présentes dans le substrat. Un décalage spectral a en effet été observé par de nombreux auteurs dans des matériaux fortement dopés, induisant une diminution apparente du gap électronique (effet de bandgap narrowing : BGN). Wagner [17, 18] a ainsi observé des déplacements des bandes TO dans du silicium cristallin massif fortement dopé au phosphore et au bore. Un déplacement en bloc des différentes

bandes a également été observé par Levy et al. [19] dans du silicium dopé au phosphore ou co-dopé au bore et au phosphore. De nombreux travaux théoriques ont été développés pour expliquer ce rétrécissement du gap optique [20, 21, 22, 23, 24]. En effet, des travaux ont montré qu'à hautes concentrations d'impuretés, la densité d'états n'est plus parabolique et qu'elle devient dépendante de la concentration en impuretés. La largeur de bande interdite est réduite à cause de l'élargissement de la bande d'impuretés et la formation de queues de bandes aux bords de la bande de conduction et de la bande de valence. D'après Del Alamo et al. [25], le rétrécissement de la bande interdite varie de façon continue avec la concentration en impuretés et peut atteindre 200 meV pour des dopages supérieurs à 10^{20} cm^{-3} .

Les décalages observés dans nos échantillons sont bien dans cette gamme de valeurs ; un décalage de 50 meV correspondrait cependant à un dopage de l'ordre de 10^{18} à 10^{19} cm^{-3} . Dans le cas d'un effet BGN, on s'attend à avoir un décalage qui augmente avec la concentration de dopants. Pour tous nos échantillons, nous obtenons toujours la même valeur du décalage, ce qui est cohérent avec le fait que nous utilisons toujours les mêmes substrats de silicium. Ceci nous conforte dans l'idée que cet effet vient du substrat lui-même. Dans nos substrats intrinsèques, la concentration d'impuretés, estimée à partir de la conductivité donnée par le fabricant, est de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} , soit une valeur très loin des valeurs de 10^{18} et 10^{19} cm^{-3} mentionnées dans la littérature. En supposant que pendant le recuit toutes les impuretés du substrat diffusent vers la surface, une concentration de dopants à la surface de 10^{18} cm^{-3} reste difficile à atteindre. L'attribution de ce décalage spectral à un effet de BGN semble donc peu probable. Nous privilégions un effet de contraintes mécaniques à l'interface du substrat de silicium, lié au recuit.

Pour confirmer que ces bandes proviennent du substrat de silicium, nous avons réalisé différents tests. Le premier consiste à changer de substrat.

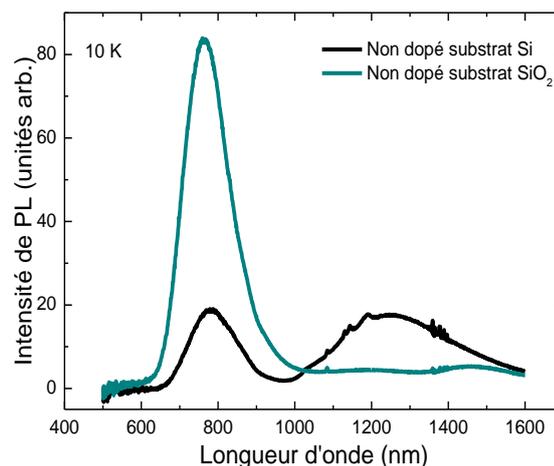


Figure 4.12 : Spectres de photoluminescence à 10 K d'une multicouche SiO (2,5 nm) / SiO₂ (5,0 nm) non dopée et recuite à 1100 °C, préparée sur un substrat de Si (en noir) et sur un substrat de silice (en cyan foncé).

Ainsi, la figure 4.12 représente les spectres de photoluminescence à 10 K d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée, préparée avec une couche barrière de 20 nm de SiO₂, sur un substrat de Si et une lame de silice, et recuite au four RTA pendant 5 min à 1100 °C et sous N₂. On voit que l'échantillon préparé sur un substrat de verre ne présente pas ces bandes de photoluminescence à basses températures, ce qui va dans le sens que les pics fins ont leur origine dans le substrat de silicium lui-même. Les spectres de photoluminescence sont cependant différents en fonction du substrat car la bande large à 1250 nm n'apparaît plus avec le substrat en silice. Cette absence de la bande de défauts à 1200 nm sur le spectre en noir peut être expliquée de la façon suivante. L'effet de la descente en température après le recuit à 1100 °C dans le four RTA est différent entre l'échantillon préparé sur le substrat de Si et celle préparé sur verre. Dans le cas du silicium, il s'agit d'un refroidissement rapide et non contrôlé (perte de quelques centaines de degrés en quelques secondes), ceci peut créer des contraintes à l'interface et donc générer les défauts détectés autour de 1200 nm. Par contre, le verre a une inertie thermique bien supérieure car il est beaucoup plus épais, donc la descente en température est plus lente et donc moins de défauts sont générés à l'interface. Pour cela, la bande à 1200 nm est absente sur le spectre cyan de la figure 4.12.

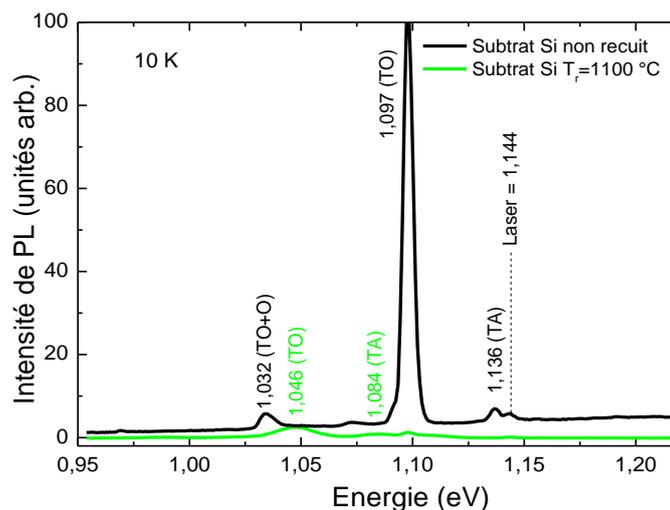


Figure 4.13 : Spectres de photoluminescence à 10 K d'un substrat de Si non recuit (courbe noire) et d'un substrat recuit à 1100 °C (courbe verte).

Le deuxième test consiste à étudier directement la photoluminescence de substrats de silicium intrinsèque, l'un étant recuit à 1100 °C dans le four RTA, l'autre non recuit. La figure 4.13 montre que l'on obtient les bandes attendues du silicium massif pour le substrat non recuit alors qu'on observe le décalage en énergie pour le substrat recuit à 1100 °C. En conclusion, toutes ces expériences montrent que les bandes fines proviennent du substrat de silicium et du caractère indirect du gap de ce matériau. L'origine précise du décalage reste cependant une question ouverte. Notons qu'un tel décalage en énergie a également

été observé dans l'étude des multicouches fortement dopés et qu'il sera discuté dans la suite.

1.3 Etude structurale à l'échelle nanométrique des multicouches SiO/SiO₂ non dopées

La microscopie électronique en transmission a permis de visualiser la structure multicouche et de caractériser les tailles des nanocristaux.

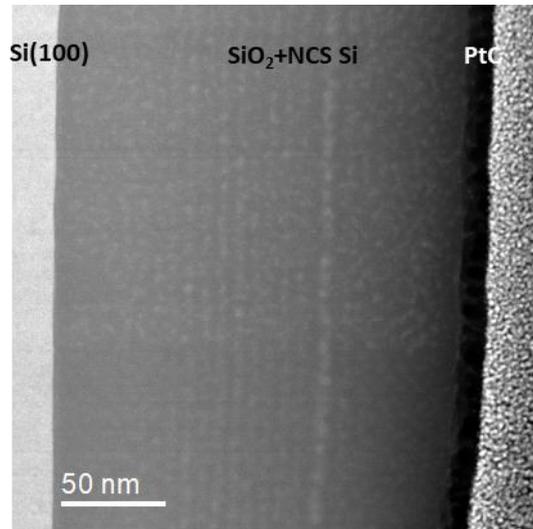


Figure 4.14 : Micrographie électronique en transmission d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuite à 1100 °C.

La figure 4.14 montre une micrographie électronique en transmission de cette multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuite à 1100 °C. La large bande à gauche représente le substrat de silicium Si (100) et la large bande noire à droite représente la couche de protection de PtC. On observe bien une alternance de bandes sombres correspondant aux couches de silice et de bandes contenant des zones claires espacées régulièrement correspondant aux nanocristaux de silicium qui sont apparus après dismutation des couches de SiO. Le recuit à 1100 °C permet donc l'apparition des agrégats de silicium tout en conservant la périodicité de la structure multicouche. On peut cependant noter que les premières couches de nanocristaux ont perdu cette périodicité, ce que nous avons attribué à l'étape de recuit. Il semble en effet que le recuit ne soit pas homogène et que la surface des échantillons subisse un chauffage plus important que l'intérieur de la multicouche. Une couche au centre de l'échantillon présente des nanocristaux de plus grande taille. Ceci est dû à une divergence de la puissance de la source de SiO lors de l'évaporation qui a provoqué un dépôt plus important de ce matériau.

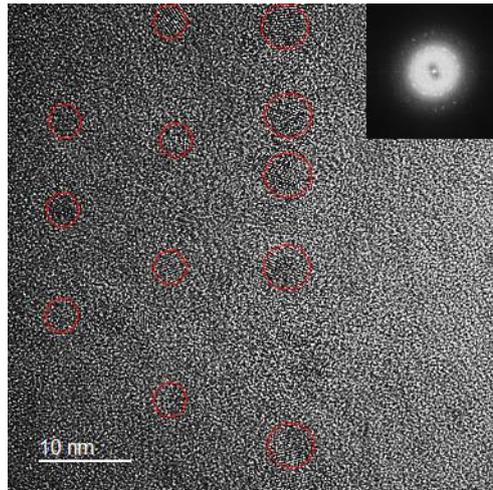


Figure 4.15 : Image HRTEM de la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuite à 1100 °C montrant les nanocristaux de Si. En encart, la transformée de Fourier d'un nanocristal.

L'image haute résolution de la multicouche observée sur la figure 4.14 est présentée sur la figure 4.15, elle permet de montrer directement les plans ou les colonnes atomiques. L'apparition des grains sur l'image est due à leur caractère cristallin. Ces grains entourés par des cercles rouges désignent les nanocristaux de Si repérables grâce à leur signature caractéristique sur la transformée de Fourier dans l'encart. Il s'agit des plans (111) du silicium cristallin distants de 0,314 nm. Il nous paraît cependant difficile de suivre la distribution en taille de ces particules de manière précise puisqu'il y a un grand nombre de nanocristaux qui ne sont pas visibles directement par HRTEM. La technique de microscopie électronique à transmission sur des coupes transverses ne donne pas accès avec précision à la distribution en taille. Pour cette raison, les résultats sur les distributions en taille des nanocristaux de Si, ont été obtenus dans ce mémoire par la technique de sonde atomique tomographique.

Une étude en sonde atomique de cet échantillon a permis d'étudier les caractéristiques des nanocristaux de Si dans le volume analysé.

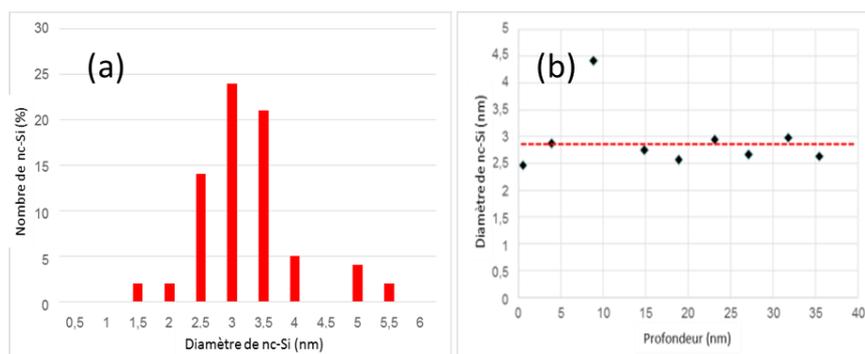


Figure 4.16 : (a) Distribution de taille des nanocristaux de Si dans la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuite à 1100 °C. (b) Evolution du diamètre moyen des nanocristaux de Si.

La figure 4.16 (a) représente la distribution de taille de l'ensemble des nanocristaux de Si dans le volume d'analyse. Le diamètre moyen des nanocristaux de Si dans cet échantillon non dopé est de $2,9 \pm 0,5$ nm. L'évolution du diamètre moyen des nanocristaux de Si est montrée sur la figure 4.16 (b), il s'agit d'une faible variation de quelques dixièmes de nanomètres seulement. Le diamètre moyen des nanocristaux de Si est proche de l'épaisseur attendue de la couche de SiO (2,5 nm). L'écart qui existe entre l'épaisseur nominale de 2,5 nm et la taille moyenne mesurée de 2,9 nm peut s'expliquer par le traitement thermique réalisé sur le film non dopé qui a présenté des problèmes d'inhomogénéité de l'éclairage en raison d'une lampe défectueuse. La zone analysée en SAT a été exposée à une température supérieure à 1100 °C, d'où une possible surestimation de la taille des nanocristaux par rapport à un recuit à 1100 °C. Cet effet est toutefois faible mais il est important de le mentionner en raison de l'effet potentiel que peut avoir le phosphore sur la taille des nanocristaux.

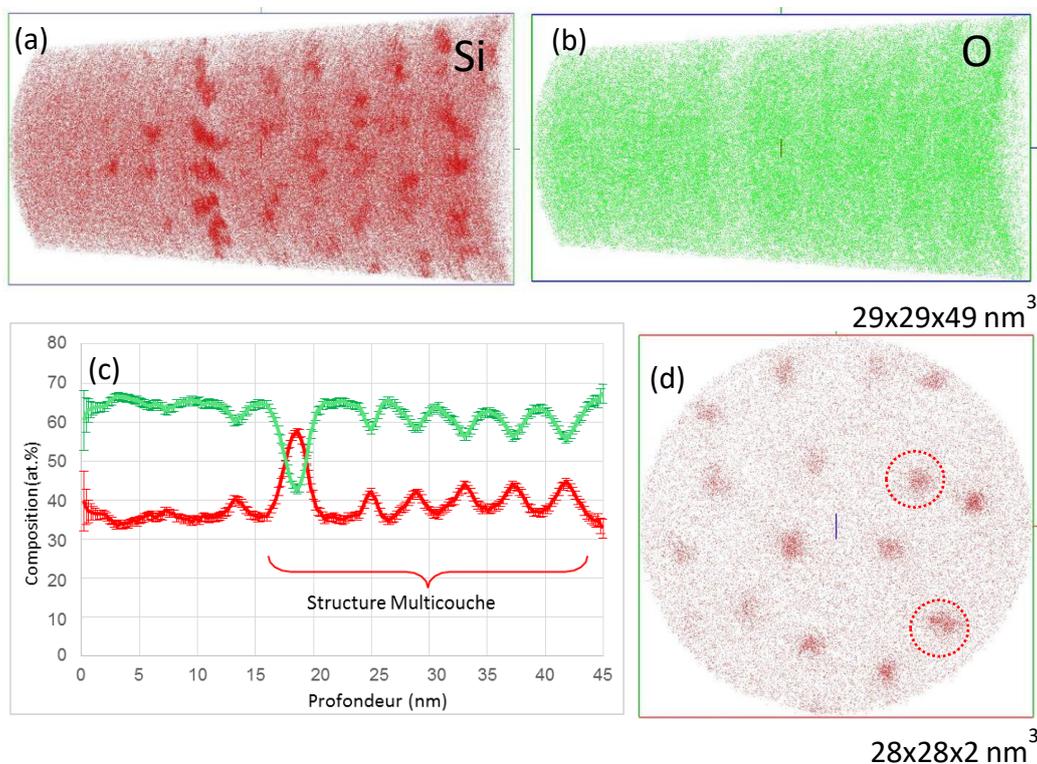


Figure 4.17 : Cartographies en 3D des distributions atomiques de (a) Si, (b) O dans la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuite à 1100 °C. (c) Profils de composition du Si et O mesurés en SAT dans cet échantillon. (d) Cartographie atomique sur une vue en coupe de l'échantillon.

Les cartographies des distributions atomiques du silicium et de l'oxygène dans le volume analysé, sont représentées sur les figures 4.17 (a) et (b). La distribution spatiale en atomes de Si révèle des zones de surconcentration en silicium correspondant à la formation d'agrégats de silicium, après le traitement thermique de 1100 °C, en bon accord avec les résultats MET déjà montrés. Ces nanocristaux sont détectés dans tout l'échantillon, dispersés dans la matrice environnante. On observe également au centre de l'échantillon

la couche contenant des nanocristaux plus épais dont la présence a été expliquée dans l'étude de microscopie électronique. La figure 4.17 (c) montre les profils de composition de Si et O mesurés dans cette multicouche. La structure de base en multicouches est bien conservée. La cartographie atomique de la figure 4.17 (d) confirme bien ces résultats, elle montre les régions riches en Si, correspondant aux nanocristaux de Si.

2. Influence du phosphore sur la dismutation de SiO

Dans la partie 1, nous avons étudié l'influence de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche de SiO sur la dismutation de SiO et l'apparition des nanocristaux de Si luminescents. Nous allons maintenant faire une étude similaire avec des multicouches dopées au phosphore et utiliser les techniques de spectroscopie d'absorption infrarouge et les mesures de photoluminescence pour montrer l'influence du phosphore sur la séparation de phase dans la couche de SiO et la formation des nanocristaux.

2.1 Spectrométrie d'absorption infrarouge des multicouches dopées au phosphore

Nous avons d'abord effectué une étude de spectroscopie d'absorption infrarouge sur des multicouches de type SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) dopées avec différentes quantités de phosphore, c'est-à-dire préparées avec différentes températures de la cellule de GaP.

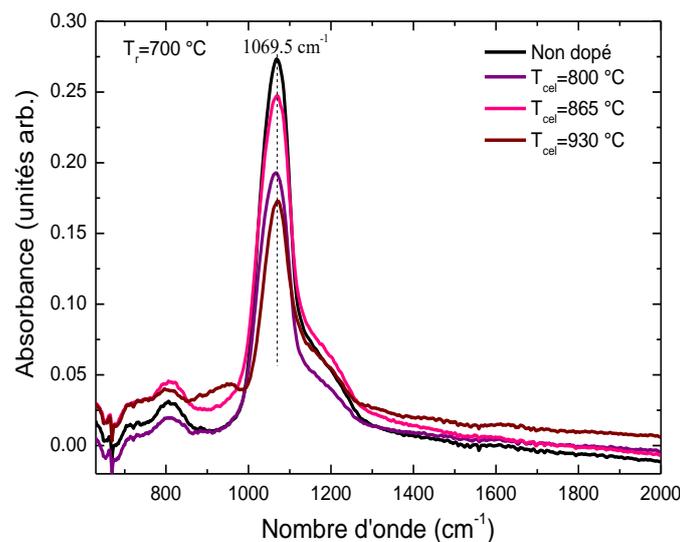


Figure 4.18 : Spectres d'absorption infrarouge de multicouches SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) dopées au phosphore avec différentes valeurs de T_{cel} et recuites 5 min sous azote à 700 °C.

La figure 4.18 représente les spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons recuits 5 min sous azote à 700 °C (les spectres sont quasiment identiques pour des échantillons non recuits ou recuits à 500 °C). On observe les bandes habituelles des oxydes de silicium, à savoir les bandes à 450, 800 et 1080 cm⁻¹ correspondant aux modes de

balancement et d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons Si-O-Si. L'épaule à 1200 cm^{-1} est typique de couches dont la stœchiométrie est proche de celle de SiO_2 . La fréquence de la bande principale est située à 1069 cm^{-1} , ce qui est dû au fait que la bande est la superposition de la bande liée au 2,5 nm de SiO dont la position est attendue vers 1000 cm^{-1} et de la bande liée aux 5 nm de SiO_2 dont la position est attendue vers 1080 cm^{-1} . La position du maximum de ces spectres ne donne donc pas avec précision la position de la bande liée aux couches de SiO, mais son décalage avec les recuits thermiques et avec la quantité de phosphore permet néanmoins de suivre qualitativement le phénomène de dismutation et l'évolution de la structure dans ces couches.

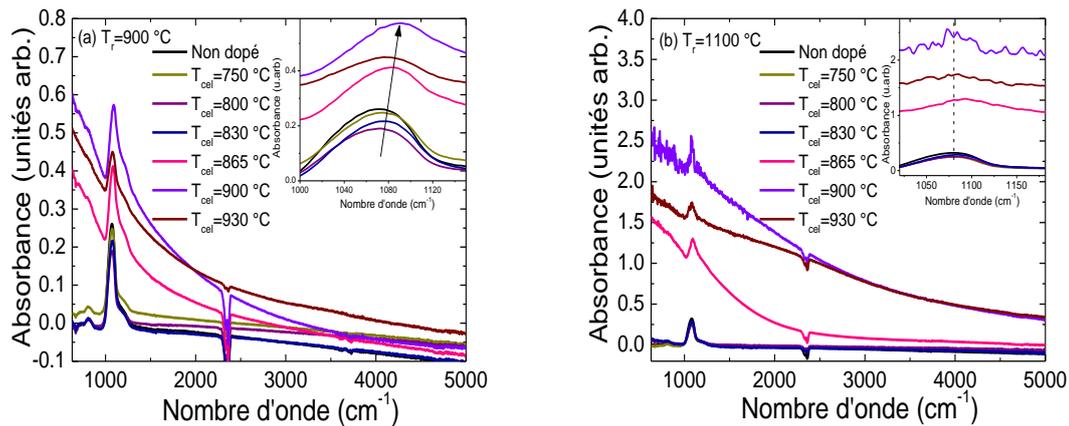


Figure 4.19 : Spectres d'absorption infrarouge des multicouches SiO (2,5 nm)/ SiO_2 (5,0 nm) dopées au phosphore avec différentes valeurs de T_{cel} et recuites 5 min sous azote (a) à 900 °C , (b) à 1100 °C .

Lorsque la température de recuit devient égale ou supérieure à 900 °C , certains spectres changent fortement. Quelle que soit la température de la cellule de GaP, on observe toujours la bande intense d'élongation asymétrique mais, pour des températures de cellule supérieures ou égales à 865 °C , l'absorbance augmente fortement du côté des basses fréquences. Ainsi, pour une température de recuit de 900 °C (Figure 4.19 (a)), l'absorbance commence à augmenter entre 2500 et 4000 cm^{-1} pour atteindre des valeurs de l'ordre de $0,5$ à 500 cm^{-1} . Cette augmentation de l'absorbance sera discutée ultérieurement.

L'encart de la figure 4.19 (a) présente un agrandissement du sommet de la bande d'élongation asymétrique. Pour des températures de cellule strictement inférieures à 865 °C , le maximum de la bande est situé à 1080 cm^{-1} , ce qui correspond à la position attendue pour SiO_2 . Ce résultat est attendu puisqu'à cette température de recuit, les couches de SiO se sont décomposées pour donner des nanocristaux de silicium et de la silice pure. Par contre, pour des concentrations en phosphore plus élevées, la proportion de groupements Si-O-P augmente (à la fois dans les couches de SiO et de couches de SiO_2) et la bande d'élongation se décale vers les grands nombres d'onde, ce qui est conforme aux données de Todan et al. [26] qui indiquent que le mode d'élongation asymétrique du groupement Si-O-P se produit à 1160 cm^{-1} .

Les évolutions décrites précédemment sont observées pour des températures de recuit plus élevées et, pour une température de recuit de 1100 °C (Figure 4.19 (b)), l'absorbance commence à augmenter pour des nombres d'onde supérieurs à 5000 cm⁻¹ et atteint des valeurs de 0,3 à 5000 cm⁻¹ et de 2,5 à 500 cm⁻¹. Cette très large bande qui apparaît pour les températures de recuit élevées cache les bandes de vibration observées précédemment dans les oxydes et la bande d'élongation asymétrique devient de moins en moins visible.

