



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
U.F.R. SCIences Fondamentales et Appliquées (SCIFA)
École Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires (SESAMES)

THÈSE DE DOCTORAT

présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

par

Al-Saleh KEITA

Titre :

**Etude par ellipsométrie spectroscopique des effets de
taille sur les propriétés optiques de films minces compo-
sites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré.**

soutenue publiquement le 03 Mai 2012

devant le JURY composé de :

S. CALLARD	Professeure des Universités, Ecole Centrale Lyon, INL	Rapporteur
P. ROCA i CABARROCAS	Directeur de Recherche, LPICM, Ecole Polytechnique	Rapporteur
J.-M. FRIGERIO	Professeur des Universités, UPMC (Paris 6), INSP	Examineur
B. GALLAS	Chargé de Recherche, INSP, UPMC (Paris 6)	Examineur
H. RINNERT	Professeur des Universités, Université de Lorraine, IJL	Examineur
A. SLAOUI	Directeur de Recherche, INESS, Université Strasbourg	Examineur
D. CATTELAN	Directeur R&D, HORIBA JOBIN YVON	Invité
F. DUJARDIN	Professeur des Universités, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
A. EN NACIRI	Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine	Directeur de thèse

Table des matières

Remerciements	ix
Abbréviations et conventions	xiii
Liste des symboles	xv
Introduction et problématique de la Recherche	1
1 Fonction diélectrique et luminescence des nanoparticules de silicium	5
1.1 Les grandeurs fondamentales de notre étude : polarisabilité et fonction diélectrique	5
1.1.1 Polarisation et polarisation d'une sphère	6
1.1.2 Constante diélectrique d'un milieu matériel	7
1.1.3 Fonction diélectrique dépendant de la fréquence	7
1.2 Propriétés diélectriques du silicium sous plusieurs formes	11
1.2.1 Silicium cristallin	11
1.2.2 Silicium polycristallin	12
1.2.3 Silicium microcristallin	13
1.2.4 Silicium amorphe	13
1.2.5 Silicium poreux	14
1.2.6 Silicium nanométrique	15
1.3 Luminescence du silicium nanométrique	17
1.3.1 Origines possibles de la luminescence	17
1.3.2 Luminescence du silicium nanométrique dans la silice	19
1.3.3 Luminescence du silicium nanométrique dans le nitrure de silicium	19
1.4 Propriétés diélectriques obtenues par ellipsométrie spectroscopique	20
1.4.1 Justification de la notion de fonction diélectrique à l'échelle nanométrique	20
1.4.2 Phénomènes influençant la fonction diélectrique à l'échelle nanométrique	22
1.4.3 Fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans la silice	24
1.4.4 Fonction diélectrique des nanoparticules de Si déposées sur un substrat	27

1.4.5	Fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans le nitrure	28
1.4.6	Décalage de STOKES	28
1.5	Simulations atomistiques des propriétés optiques du silicium nanométrique . .	29
1.5.1	Présentation de quelques méthodes de simulations numériques employées	29
1.5.2	Quelques résultats obtenus par les simulations atomistiques	30
1.5.3	Comparaisons avec les résultats déduits de l'ellipsométrie spectroscopique	32
1.6	Bilan du Chapitre 1	33
2	Ellipsométrie spectroscopique : principe et modélisation	35
2.1	L'ellipsométrie spectroscopique : présentation de la technique de caractérisation	35
2.1.1	Principe de l'ellipsométrie	35
2.1.2	Les différents types d'ellipsomètre employés	38
2.1.3	Caractéristiques de l'ellipsométrie	42
2.2	Modèles de la fonction diélectrique de semiconducteurs homogènes	43
2.2.1	Modèle de LORENTZ	43
2.2.2	Modèle de FOROUHI-BLOOMER	45
2.2.3	Modèle de TAUC-LORENTZ	48
2.2.4	Modèle d'ADACHI	50
2.3	Inversion longueur d'onde par longueur d'onde	54
2.3.1	Méthode et conditions requises pour réaliser l'inversion point-par-point	54
2.3.2	Limitations de la méthode d'inversion point-par-point	54
2.4	Approximations de la fonction diélectrique effective des milieux hétérogènes . .	55
2.4.1	Fonction diélectrique effective	55
2.4.2	La formule de CLAUSIUS-MOSSOTTI	56
2.4.3	Le modèle de MAXWELL-GARNETT	57
2.4.4	Approximation de milieux effectifs de BRUGGEMAN	57
2.5	Modélisation des données ellipsométriques	58
2.5.1	Le problème inverse de l'ellipsométrie spectroscopique	58
2.5.2	Algorithmes de minimisation des données d'ellipsométrie	58
2.5.3	Notre méthode de modélisation	60
2.6	Bilan du Chapitre 2	62
3	Caractérisation ellipsométrique du nitrure de silicium enrichi en silicium	63
3.1	Technique d'élaboration du nitrure de silicium enrichi en silicium	63
3.1.1	Bâti d'élaboration de <i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i> .	63
3.1.2	Procédé de recuit <i>Rapid Thermal Annealing (RTA)</i>	65