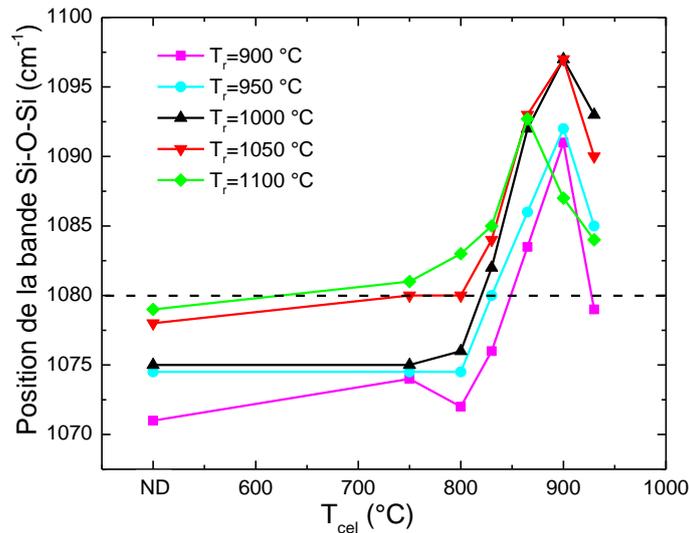


Figure 4.20 : Position du maximum de la bande d'élongation asymétrique pour différentes valeurs de T_{cel} et différentes températures de recuit.

La figure 4.20, qui représente la position du maximum de la bande d'élongation asymétrique pour différentes concentrations en phosphore et différentes températures de recuit, confirme les évolutions décrites ci-dessus. Pour des températures de cellule strictement inférieures à 750 °C, l'évolution avec la température de recuit est analogue à celle d'un échantillon non dopé. Le décalage vers les grands nombres d'onde est dû au phénomène de dismutation des couches de SiO. Pour les concentrations en phosphore plus élevées, les positions sont translatées vers les grands nombres d'onde, ce que s'explique par l'influence de la présence de phosphore dans les couches. Ainsi, pour une température de cellule de 750 °C et 800 °C, la bande atteint 1080 cm⁻¹ dès le recuit à 1050 °C et elle atteint respectivement 1082 et 1085 cm⁻¹ pour un recuit à 1100 °C. Pour une température de cellule de 865 °C, la position est supérieure à 1080 cm⁻¹ dès l'élaboration et elle atteint 1092 cm⁻¹ pour des recuits compris entre 1000 et 1100 °C. Pour des températures de cellule plus élevées, l'évolution est plus compliquée. Pour une température de cellule de 900 °C, la bande atteint 1097 cm⁻¹ pour des recuits à 1000 et 1050 °C, ce qui correspond à la valeur maximale obtenue pour cette série d'échantillons, puis la position diminue à 1087 cm⁻¹ pour le recuit à 1100 °C. L'évolution est identique pour la température de cellule de 925 °C, mais le maximum est obtenu pour un recuit à 1000 °C et les positions sont décalées vers les bas

nombres d'onde, ce qui semble paradoxal étant donné que cet échantillon contient la quantité maximale de phosphore.

Le maximum de la position de la bande est donc obtenu pour des températures de recuit de plus en plus basses au fur et à mesure que les échantillons contiennent davantage de phosphore, ce qui indique que la démixtion se produit plus rapidement. Cette évolution peut donc s'expliquer en considérant que la démixtion est favorisée par l'introduction du phosphore dans la matrice, cet élément ayant un rôle de fondant de la silice.

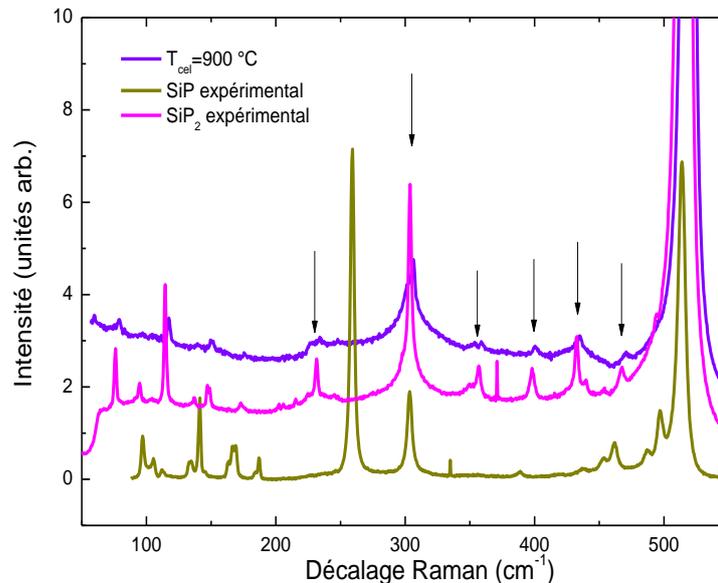


Figure 4.21 : Spectres Raman d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 900$ °C et recuite à 1100 °C, comparée à des couches de référence de SiP et SiP₂.

La décroissance de la position de la bande avec les recuits et pour les températures de cellule supérieures ou égales à 930 °C est plus compliquée à comprendre. Elle pourrait provenir d'une diminution de la concentration de phosphore dans la matrice en raison de sa diffusion dans les nanocristaux ou dans le substrat, mais pourrait aussi être due à la formation de composés riches en phosphore. On pourrait alors supposer qu'il y a moins de phosphore dans la matrice d'oxyde. L'hypothèse de la formation de composés SiP ou SiP₂ est confirmée par des expériences de spectrométrie Raman. En effet, une multicouche préparée avec $T_{\text{cel}} = 900$ °C et recuite à 1100 °C montre une série de bandes comparable à celle que l'on obtient avec une couche de référence de SiP₂ obtenue dans le cadre de la thèse de S. Geiskopf [27] (figure 4.21).

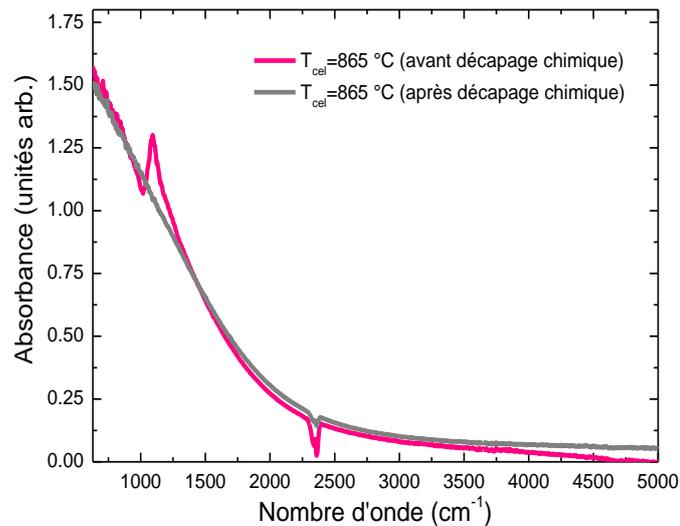


Figure 4.22 : Spectres d'absorption infrarouge d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂(5,0 nm), préparée avec $T_{\text{cel}} = 865$ °C et recuite à 1100 °C, avant et après décapage chimique.

Pour les fortes concentrations en phosphore, la très large bande qui apparaît aux petits nombres d'onde est certainement d'origine électronique et pourrait être due à de l'absorption par des porteurs libres. Dans le cas présent, cette absorption pourrait provenir des porteurs liés au phosphore, soit dans la couche mince si les atomes de dopants deviennent électriquement actifs, soit dans le substrat si les atomes y ont diffusé sous l'effet du recuit. Pour valider une de ces hypothèses, nous avons attaqué chimiquement les échantillons avec de l'acide fluorhydrique afin d'éliminer la multicouche et ne conserver que le substrat que nous avons étudié de nouveau par spectroscopie d'absorption infrarouge. La figure 4.22 montre les spectres d'absorption infrarouge d'un échantillon préparé avec une température de cellule de 865 °C avant et après décapage chimique. Après décapage, la bande d'élongation asymétrique a disparu, ce qui confirme la suppression de la multicouche et donc que l'on n'observe plus que le substrat. Par contre, la bande qui correspond à la forte absorbance des échantillons est toujours présente avec la même intensité. Cette expérience confirme qu'une partie de phosphore a diffusé dans le substrat et que son activation électrique augmente substantiellement la quantité de porteurs libres.

On peut conclure d'après cette étude par spectrométrie d'absorption infrarouge, que le décalage spectral au-delà de 1080 cm^{-1} dépend de la concentration en phosphore. Pour des concentrations en phosphore élevées, des liaisons de type Si-O-P apparaissent et la séparation de phase est favorisée. Les résultats montrent également qu'une partie du phosphore a diffusé dans le substrat de silicium, que ces atomes de phosphore sont électriquement actifs et qu'ils donnent lieu à une large bande d'absorption dans

l'infrarouge. Il y a par ailleurs formation de composés de type SiP_2 pour des échantillons élaborés avec une température de cellule très élevée (930 °C).

2.2 Effet du phosphore sur la séparation de phase

a) Influence de l'épaisseur de la couche de SiO

Afin d'étudier l'influence du dopage au phosphore sur des multicouches SiO/SiO₂, nous avons étudié dans un premier temps une série de multicouches dopées au phosphore avec différentes épaisseurs de la couche SiO. La température de la cellule de GaP utilisée est 800 °C car c'est pour cette température que la concentration de phosphore est maximale tout en conservant le phénomène de photoluminescence. La concentration moyenne en phosphore dans l'échantillon est de 0,6 at.%, comme nous le monterons dans la suite. Cette étude sert également à confirmer notre choix d'épaisseur optimale égale à 2,5 nm pour les échantillons dopés.

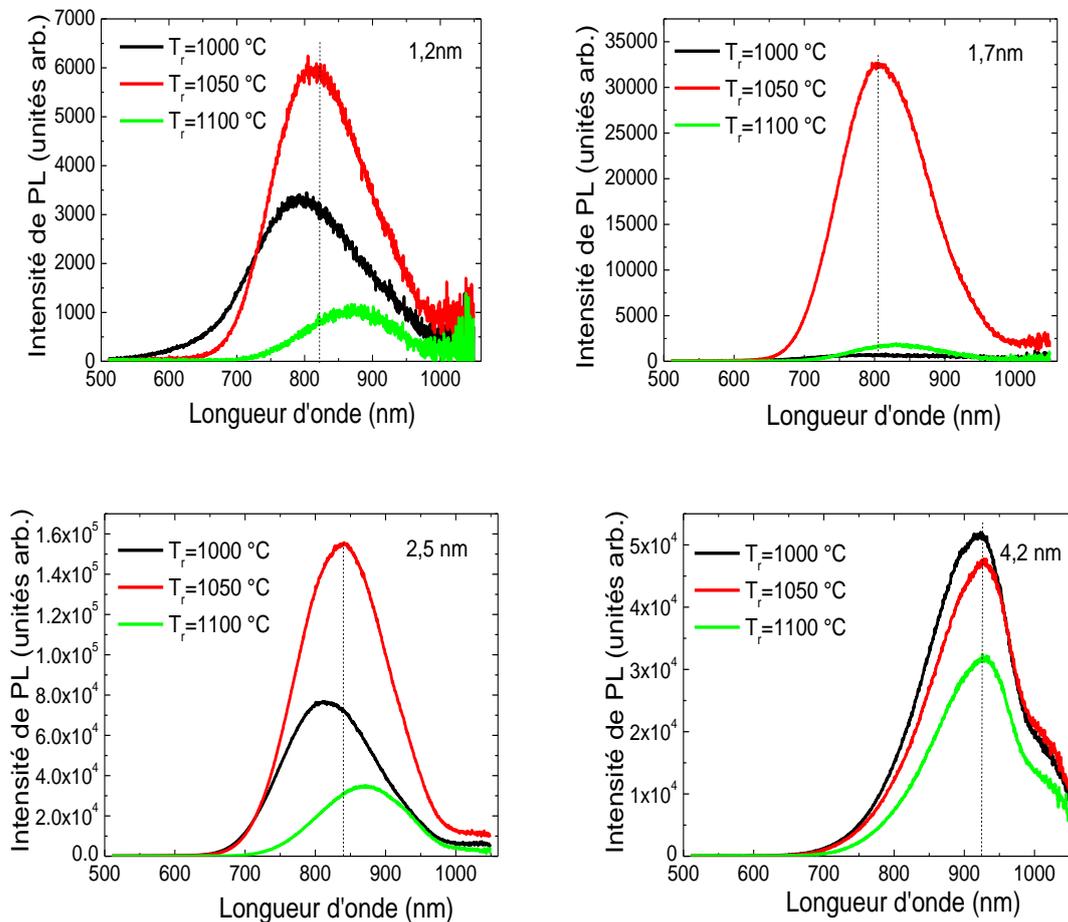


Figure 4.23 : Spectres de photoluminescence continue réalisée à température ambiante sur les multicouches SiO (x nm)/SiO₂ (5,0 nm) dopées en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche de SiO.

La figure 4.23 montre les spectres de photoluminescence pour une multicouche SiO (x nm)/SiO₂ (5,0 nm) dopée en fonction de la température de recuit et de l'épaisseur de la couche de SiO.

Pour l'épaisseur de la couche de SiO égale à 1,2 nm, l'intensité de photoluminescence est faible. Son maximum est obtenu pour $T_r = 1050$ °C et l'intensité diminue pour $T_r = 1100$ °C. On observe néanmoins un décalage vers les grandes longueurs d'onde avec l'introduction du phosphore puisque le maximum de photoluminescence obtenu à 750 nm pour l'échantillon non dopé (voir figure 4.1) se situe à 820 nm pour l'échantillon dopé et recuit à 1050 °C.

Pour les épaisseurs plus grandes, l'intensité de photoluminescence est très intense. Elle est maximale pour l'épaisseur 2,5 nm, ce qui confirme le choix de cette épaisseur pour réaliser les études ultérieures. Comme cela sera noté dans l'étude de la photoluminescence en fonction de la température de la cellule de GaP, la température correspondant au maximum de l'intensité de photoluminescence est diminuée. Ainsi, elle vaut 1050 °C pour les épaisseurs de SiO égales à 1,7 et 2,5 nm et elle vaut 1000 °C pour une épaisseur de SiO de 4,2 nm. Ceci va dans le sens que l'incorporation de phosphore, lors de la croissance, joue un rôle dans le phénomène de dismutation.

Epaisseur de la couche de SiO	1,7	2,5	4,2
Multicouches non dopées	775	830	870
Multicouches dopées	840	880	920

Tableau 4.3 : Position en nm de la bande de photoluminescence après un recuit à 1100 °C pour les multicouches SiO (x nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopées et préparées avec $T_{cel} = 800$ °C.

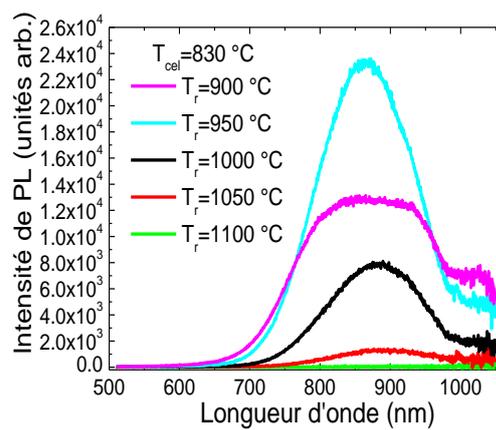
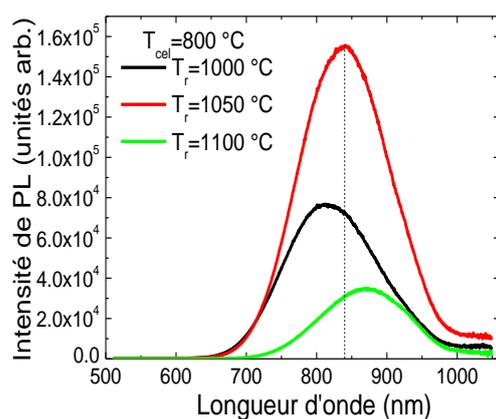
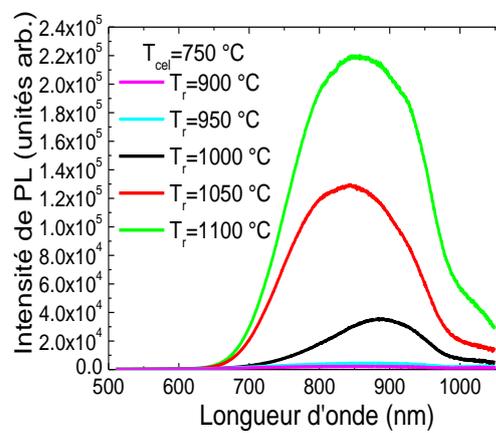
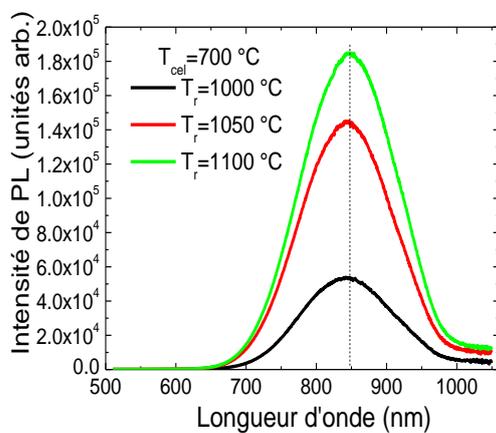
On observe également un décalage de la bande des nanocristaux lorsque l'épaisseur des couches et donc la taille des nanocristaux augmente. Pour illustrer cet effet, nous avons reporté dans le tableau 4.3 les positions de la bande des nanocristaux après un recuit à 1100 °C pour les deux séries d'échantillons non dopés et dopés. L'épaisseur de SiO qui est égale à 1,2 nm n'est pas mentionnée dans ce tableau puisque, pour cette épaisseur, on n'avait de photoluminescence à 1100 °C pour les multicouches non dopées. Non seulement on observe bien un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la position de la bande avec l'épaisseur, conformément au phénomène de confinement quantique, mais on remarque un décalage systématique de 50 à 60 nm entre une multicouche non dopée et la multicouche dopée correspondante. Ceci pourrait indiquer que le dopage conduit à l'augmentation la taille des nanocristaux. Une autre interprétation est que le phosphore a supprimé préférentiellement la photoluminescence des nanocristaux de Si les plus petits. Cette hypothèse est toutefois peu probable dans la mesure où l'intensité de

photoluminescence est globalement plus élevée avec le dopage. L'étude structurale permettra de répondre à cette question.

De plus, pour toutes les épaisseurs étudiées, l'incorporation du phosphore a induit une diminution de la température optimale de recuit. Cet effet est étudié de façon plus précise dans le paragraphe ci-dessous, en fixant l'épaisseur de la couche de SiO et en changeant la concentration en phosphore.

b) Influence de la concentration de phosphore et de la température de recuit sur la photoluminescence d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm).

Pour confirmer l'influence du phosphore sur la séparation de phase, nous avons élargi l'étude de photoluminescence à température ambiante sur des multicouches préparées avec différentes concentrations de phosphore, en fonction de la température de recuit. Comme l'intensité de photoluminescence est maximale pour une épaisseur de SiO égale à 2,5 nm, nous avons étudié une série de multicouches SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm).



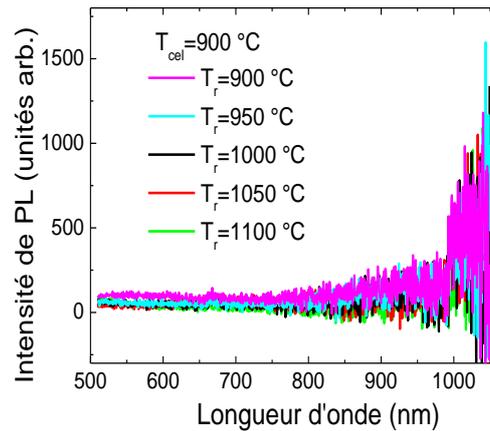


Figure 4.24 : Spectres de photoluminescence pour une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec différentes valeurs de T_{cel}, en fonction de la température de recuit.

La figure 4.24 représente l'évolution des spectres de photoluminescence en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations en phosphore. Pour des températures de la cellule de GaP comprises entre 700 et 830 °C, l'évolution est comparable à celle observée dans le cas des multicouches non dopées. L'intensité maximale est cependant obtenue à des températures différentes lorsque la concentration en phosphore augmente. Ainsi, le maximum est obtenu à 1050 °C pour T_{cel} = 800 °C et à 950 °C pour T_{cel} = 830 °C, suggérant que le phosphore favorise le phénomène de dismutation et/ou de cristallisation dans les couches de SiO. Pour des températures T_{cel} supérieures à 900 °C, la photoluminescence de la bande des nanocristaux n'est plus observable. Cette absence de photoluminescence pourrait s'expliquer par l'effet Auger lié aux atomes de phosphore dans les nanocristaux de silicium, comme cela est généralement expliqué dans la littérature ou par une taille trop importante des nanocristaux pour montrer le phénomène de confinement quantique. Cependant la spectrométrie Raman a montré l'existence d'une phase SiP₂ dans ces échantillons, il est donc aussi possible qu'il n'y ait plus de nanocristaux de Si dans les couches.

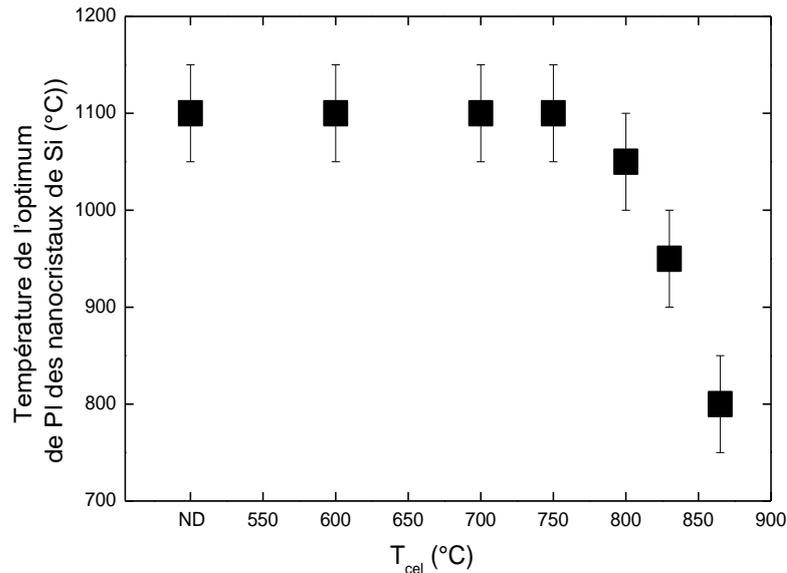


Figure 4.25 : Evolution de la température de l'optimum de photoluminescence des nanocristaux de Si en fonction de la température de la cellule GaP.

Afin de synthétiser les résultats précédents, la figure 4.25 représente l'évolution de la température de l'optimum de photoluminescence des nanocristaux de Si en fonction de la concentration de phosphore. Pour des échantillons non dopés ou peu dopés (T_{cel} inférieure ou égale à 700 °C), la température optimale de recuit est 1100 °C. Cette température optimale diminue pour les échantillons plus dopés jusqu'à 800 °C pour une température de cellule de 860 °C. Le phosphore, en modifiant les propriétés physiques de l'oxyde de silicium, accélère donc le phénomène de démixtion. Cet abaissement de la température optimale a aussi des conséquences technologiques puisqu'il n'est plus nécessaire de réaliser des recuits à 1100 °C pour obtenir des nanocristaux luminescents. On peut d'ailleurs remarquer qu'un recuit à 1050 °C est suffisant pour obtenir la luminescence, mais l'intensité de celle-ci peut également dépasser celle d'un matériau recuit à 1100 °C. Il est ainsi possible de former des nanocristaux de Si en incorporant une quantité de phosphore de l'ordre de 0,4 at.% et en faisant un recuit à une température inférieure à 1100 °C.

3. Influence du phosphore sur les propriétés optiques des nanocristaux de silicium obtenus après un traitement thermique à 1100 °C

Après avoir montré l'influence du phosphore sur l'effet du traitement thermique vis-à-vis de la photoluminescence des nanocristaux, nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'influence du phosphore sur l'intensité et l'énergie d'émission des nanocristaux, pour des films obtenus après recuit à 1100 °C.

3.1 Influence du phosphore sur la luminescence des nanocristaux de Si à température ambiante

Des expériences de photoluminescence continue ont été effectuées à température ambiante pour étudier l'effet du phosphore sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium, obtenus à partir de multicouches SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuites à 1100 °C.

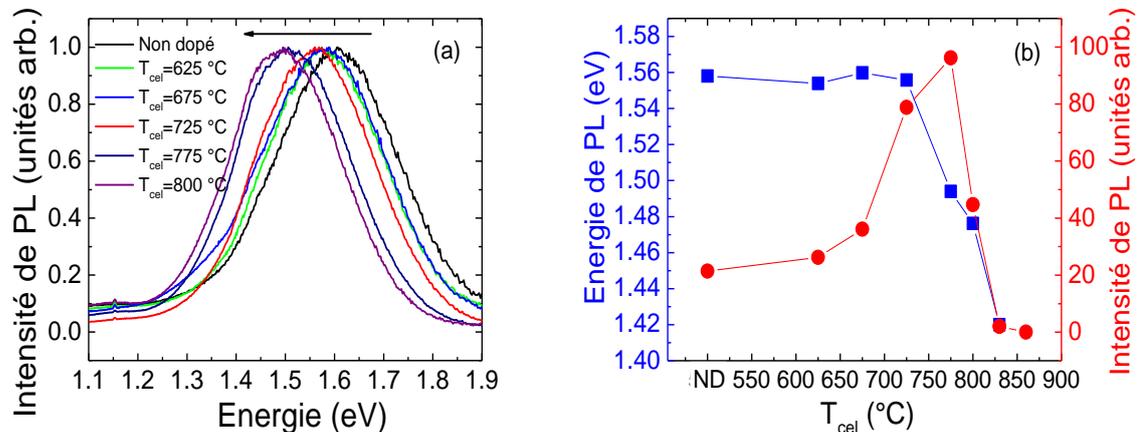


Figure 4.26 : (a) Spectres normalisés de photoluminescence à 300 K des multicouches de SiO/SiO₂: P recuites à 1100 °C, (b) Evolution de l'intensité et de l'énergie du maximum de photoluminescence en fonction de la température de la cellule GaP.

La figure 4.26 (a) montre les spectres de photoluminescence normalisés dans le domaine visible et proche infrarouge, pour différentes températures de la cellule de GaP. Les spectres présentent une forme comparable avec la même largeur à mi-hauteur. On observe nettement un décalage vers les basses énergies de ces spectres avec la concentration en phosphore. La figure 4.26 (b) représente les valeurs de l'intensité et de l'énergie du maximum de photoluminescence de chaque échantillon en fonction de la température de la cellule GaP. L'intensité de la bande liée aux nanocristaux de silicium augmente avec la concentration de phosphore pour des températures de la cellule GaP allant de 625 °C jusqu'à 775 °C. Elle diminue fortement au-delà de cette température. L'énergie de la bande est pratiquement constante pour les températures inférieures à 675 °C puis on observe une forte décroissance de cette énergie au-delà de cette température.

D'après la littérature, plusieurs équipes ont étudié la photoluminescence de nanocristaux de Si dopés au phosphore. Ainsi, Fujii et al. [28] ont observé, avec des nanocristaux de 4,7 nm de diamètre, que l'intensité de la bande de photoluminescence autour de 1,4 eV augmente pour les faibles concentrations en phosphore, atteint un maximum pour une concentration en phosphore égale à 0,6 at.% puis elle décroît pour les concentrations plus élevées qui sont étudiées jusqu'à une valeur de 1,2 at.%. L'augmentation de l'intensité est expliquée par la suppression de défauts à l'interface entre les nanocristaux et la matrice (centres P_b). La décroissance de l'intensité est expliquée par l'effet Auger. Hao et al. [29] ont obtenu des nanocristaux de silicium dopés au phosphore en

préparant des multicouches de type SRO (silicon-rich oxide)/SiO₂ par pulvérisation, leurs expériences de photoluminescence montrent que l'intensité augmente et que la position se déplace de 850 à 950 nm lorsque la concentration en phosphore augmente de 0 à 0,45 at.%. Gutsch et al. [30] ont également préparé des multicouches de type SRON (silicon-rich silicon oxynitride)/SiO₂ par la technique PECVD. L'intensité de photoluminescence décroît avec la concentration de phosphore et le maximum de la bande montre un décalage vers les hautes énergies de plus de 70 meV. Les auteurs expliquent l'extinction de la luminescence et le déplacement de la bande par la recombinaison non-radiative due à l'effet Auger dans les nanocristaux dopés. De plus, l'augmentation du spectre du côté des hautes énergies pour les faibles concentrations de dopants pourrait être due à une réduction prédominante des défauts pour les plus petits cristaux. Plus récemment, Li et al. [31] ont préparé par PECVD des multicouches Si/SiO₂ dopées au phosphore, la position de la bande de photoluminescence est pratiquement constante et l'intensité montre une augmentation initiale suivie d'une forte décroissance au-delà d'une concentration égale à 0,2 at.%. Dans la plupart de ces études, la taille moyenne des nanocristaux de Si, observée par microscopie électronique, ne varie pas avec la concentration en phosphore. Les décalages spectraux observés sont souvent expliqués par une activation préférentielle du phosphore dans les nanocristaux les plus gros ou par une passivation préférentielle des défauts sur les plus petits, sans qu'aucune démonstration claire ne soit faite.

La baisse d'intensité à forte concentration de phosphore a été généralement attribuée dans la littérature à l'effet Auger [28], [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. En effet, si l'incorporation d'un atome de phosphore en position substitutionnelle fournit un électron libre, le processus de recombinaison Auger entre un électron et un exciton photoexcité devient possible, c'est-à-dire que l'énergie de recombinaison de l'exciton peut être transférée à l'électron qui va occuper un niveau d'énergie élevée dans la bande de conduction. Le temps de vie du processus de recombinaison Auger étant plusieurs ordres de grandeur plus court que le temps de vie radiatif des excitons dans le nanocristal de silicium, ce mécanisme résulte dans une forte diminution de l'efficacité de luminescence puisque les nanocristaux dopés n'émettent plus de lumière.

Le déplacement vers les hautes énergies de la position de la bande peut s'expliquer de la même façon. Puisque les gros nanocristaux ont une probabilité plus élevée d'être dopés si on considère une répartition homogène des dopants, et comme l'énergie d'émission de photoluminescence augmente lorsque la taille des nanocristaux diminue, la photoluminescence des gros nanocristaux va disparaître avant celle des petits nanocristaux et la bande de photoluminescence se décale vers les grandes énergies.

Dans notre étude, l'évolution de l'énergie est donc différente de celle de beaucoup des auteurs cités ci-dessus. Nous avons effectué des études complémentaires, qui portent sur l'évolution des spectres de photoluminescence avec la température de mesure, la passivation des nanocristaux de Si, et l'étude structurale par microscopie électronique pour expliquer l'évolution de l'intensité et de l'énergie avec la concentration en phosphore.

3.2 Rôle de la passivation par le phosphore sur l'intensité de photoluminescence

a) Influence du phosphore sur l'intensité des bandes à 800 nm et 1200 nm

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes physiques intervenant dans le phénomène de photoluminescence, nous avons effectué des mesures en fonction de la température.

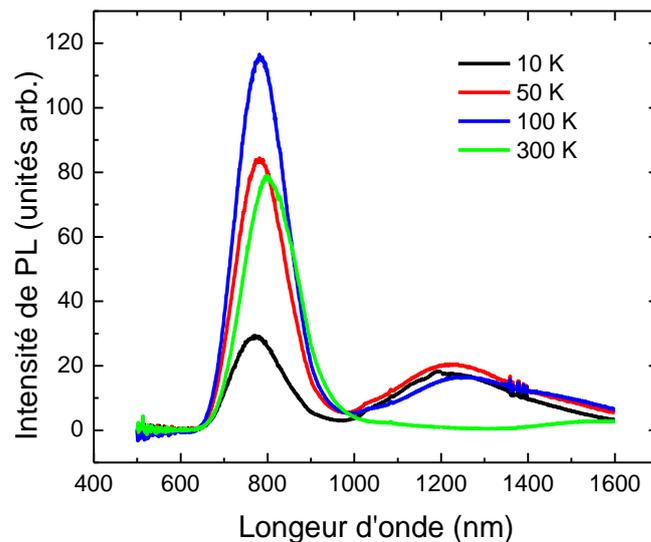


Figure 4.27 : Spectres de photoluminescence de 10 K à 300 K d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 725$ °C, et recuite à 1100 °C.

La figure 4.27 représente les spectres de photoluminescence de 10 K à 300 K pour la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec une température de cellule intermédiaire de 725 °C et recuite à 1100 °C. L'évolution des spectres avec la température est identique à celle des multicouches non dopées. Comme dans le cas de l'échantillon non dopé, l'intensité de photoluminescence augmente lorsque la température décroît jusqu'à 100 K, puis elle diminue pour les plus basses températures. On observe également un décalage du pic de confinement vers le rouge lorsque la température augmente. La bande située autour de 1200 nm décroît en fonction de la température de l'échantillon pour disparaître à 300 K.

Afin de vérifier l'impact du phosphore sur cette bande, nous avons fait des études complémentaires en regardant comment celle-ci évoluait avec la concentration en phosphore ou sous l'influence de traitements thermiques supplémentaires. La température de mesure a été choisie égale à 50 K car son intensité est très importante à cette température et les spectres ne sont pas perturbés par les raies fines qui n'apparaissent qu'à plus basses températures. Une étude complémentaire portant sur ces pics fins sera présentée à la fin de ce chapitre.

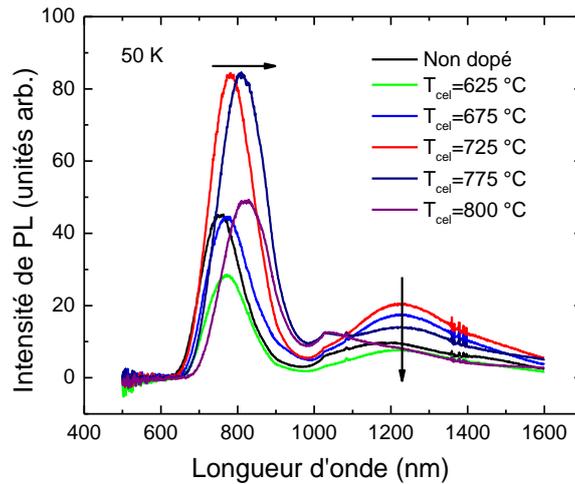


Figure 4.28 : Spectres de photoluminescence à 50 K de multicouches SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) obtenues avec différentes valeurs de T_{cel} et recuites à 1100 °C.

La figure 4.28 montre les spectres de photoluminescence à basse température (50 K) des multicouches SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuites à 1100 °C pour des températures de cellule inférieures ou égales à 800 °C. Pour tous ces échantillons, on observe à la fois la bande de confinement à 800 nm et la bande large autour de 1200 nm. Cette bande à 1200 nm n'a jamais été observée en absence de la bande des nanocristaux de silicium à 800 nm.

Afin de mieux comprendre cette bande et d'avoir des précisions sur sa position, nous avons cherché à déconvoluer les spectres de photoluminescence.

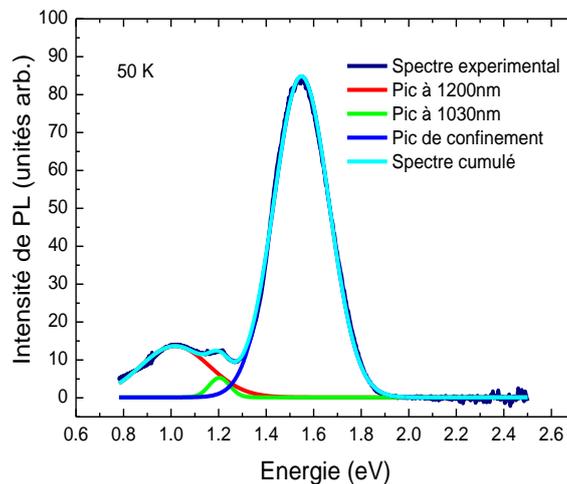


Figure 4.29 : Spectre de photoluminescence à 50 K d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{cel} = 775$ °C en noir avec ses différentes contributions et le spectre total.

La figure 4.29 représente le spectre de photoluminescence mesuré à 50 K sur un échantillon de SiO/SiO₂ préparé par une température de cellule égale à 775 °C et recuit à 1100 °C.

Un ajustement comprenant trois pics de forme gaussienne a été réalisé. Le spectre mesuré est en noir. La composante correspondant à la bande large est en rouge. Le pic lié aux états d'interface à 1030 nm est en vert, le pic de confinement est en bleu et enfin la courbe cumulative ajustée est en couleur cyan. Cette déconvolution permet de suivre à la fois la position et l'intensité de cette bande à 1200 nm en fonction de la concentration de phosphore.

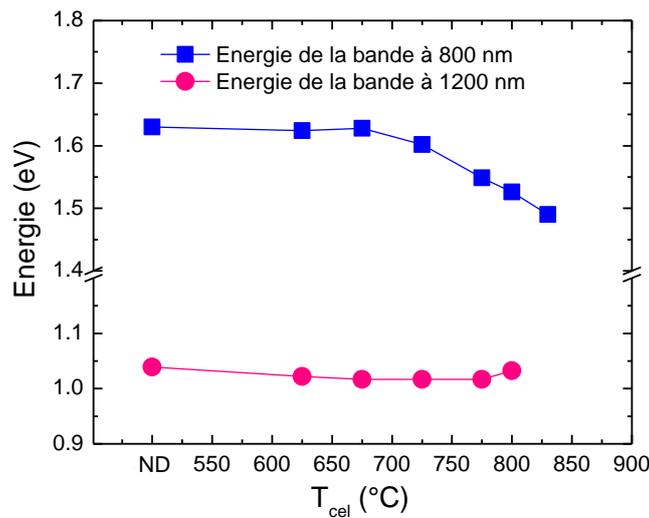


Figure 4.30 : Evolution de l'énergie des deux bandes à 800 et à 1200 nm, mesurée à 50 K en fonction de la température de la cellule GaP.

La figure 4.30 représente l'évolution de l'énergie des deux bandes à 800 et à 1200 nm en fonction de la température de la cellule GaP. Il est remarquable que la bande à 1200 nm bouge très peu avec la concentration de phosphore. Sa position est quasiment constante pour les températures de cellule intermédiaires. Ceci est compatible avec l'interprétation disant que ce pic peut être associé aux défauts présents entre les nanocristaux de silicium et la matrice de SiO₂. Par contre, la bande à 800 nm bouge beaucoup avec la concentration de phosphore, comme cela a déjà été discuté précédemment.

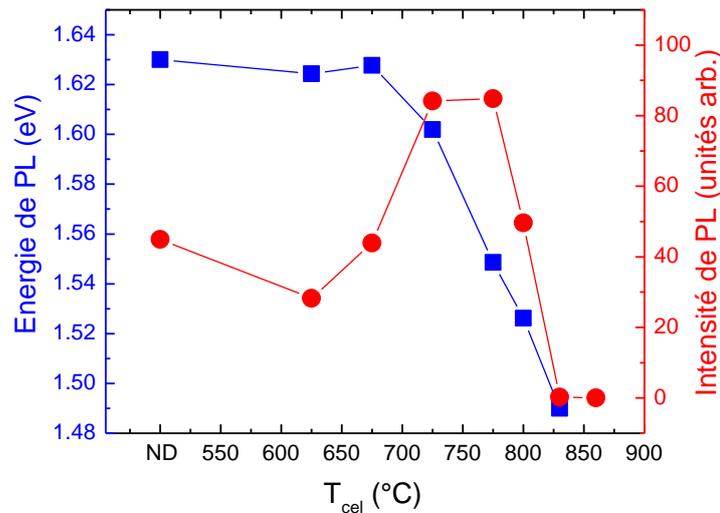


Figure 4.31 : Evolution de l'intensité et de l'énergie de la bande de confinement autour de 780 nm à 50 K en fonction de la température de la cellule GaP.

Suite au travail de déconvolution, nous avons tracé sur la figure 4.31 les valeurs de l'énergie et de l'intensité de la bande liée au confinement dans les nanocristaux. On observe la même évolution que celle déjà représentée sur la figure 4.26 (b) pour les échantillons mesurés à la température ambiante.

Dans le cas des échantillons non dopés, la bande à 1200 nm a été clairement attribuée à des défauts, probablement associés aux centres P_b . Dans le cas des échantillons dopés, à cette même position pourrait exister des bandes de luminescences associées aux états électroniques liés aux dopants actifs. En effet, l'état localisé lié au phosphore, situé entre 15 et 40 meV en dessous du minimum de la bande de conduction, est bien connu dans le silicium massif [39, 40]. Dans le cas d'un nanocristal de silicium, le niveau d'énergie du phosphore pourrait se situer à 0,58 eV de la bande de conduction du silicium. D'après des calculs théoriques basés sur la DFT, des états localisés du phosphore peuvent exister à cette énergie [41]. Nakamura et al. [42] ont étudié les propriétés de photoluminescence des nanocristaux de Si codopés par le phosphore et le bore et incorporés dans un film de SiO_2 , synthétisés en utilisant les techniques de pulvérisation RF et d'implantation ionique. Ils ont implantés des ions P^+ puis des ions B^+ dans les films des nanocristaux de Si. Après l'implantation, un recuit thermique rapide a été effectué sous un flux N_2 à 1200 °C et pendant 1 min. Ils ont constaté sur les spectres de photoluminescence la présence de deux bandes de luminescence à 1,1 et 0,9 eV, attribuées aux transitions radiatives entre les états localisés liés aux défauts et/ou aux impuretés (P et B). Une étude similaire réalisée par Chung et al. [43, 44] a discuté encore cette possibilité.

Dans le cadre du dopage avec le phosphore et de la potentielle activation des atomes de phosphore, la compréhension de l'origine de la bande observée à 1200 nm est essentielle. On s'intéresse tout d'abord à la corrélation entre les deux contributions principales à 800 nm et 1200 nm.

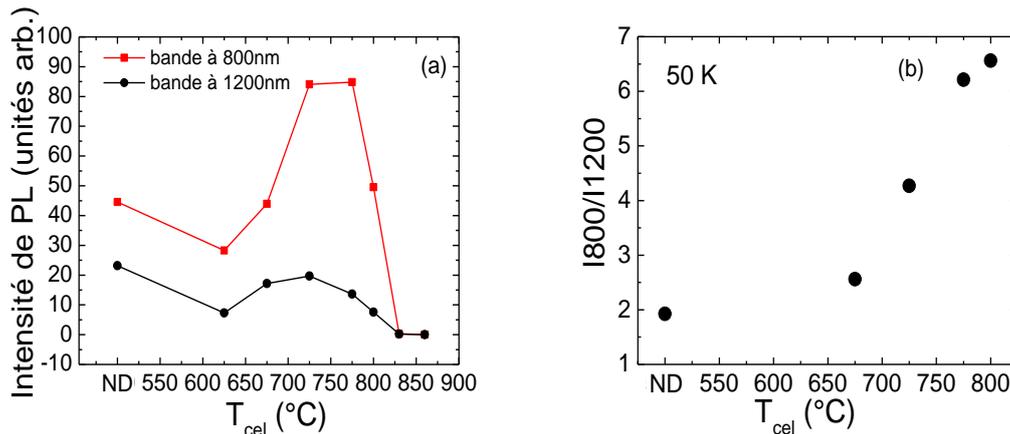


Figure 4.32 : (a) Evolution des intensités de luminescence à 50 K des deux bandes à 800 nm et à 1200 nm en fonction de la température de la cellule de GaP. (b) Rapport des intensités des deux bandes principales à 800 nm et à 1200 nm en fonction de la température de la cellule de GaP.

La figure 4.32 (a) montre l'évolution des intensités de luminescence de ces deux bandes en fonction de la concentration de phosphore. L'intensité de la bande à 1200 nm augmente avec la concentration en phosphore puis diminue de la même façon que la luminescence des nanocristaux de Si pour s'annuler pour les échantillons préparés avec une température de cellule égale ou supérieure à 800 °C. Les deux bandes ne sont néanmoins pas proportionnelles. En effet, comme le montre la figure 4.32 (b), l'intensité de la bande à 800 nm devient proportionnellement beaucoup plus élevée que celle de la bande à 1200 nm. Le rapport passe de 2 à 7 entre un échantillon non dopé et un échantillon préparé avec une température de cellule de 800 °C.

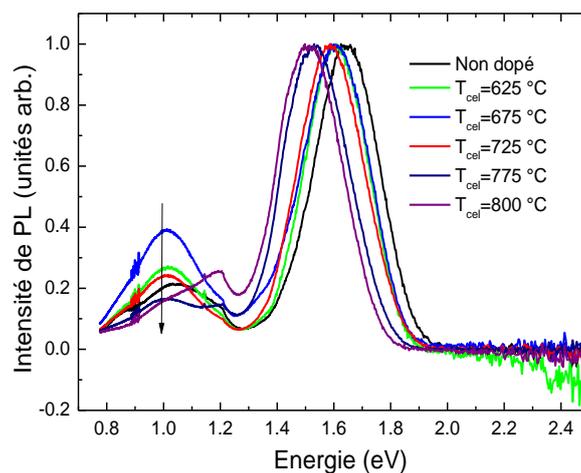


Figure 4.33 : Spectres de photoluminescence à 50 K normalisés par rapport à la bande à 800 nm des multicouches de SiO/SiO₂ : P préparées avec différentes valeurs de T_{cel} et recuites à 1100 °C.

La figure 4.33, qui montre les spectres de photoluminescence à 50 K normalisés par rapport à la bande de confinement quantique, confirme bien ce comportement et la diminution de la luminescence de la bande à 1200 nm induite par l'incorporation du phosphore.

L'évolution de la bande proche infrarouge peut donc difficilement être interprétée par une transition radiative induite par les atomes de phosphore car une augmentation de la photoluminescence à 1200 nm devrait induire une diminution de celle à 800 nm et réciproquement. Ce n'est pas ce qui est observé. L'interprétation la plus convaincante est que, comme dans le cas de films non dopés, cette bande est liée aux défauts d'interface entre les nanocristaux de Si et la matrice de SiO₂. La diminution de la bande à 1200 nm avec la concentration en phosphore et l'augmentation de la photoluminescence à 800 nm suggère alors que le phosphore conduit à une diminution de ces centres de défauts optiquement actifs, comme cela a été suggéré par d'autres auteurs [31, 32, 33, 34, 35].

b) Effet des recuits de passivation

Pour confirmer cette interprétation, nous avons effectué des recuits complémentaires sous un gaz de formage " forming gas " N₂/H₂ (10 % H₂) sur des multicouches dopées préalablement recuites à 1100 °C. Les échantillons ont été recuits à 500 °C pendant 15 minutes.

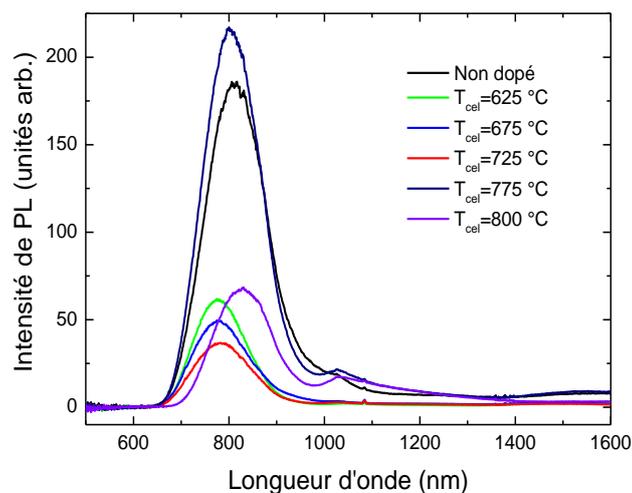


Figure 4.34 : Spectres de photoluminescence à 50 K des multicouches de SiO/SiO₂:P préparées avec différentes valeurs de T_{cel}, recuites à 1100 °C puis ayant subi un recuit de passivation.

Les spectres de photoluminescence obtenus à 50 K sont montrés sur la figure 4.34. La disparition de la bande à 1200 nm après le recuit de passivation confirme bien l'interprétation précédente, la passivation par l'hydrogène n'ayant aucun raison de supprimer l'activation des atomes de phosphore.