TABLE DES MATIÈRES

3.1.3	Intérêt du recuit <i>RTA</i> par rapport au recuit classique	65
3.2	Propriétés optiques du nitrure de silicium extraites de la littérature	65
3.2.1	Description d'un mélange $\text{Si}_{1-x}(\text{SiN}_{4/3})_x$ par le <i>Random Bonding Model</i>	66
3.2.2	Nitrure de silicium stœchiométrique	66
3.2.3	Nitrure de silicium enrichi en silicium	67
3.3	Simulations de la réponse optique des films composites $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$	68
3.3.1	Cas 1 : Influence de l'épaisseur du film	69
3.3.2	Cas 2 : Influence de l'épaisseur de la rugosité de surface	70
3.3.3	Cas 3 : Influence de la stœchiométrie de la matrice	70
3.3.4	Cas 4 : Influence de la nature amorphe/cristalline des inclusions	71
3.3.5	Cas 5 : Influence de la fraction volumique des inclusions	72
3.3.6	Cas 6 : Influence de l'approximation de mélange du milieu composite	73
3.4	Comportements optiques UV-visible du nitrure de silicium enrichi en silicium	74
3.4.1	Caractéristiques d'élaboration et nomenclature des échantillons analysés	74
3.4.2	Observation de quelques spectres ellipsométriques	76
3.4.3	Structure des films composites monocouches	80
3.4.4	Indice de réfraction complexe et coefficient d'absorption	85
3.4.5	Coefficient de stœchiométrie des couches composites	93
3.4.6	Energie de gap du nitrure de silicium enrichi en silicium	95
3.5	Ellipsométrie infrarouge des films de nitrure de silicium enrichi en silicium	96
3.5.1	Propriétés diélectriques du nitrure de silicium enrichi en silicium	96
3.5.2	Séparation de phase dans les films	100
3.6	Bilan du Chapitre 3	101
4	Propriétés diélectriques du Si nanométrique dans le nitrure de silicium	103
4.1	Echantillons analysés pour notre étude	103
4.1.1	Choix des échantillons présentés	103
4.1.2	Détermination de la fraction volumique des nanoparticules de Si	108
4.1.3	Choix entre les modèles de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT	111
4.1.4	Echantillons recuits pour lesquels le <i>TEM</i> ne montre pas de nanoparticules	112
4.2	Région du bord d'absorption des nanoparticules de Si	112
4.2.1	Nature de la transition au <i>gap</i> fondamental	113
4.2.2	Évaluation de l'énergie de <i>gap</i> et de sa dépendance avec la taille du Si	113
4.2.3	Bord d'absorption des nanoparticules	118
4.3	Évolution des transitions optiques du Si nanométrique	119
4.3.1	Déplacements des énergies de transition	119