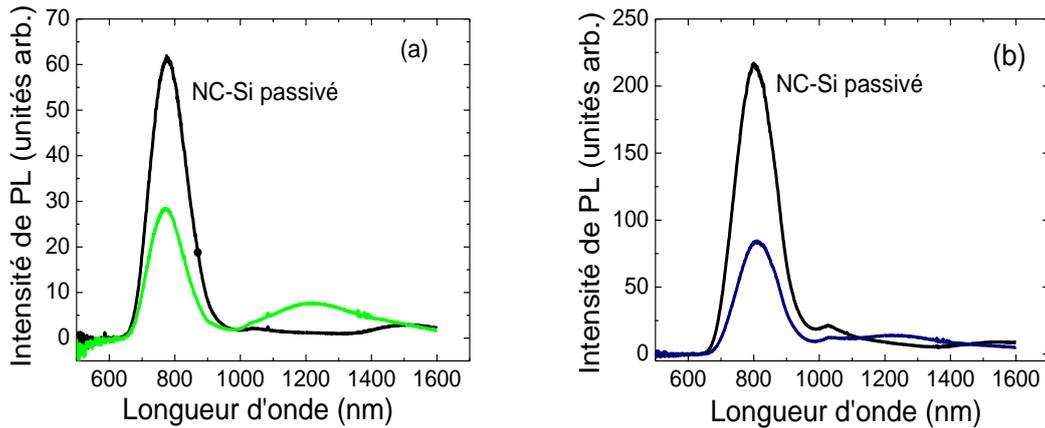


Figure 4.35 : Spectres de photoluminescence à 50 K avant et après le recuit de passivation sur une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) (a) préparée avec $T_{\text{cel}} = 625 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et (b) préparée avec $T_{\text{cel}} = 775 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Les multicouches ont été préalablement recuites à $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pour bien illustrer le rôle de ce recuit de passivation, les spectres des échantillons avant et après le recuit de passivation sont représentés sur la figure 4.35 pour deux températures de cellule. Pour l'échantillon faiblement dopé, préparé avec une température de cellule de GaP de $625 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la bande à 1200 nm disparaît alors que la bande liée au confinement augmente. Les centres radiatifs à 1200 nm sont donc bien situés à proximité des nanocristaux de silicium puisque leur suppression permet d'augmenter le taux de recombinaison radiative dans ces nanocristaux. Ce mécanisme est également observable pour l'échantillon qui est davantage dopé car préparé avec une température de cellule de $775 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La bande à 1200 nm disparaît avec le recuit de passivation et l'intensité de la bande à 800 nm augmente. L'effet du recuit de passivation pour les échantillons contenant une grande concentration de phosphore est faible, car le phosphore a déjà réduit le nombre de défauts.

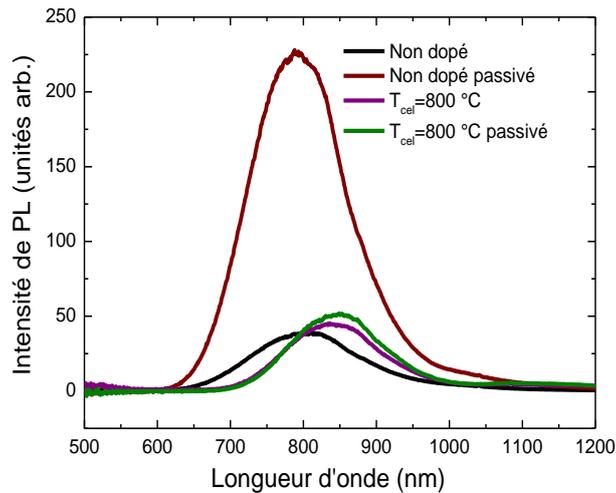


Figure 4.36 : Spectres de photoluminescence à 300 K avant et après le recuit de passivation sur une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) non dopée et sur une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec T_{cel} = 800 °C.

Afin de vérifier que la passivation avait un effet détectable à la température ambiante, nous avons représenté sur la figure 4.36 les spectres mesurés à 300 K avant et après le recuit de passivation pour un échantillon non dopé et un échantillon fortement dopé, préparé avec une température de cellule GaP égale à 800 °C. L'augmentation d'intensité est très importante pour l'échantillon non dopé, ce qui montre l'intérêt du recuit de passivation pour ces échantillons. Pour l'échantillon plus fortement dopé, l'effet est bien moindre, ce qui peut se comprendre si on considère que le phosphore réduit de façon significative le nombre de défauts.

3.3 Rôle du phosphore sur la structure à l'échelle nanométrique

Plusieurs équipes ont observé une augmentation de l'énergie de photoluminescence avec le dopage, qu'elles ont expliquée par l'effet Auger [28, 29]. L'argument avancé est que les gros nanocristaux ont une probabilité plus élevée d'être dopés si on considère une répartition homogène des dopants. La photoluminescence des gros nanocristaux disparaît préférentiellement, ce qui induit un décalage vers les grandes énergies. Ces équipes ont également considéré que la taille des nanocristaux ne variait pas avec le dopage.

A l'inverse, nos résultats montrent une diminution de l'énergie de PL avec le dopage, nous avons alors cherché à caractériser les nanocristaux, en particulier leur distribution en taille.

En utilisant le mode STEM-EELS, nous avons réalisé des cartographies de chaque élément chimique. Pour cela, un spectre image est construit en enregistrant dans chaque pixel un spectre EELS. Pour distinguer les contributions de chacun des éléments chimiques, un ajustement sur chacun des spectres EELS mesurés par rapport à des spectres de

références du silicium (Si^0), du silicium dans la silice (Si^{4+}) et du phosphore (P) a été fait. Une fois que le poids respectif de chacune des contributions est identifié, il sera possible d'analyser la position de chacun des éléments dans la multicouche. Après avoir effectué le traitement numérique, détaillé dans la partie technique expérimentale, un ajustement par la méthode des moindres carrés a été fait.

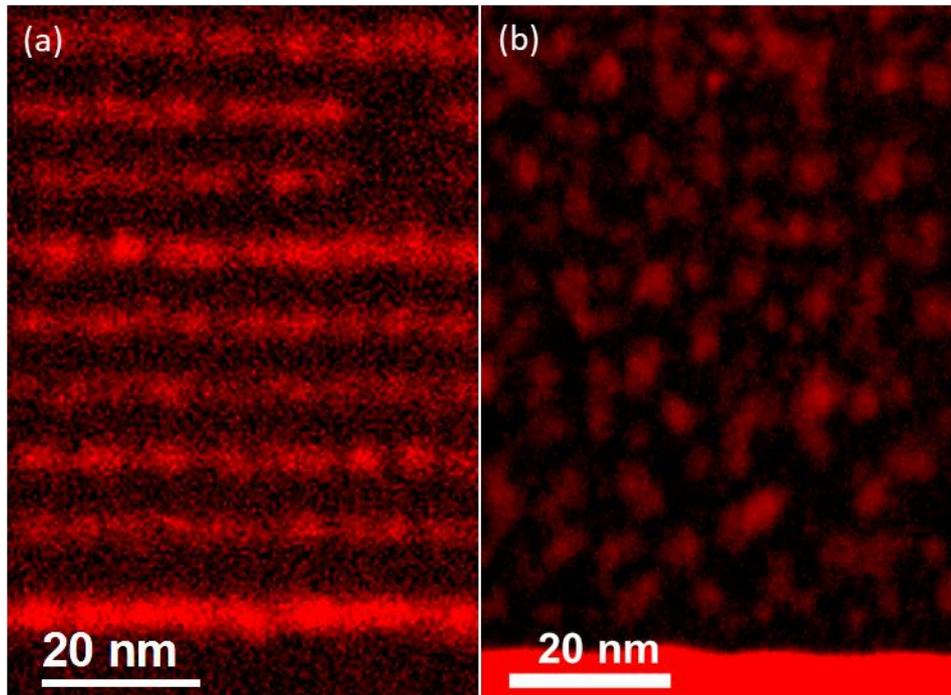


Figure 4.37 : Cartographie EELS du silicium (en rouge) et de la silice (en noir) pour les multicouches $\text{SiO}/\text{SiO}_2:\text{P}$. a) $T_{\text{cel}} = 750\text{ °C}$, b) $T_{\text{cel}} = 800\text{ °C}$.

La figure 4.37 montre une cartographie EELS qui présente le poids respectif du silicium (Si^0), représenté en rouge et du silicium dans la silice (Si^{4+}), représenté en noir, pour un échantillon très faiblement dopé (a) ($T_{\text{cel}} = 750\text{ °C}$) et pour un échantillon contenant plus de phosphore (b) ($T_{\text{cel}} = 800\text{ °C}$). La contribution du phosphore sera présentée dans le paragraphe suivant.

L'échantillon le moins dopé montre, comme attendu, la périodicité attendue des couches de nanocristaux en matrice de silice et des couches de silice, alors que l'échantillon le plus dopé présente une structure perturbée avec des nanocristaux plus dispersés. Ceci s'explique par le fait que le phosphore a pour effet de « ramollir » les différentes couches de SiO et SiO_2 et d'augmenter la diffusion des atomes de silicium et ou d'oxygène dans la matrice de silice. La conséquence est une diminution de l'effet barrière de la silice et une démixtion plus facile des couches de SiO . Ceci a conduit d'une part, à introduire du désordre dans la structure multicouche et, d'autre part, à une augmentation de la taille des cristaux de silicium. Cette augmentation de taille des nanocristaux de Si a été observée par Fujii et al. sur des oxydes de silicium dopés phosphore, élaborés par des méthodes de co-pulvérisation [45]. La comparaison entre les deux images montre bien cet effet de taille avec le dopage. Les spectres de photoluminescence ont par ailleurs montré un décalage de

l'énergie du pic de luminescence avec l'augmentation de la quantité de phosphore. Pour ces deux échantillons, les énergies respectives sont à 1,56 eV et 1,49 eV ; les tailles des nanocristaux de Si sont estimées de l'ordre de 3 nm pour la multicouche contenant peu de phosphore et supérieures à 3 nm pour la multicouche contenant plus de phosphore. Ce résultat explique donc le décalage vers le rouge avec le dopage au phosphore ainsi que la diminution de l'intensité de luminescence liée à la perte de confinement quantique quand la taille des nanocristaux de Si devient supérieure au rayon de Bohr de l'exciton dans le silicium.

La technique de microscopie électronique en transmission, telle que nous l'avons utilisée sur des coupes transverses, ne permet pas d'avoir accès avec précision à la distribution en taille. Les échantillons ont donc été analysés par la technique de sonde atomique tomographique, en collaboration avec le laboratoire GPM de Rouen.

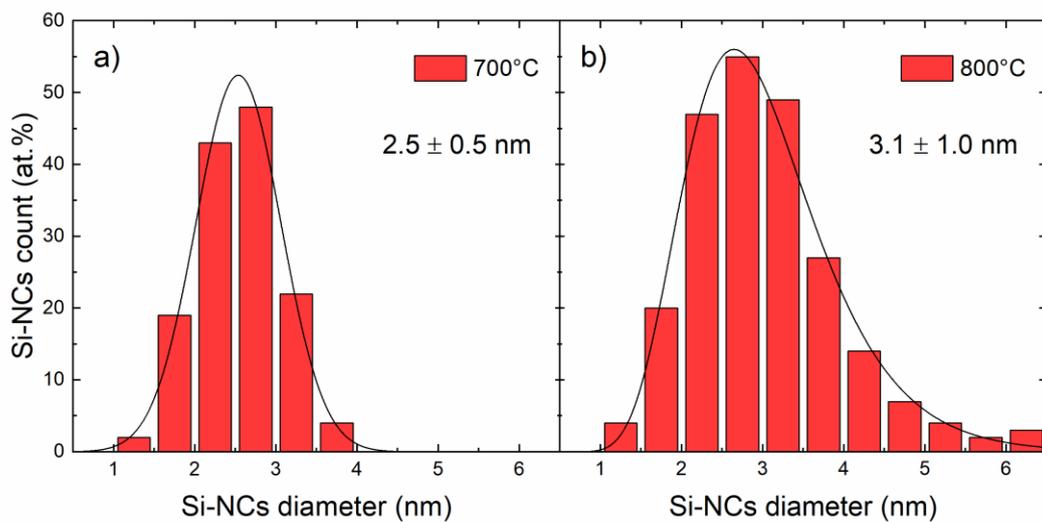


Figure 4.38 : Distribution de taille des nanocristaux de Si dans la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5 nm) : P préparée avec (a) $T_{\text{cel}} = 700 \text{ °C}$ et $T_{\text{cel}} = 800 \text{ °C}$.

En effet, les analyses en SAT permettent de caractériser chaque nanoparticule de Si individuellement et d'obtenir la distribution en taille de ces nanoparticules. L'histogramme correspondant à la multicouche faiblement dopée, préparée avec une température de cellule GaP égale à 700 °C est représenté sur la figure 4.38 (a). La distribution en taille des nanocristaux de Si s'étend de 1 nm jusqu'à 4 nm, avec une taille moyenne autour de 2,5 nm. Ce diamètre moyen est celui attendu car il correspond exactement à l'épaisseur de la couche de SiO déposée. La distribution de taille des nanocristaux de Si obtenue dans la multicouche fortement dopée, préparée avec une température de cellule GaP égale à 800 °C est montrée sur la figure 4.38 (b). Le diamètre moyen est de 3.1 ± 1.1 nm. Il augmente de façon significative par rapport à l'échantillon faiblement dopé, ce qui est en bon accord avec le fait que l'insertion d'atomes de phosphore favorise la croissance des nanocristaux de Si, par l'effet de ramollissement de la matrice d'oxyde.

4. Etude de la localisation du phosphore par microscopie électronique et par sonde atomique tomographique

Après l'étude de l'influence du phosphore sur les propriétés optiques des nanocristaux de silicium, il est nécessaire de traiter la problématique de la localisation du phosphore. En effet, la détermination expérimentale de la position de ces atomes est extrêmement importante en lien avec l'effet recherché de l'activation électrique des atomes, devenant ainsi des dopants. La condition minimale est que le phosphore se trouve à l'intérieur des nanocristaux et non dans la matrice. Rappelons ici que le mécanisme d'autopurification est défavorable à l'insertion des atomes de phosphore dans les nanocristaux, en particulier lorsqu'un traitement thermique est appliqué. Dans le cas du silicium massif, pour des concentrations inférieures au seuil de solubilité, le phosphore a tendance à rester dans des sites substitutionnels dans la maille de Si, donnant ainsi des porteurs de charge libres utiles pour la conduction électrique.

Dans le cadre de ce travail, nous avons mis à profit des techniques d'analyses structurales et chimiques à l'échelle nanométrique telles que les spectroscopies STEM-EDS, STEM-EELS et la SAT.

En premier lieu, une étude par la technique EDS permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans la multicouche. Elle nous donne donc une première information sur l'analyse quantitative de l'échantillon, notamment une estimation de la concentration en phosphore. En second lieu, une caractérisation plus approfondie a été faite en utilisant la spectroscopie en perte d'énergie d'électrons EELS, permettant de déterminer la localisation du phosphore dans les nanocristaux de silicium, à l'interface entre nanocristaux et matrice ou dans la matrice. En effet, on sait que lorsque l'échantillon contient du phosphore, le spectre EELS montre une contribution avec un seuil vers 129 eV correspondant au seuil L du phosphore. Il est possible également de faire des cartographies chimiques à partir de ces spectres EELS. Ces résultats obtenus par microscopie électronique en transmission ont été complétés par une étude en sonde atomique tomographique afin de confirmer et préciser la position et quantité de phosphore au sein des nanocristaux.

4.1 Détermination de la composition chimique des multicouches par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La technique de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) permet d'avoir une analyse quantitative des concentrations de phosphore.

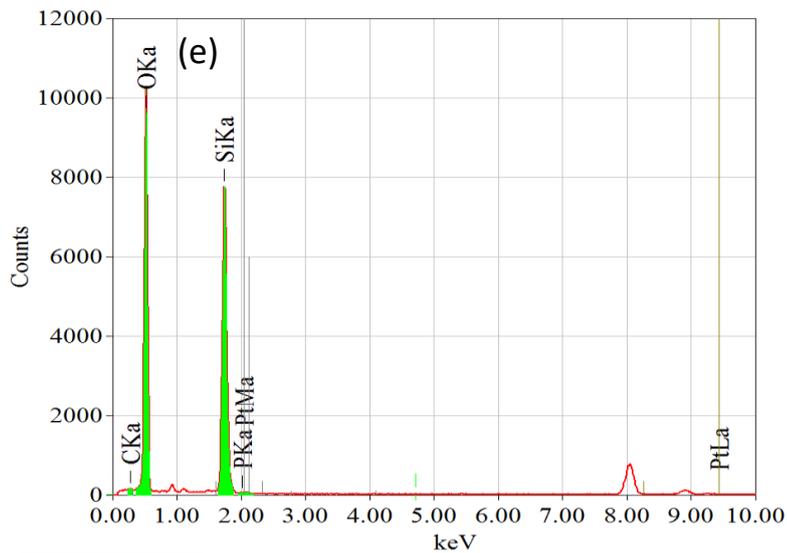
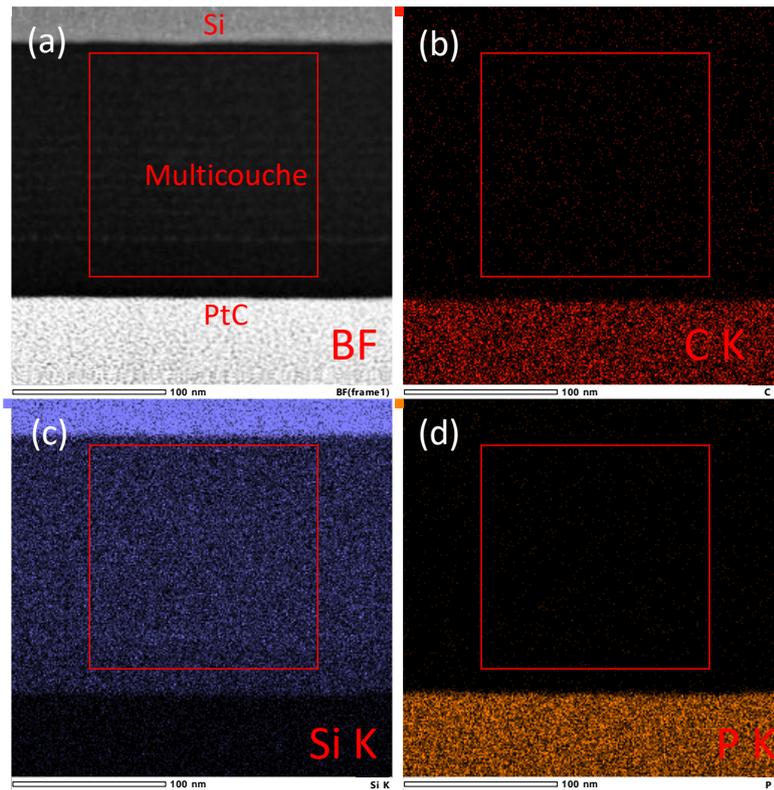


Figure 4.39 : Cartographie EDS (a) d'une image STEM BF d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ et recuite à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ avec (b) le signal du carbone (en rouge), (c) le signal du silicium (en violet) et (d) du phosphore (en orange). (e) Spectre EDS réalisé dans la région délimitée sur (a).

La figure 4.39 (a) montre une image réalisée par STEM en champ clair (Bright Field-BF) sur la multicouche préparée avec une température de cellule GaP égale à 750 °C. La structure multicouche est clairement visible. Les nanoparticules de Si apparaissent en gris dans la matrice de silice. Les images (b), (c) et (d) montrent respectivement les cartographies du silicium, du carbone et du phosphore. Le signal du carbone peut provenir de deux origines, soit on a de la contamination sur l'échantillon liée à l'étape de recuit thermique, soit il s'agit d'un signal délocalisé provenant de la couche de PtC. Les signaux de C et de P sont présents sur toutes les zones. Le silicium est bien visible mais il n'est pas possible d'observer la périodicité de la structure multicouche. Ceci est probablement lié à la résolution spatiale trop faible de la technique, il est possible que la taille de sonde utilisée pour faire cette analyse EDS soit trop grosse pour voir la modulation de la multicouche. De même, on observe des atomes de phosphore qui semblent uniformément répartis dans le film mais sans pouvoir déterminer des zones précises de localisation de ces atomes. Sur la cartographie (c) on observe également une grande concentration de phosphore dans la partie de la couche de PtC. Cependant, il n'y a pas de phosphore dans cette couche. Le signal s'explique par le fait le pic K du phosphore et le pic M du platine sont à la même énergie. Ces cartographies sur une telle multicouche contenant une faible quantité d'impuretés de phosphore ne peuvent pas apporter d'information précise sur la localisation des éléments et leurs répartitions. Par contre, la quantification EDS réalisée sur une surface d'au moins 100 nm par 100 nm permet d'obtenir la composition moyenne de l'échantillon. La figure 4.39 (e) montre le spectre EDS obtenu. Les raies $K\alpha$ de l'oxygène, du silicium et du phosphore sont situées respectivement aux énergies 0,5 keV, 1,7 keV et 2,0 keV. Le signal du carbone est également détecté et le signal du cuivre à 8,0 keV vient de la grille de microscopie. Le phosphore est donc bien détecté sur cet échantillon, mais le signal est très faible et il est difficile de donner une valeur de concentration. Avec le détecteur utilisé dans cette technique, le seuil de détection du phosphore est de l'ordre de 0,1 at.%. On peut donc considérer que la teneur en phosphore de cet échantillon est de l'ordre de 0,1 at.% dans tout l'échantillon. Il est en revanche possible d'extraire les concentrations en O et en Si. La concentration globale est de 66,3 at.% pour l'oxygène et de 33,7 at.% pour le silicium.

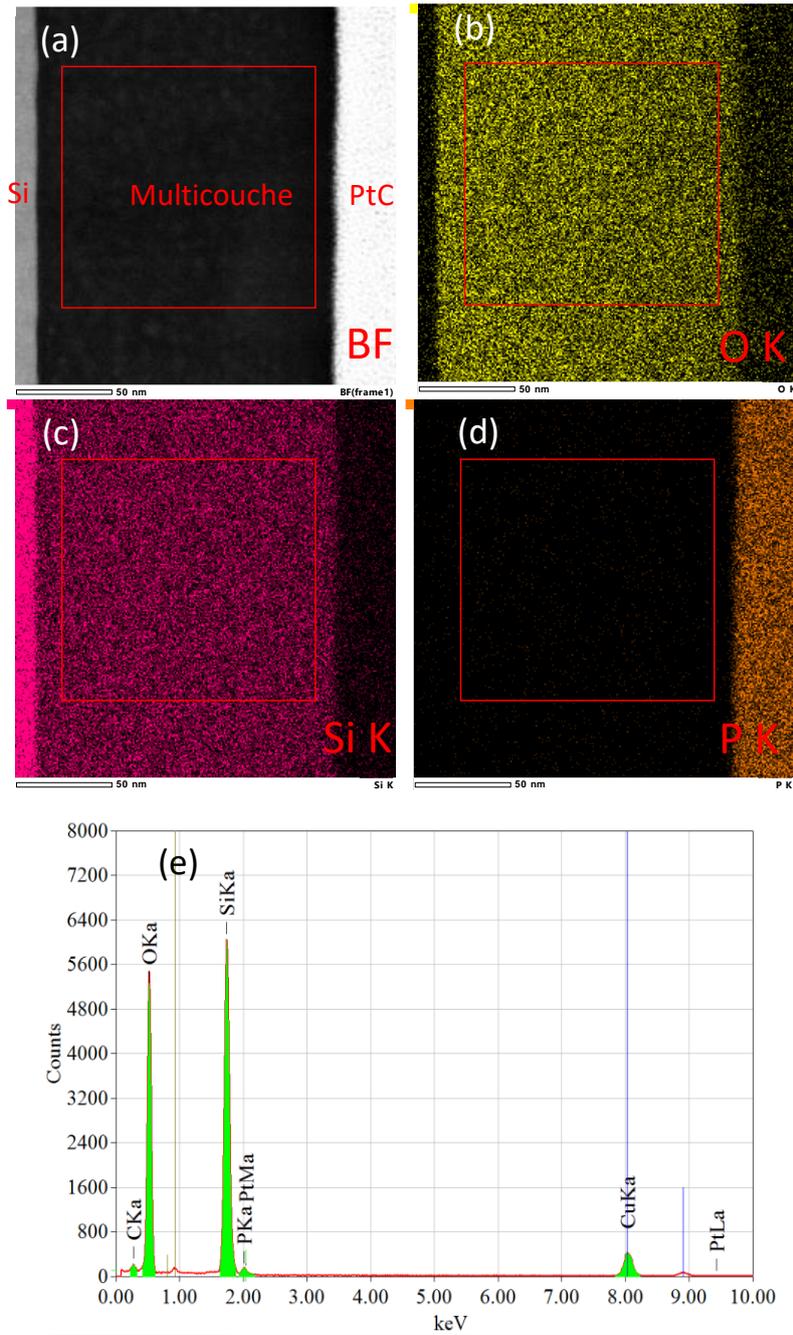
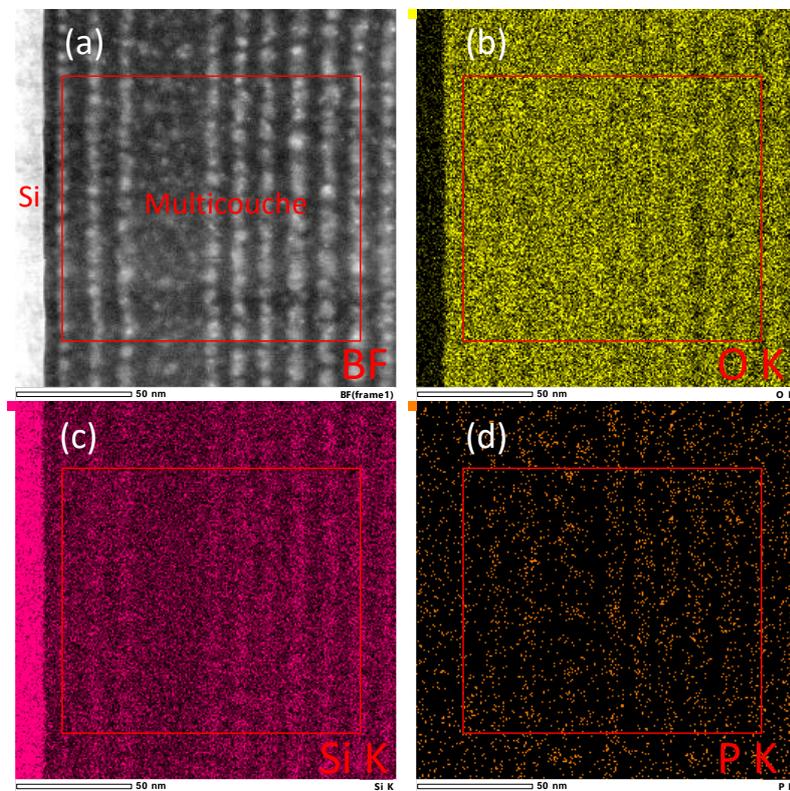


Figure 4.40 : Cartographies EDS (a) d'une image STEM BF d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C et recuite à 1100 °C avec (b) le signal de l'oxygène, (c) celui du silicium et (d) celui du phosphore. (e) Spectre EDS réalisé dans la région délimitée sur (a).