4.3.2	Modifications des amplitudes	126
4.3.3	Élargissements des pics associés	127
4.3.4	Discussion des résultats	129
4.4	Comportement de la constante diélectrique réelle aux faibles énergies ϵ_0	135
4.4.1	Intérêt technologique de la constante diélectrique ϵ_0	135
4.4.2	Effets de tailles sur ϵ_0 observés dans la littérature	135
4.4.3	Nos observations concernant l'influence de la taille sur ϵ_0	135
4.5	Effet de la température sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si . .	137
4.5.1	Conditions expérimentales employées	137
4.5.2	Effet de la température sur la fonction diélectrique du silicium	139
4.5.3	Propriétés thermo-optiques du silicium nanométrique	141
4.6	Bilan du Chapitre 4	144
5	Détermination des effets de distribution de taille sur les propriétés optiques	145
5.1	Dépendance en distribution de taille de la fonction diélectrique	145
5.1.1	Evaluation de son importance à l'échelle nanométrique	145
5.1.2	Sensibilité de l'ellipsométrie à la distribution de taille	147
5.1.3	Notre approche du problème de la distribution de taille	149
5.2	Extension de la loi de mélange de MAXWELL-GARNETT	151
5.2.1	Le modèle de MAXWELL-GARNETT modifié	151
5.2.2	Description des possibles distributions de taille des nanoparticules de Si	153
5.3	Application du modèle <i>MMG</i> à des nanoparticules de Si dans SiO_2	157
5.3.1	Fonction diélectrique effective de la couche composite	157
5.3.2	Evolution avec la dispersion en taille de la fonction diélectrique	159
5.3.3	Discussion des résultats	163
5.4	Application du modèle <i>MMG</i> à des nanoparticules de Si dans une couche SiN_x	166
5.4.1	Fonction diélectrique effective de la couche composite	167
5.4.2	Evolution avec la dispersion en taille de la fonction diélectrique	169
5.4.3	Discussion des résultats	172
5.5	Etude comparative entre BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT modifié . .	174
5.5.1	Estimation de la dispersion en taille	175
5.5.2	Estimation de la taille moyenne	176
5.6	Bilan du Chapitre 5	179
6	Caractérisation ellipsométrique de films multicouches nanostructurés	183
6.1	Etude ellipsométrique de systèmes composites multicouches ultraminces . . .	183

TABLE DES MATIÈRES

6.1.1	Présentation et intérêts des systèmes multicouches	183
6.1.2	Description des méthodes d'élaboration de ces systèmes	185
6.1.3	Quelques résultats de modélisation de films multicouches (ultra)minces	186
6.2	Influence de l'épaisseur du film sur les propriétés optiques d'un diélectrique . .	189
6.3	Modélisation de systèmes multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$	190
6.3.1	Structure des échantillons analysés	190
6.3.2	Propriétés optiques des nanoparticules de Si	194
6.3.3	Propriétés optiques de la couche effective de SiO_x	199
6.4	Modélisation de systèmes multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$	200
6.4.1	Structure des échantillons analysés	200
6.4.2	Propriétés optiques des nanoparticules de Si	202
6.4.3	Propriétés optiques de la couche effective de SiN_x	204
6.5	Discussion des résultats sur les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si	206
6.5.1	Effet de l'épaisseur de la couche active contenant les nanoparticules de Si	206
6.5.2	Effet de la présence de couches barrières	208
6.5.3	Effet de la nature de la matrice de la couche active	209
6.6	Bilan du Chapitre 6	210
Conclusion générale et perspectives		213
Annexes		217
A	Ordres de grandeur d'intérêt pour notre étude	217
B	Publications et communications au cours du contrat doctoral (2009-2011) . .	219
Bibliographie générale		221
Résumé		231

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie très sincèrement mon Directeur de thèse Aotmane EN NACIRI, pour la confiance et l'opportunité qu'il m'a données de m'attribuer l'allocation de Recherche du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. Celle-ci m'a permis d'effectuer une thèse de doctorat dans l'équipe *Ellipsométrie* du *Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD)*. Je le remercie encore pour sa disponibilité et pour ce qu'il m'a appris durant ces années de doctorat (10/2008 – 04/2012).

Je remercie tous les membres du jury pour avoir assisté à ma soutenance de thèse mais surtout pour m'avoir donné le privilège d'examiner le fruit des 1353 jours (sûrement un peu moins en réalité) de réflexions ellipsométriques « messines » sur les « *nanos* » de silicium. Je pense en premier lieu aux rapporteurs de cette thèse que sont Ségolène CALLARD et Pere ROCA i CABARROCAS. Je les remercie très chaleureusement pour tout le travail qu'ils ont fourni et aussi pour les différents jugements constructifs qu'ils ont apportés au manuscrit. Je ne saurais oublier les différents examinateurs de ce travail parmi lesquels il y a d'abord Jean-Marc FRIGERIO qui a accepté de présider le jury de thèse. Je pense aussi à Bruno GALLAS, avec qui j'ai efficacement discuté à plusieurs reprises sur le sujet pendant le doctorat. Je n'oublie pas également Hervé RINNERT et Abdelilah SLAOUI avec qui j'ai également eu de nombreux échanges fructueux durant ma thèse. Je remercie aussi Denis CATTELAN qui m'a fait l'honneur de participer au jury de thèse.

Ce dernier point m'amène à remercier très chaleureusement et très sincèrement tout ceux qui ont participé de près à ma Recherche et m'ont ainsi aidé durant ces années. Je leur dois, en partie, la réussite de cette thèse. A ce titre, je remercie en premier lieu les collaborateurs de l'équipe Photovoltaïque (*InESS*, STRASBOURG) dirigée par A. SLAOUI, Marzia CARRADA, Gérald FERBLANTIER, Florian DELACHAT et Fabien EHRHARDT m'ont grandement aidé dans l'élaboration des couches composites de nitrure de silicium enrichi en silicium. J'ai beaucoup apprécié leurs contributions respectives qui se sont manifestées à travers les échanges par courriel ou durant les nombreuses réunions de travail que nous avons eues.

Ensuite, je remercie les collaborateurs de l'équipe Nanomatériaux (*IJL*, NANCY) dirigée par Michel VERGNAT. H. RINNERT m'a surtout permis d'effectuer des mesures de photoluminescence, de spectroscopie RAMAN ainsi que quelques recuits *RTA* à 1200°C dans son laboratoire. D'autre part, le sixième chapitre de cette thèse a pu voir le jour suite à la mise en place d'un projet, initié par A. EN NACIRI et Patrice MISKA, qui a permis de caractériser par ellipsométrie spectroscopique des systèmes multicouches. Les discussions que nous avons eues pendant les réunions ont été bénéfiques pour la compréhension du comportement optique de telles configurations.

Puis, je suis également reconnaissant envers les chers collaborateurs d'HORIBA JOBIN YVON,

REMERCIEMENTS.

en particulier D. CATTELAN et toute son équipe, pour m'avoir facilité et ouvert l'accès à l'*UVISEL*, la *Rolls-Royce* de la métrologie optique. Aussi, je pense beaucoup à Michel STCHAKOVSKY, Céline EYPERT, Jean-Paul GASTON, Marzouk KLOUL, Mélanie GAILLET, Eric BLUEM, et Jean-Philippe VASSILAKIS entre autres.

Je remercie également Nicolas STEIN du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux pour l'intérêt qu'il a constamment manifesté pour mes travaux et aussi pour nous avoir permis de réaliser des mesures d'ellipsométrie infrarouge. A ce titre, j'exprime toute ma reconnaissance envers Terryn HERMAN et Priya LAHA du groupe *SURF* de l'Université Libre de BRUXELLES pour leur collaboration opportune.