La figure 4.40 montre également les cartographies élémentaires obtenues à partir des spectres images EDS mesurés sur une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) recuite à 1100 °C, préparée avec une température de cellule GaP égale à 800 °C. La figure 4.40 (a) montre une image STEM BF, avec le substrat de silicium à gauche. L'alternance des couches

de SiO et SiO₂ est difficilement observable. Les figures (b), (c) et (d) montrent respectivement les signaux de l'oxygène, du silicium et du phosphore. Ces éléments sont répartis dans toute la multicouche et il n'est pas possible d'atteindre la résolution spatiale à l'échelle nanométrique. Le spectre EDS correspondant est montré sur la figure 4.40 (e). On retrouve les raies K α de l'oxygène, du silicium et du phosphore situées respectivement aux énergies 0,5 keV, 1,7 keV et 2,0 keV, ainsi que le signal du cuivre à 8,0 keV. Pour cet échantillon, il est possible de quantifier le contenu en phosphore. La quantification EDS réalisée sur ce spectre indique une composition égale à 57,1 at.% d'oxygène, 42,3 at.% de silicium et 0,6 at.% de phosphore. L'augmentation de la température de la cellule de 750 °C à 800 °C a donc induit une variation de concentration de phosphore de près d'un facteur 10.

Il peut être intéressant de travailler sur des couches ayant une épaisseur de couche de SiO supérieure à 2,5 nm car la localisation des impuretés peut s'avérer plus simple.



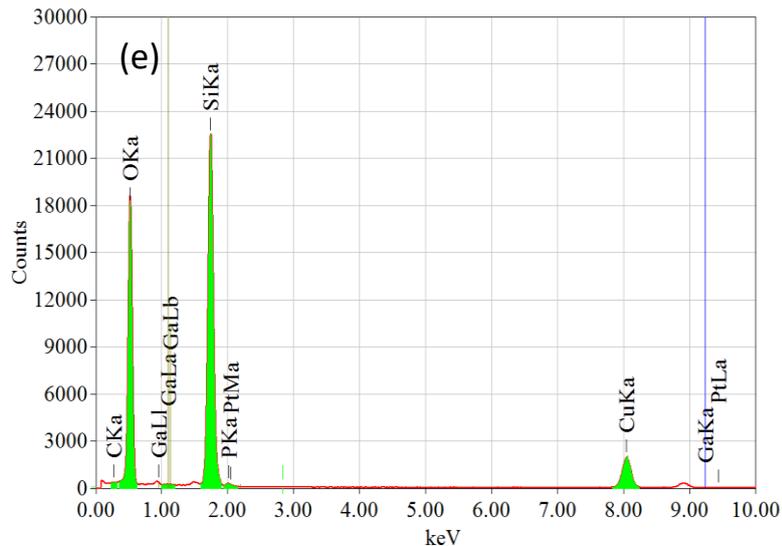


Figure 4.41 : Cartographie EDS d'une image STEM BF d'une multicouche SiO (4,2 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C et recuite à 1100 °C avec le signal de l'oxygène (en jaune), du silicium (en magenta), et du phosphore (en orange). (e) Spectre EDS réalisé dans la zone délimitée sur (a).

Ainsi, la figure 4.41 ci-dessous montre une image STEM BF de l'échantillon multicouche SiO/SiO₂ préparé avec une température de cellule GaP égale à 800 °C, recuit à 1100 °C et dont l'épaisseur de la couche de SiO est 4,2 nm. La structure multicouche est ici clairement visible. Les nanoparticules de Si apparaissent en gris dans la matrice de silice. L'interface entre la multicouche et le substrat de silicium est bien définie. On peut tout d'abord noter que l'organisation en couches est mieux définie que pour l'échantillon d'épaisseur 2,5 nm/5,0 nm également préparé avec une température de cellule de 800 °C. Cela pourrait s'expliquer par une légère différence de concentration en phosphore entre ces deux échantillons. En effet, ces deux films ont été réalisés au cours de deux séries d'échantillons différentes et une faible variation de concentration en phosphore peut se produire pour une température donnée.

Afin de déterminer la composition chimique de cette multicouche, une cartographie EDS a été réalisée. La figure 4.41 (a) correspondant à une image réalisée en mode STEM-BF avec le substrat de Si à gauche et les nanocristaux de Si dispersés dans la matrice de silice. Les cartographies (b), (c) et (d) montrent la répartition des atomes d'oxygène, de silicium et de phosphore. Il est cette fois possible d'observer, sur les cartographies par éléments chimiques, la modulation des différentes couches, en raison de l'épaisseur plus grande de la couche de SiO. Ainsi les couches contenant les nanocristaux de silicium apparaissent clairement. De plus, la cartographie du phosphore démontre une localisation préférentielle du phosphore dans les couches contenant les nanocristaux de silicium, alors que le phosphore a été déposé de façon homogène dans toute la structure multicouche. Le phosphore semble donc avoir diffusé des couches de silice vers les couches contenant un excès de silicium. Un spectre EDS caractéristique, intégré sur une zone d'environ 100 nm par 100 nm, est représenté sur la figure 4.41 (e). L'analyse quantitative montre que

les compositions sont égales à 37,6 at.% de silicium, 62 at.% d'oxygène et 0,4 at.% de phosphore. Notons qu'un faible signal du Ga provient de l'implantation FIB. L'analyse EDS confirme donc que ce film contient une plus faible concentration de phosphore que celui préparé avec une épaisseur de SiO égale à 2,5 nm, et pour une température de cellule de 800 °C.

En conclusion, l'analyse EDS permet de connaître la concentration moyenne en phosphore pour des températures de cellules à partir de 750 °C, avec une concentration de l'ordre de 0,1 at.%. La concentration atteint des valeurs de l'ordre de 0,5 at.% pour une température de cellule de 800 °C. Si cette technique d'analyse permet de plus de montrer que le phosphore semble être localisé préférentiellement dans les couches contenant un excès de silicium, elle ne permet pas de localiser les impuretés à l'échelle du nanomètre. La localisation à cette échelle est ensuite étudiée par STEM EELS et SAT.

4.2 Localisation des dopants par EELS et SAT

Comme précisé dans le chapitre « techniques expérimentales » de ce manuscrit, la spectroscopie de perte d'énergie permet d'identifier les différentes espèces chimiques en raison de leur signature spécifique, liée à leur environnement électronique propre. De plus la faible taille de sonde permise par le microscope, et la finesse des lames étudiées permettent d'envisager une cartographie chimique à l'échelle nanométrique. Une image EELS est donc constituée pour chaque pixel d'un spectre global de perte d'énergie qu'il convient de déconvoluer pour identifier chaque élément chimique.

La première étape est d'obtenir une signature fiable de perte d'énergie de chacun des éléments présents dans le matériau. Dans notre étude, les zones de silicium pur seront caractérisées par la signature du Si^0 , dont le spectre de référence est obtenu par analyse d'une zone du substrat. Les zones de silice seront caractérisées par la signature de Si^{4+} , obtenue par l'analyse d'une couche barrière de SiO_2 . La signature du phosphore a été enregistrée à partir d'un échantillon de SiP élaboré dans le cadre d'une thèse précédente dans l'équipe (S. Geiskopf). Ces trois spectres de références étant obtenus, la déconvolution consiste à considérer que le spectre expérimental en chaque point est une combinaison linéaire de ces trois fonctions. Un ajustement par la méthode des moindres carrés multiple linéaire (Moving Least Square MLS fitting) est réalisé pour chaque pixel.

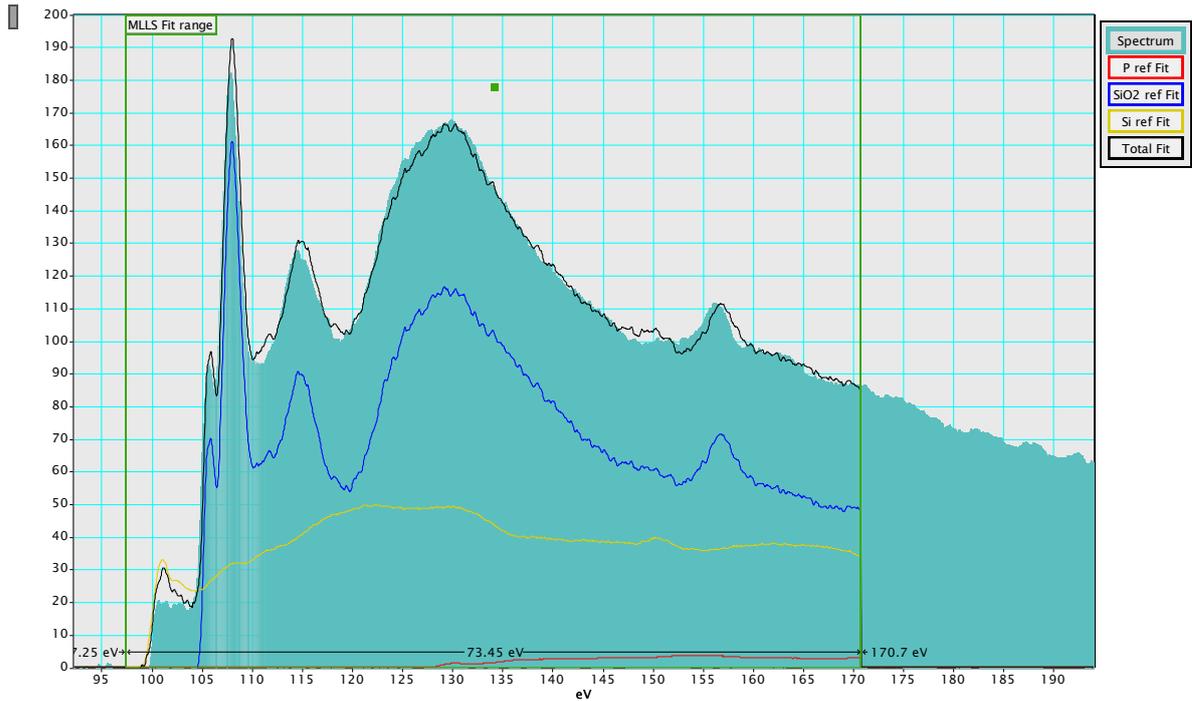


Figure 4.42 : Spectre EELS d'une multicouche SiO (4,2 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800 \text{ °C}$ et recuite à 1100 °C avec les spectres EELS de référence de Si⁰ (silicium), de Si⁴⁺ (silice) et de phosphore (P).

Afin de prouver l'efficacité et la pertinence de cette méthode, nous avons démarré l'étude sur le film préparé avec une température de cellule de 800 °C et avec une épaisseur de couche de SiO égale à $4,2 \text{ nm}$. La figure 4.42 montre un spectre expérimental déconvolué avec les spectres de références. Les spectres de références du phosphore, de la silice et du silicium sont présentés respectivement en rouge, bleu et jaune. Le spectre total obtenu après la déconvolution est en noir.

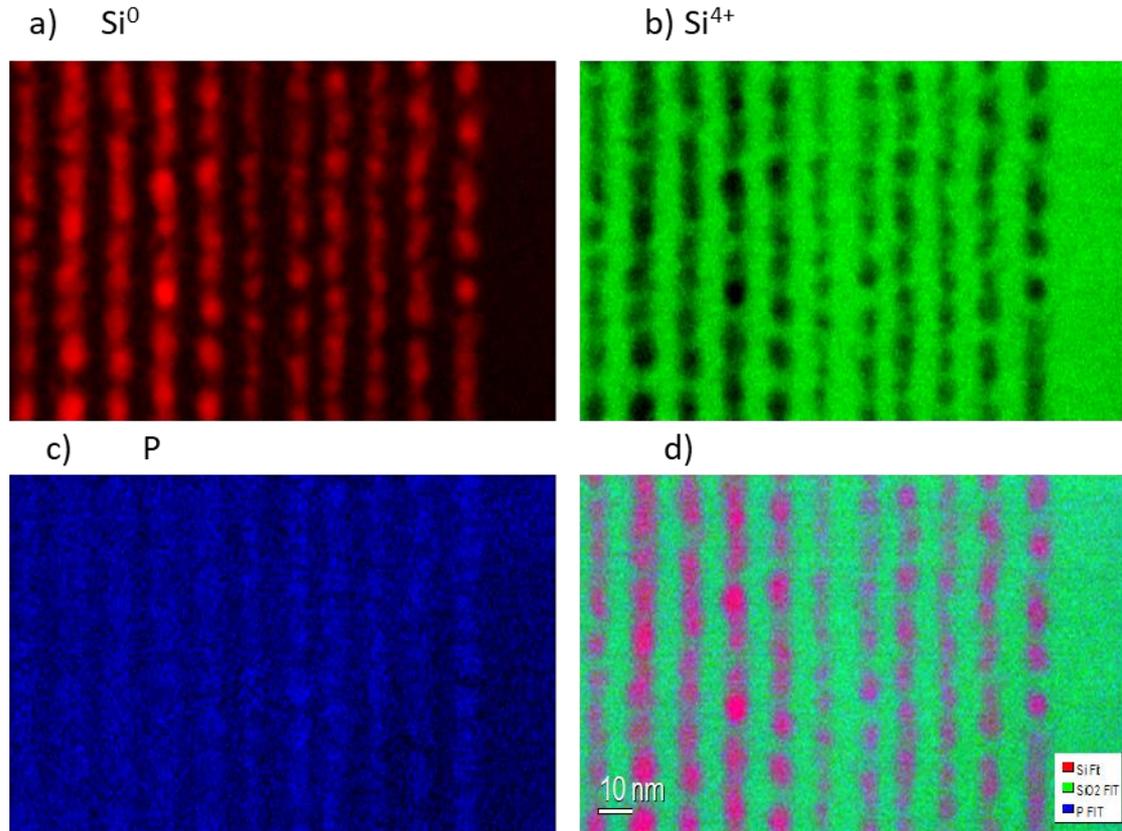


Figure 4.43 : Cartographies EELS (a) du silicium (Si^0), (b) de la silice (Si^{4+}), (c) du phosphore (P) dans la multicouche SiO (4,2 nm)/ SiO_2 (5,0 nm) préparé avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C.

La figure 4.43 représente les cartographies chimiques du silicium (Si^0), de la silice (Si^{4+}) et du phosphore (P) pour ce même échantillon et une image (d) dans laquelle les trois cartographies sont superposées. Les contrastes clairs montrent la présence de l'élément chimique en question sur chaque image. L'alternance des couches de nanocristaux est ici aussi bien visible. Comme l'EDS l'avait montré, l'analyse EELS confirme de façon très claire que le phosphore est très majoritairement localisé dans les couches riches en silicium. De plus, l'image 4.43 (d) montre que les signaux du silicium pur des nanocristaux et du phosphore se superposent parfaitement. On peut alors conclure que les impuretés sont localisées à la surface des nanocristaux ou dans les nanocristaux de silicium. Comme il s'agit d'une projection 2D, il est difficile de conclure de façon plus précise.

Nous avons étudié également la multicouche SiO/SiO_2 préparée avec une température de cellule GaP égale à 800 °C mais avec une épaisseur plus faible de la couche de SiO et égale à 2,5 nm.

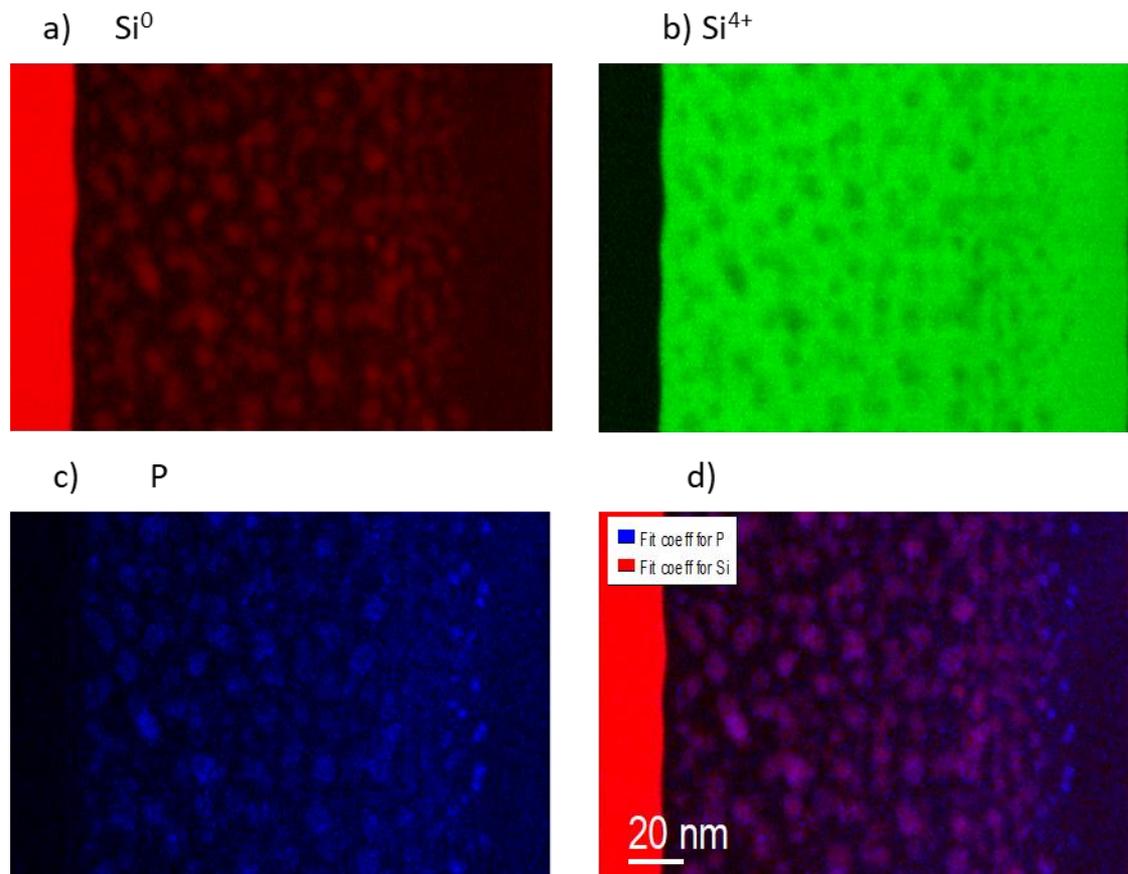


Figure 4.44 : Cartographies EELS (a) du silicium (Si^0), (b) de la silice (Si^{4+}), (c) du phosphore (P) et (d) du silicium (Si^0) et du phosphore (P) superposés dans la multicouche SiO (2,5 nm)/ SiO_2 (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C.

La figure 4.44 représente respectivement les cartographies chimiques du silicium (Si^0), de la silice (Si^{4+}) et du phosphore (P). Comme pour l'échantillon précédent, l'image (d) montre que les régions riches en phosphore se superposent avec les zones des nanocristaux de silicium. A la surface de l'échantillon, c'est-à-dire la partie droite des cartographies, nous identifions une couche SiO_2 de 20 nm d'épaisseur environ, ne contenant aucun nanocristal de Si, ce qui provient probablement du traitement de recuit. Les cartographies de la figure 4.44 (c) et (d) montrent également des zones très riches en phosphore, qui pourraient s'expliquer par la diffusion de phosphore limitée par la couche de SiO_2 de surface.

A ce stade, les résultats montrent que, pour une telle concentration de phosphore, voisine de 0,5 at.%, le phosphore, réparti uniformément dans la multicouche lors de l'élaboration, a diffusé lors du recuit vers les zones riches en silicium. Ils montrent également que la position préférentielle du phosphore est à l'intérieur des nanocristaux de Si ou à l'interface entre les nanocristaux et la matrice environnante. La localisation du phosphore est indépendante de l'épaisseur de la couche de SiO et donc de la taille des nanocristaux.

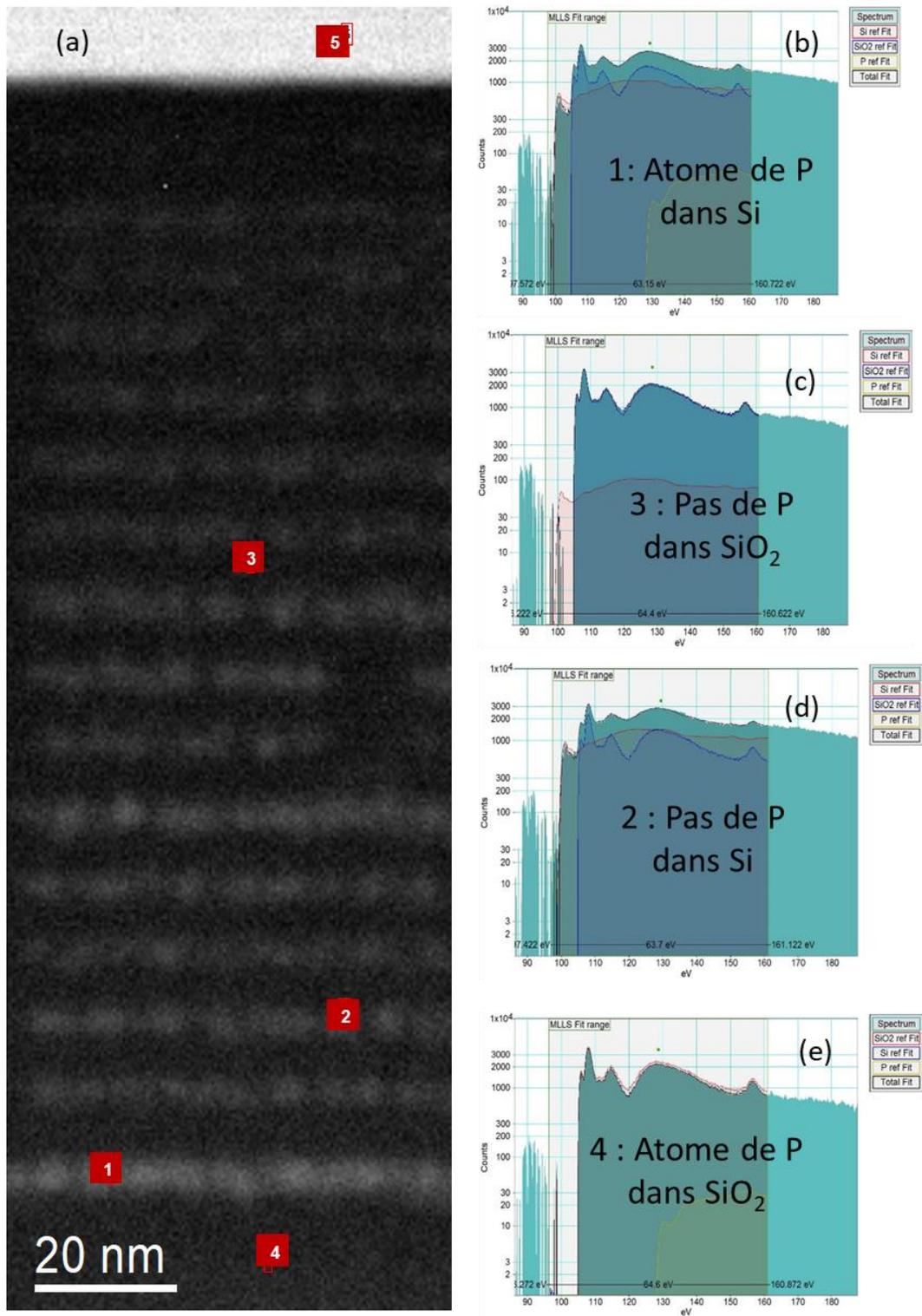


Figure 4.45 : (a) Image STEM HAADF de la multicouche SiO/SiO₂ préparée avec T_{cel} = 750 °C. (b), (c), (d) et (e) : Spectres EELS correspondant aux différentes zones numérotées sur l'image (a).