Je remercie Luc JOHANN, Laurent BROCH, Yann BATTIE, Christian LOUIS ainsi que José-Manuel LOPEZ de l'équipe Ellipsométrie pour avoir assaisonné de leur bonne humeur mon séjour à Metz, au *LPMD* et précisément dans leur équipe. Je garderai en souvenir les conversations passionnées et passionnantes que nous avons, lors des pauses café de 09h15 et 12h40, et pendant lesquelles j'ai appris énormément de *choses* extra-doctorales très intéressantes. Je remercie aussi la charmante Mme Elisabeth LOUIS pour les nombreux délices qu'elle a toujours pris plaisir à confectionner pour le bonheur de nos papilles gustatives : tarte au fromage, tarte aux quetsches, tarte aux mirabelles, tarte au chocolat, etc. . En outre, je remercie L. BROCH et Y. BATTIE pour le temps qu'ils ont consacré à me conseiller pour la préparation de ma présentation orale.

J'en profite pour remercier les autres collègues du laboratoire qui par leur sympathie et bonne humeur ont savoureusement agrémenté mon passage au *LPMD*. Je pense en premier lieu à Olivier PAGÈS, Directeur du *LPMD* pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir donné les moyens de faire ma Recherche durant le doctorat.

Je remercie aussi Francis DUJARDIN, mon co-directeur de thèse qui a apporté une contribution efficace dans la correction du manuscrit mais aussi dans la préparation de la soutenance orale. Je le remercie encore pour le poste de monitorat au Département Mesures Physiques de l'IUT de METZ (10/2008 – 06/2011).

Il serait quelque peu ingrat d'oublier Angela DELL qui a toujours assuré avec diligence et efficacité toutes les démarches administratives qui m'ont permis d'assister à plusieurs conférences mais aussi de pouvoir me déplacer chez les collaborateurs de l'équipe.

Je pense aussi à Jean-Luc Pierrot qui a été remarquablement efficace pour les mesures *AFM*. Je n'oublie pas aussi Jean-Paul DECRUPPE et toute son équipe « Colloïdes et rhéophysique » : Olivier GREFFIER, Lydiane BÉCU, Jean-Pierre GOBEAU et leur doctorante Rawiwan BANCHATHANAKIJ (Courage!).

Je pense aussi aux membres de l'équipe « Alliages et percolation » dirigée par O. PAGÈS : Andreï POSTNIKOV et le doctorant Rami HAJJHUSSEIN (Courage!).

Je n'oublie pas les membres de l'équipe « Métaux Liquides » dirigée par Jean-Georges GASSER : Clarice PERRIN-MOZET, Karim KHALOUK et le doctorant Mohamed MOUAS (Courage!).

Je pense aussi aux numériciens et théoriciens du premier étage du laboratoire : Hong XU, Jean-François WAX et René MESSINA.

Je n'oublie pas les membres du groupe de « Photoluminescence et *nanos* » dirigée par Jean-Pierre LAURENTI : Stéphane DALMASSO, Pascal FRANCHETTI et le doctorant Mathieu FREGNAUX (Courage!).

Je pense bien sûr aux membres du groupe de « Biophysique statistique » du *LPMC* : Hervé

MOHRBACH, Martin MÜLLER et le doctorant Osman KAHRAMAN (Courage!).

J'ai également une considération pour les anciens doctorants de l'Institut de Chimie, Physique et Matériaux : Filsan AHMED, Cédric FRANTZ, Jihane SOUHABI, Mohamed MANSOUR, Mickaël GILLIOT, Driss DAFRI, etc. ; mais aussi pour les autres allocataires de Recherche que j'ai rencontrés à travers le *CIES* de Lorraine et avec qui j'ai lié une certaine amitié et passé parfois des moments mémorables pendant les stages résidentiels du *CIES*, entre autres : Vincent DEMANGE, Constantinos MAKASSIKIS, Audrey BONJOUR, etc. .

Enfin je remercie ma famille qui m'a aussi permis d'être où je suis : mes parents, mes trois petits frères et ma grande soeur, mes deux oncles en FRANCE principalement. J'ai aussi une pensée très affectueuse envers la famille DELON : Jean-Yves, Marie-Christine, Arnaud et particulièrement ma Virginie, sans oublier notre petit Valentin qui connaît déjà beaucoup de choses.

Je dédie cette thèse à toutes les personnes qui ont eu un rôle déterminant dans ma formation du CP jusqu'au doctorat inclus, et plus généralement à toutes celles et ceux qui sont ouverts d'esprit. MERCI !

A METZ Technopôle, le 24 mai 2012
A.-S. KEITA

Abbréviations et conventions

Les différentes abbréviations qui seront rencontrées le plus souvent lors de la lecture du manuscrit sont rappelées ci-dessous :

- **AFM** : *Atomic Force Microscopy* pour microscope à force atomique.
- **a-Si** : *amorphous silicon* pour silicium amorphe.
- **BEMA** : BRUGGEMAN *Effective Medium Approximation* pour approximation du milieu effectif de BRUGGEMAN.
- **c-Si** : *crystalline silicon* pour silicium cristallin.
- **EMA** : *Effective Medium Approximation* pour approximation du milieu effectif.
- **ES** : Ellipsométrie Spectroscopique.
- **FB** : FOROUHI-BLOOMER.
- **MG** : MAXWELL-GARNETT.
- **NP-Si** : NanoParticules de Si.
- **PECVD** : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* pour dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.
- **PL** : PhotoLuminescence.
- **pc-Si** : *polycrystalline silicon* pour silicium polycristallin.
- **RBS** : RUTHERFORD *Backscattering Spectrometry* pour spectrométrie de RUTHERFORD des ions rétrodiffusés.
- **RMS** : *Root Mean Square* pour moyenne quadratique.
- **RTA** : *Rapid Thermal Annealing* pour recuit thermique rapide.
- **SCCM** : *Standard Cubic CentiMeter* pour centimètre cube standard.
- **SRSN** : *Silicon-Rich Silicon Nitride* pour nitrure de silicium enrichi en silicium.
- **SRSO** : *Silicon-Rich Silicon Oxide* pour nitrure de silicium enrichi en silicium.
- **TEM** : *Transmission Electron Microscopy* ; **EF-TEM** : *Energy Filtered Transmission Electron Microscopy* pour microscopie électronique en transmission filtrée en énergie.
- **TL** : TAUC-LORENTZ.

La modélisation des données d'ellipsométrie spectroscopique a été mise en œuvre à l'aide du logiciel DELTAPSI 2®. Les simulations ont été effectuées avec MATHEMATICA 5®.

La numérotation décimale anglo-saxonne est adoptée dans tout le manuscrit : par exemple nous écrivons « 1.2 » au lieu de « 1,2 ».

Liste des symboles

α : coefficient d'absorption (cm^{-1})
 A_i : amplitude de résonance de la transition i [modèles de *FB*, *TL*]
 A_r : atmosphère de recuit

B_i : énergie de résonance de la transition i [modèles de *FB*, *TL*]

χ : susceptibilité électrique
 χ^2 : critère de qualité du modèle optique obtenu par ellipsométrie
 C_i : élargissement de résonance de la transition i [modèles de *FB*, *TL*]

d : paramètre de taille des *NP-Si*
 D : dimensionnalité du nano-système
 Δ : angle ellipsométrique, déphasage ($^\circ$)

$\tilde{\epsilon}(E)$: fonction diélectrique
 $\langle \tilde{\epsilon}(E) \rangle$: pseudo-fonction diélectrique
 ϵ_0 : constante diélectrique statique
 E : énergie de photon (eV)
 $\vec{E}$: champ électrique
 $\vec{E}^{\text{loc}}$: champ électrique local
 E_g : énergie de *gap* (eV)
 E_i : énergie de la transition i (eV)
 E^{04} : énergie de *gap* optique (eV)

$f_{\text{NP-Si}}$: fraction volumique (en %)
 f_{osc} : force d'oscillateur

κ : polarisabilité d'une sphère
 k : coefficient d'extinction

λ : longueur d'onde du photon (nm)
 $\lambda - \text{par} - \lambda$: ajustement longueur d'onde par longueur d'onde