Afin d'étudier la localisation du phosphore pour des concentrations plus faibles, la figure 4.45 présente les mesures STEM EELS réalisées sur la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec une température de cellule GaP égale à 750 °C, pour laquelle l'EDS a donné une concentration en phosphore de l'ordre de 0,1 at.%. Sur l'image STEM HAADF de la figure 4.45 (a), on voit bien l'alternance de bandes noires et blanches, la première étant SiO, la deuxième SiO₂, etc. Les nanoparticules de Si apparaissent en gris dans la matrice de silice. A chaque zone numérotée sur cette image correspond un spectre EELS, le but étant d'identifier la localisation des atomes de phosphore.

Quatre spectres EELS pris dans quatre zones différentes de l'image ont été enregistrés. Les zones 1 et 2 correspondent à des nanocristaux de silicium alors que les zones 3 et 4 sont des zones de silice. Sur la zone 1, le spectre fait apparaître un atome de P isolé, contrairement à la zone 2 où il n'y a pas de phosphore. La zone 4 indique la présence de phosphore alors que la zone 3 en est dépourvue. Cette analyse en quatre points particuliers reflète la localisation du phosphore dans cet échantillon.

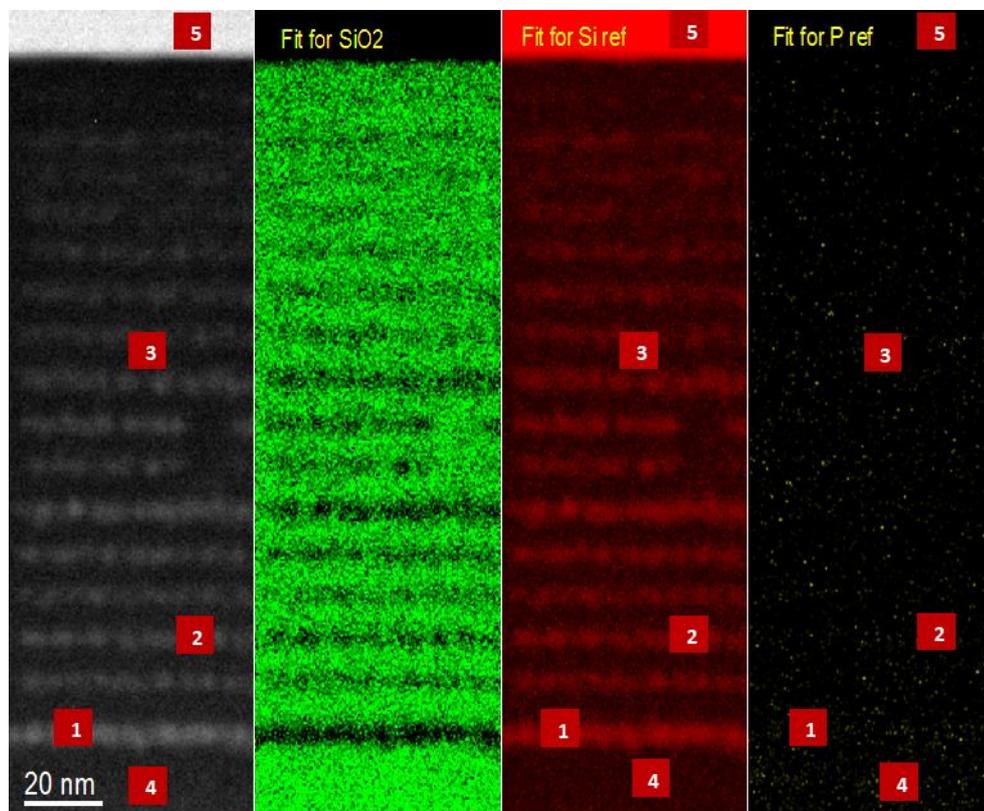


Figure 4.46 : Cartographies EELS du silicium (Si⁰), de la silice (Si⁴⁺) et du phosphore (P) dans la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec T_{cel} = 750 °C.

L'analyse EELS sur cet échantillon a été menée en de nombreux points et la figure 4.46 montre les cartographies chimiques. La silice est présentée en vert, le silicium en rouge et le phosphore en jaune. Les cartographies montrent que le phosphore est distribué uniformément dans les couches de SiO et de SiO₂ et qu'il n'y a donc pas de localisation préférentielle, contrairement aux échantillons préparés avec une température de cellule de

800 °C. Cela semble donc indiquer que la localisation des impuretés dépend de la concentration en phosphore.

Si l'analyse EELS a permis de localiser le phosphore, une incertitude persiste concernant l'insertion des impuretés au sein des nanocristaux. Il est toutefois essentiel de savoir si les atomes de phosphore restent localisés à l'interface ou bien s'ils sont à l'intérieur des nanocristaux. Pour préciser leur localisation et confirmer la concentration des impuretés, une étude par la technique de la sonde atomique tomographique a été réalisée, dans le cadre d'une collaboration avec le Groupe de Physique des Matériaux (GPM) de Rouen.

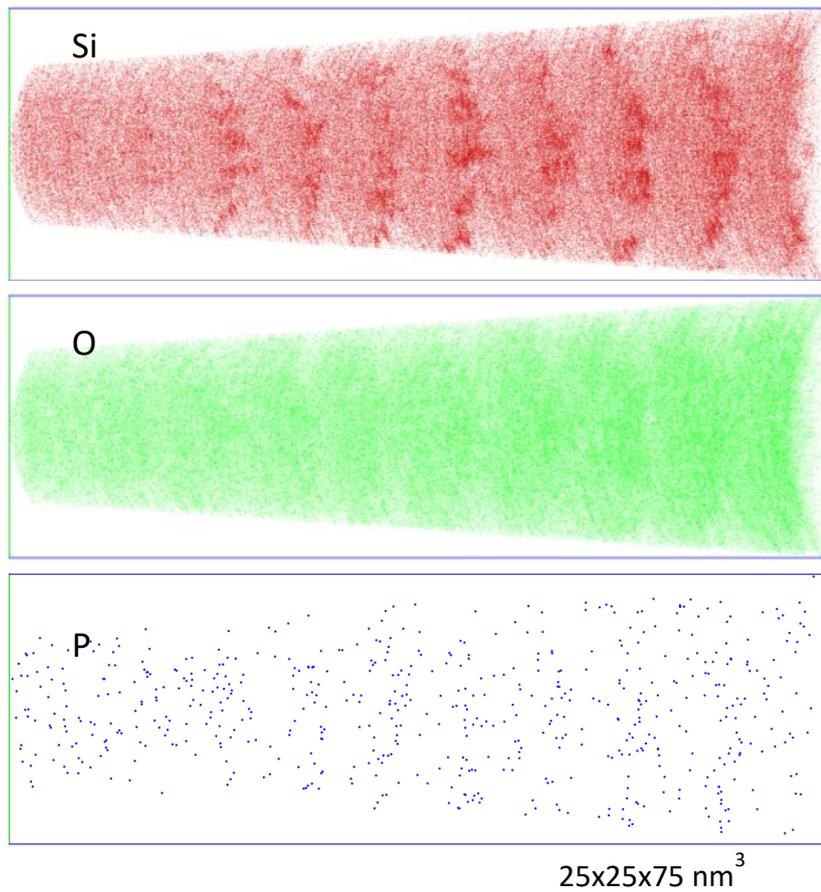


Figure 4.47 : Cartographies des distributions atomiques de silicium, de l'oxygène et du phosphore dans un volume analysé de 25x25x75 nm³ d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec T_{cel} = 750 °C.

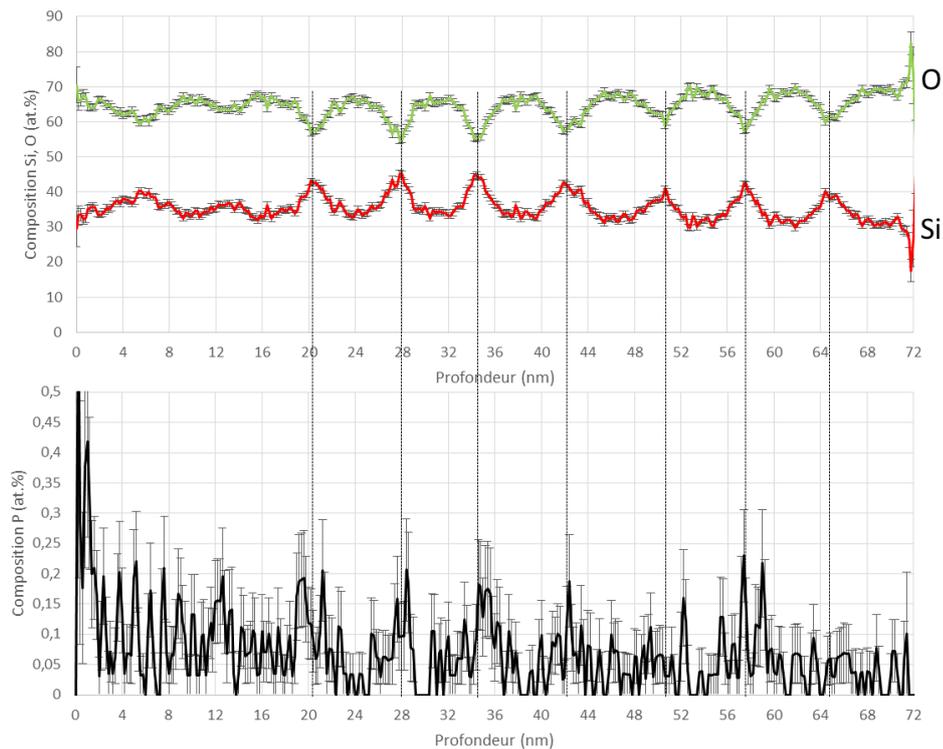


Figure 4.48 : Profils de composition du Si, de l'O et du P mesurés en SAT d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm): P préparée avec Tcel = 750 °C.

La figure 4.47 représente les cartographies de la distribution atomique du silicium, de l'oxygène et du phosphore, pour la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec une température de cellule égale à 750 °C. Les profils de composition de Si, O et du P mesurés dans cette multicouche sont montrés sur la figure 4.48.

Comme la microscopie électronique l'a montré, nous remarquons que la structure en multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) est conservée après recuit. On observe très bien la modulation avec des couches de SiO pour lesquelles la concentration en silicium est élevée et la concentration en oxygène est basse et les couches de SiO₂ pour lesquelles la concentration en silicium est basse et la concentration en oxygène est élevée. Comme cela a déjà été observé en microscopie électronique à transmission, les premières couches de nanocristaux sont peu visibles.

Concernant les concentrations des différentes espèces chimiques, une composition moyenne de 36 at.% en silicium et 64 at.% en oxygène est obtenue, ce qui est en bon accord avec ce qui a été obtenu par EDS. Même le signal du phosphore, visible sur la figure 4.48, est bruité, ces atomes sont bien détectés. Il est possible d'en extraire une valeur moyenne sur l'ensemble de la couche mince. La concentration obtenue est égale à $0,06 \pm 0,02$ at.%. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par EDS, cette dernière technique étant en limite de détection pour l'échantillon préparé avec la température de cellule de 750 °C.

La représentation des atomes donnée sur la figure 4.47 indique une localisation aléatoire du phosphore.

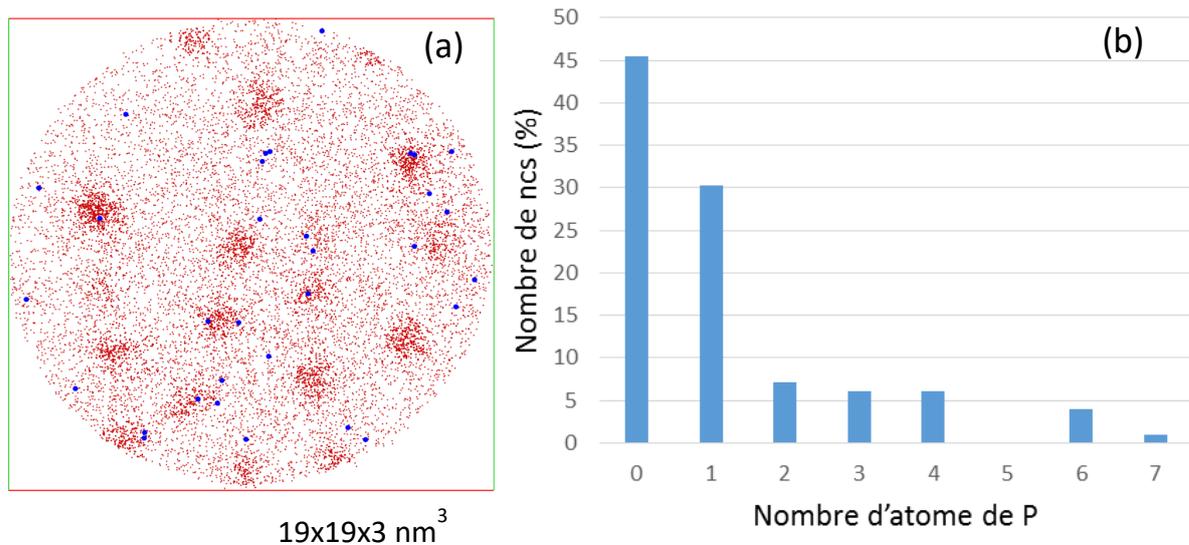


Figure 4.49 : (a) Cartographie atomique sur une vue en coupe de l'échantillon SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparé avec T_{cel} = 750 °C. Les points rouges et bleus correspondent aux atomes de Si et du P respectivement. (b) Distribution du nombre d'atomes de P comptabilisés dans les nanocristaux de Si.

Pour confirmer cela, une vue en coupe de cet échantillon est représentée sur la figure 4.49 (a). Celle-ci montre des points rouges correspondant aux atomes de Si et des points bleus correspondant aux atomes de P. Elle met en évidence la localisation d'atomes de phosphore dans les nanocristaux de Si ou à leur interface, mais également dans la matrice de SiO₂. Cela confirme l'analyse menée en EELS sur cet échantillon. Il semble donc difficile de définir une position préférentielle du phosphore dans ce matériau. Par ailleurs, grâce à cette technique d'analyse, il est possible de donner une estimation de la position de chaque atome de phosphore et de connaître le contenu en phosphore de chaque nanocristal ou de leur interface. L'histogramme présenté sur la figure 4.49 (b) montre ainsi que plus de 45% des nanocristaux de Si ne contiennent pas d'atome de P, et que 30% des nanocristaux de Si possède un seul atome de P. Les autres 25% de nanocristaux contiennent plus qu'un atome de phosphore.

La localisation du phosphore n'est donc pas préférentielle dans la multicouche contenant moins de 0,1 at.% d'impuretés. Rappelons que l'étude menée en microscopie électronique sur une multicouche SiO/SiO₂, préparée avec une température de cellule GaP égale à 800 °C, montre que le phosphore est localisé dans les couches riches en Si, dans ou à l'interface des nanocristaux.

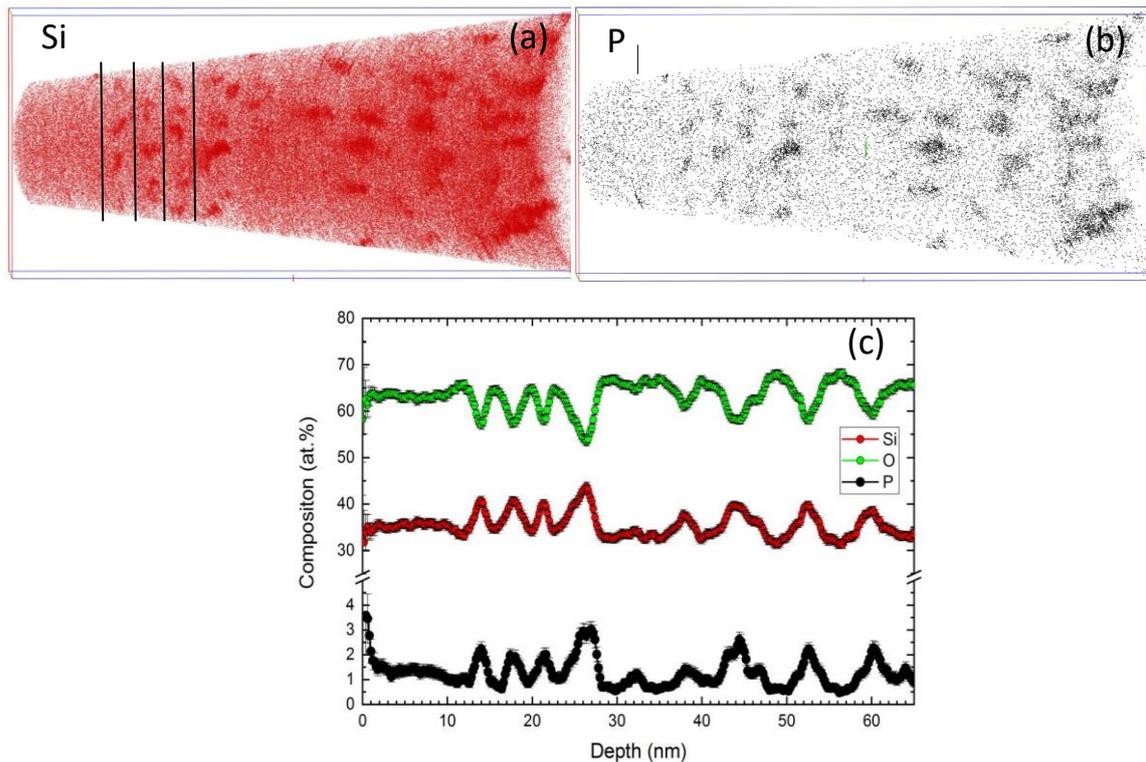


Figure 4.50 : Cartographies des distributions atomiques de (a) Si, (b) P dans la multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5 nm): P préparée avec Tcel = 800 °C. (c) Profil de composition du Si, O et du P mesurés en SAT dans cet échantillon.

Les figures 4.50 (a) et (b) montrent les cartographies en 3D de la distribution des atomes de Si et de P dans cet échantillon. De nouveau, l'alternance des couches a disparu à la surface de l'échantillon. La structure multicouche est définie par les premières rangées des nanocristaux de Si délimitées par les lignes continues sur la figure 4.50 (a). Sur la figure 4.50 (c), les profils de composition de Si, O et du P indiquent une composition globale de $35,6 \pm 0,2$ at.% en silicium, $63,1 \pm 0,2$ at.% en oxygène et $1,3 \pm 0,1$ at.% en phosphore. La concentration moyenne en phosphore de cet échantillon estimée à partir de la spectroscopie EDS est de 0,6 at.%, soit environ deux fois moins que la concentration estimée par SAT. Cette différence est liée à la difficulté à analyser des compositions chimiques dans des milieux non homogènes où des surconcentrations peuvent exister. Il peut par ailleurs exister une incertitude sur la calibration du signal de phosphore par la spectroscopie EDS. Cependant, malgré cette différence de valeur de concentration, les deux techniques s'accordent pour donner une valeur de concentration voisine de 1 at.%, à comparer avec la concentration dix fois inférieure du film préparé avec une température de cellule de 750 °C.

Dans la suite, on s'intéresse plus précisément à la localisation des atomes de phosphore dans cet échantillon.

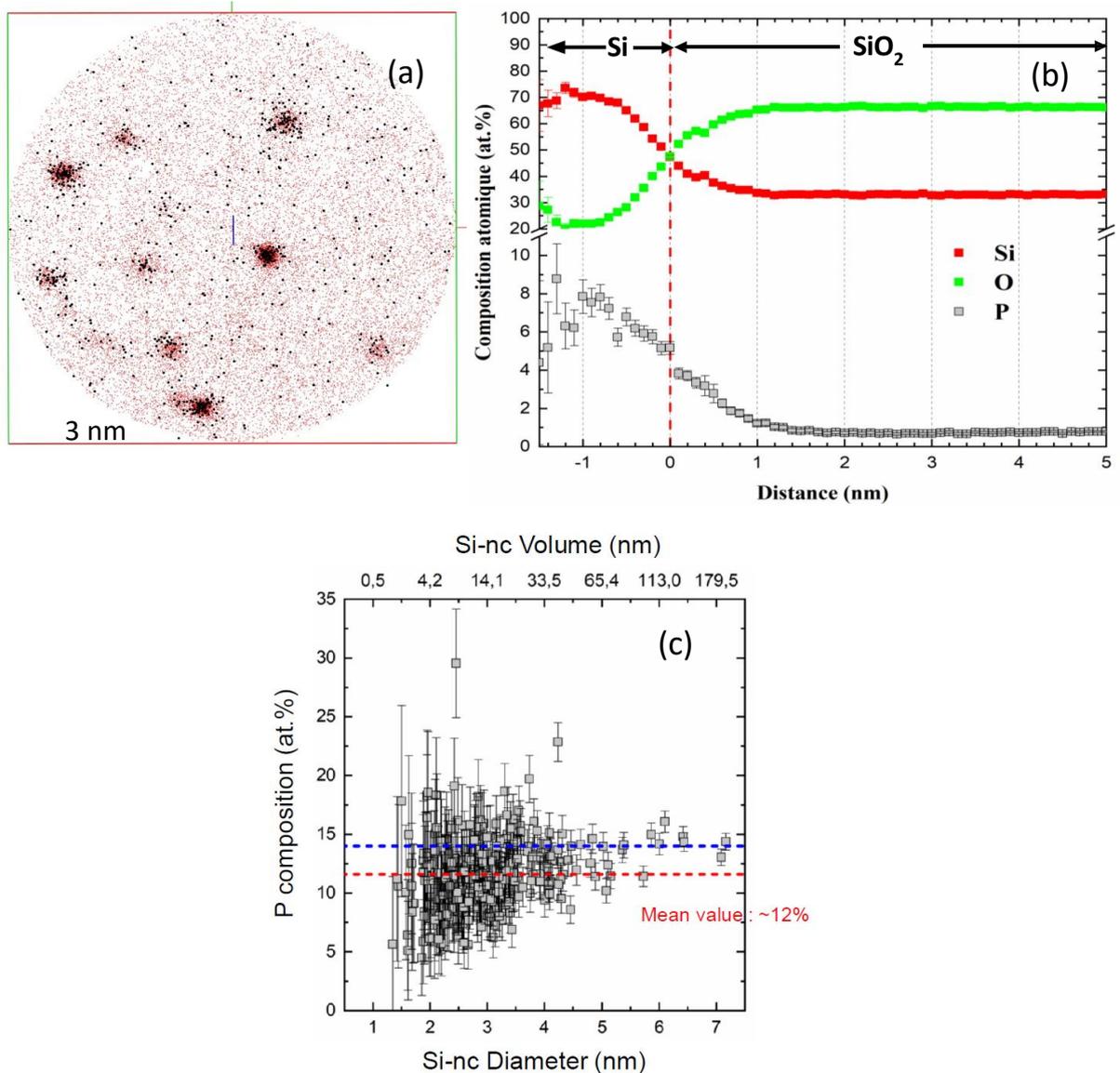


Figure 4.51 : (a) Cartographie atomique sur une vue en coupe de l'échantillon SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparé avec T_{cel} = 800 °C. Les points rouges et noirs correspondent aux atomes de Si et P respectivement. (b) Profil d'érosion typique mesuré au niveau des nanocristaux de Si. (c) Composition en phosphore en fonction de la taille des nanocristaux de Si.

La figure 4.51 (a) montre une vue bidimensionnelle présentant les atomes de Si en rouge et les atomes de phosphore en noir. Les zones de surconcentration en phosphore correspondent exactement aux zones ayant également une surconcentration en silicium, ce qui indique principalement une localisation du phosphore à l'intérieur et aux alentours des nanocristaux de Si. Ce résultat est en très bon accord avec l'analyse menée par EELS. De plus la cartographie indique qu'une faible concentration en phosphore se trouve dans la matrice SiO₂.

La figure 4.51 (b) représente un profil d'érosion typique calculé au voisinage d'un nanocristal. Le principe d'un tel profil est de compter, au sein d'une cellule cubique définie, le nombre d'atomes de chaque espèce en fonction de la position sur un axe traversant le centre du nanocristal. Sur ce profil, le zéro indique l'interface entre le nanocristal de Si et la matrice de SiO₂. Un tel profil permet de lever l'indétermination sur la localisation du phosphore, à l'intérieur ou à l'interface avec la matrice. En effet, si le phosphore est à l'interface, le nombre d'atomes de phosphore comptés tangentiellement au nanocristal est élevé car la proportion d'interface dans le volume analysé est élevée. On s'attend donc, dans ce cas à avoir un profil montrant deux pics de concentration aux deux interfaces le long du profil. En revanche, si le phosphore est localisé en volume, le profil montre une augmentation de la concentration en phosphore dans la zone analysée depuis l'interface jusqu'au centre du nanocristal. Compte tenu du profil expérimental montré sur la figure 4.51 (b), nous pouvons affirmer que les atomes de phosphore sont bien localisés dans les nanocristaux.

Comme dans le cas de l'échantillon précédent, il est possible de compter le nombre d'atomes de P dans chaque nanocristal. La figure 4.51 (c) montre la composition en phosphore en fonction de la taille des nanocristaux de Si. Il est important de noter que la concentration en phosphore est très élevée pour toutes les tailles de nanocristaux constituant la distribution en taille de cet échantillon. La concentration est en effet de l'ordre de 12 at.%, bien au-delà de la solubilité du phosphore dans le silicium massif égale à 3 at.%. Il semble par ailleurs que pour les quelques nanocristaux dont la taille est supérieure à 4 nm, des concentrations plus élevées soient atteintes, de l'ordre de 15 at.%. Notons qu'aucune particule de SiP n'a été mesurée dans les échantillons présentés dans ce travail.

Les résultats obtenus dans ce travail confirment ceux reportés dans la littérature, concernant le phosphore. Si plus d'une dizaine d'équipes s'intéressent au dopage des nanocristaux avec du phosphore, peu d'études mentionnent une étude structurale et chimique à l'échelle nanométrique.

La première étude a été reportée par R. Khelifi et al. [46] sur des échantillons obtenus par implantation ionique. Tout d'abord, ils ont implanté une dose de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ de silicium 29 (²⁹Si) avec une énergie de 50 keV dans une matrice de (²⁸SiO₂) d'épaisseur 200 nm pour former la couche d'oxyde de silicium. Puis ils ont implanté les atomes de dopants ³¹P⁺ avec une dose élevée, égale à $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Les échantillons ont été recuits à 1100 °C pendant 4h, sous une atmosphère de N₂. Dans leurs analyses en sonde atomique tomographique, les atomes de phosphore ont été accumulés dans la zone des nanoprécipités de silicium avec très une faible quantité restant dans l'oxyde. Ils ont conclu que les atomes de phosphore sont effectivement inclus à l'intérieur des nanocristaux de silicium, sans aucune présence significative aux interfaces nanocristaux/SiO₂ [47].

De même, Nomoto et al. [48] ont obtenu des résultats similaires pour des nanocristaux de Si, dont la taille a été contrôlée pendant l'élaboration. Ils ont montré la possibilité d'incorporer des atomes de phosphore dans des nanocristaux de Si de toutes tailles. Par contre, dans leur étude sur le dopage de matrice d'oxyde de silicium riche en silicium

[49,50], ils ont trouvé, d'après les résultats de SAT, que le phosphore se situe préférentiellement à l'intérieur des nanocristaux de Si, sans aucun enrichissement d'une concentration de phosphore à l'interface Si/SiO₂.

Une étude a été réalisée par Gnaser et al. [51] sur des nanocristaux de silicium de taille moyenne voisine de 4 nm, formés dans une matrice d'oxynitride riche en silicium (SRON) et élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (PECVD). A partir des cartographies atomiques du silicium et du phosphore, et de leurs profils de composition, ils montrent que la concentration du phosphore augmente aux alentours des nanocristaux de Si. Ils estiment que 20% des atomes de phosphore sont piégés dans les nanocristaux de Si et 30% sont accumulés à l'interface, alors que le reste est dans la matrice de silice. Les nanocristaux de Si ne contiennent que seulement environ 1 at.% de phosphore. Ceci a été expliqué par la prédominance de l'effet d'auto-purification dans les nanocristaux de Si [52, 53]. Il faut noter ici que la matrice, contrairement à celle que nous avons utilisée, est une matrice d'oxynitride.

Enfin, R. Demoulin et al. [54], sur des échantillons préparés par implantation ionique, ont confirmé que les dopants de phosphore sont bien introduits au cœur des nanocristaux de Si, avec une concentration moyenne de dopant de 5 à 6 at.%. Dans une étude consistant à un dopage de multicouches Si/SiO₂ par la méthode PECVD, ils ont mis en évidence une accumulation des impuretés de phosphore, avec une concentration pouvant atteindre 2 at.% au niveau de l'interface Si/SiO₂ [55].

Les différentes études sur le sujet convergent donc vers une localisation préférentielle des atomes de phosphore dans les nanocristaux lorsque ceux-ci sont insérés dans une matrice de SiO₂. Il semble toutefois qu'une matrice d'oxynitride conduise à une proportion plus forte d'atomes d'impuretés dans la matrice. Ces résultats paraissent donc en désaccord avec le mécanisme d'autopurification qui précise que pour des raisons thermodynamiques, les impuretés devraient être à l'extérieur des nano-objets. Une raison pourrait être liée au site de localisation des atomes de phosphore. En effet les calculs thermodynamiques se basent sur la localisation des atomes de phosphore en site substitutionnel. On ne peut pas exclure que le coût énergétique soit moindre pour des atomes localisés en site interstitiel. De plus, la formation de liaisons de type P-O demande plus d'énergie que la formation de liaisons de type P-Si.

Nous avons par ailleurs montré que la concentration moyenne de phosphore dans la matrice joue un rôle important sur leur localisation après recuit. En effet, pour les multicouches contenant une faible quantité de phosphore (<0,1 at.%), les atomes d'impuretés sont présents dans toute la couche, sans qu'il soit possible d'extraire une position privilégiée des atomes d'impuretés. En revanche pour les multicouches contenant une quantité de phosphore de l'ordre de 1 at.%, les atomes d'impuretés se localisent principalement à l'intérieur de nanocristaux de Si. Ce comportement dépendant de la concentration en phosphore peut s'expliquer par le rôle de fondant du phosphore dans l'oxyde de silicium. En absence de phosphore, la silice est une très bonne barrière de diffusion du phosphore. En revanche pour des concentrations importantes en phosphore, la diffusion est permise dans SiO mais également dans SiO₂. Les atomes de phosphore

peuvent alors diffuser aisément vers les zones de surconcentration en silicium. Au fur et mesure que la séparation de phase s'opère, les atomes se trouvant dans les nanocristaux peuvent se retrouver piégés car la silice prend forme autour des nanocristaux. Dans le cas des couches contenant une faible concentration en phosphore, la diffusion du phosphore est moindre et la probabilité d'être piégé dans le silicium plus faible.

5. Etude complémentaire sur les bandes liées aux transitions interbandes dans le silicium cristallin

Comme dans le cas de l'échantillon non dopé, certaines bandes d'émission très fines apparaissent à très basses températures dans le domaine infrarouge. Ces bandes sont observables dans le silicium cristallin et nous avons conclu dans l'étude des multicouches non dopées que ces bandes provenaient du substrat mais, comme les caractéristiques (énergie, intensité) de ces bandes varient en fonction de la concentration en phosphore du film déposé, il nous a semblé intéressant de présenter leur évolution en fonction de différents paramètres (température de recuit, température de mesure, concentration en phosphore) car la luminescence liée aux nanocristaux ne peut être exclue à priori.

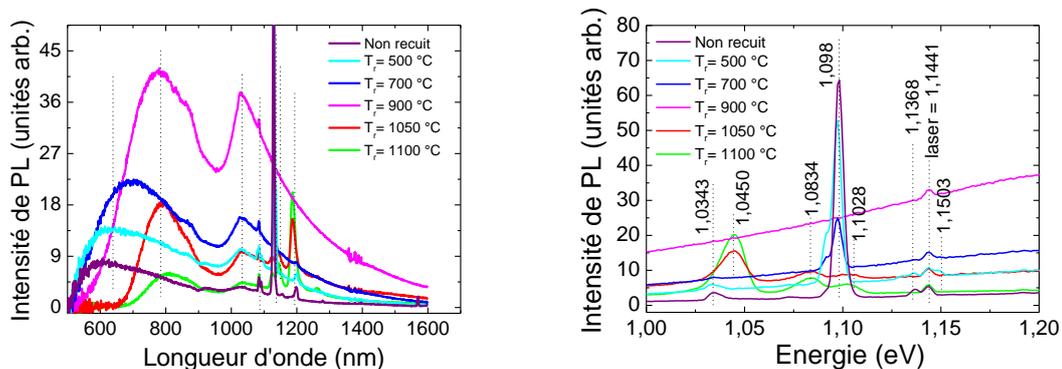


Figure 4.52 : Spectres de photoluminescence à 8 K d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C, pour différentes températures de recuit. La figure de droite représente un agrandissement de la gamme 1025-1275 nm, les unités de l'axe des abscisses étant en eV.

Comme le montre la figure 4.52 qui présente les spectres de photoluminescence d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec une température de cellule de 800 °C et recuite à différentes températures, les échantillons non recuit ou recuits à 500 et 700 °C montrent les transitions attendues dans le silicium massif. Ainsi, pour l'échantillon non recuit, on observe la bande TA à 1,136 eV, la bande intense TO à 1,097 eV et la bande TO + O^Γ à 1,0315 eV. La bande à 1,143 eV est une raie parasite du laser. Le spectre pour l'échantillon recuit à 500 °C est semblable. On observe néanmoins une petite bande à 1,15 eV qui correspond à des transitions sans phonons. Pour l'échantillon recuit à 700 °C, l'intensité de la bande TO diminue et toutes les bandes disparaissent pour le recuit à 900 °C. Pour les températures de recuit de 1050 et 1100 °C, on observe de nouveau les bandes qui sont plus larges et que l'on peut interpréter en

considérant que les bandes décrites précédemment se sont décalées de 50 meV, comme cela avait déjà été le cas pour la multicouche non dopée. Ainsi, la bande la plus intense à 1,045 eV serait la bande TO et les bandes à 1,084 et 1,102 eV seraient respectivement la bande TA et la bande « sans phonons ».

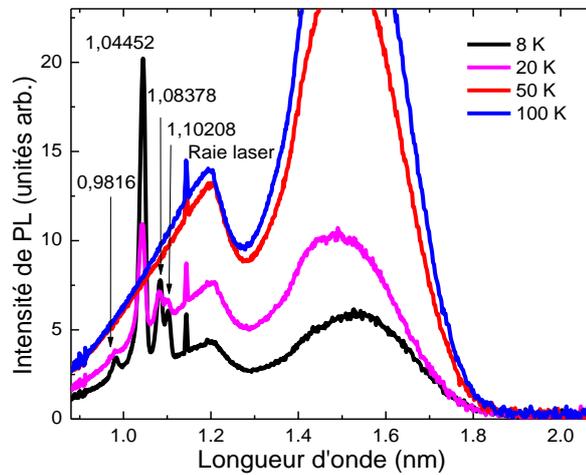


Figure 4.53 : Spectres de photoluminescence d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C et recuite à 1100 °C, pour différentes températures de mesure.

Afin de déterminer le domaine de températures dans lequel ces bandes sont observables, nous avons représenté sur la figure 4.53 les spectres de photoluminescence d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C et recuites à $T_r = 1100$ °C, pour différentes températures de mesure. L'intensité de la bande liée aux nanocristaux de silicium augmente lorsque la température de mesure passe de 8 K à 100 K car l'augmentation du temps de vie aux basses températures provoque une saturation des niveaux excités lorsque la température décroît [56]. Les pics fins disparaissent par contre au-delà de 20 K, car les mesures à basse température diminuent les transitions non-radiatives et permettent d'observer les transitions radiatives.

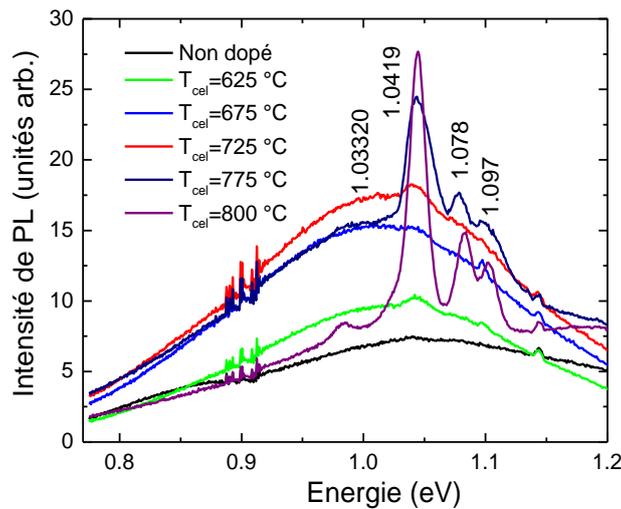


Figure 4.54 : Spectres de photoluminescence à 10 K de multicouches SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparés avec différentes températures de cellule et recuites à 1100 °C. La longueur d'onde d'excitation est 325 nm.

Les spectres de photoluminescence dépendent fortement de la concentration de phosphore. La figure 4.54 montre les spectres de photoluminescence à 10 K de multicouches SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparés avec différentes températures de cellule et recuites à $T_r = 1100$ °C. Comme discuté dans la partie précédente, l'intensité de la bande large à 1200 nm diminue progressivement avec la concentration de phosphore. A partir d'une température de cellule de 750 °C, on observe une bande TO à 1190 nm (1,045 eV) dont l'intensité augmente avec la concentration en phosphore. Cette bande est accompagnée des bandes NP, TA et TO + O^Γ, comme cela a été discuté précédemment. Ces pics fins sont donc d'autant mieux visibles que la bande large à 1200 nm a une faible intensité, ce qui pourrait laisser penser qu'il existe une corrélation entre les origines de ces deux types de bandes. En fait on peut aussi considérer que les pics fins proviennent du substrat et supposer que les photons émis par le substrat sont alors absorbés dans le film lors de transitions mettant en jeu ces centres P_b et qu'ils ne soient alors plus détectés lors des mesures de photoluminescence. Une deuxième hypothèse peut être proposée. Le phosphore pourrait avoir un impact sur cette photoluminescence des pics fins et induire une modification des transitions bande à bande. Cette hypothèse est également motivée par le fait que la diffusion du phosphore dans le substrat a été démontrée.

Pour déterminer l'origine de ces pics fins ou plutôt confirmer que ces bandes proviennent du substrat de silicium, nous avons effectué différentes mesures.

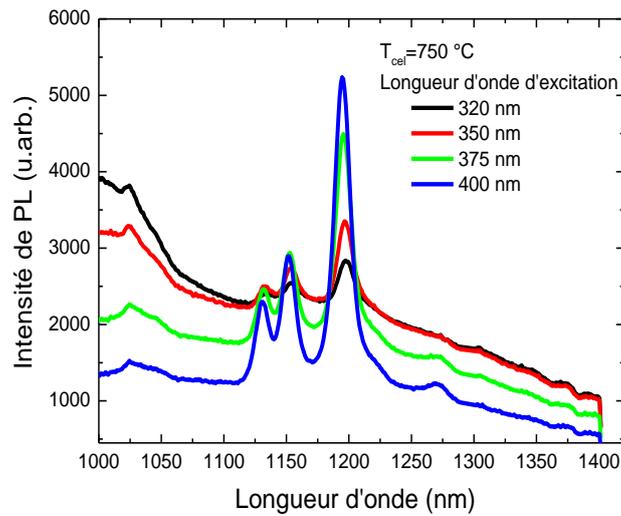


Figure 4.55 : Spectres de photoluminescence à 15 K d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ et recuite à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Des mesures ont été effectuées dans un autre dispositif expérimental afin d'étudier l'influence de la longueur d'onde d'excitation. Les spectres sont représentés sur la figure 4.55. La source est une lampe xénon dont la puissance est bien inférieure à la puissance du laser utilisé précédemment. Dans ce cas, on n'observe pratiquement plus la bande des défauts à 1200 nm, quelle que soit la température de mesure. A 15 K, les bandes fines apparaissent par contre très nettement lorsque la longueur d'onde d'excitation augmente de 320 à 400 nm. L'hypothèse la plus probable est qu'effectivement, les photons excitateurs incidents dont l'énergie vaut 3,5 eV à 350 nm sont absorbés par la structure multicouche et qu'ils n'atteignent plus le substrat de silicium pour l'exciter.

Comme dans le cas des échantillons non dopés, nous avons ensuite attaqué chimiquement la multicouche avec de l'acide fluorhydrique et nous avons comparé le spectre de photoluminescence de l'échantillon avant et après cette attaque chimique.

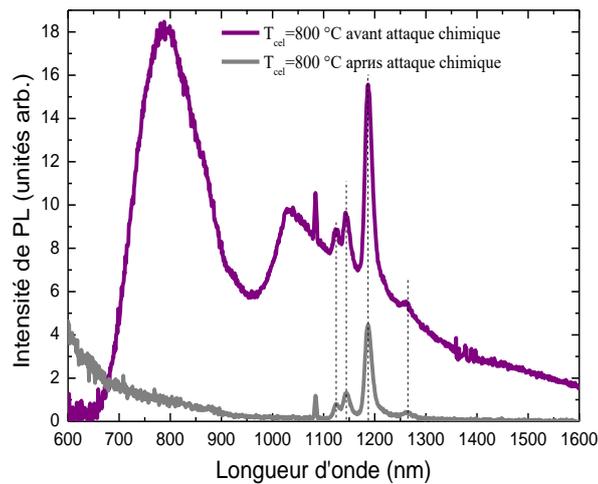


Figure 4.56 : Spectres de photoluminescence à 8 K d'une multicouche SiO (2,5 nm)/SiO₂ (5,0 nm) préparée avec $T_{\text{cel}} = 800$ °C et recuite à 1050 °C, avant et après attaque chimique.

La figure 4.56 montre les spectres obtenus. Lorsque la multicouche est enlevée, les deux bandes larges à 800 et 1200 nm correspondant aux nanocristaux et aux centres P_b n'apparaissent plus. Par contre, les pics fins dans la gamme 1100-1300 nm sont toujours présents, ce qui confirme que la photoluminescence associée provient du substrat de silicium.

On peut donc en conclure que les pics fins observés dans l'étude des multicouches proviennent certainement du substrat, le décalage éventuel de ces pics observé pour les concentrations en phosphore élevées et pour les hautes températures de recuit étant lié à des modifications de la surface dues à des contraintes mécaniques produites par la multicouche ou à la diffusion du phosphore aux températures de recuit les plus élevées.

6. Conclusions partielles

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié une série de multicouches SiO/SiO₂ non dopées et montré l'influence de l'épaisseur de la couche de SiO et de la température de recuit sur la formation des nanocristaux de Si et sur leurs propriétés de luminescence à température ambiante. Pour obtenir une meilleure luminescence, nous avons choisi de préparer ces échantillons avec une épaisseur de la couche de SiO égale à 2,5 nm et de les recuire à 1100 °C. Nous avons identifié à partir des mesures de photoluminescence à basse température, réalisées sur ces échantillons, la présence d'une large bande dans le domaine infrarouge. Elle est centrée autour de 1200 nm et elle est attribuée à la recombinaison des porteurs piégés sur les centres P_b à l'interface entre les nanocristaux de Si et la matrice de silice. Les recuits de passivation ont permis de confirmer cela, puisque les multicouches passivées ont montré la disparition de cette bande, ainsi qu'une augmentation de l'intensité de luminescence des nanocristaux de Si. Aussi, à basse température, des pics fins à 1127 nm

(1,1 eV), 1150 nm (1,079 eV) et à 1190 nm (1,042 eV) ont été observés sur les spectres. Leur origine est le substrat de Si, et ces contributions sont expliquées par les recombinaisons bandes à bandes de paires électron-trou faisant intervenir des modes de phonons.

Ensuite, des multicouches contenant du phosphore ont été étudiées. Les propriétés de démixtion de l'oxyde de silicium ont été étudiées par spectroscopie d'absorption infrarouge. Le décalage de la bande principale vers les grands nombres d'ondes, avec les recuits thermiques et avec la quantité de phosphore, a été mis en évidence. Il est dû au phénomène de la dismutation des couches de SiO, et cette démixtion est favorisée par l'incorporation de phosphore dans le matériau. Pour des concentrations élevées en phosphore, des liaisons de type Si-O-P ont été formées. Les mesures optiques réalisées dans le cadre de cette étude, ont confirmé que le phosphore joue un rôle important dans la démixtion des couches de SiO. Il favorise ce phénomène et conduit à l'augmentation de la taille moyenne des nanocristaux. La température optimale de recuit pour obtenir la photoluminescence la plus intense est une fonction décroissante de la concentration en phosphore.

Pour étudier plus précisément l'effet du phosphore sur la luminescence des nanocristaux de Si, nous avons analysé ensuite dans ce chapitre une série d'échantillons contenant différentes concentrations en phosphore. La caractérisation par photoluminescence a montré des évolutions en intensité et en énergie bien précises. Une augmentation de l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si est tout d'abord mesurée pour des concentrations allant jusqu'à 0,5 at.% environ. Cette augmentation est expliquée par la diminution du nombre de défauts (centre P_b) à l'interface entre les nanocristaux de Si et la matrice de SiO₂. Cet effet est interprété par l'effet de « ramollissement » de la matrice qui réduit les contraintes entre les matériaux Si et SiO₂, notamment lors de la phase de refroidissement. Cette suppression a été mise en évidence par la diminution significative de l'intensité de la bande à 1200 nm avec la quantité de phosphore. Les recuits de passivation ont prouvé que la luminescence à 1200 nm est bien liée à la présence de ces défauts. D'autre part, la décroissance de l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si est observée pour des concentrations plus élevées en phosphore. Plusieurs arguments peuvent expliquer cette perte d'émission radiative. Tout d'abord, l'augmentation de la taille des nanocristaux de Si induite par le dopage au phosphore conduit à la perte du confinement quantique pour les nanocristaux dont la taille atteint 5 nm ou plus. Ceci explique également le décalage vers les basses énergies de la bande principale située autour de 800 nm quand la quantité de phosphore augmente. Un autre argument expliquant la baisse de l'intensité de photoluminescence puis sa disparition pour les fortes concentrations en phosphore est la formation de défauts non radiatifs provoqués par la quantité importante d'atomes de phosphore localisés dans les nanocristaux.

La complémentarité des mesures EDS et de SAT a permis d'estimer la concentration en phosphore de ces multicouches. Ainsi ces mesures de composition chimique ont permis de montrer qu'il était possible d'insérer des atomes de phosphore avec des quantités très faibles mais mesurables, voisines de 0,06 at.% jusqu'à des quantités mesurées de l'ordre de

1 at.%. Les études par EELS et SAT ont permis de déterminer précisément la localisation des atomes de phosphore à l'échelle nanométrique. Pour une concentration moyenne en phosphore de 0,06 at.%, le phosphore ne présente pas de localisation préférentielle et peut se trouver à l'intérieur des nanocristaux de silicium, à leurs interfaces et même dans la matrice de silice. Pour une concentration voisine de 1 at.%, les atomes de phosphore sont majoritairement localisés à l'intérieur des nanocristaux de Si.

Une étude complémentaire concernant les pics fins de photoluminescence observés à 10 K a été réalisée. Nous avons confirmé qu'ils proviennent du substrat de Si et qu'ils se sont décalés en énergie, pour des concentrations élevées en phosphore et pour les hauts recuits thermiques. Nous émettons l'hypothèse que ce décalage spectral est induit par la présence des atomes de phosphore au sein du substrat.