M_j : moment d'ordre j de ϵ_i

$\tilde{N}(E)$: indice de réfraction complexe
 n : indice de réfraction
 n_{eff} : nombre effectif d'électrons

$\vec{p}$: moment dipolaire
 $\vec{P}$: polarisation
 $P^2(E)$: élément de matrice dipolaire

$\tilde{\rho}$: rapport de coefficients de FRESNEL
 $\rho_{\text{DOS}}(E)$: densité d'états d'électrons
 R : rayon de la nanoparticule (nm)
 $\bar{R}$: rayon moyen de la nanoparticule (nm)
 R_0 : *max* de la distribution de taille
 R_Q : rapport de débit de gaz NH_3/SiH_4

σ : déviation standard (lognormale, $\emptyset$)
 σ_G : déviation standard (gaussienne, en nm)

t_c : durée de dépôt (min)
 t_r : durée de recuit (min)
 T : température de l'échantillon ($^\circ\text{C}$)
 T_r : température de dépôt ($^\circ\text{C}$)

x : stœchiométrie de SiN_x

Ψ : angle ellipsométrique, amplitude ($^\circ$)

Introduction et problématique de la Recherche

Le silicium cristallin (c-Si) est un matériau important du point de vue technologique notamment du fait de ses nombreuses applications en micro-électronique (*CMOS*, *MOS-FET*). Ainsi, ses propriétés optiques ont longtemps fait l'objet, dans les années 70 et 80, de nombreux travaux de Recherche pionniers [1] qui ont permis de bien connaître la nature de sa structure de bande ainsi que le comportement de sa fonction diélectrique [2]. Depuis le début des années 90, la découverte de la luminescence du silicium poreux a fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique [3, 4]. Le silicium poreux présente des propriétés de luminescence mais son instabilité a poussé les chercheurs à focaliser leurs travaux sur le silicium nanométrique contenu dans une matrice diélectrique, isolante. Les films minces composites à matrice diélectrique contenant des nanoparticules de silicium peuvent avoir des applications diverses en opto-électronique : cellules photovoltaïques de troisième génération, miroirs de BRAGG, lasers à semiconducteurs, etc.

Pour concevoir les composants ayant des propriétés optimales, l'élaboration (paramètres de dépôt et de recuit), la structure (fraction volumique, distribution de taille et de forme des nanoparticules), les propriétés optiques (l'énergie de *gap*, les fonctions diélectriques) doivent être bien maîtrisées. Parmi les différents moyens de caractérisation de ce genre de nanostructures, l'optique offre les avantages d'être non destructive, de donner accès aux propriétés électroniques du matériau et d'être relativement peu coûteuse à mettre en œuvre. Nous trouvons dans la littérature un nombre important d'études relatives à la caractérisation optique de nanocristaux isolés par mesures de photoluminescence et un certain nombre concerne les mesures d'absorption/réflexivité. Il existe néanmoins très peu de rapports d'une part sur les nanostructures non-isolées comme c'est le cas dans nos échantillons, et d'autre part sur l'utilisation de l'ellipsométrie comme technique d'analyse de leurs propriétés optiques par réflexion. Le peu de travaux réalisés sur la caractérisation des nanocristaux par cette technique laisse entrevoir un champ de Recherche assez vaste et novateur pour que de fructueuses collaborations puissent s'établir entre spécialistes de synthèse et de caractérisation optique.

Au sein du Laboratoire de Physique des Milieux Denses (*LPMD*), l'équipe *Ellipsométrie* s'est spécialisée dans le développement de plusieurs ellipsomètres à éléments tournants [5, 6]. Ces instruments ont permis de caractériser plusieurs systèmes complexes nanostructurés, apportant de la sorte divers problèmes physiques intéressants à résoudre par la technique d'ellipsométrie. Ainsi par exemple, nous pouvons citer l'investigation sur l'anisotropie optique des nanocristaux de cobalt qui a été abordée dans la thèse de M.