Aucune mesure réalisée dans ce travail de thèse n'a permis de démontrer l'activation électrique des atomes de phosphore. Les spectres de photoluminescence n'ont montré aucune bande d'émission susceptible d'être directement liée à des états électroniques créés par les atomes de phosphore, quelle que soit la température de mesure de 8 K à 300 K, quelle que soit la gamme spectrale de 400 à 1650 nm et quelle que soit la concentration en phosphore. Les spectres d'absorption infrarouge n'ont pas montré de façon convaincante de bande d'absorption qui puisse être associée à des résonances de plasmons localisés, quelle que soit la concentration en phosphore, y compris pour des nanocristaux contenant jusqu'à 10 at.% d'atomes de phosphore. Seules des bandes d'absorption à basse fréquence sont observées et interprétées par l'absorption par des électrons libres dus à la diffusion du phosphore dans le substrat de Si cristallin.

La méthode de dépôt est toutefois très encourageante puisque des concentrations en phosphore dans les nanocristaux aussi élevées que 10 at.% ont pu être mesurées. L'absence de plasmons est très probablement due à la localisation en site interstitiel des atomes de phosphore. Une étude par des traitements de recuit laser est menée dans le cadre du projet ANR DONNA pour tenter d'activer les atomes de phosphore. L'absence de signature des plasmons pourrait aussi être liée à l'existence de défauts à l'interface entre les nanocristaux et la matrice conduisant à une durée de vie très faible des plasmons. Des traitements de recuit de passivation pourraient être mis en œuvre pour éviter cet effet.

Références du chapitre 4

- [1] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, Sep. 1990.
- [2] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," *Surface Science Reports*, vol. 38, no. 1–3, pp. 1–126, Apr. 2000.
- [3] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, "Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 4, pp. 661–663, Jan. 2002.
- [4] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon," *Physical Review B*, vol. 48, no. 15, pp. 11024–11036, Oct. 1993.
- [5] K. Nishio, J. Kōga, T. Yamaguchi, and F. Yonezawa, "Theoretical study of light-emission properties of amorphous silicon quantum dots," *Physical Review B*, vol. 67, no. 19, p. 195304, May 2003.
- [6] 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*, vol. 100, no. 12, p. 123504, Dec. 2006.
- [7] Y. P. Varshni, "Temperature dependence of the energy gap in semiconductors," *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [8] R. Pässler, "Comparison of different analytical descriptions of the temperature dependence of the indirect energy gap in silicon," *Solid-State Electronics*, vol. 39, no. 9, pp. 1311–1319, Sep. 1996.
- [9] R. Pässler, "Temperature dependence of fundamental band gaps in group IV, III–V, and II–VI materials via a two-oscillator model," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 11, pp. 6235–6240, Jun. 2001.
- [10] Ganye Wora Adeola, "Propriétés de luminescence de films d'oxyde de silicium dopés à l'erbium." PhD thesis, Université de Lorraine, 2007.
- [11] S. Takeoka, M. Fujii, and S. Hayashi, "Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime," *Physical Review B*, vol. 62, no. 24, pp. 16820–16825, Dec. 2000.
- [12] B. K. Meyer, D. M. Hofmann, W. Stadler, V. Petrova-Koch, F. Koch, P. Emanuelsson, and P. Omling, "Photoluminescence and optically detected magnetic resonance investigations on porous silicon," *Journal of Luminescence*, vol. 57, no. 1–6, pp. 137–140, Dec. 1993.
- [13] 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*, vol. 63, no. 15, pp. 2120–2122, Oct. 1993.

- [14] T. Arguirov, T. Mchedlidze, M. Kittler, R. Rölver, B. Berghoff, M. Först, and B. Spangenberg, "Residual stress in Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 5, p. 053111, Jul. 2006.
- [15] S. Novikov, J. Sinkkonen, T. Nikitin, L. Khriachtchev, M. Räsänen, and E. Haimi, "Free-standing SiO₂ films containing Si nanocrystals directly suitable for transmission electron microscopy," *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 3–4, pp. 518–522, Mar. 2008.
- [16] P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood, "New radiative recombination processes involving neutral donors and acceptors in silicon and germanium," *Physical Review*, vol. 161, no. 3, pp. 711–729, Sep. 1967.
- [17] J. Wagner, "Photoluminescence and excitation spectroscopy in heavily doped n- and p-type silicon," *Physical Review B*, vol. 29, no. 4, pp. 2002–2009, Feb. 1984.
- [18] J. Wagner, "Heavily doped silicon studied by luminescence and selective absorption," *Solid-State Electronics*, vol. 28, no. 1–2, pp. 25–30, Jan. 1985.
- [19] M. Levy, P. Y. Yu, Y. Zhang, and M. P. Sarachik, "Photoluminescence of heavily doped, compensated Si:P,B," *Physical Review B*, vol. 49, no. 3, pp. 1677–1684, Jan. 1994.
- [20] E. O. Kane, "Thomas-fermi approach to impure semiconductor band structure," *Physical Review*, vol. 131, no. 1, pp. 79–88, Jul. 1963.
- [21] T. N. Morgan, "Broadening of impurity bands in heavily doped semiconductors," *Physical Review*, vol. 139, no. 1A, pp. A343–A348, Jul. 1965.
- [22] J. W. Slotboom and H. C. de Graaff, "Measurements of bandgap narrowing in Si bipolar transistors," *Solid-State Electronics*, vol. 19, no. 10, pp. 857–862, Oct. 1976.
- [23] D. Yan and A. Cuevas, "Empirical determination of the energy band gap narrowing in highly doped n⁺ silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 4, p. 044508, Jul. 2013.
- [24] D. Yan and A. Cuevas, "Empirical determination of the energy band gap narrowing in p⁺ silicon heavily doped with boron," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 19, p. 194505, Nov. 2014.
- [25] J. D. Alamo, S. Swirhun, and R. M. Swanson, "Measuring and modeling minority carrier transport in heavily doped silicon," *Solid-State Electronics*, vol. 28, no. 1–2, pp. 47–54, Feb. 1985.
- [26] L. Todan, C. Andronescu, D. M. Vuluga, D. C. Culita, and M. Zaharescu, "Thermal behavior of silicophosphate gels obtained from different precursors," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 114, no. 1, pp. 91–99, Oct. 2013.
- [27] Sébastien Geiskopf, "Etude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de SiP et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore." PhD thesis, Université de Lorraine, 2019.
- [28] 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*, vol. 62, no. 19, pp. 12625–12627, Nov. 2000.

- [29] 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*, vol. 93, no. 9, pp. 1524–1530, Sep. 2009.
- [30] S. Gutsch, J. Laube, D. Hiller, W. Bock, M. Wahl, M. Kopnarski, H. Gnaser, B. Puthen-Veettil, and M. Zacharias, "Electronic properties of phosphorus doped silicon nanocrystals embedded in SiO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 11, p. 113103, Mar. 2015.
- [31] D. Li, Y. Jiang, J. Liu, P. Zhang, J. Xu, W. Li, and K. Chen, "Modulation of surface states by phosphorus to improve the optical properties of ultra-small Si nanocrystals," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 47, p. 475704, Nov. 2017.
- [32] 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*, vol. 75, no. 2, pp. 184–186, Jul. 1999.
- [33] 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*, vol. 87, no. 4, pp. 1855–1857, Feb. 2000.
- [34] P. Lu, W. Mu, J. Xu, X. Zhang, W. Zhang, W. Li, L. Xu, and K. Chen, "Phosphorus doping in Si nanocrystals/SiO₂ multilayers and light emission with wavelength compatible for optical telecommunication," *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 22888, Mar. 2016.
- [35] D. Hiller, J. López-Vidrier, S. Gutsch, M. Zacharias, K. Nomoto, and D. König, "Defect-induced luminescence quenching vs. charge carrier generation of phosphorus incorporated in silicon nanocrystals as function of size," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 863, Dec. 2017.
- [36] 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*, vol. 89, no. 20, p. 206805, Oct. 2002.
- [37] K. Murakami, R. Shirakawa, M. Tsujimura, N. Uchida, N. Fukata, and S. Hishita, "Phosphorus ion implantation in silicon nanocrystals embedded in SiO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 5, p. 054307, Mar. 2009.
- [38] 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*, vol. 517, no. 19, pp. 5646–5652, Aug. 2009.
- [39] 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*, vol. 7, no. 1, p. 6010, Dec. 2017.

- [40] 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*, vol. 14, no. 4, pp. 1633–1648, Aug. 1976.
- [41] X. Chen, X. Pi, and D. Yang, "Critical role of dopant location for P-doped Si nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 3, pp. 661–666, Jan. 2011.
- [42] T. Nakamura, S. Adachi, M. Fujii, H. Sugimoto, K. Miura, and S. Yamamoto, "Size and dopant-concentration dependence of photoluminescence properties of ion-implanted phosphorus- and boron-codoped Si nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 91, no. 16, p. 165424, Apr. 2015.
- [43] N. X. Chung, R. Limpens, A. Lesage, M. Fujii, and T. Gregorkiewicz, "Optical generation of electron–hole pairs in phosphor and boron co-doped Si nanocrystals in SiO₂," *physica status solidi (a)*, vol. 213, no. 11, pp. 2863–2866, 2016.
- [44] N. X. Chung, R. Limpens, C. de Weerd, A. Lesage, M. Fujii, and T. Gregorkiewicz, "Toward practical carrier multiplication: donor/acceptor codoped Si nanocrystals in SiO₂," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 7, pp. 2843–2849, Jul. 2018.
- [45] M. Fujii, K. Toshikiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, and S. Hayashi, "Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 3, pp. 1990–1995, Aug. 2003.
- [46] R. Khelifi, D. Mathiot, R. Gupta, D. Muller, M. Roussel, and S. Duguay, "Efficient n-type doping of Si nanocrystals embedded in SiO₂ by ion beam synthesis," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 1, p. 013116, Jan. 2013.
- [47] Rim Khelifi, "Synthèse par faisceaux d'ions de nanocristaux semi-conducteurs fonctionnels en technologie silicium." PhD thesis, Université de Strasbourg, 2016.
- [48] K. Nomoto, D. Hiller, S. Gutsch, A. V. Ceguerra, A. Breen, M. Zacharias, G. Conibeer, I. Perez-Wurfl, and S. P. Ringer, "Atom probe tomography of size-controlled phosphorus doped silicon nanocrystals," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 11, no. 1, p. 1600376, 2017.
- [49] K. Nomoto, H. Sugimoto, A. Breen, A. V. Ceguerra, T. Kanno, S. P. Ringer, I. P. Wurfl, G. Conibeer, and M. Fujii, "Atom probe tomography analysis of boron and/or phosphorus distribution in doped silicon nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 31, pp. 17845–17852, Aug. 2016.
- [50] K. Nomoto, S. Gutsch, A. V. Ceguerra, A. Breen, H. Sugimoto, M. Fujii, I. Perez-Wurfl, S. P. Ringer, and G. Conibeer, "Atom probe tomography of phosphorus- and boron-doped silicon nanocrystals with various compositions of silicon rich oxide," *MRS Communications*, vol. 6, no. 3, pp. 283–288, Sep. 2016.

- [51] H. Gnaser, S. Gutsch, M. Wahl, R. Schiller, M. Kopnarski, D. Hiller, and M. Zacharias, "Phosphorus doping of Si nanocrystals embedded in silicon oxynitride determined by atom probe tomography," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 3, p. 034304, Jan. 2014.
- [52] J. R. Chelikowsky, M. M. G. Alemany, T.-L. Chan, and G. M. Dalpian, "Computational studies of doped nanostructures," *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, no. 4, p. 046501, Apr. 2011.
- [53] G. M. Dalpian and J. R. Chelikowsky, "Self-purification in semiconductor nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 22, p. 226802, Jun. 2006.
- [54] R. Demoulin, M. Roussel, S. Duguay, D. Muller, D. Mathiot, P. Pareige, and E. Talbot, "Atomic-scale characterization of N-doped Si nanocrystals embedded in SiO₂ by atom probe tomography," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 12, pp. 7381–7389, Mar. 2019.
- [55] Remi Demoulin, "Etude structurale et cartographie du dopage dans des oxydes nanostructurés à base de silicium." PhD thesis, Université de Rouen Normandie, 2020.
- [56] H. Rinnert, O. Jambois, and M. Vergnat, "Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 2, p. 023501, Jul. 2009.

Conclusion générale :

Afin de contribuer à la compréhension approfondie du dopage à l'échelle nanométrique, et de parvenir à répondre aux nombreuses questions associées à ce sujet, nous avons étudié l'influence de l'insertion d'atomes de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales de nanocristaux de silicium. Ce matériau est en effet un système modèle en raison de la bonne connaissance de ce semi-conducteur et de son dopage à l'état massif.

En utilisant la technique d'évaporation sous ultravide, nous avons réussi à préparer des nanocristaux de silicium insérés dans une matrice de silice avec deux types de couches minces, des films minces d'oxydes de silicium et des multicouches SiO/SiO₂ et contenant des impuretés bore ou phosphore avec des concentrations différentes et contrôlées. Ces impuretés sont respectivement responsables de dopages de type p et n dans le cas du silicium massif. Nous avons montré que les deux types d'atomes insérés, phosphore et bore, ont des effets différents sur les nanocristaux de silicium enfouis dans la matrice de silice, à la fois sur la structure et sur les propriétés optiques. Avec la spectrométrie d'absorption infrarouge, nous avons suivi le phénomène de dismutation dans les couches de SiO. En effet, les nanocristaux de Si ont été obtenus par séparation de phases dans les couches de SiO, après des recuits réalisés à haute température. Le phosphore facilite la démixtion de l'oxyde de silicium, ce qui a conduit à une augmentation de la taille des nanocristaux de Si. Cet effet de taille a été mis en évidence par microscopie électronique, notamment par spectrométrie STEM-EELS, et par sonde atomique tomographique. Cette augmentation de la taille explique également le décalage du pic de luminescence des nanocristaux de Si centré autour de 800 nm vers le rouge. En revanche, le bore semble n'avoir aucune influence mesurable sur l'apparition et la croissance des nanocristaux de silicium.

De plus, concernant la diffusion des dopants, il a été montré que le phosphore diffuse fortement dans le silicium et dans les sous-oxydes lors des recuits, alors que le bore reste stable dans la structure sans aucune signature de sa diffusion vers le substrat de Si ou dans les couches d'oxydes.

Les propriétés optiques ont révélé une évolution importante dans les deux cas en fonction de la concentration en impuretés. Avec l'incorporation de phosphore, l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si augmente tant que la concentration en phosphore reste inférieure à 1 at. % environ dans la couche mince, confirmant ainsi des évolutions déjà rapportées dans la littérature. Nous avons montré de façon claire que ce comportement est dû à la diminution du nombre de défauts (centre P_b) à l'interface des nanocristaux de Si, liée à la modification de la matrice de SiO₂ que l'on peut qualifier de ramollissement, induit par la présence de phosphore. Cette démonstration est basée sur l'étude à basse température de la bande de luminescence à 1200 nm associée à ces défauts et à une étude de passivation de ces défauts par des recuits sous H₂/N₂. Pour les plus fortes concentrations en impuretés, la luminescence des nanocristaux diminue puis disparaît en raison de l'augmentation de la taille des nanocristaux et de l'apparition de défauts non radiatifs. Avec le bore, l'évolution est différente dans la mesure où seule une diminution de la luminescence est observée. Cette perte des propriétés de luminescence est attribuée à la génération de défauts induits par la présence du bore. Dans les deux cas, nous ne pouvons

pas exclure que la perte de luminescence soit due à l'effet Auger, mais aucune preuve n'a pu être apportée.

Pour les deux types de dopants, les spectres de photoluminescence à basse température, ont montré la présence de pics fins à 1127 nm (1,1 eV), 1150 nm (1,079 eV) et à 1190 nm (1,042 eV). Ces signatures sont attribuées aux transitions radiatives bande à bande dans le silicium, assistées par des phonons, mais décalées de 50 meV par rapport aux transitions dans le silicium intrinsèque. Le décalage spectral s'explique par un effet de rétrécissement du gap, induit par un fort dopage. Il est clairement démontré dans nos couches minces qu'un tel signal provient du substrat. Il ne peut cependant pas être exclu qu'un signal analogue provienne également des nanocristaux dopés, ce qui représenterait alors une signature claire de l'activation des dopants. L'étude se poursuit au sein de l'équipe pour confirmer ce résultat, qui serait alors l'unique démonstration à ce jour de l'activation des dopants par spectrométrie de luminescence.

La problématique de la localisation des dopants a été particulièrement étudiée dans ce travail, à l'aide de techniques avancées telles que la sonde atomique tomographique et la microscopie électronique à transmission en mode STEM-EELS. Bien que la thermodynamique et le mécanisme d'autopurification soient défavorables à l'insertion des dopants au sein des nanocristaux, les différentes caractérisations à l'échelle nanométrique ont clairement montré la présence d'atomes de phosphore localisés préférentiellement dans les nanocristaux, lorsque la concentration en impuretés est de l'ordre de 1 at.% dans la couche élaborée. La concentration en impuretés peut alors dépasser très largement le seuil de solubilité du phosphore dans le silicium massif avec des concentrations dépassant 10 at.%, sans former d'alliages. Pour des concentrations inférieures, de l'ordre de 0.1 at. %, le phosphore semble réparti partout dans la structure. Quant au bore, aucune localisation préférentielle n'a pu être démontrée. Il se trouve en effet dans les nanocristaux de Si mais également à leurs interface avec la silice.

Un des points majeurs de l'étude du dopage à l'échelle nanométrique concerne bien sûr l'activation des impuretés, devenant ainsi des dopants. L'hypothèse de l'activation des dopants souvent reportée dans la littérature est liée à la perte de luminescence attribuée à l'effet Auger. Nous avons cependant démontré que l'évolution des propriétés optiques des nanocristaux peut s'expliquer en l'absence d'effet Auger. La question de l'activation des dopants nous semble donc une question encore ouverte. Les mesures de luminescence à basse température, permettant d'analyser les transitions bande à bande dans le silicium cristallin sont probablement une piste intéressante pour démontrer l'activation des dopants. Il est donc pertinent d'étudier des nanocristaux dont la taille est juste supérieure à la taille limite donnant lieu au confinement quantique des porteurs, soit environ 5 nm.

A ce jour, la démonstration faite dans la littérature d'une absorption plasmonique dans des nanocristaux de silicium très dopés, obtenue par des méthodes fortement hors équilibre, est une preuve de l'activation des dopants. Pour obtenir une telle signature, outre l'activation des dopants en quantité suffisante, il est probable qu'il faille une distribution aussi fine que possible de la quantité d'impuretés dans les nanocristaux. La sonde atomique tomographique a démontré que la distribution de la répartition des impuretés dans les

nanocristaux obtenus dans ce travail est très large avec des nanocristaux pouvant ne contenir aucun atome d'impureté alors que d'autres en contiennent plusieurs pourcents. Les mesures de spectrométrie d'absorption infrarouge n'ont pas permis de démontrer sans ambiguïté la présence de bandes d'absorption plasmoniques provenant des nanocristaux. L'étude se poursuit dans le cadre du projet ANR DONNA avec l'objectif de favoriser l'activation des dopants par recuit laser.

Ce travail de thèse a permis d'atteindre une très bonne maîtrise de la croissance des nanocristaux en présence d'impuretés, de leurs propriétés optiques d'émission et de la détermination de la localisation des impuretés. De nouvelles stratégies peuvent être envisagées à la fois pour analyser l'activation des dopants ou pour favoriser leur activation, comme les mesures de luminescence à basse température des transitions indirectes du silicium ou les recuits laser.

Enfin, cette étude a permis de comparer l'influence des deux types de dopage sur la structure (évolution de la matrice et croissance des nanocristaux avec la température, localisation des dopants) et sur les propriétés optiques des couches et multicouches dopées. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus sur les deux systèmes :

	B	P
Elaboration	<ul style="list-style-type: none"> • $0,23 \text{ at.}\% \leq [\text{B}] \leq 32 \text{ at.}\%$ • Dopage à partir d'une cellule d'effusion et d'un canon à électrons (pour les concentrations de bore supérieures à 10 at.%) 	<ul style="list-style-type: none"> • $6,4 \times 10^{-5} \leq [\text{P}] \leq 3 \text{ at.}\%$ • Dopage à partir d'une cellule à décomposition de GaP
Aspect structural	<ul style="list-style-type: none"> • Diffusion très faible (à l'échelle de quelques nanomètres seulement), même à forte température de recuit • Pas d'effet de ramollissement de la matrice • Pas d'effet sur la démixtion 	<ul style="list-style-type: none"> • Diffusion forte (le phosphore peut diffuser dans le substrat), si $[\text{P}] > 0,1 \text{ at.}\%$, • Le dopant induit un effet de ramollissement de la matrice d'oxyde, si $[\text{P}] > 0,1 \text{ at.}\%$, • La température de formation des nanocristaux diminue sous l'effet du phosphore • Augmentation de la taille des NC-Si pour $[\text{P}] > 0,1 \text{ at.}\%$
Localisation du dopant	<ul style="list-style-type: none"> • Le bore reste dans les couches où il a été introduit pendant la croissance. Après recuit, le bore est localisé préférentiellement dans les nanocristaux ou à leur interface 	<ul style="list-style-type: none"> • $[\text{P}] < 0,1 \text{ at.}\%$, Pas de localisation préférentielle • $[\text{P}] > 0,1 \text{ at.}\%$. Le phosphore est localisé majoritairement à l'intérieur des NCs Si
Propriétés optiques	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution de l'intensité avec $[\text{B}]$ • Energie de PL des NCs Si presque constante 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de l'intensité de PL sous l'effet du phosphore pour des concentrations $< 0,1 \text{ at.}\%$ • Diminution de l'intensité de PL sous l'effet du phosphore pour des concentrations $> 0,1 \text{ at.}\%$ • Décalage vers le rouge de l'énergie de PL des NCs Si

Influence de l'insertion de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de silicium dans une matrice de silice

Afin de contribuer à la compréhension approfondie du dopage à l'échelle nanométrique, nous avons étudié l'influence de l'insertion d'atomes de bore et de phosphore sur les propriétés optiques et structurales de nanocristaux de silicium. En utilisant la technique d'évaporation sous ultravide, nous avons préparé des nanocristaux de silicium insérés dans une matrice de silice avec deux types de couches : des films minces d'oxydes de silicium $\text{SiO}_{1.5}$ et des multicouches SiO/SiO_2 contenant des impuretés bore ou phosphore avec des concentrations différentes et contrôlées. Alors que le phosphore facilite la démixtion de l'oxyde de silicium, ce qui a conduit à une augmentation de la taille des nanocristaux de silicium, le bore semble n'avoir aucune influence mesurable sur l'apparition et la croissance des nanocristaux. L'évolution de la photoluminescence des nanocristaux avec le dopage a été expliquée par l'existence de défauts structuraux ainsi que par un rôle de passivation des atomes de phosphore. Enfin, les techniques de microscopie électronique à transmission et de sonde atomique tomographique ont permis de montrer que, contrairement aux atomes de bore, les atomes de phosphore étaient localisés préférentiellement au sein des nanocristaux.

Mots clés : dopage, nanocristaux de silicium, oxyde de silicium, couches minces, multicouches, photoluminescence.

Influence of the insertion of boron and phosphorus on the optical and structural properties of silicon nanocrystals in a silica matrix

In order to contribute to the in-depth understanding of doping at the nanoscale, we have studied the influence of the insertion of boron and phosphorus atoms on the optical and structural properties of silicon nanocrystals. Using the ultra-vacuum evaporation technique, we prepared silicon nanocrystals inserted in a silica matrix with two types of layers: thin films of silicon oxides $\text{SiO}_{1.5}$ and SiO/SiO_2 multilayers containing boron or phosphorus impurities with different and controlled concentrations. While phosphorus facilitates the demixing of silicon oxide, which has led to an increase in the size of silicon nanocrystals, boron seems to have no measurable influence on the appearance and growth of nanocrystals. The evolution of the photoluminescence of nanocrystals with doping has been explained by the existence of structural defects as well as by a passivating role of the phosphorus atoms. Finally, transmission electron microscopy and atomic tomographic probe techniques have shown that, unlike boron atoms, phosphorus atoms are preferentially located within nanocrystals.

Keywords: doping, silicon nanocrystals, silicon oxide, thin films, multilayers, photoluminescence