GILLIOT. Dans les échantillons analysés, les nanoparticules de cobalt implantées ont à la fois une forme sphérique et ellipsoïdale du fait de l'orientation du faisceau d'ions irradiant la matrice de silice. Cette anisotropie de forme est associée à une anisotropie optique qui est explorée par ellipsométrie généralisée [7, 8]. Parallèlement, les Recherches ont été étendues vers des nanocristaux semiconducteurs tels que le silicium et le germanium formés par implantation ionique dans une matrice de SiO_2 . Cela a fait l'objet de la thèse de M. MANSOUR. Dans cette dernière, les propriétés optiques de nanocristaux de Si, dont la distribution dans la couche présente soit un profil gaussien soit un profil plat, ont été déterminées principalement par ellipsométrie spectroscopique [9, 10]. Plus récemment, la thèse de F. AHMED a porté sur l'étude des propriétés optiques des nanocristaux de ZnTe, ZnS et ZnS :Mn également fabriqués par implantation ionique dans la silice. Des évolutions intéressantes de la fonction diélectrique des nanocristaux sous l'effet de la dose d'implantation ont pu être mises en évidence [11, 12].

Dans la présente étude les propriétés optiques des nanoparticules de silicium formées dans deux types de matrices diélectriques que sont la silice et le nitrure de silicium sont déterminées. Ce travail a été mené dans le cadre de collaborations, d'une part avec l'équipe *Matériaux et concepts pour le photovoltaïque inorganique* de l'INESS¹, à Strasbourg, et d'autre part avec l'équipe *Nanomatériaux* de l'IJL², à Nancy. Notre technique de prédilection est de nouveau employée pour déterminer les propriétés physiques d'intérêt concernant les couches composites de nitrure de silicium enrichi en silicium mais aussi des nanostructures qu'elles contiennent. A la différence des thèses précédentes, la matrice de nitrure de silicium représente une des « nouveautés » introduites puisqu'elle n'a pas été étudiée au sein de l'équipe. De plus la caractérisation des propriétés optiques de nanoparticules dans une telle matrice n'a fait l'objet que de très peu de Recherches. Pourtant, le nitrure de silicium posséderait plusieurs avantages par rapport à la silice. En effet, il permet d'une part une meilleure passivation des nanoparticules de Si. Par ailleurs, sa largeur de bande interdite qui est plus petite que celle de SiO_2 permet une meilleure injection des porteurs de charges.

La problématique globale soulevée par notre sujet de Recherche au cours du doctorat revêt donc plusieurs facettes, que nous pouvons décrire à travers ces quelques interrogations : quelles informations intéressantes peut révéler l'ellipsométrie spectroscopique sur les propriétés optiques des films composites monocouches de nitrure de silicium enrichi en silicium ? Les effets de taille sur la fonction diélectrique des nanoparticules sont-ils aussi manifestes que dans une matrice de silice ? Dans quelle mesure les propriétés optiques des nanoparticules de Si sont-elles modifiées lorsque des configurations multicouches sont envisagées ? Les théories de milieux effectifs de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT sont-elles toujours adaptées dans le cas de nos systèmes ? Est-il possible de rendre compte d'une description physique plus juste de nos ensembles de nanoparticules en introduisant explicitement la notion de taille et de distribution de taille des nanoparticules ?

Ainsi pour tenter de répondre aux différentes questions soulevées précédemment, ce mémoire de thèse est partagé en six chapitres.

Le premier chapitre introduit la problématique de Recherche. Après avoir défini les

1. Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes.

2. Institut Jean Lamour.

grandeurs fondamentales pour notre étude, nous rappelons les propriétés optiques de principales formes connues du silicium. Un parallèle est établi entre les propriétés de luminescence des nanocristaux de silicium et leurs propriétés diélectriques. Ce chapitre se termine par la présentation de quelques résultats de simulations atomistiques.

Le second chapitre présente la principale technique de caractérisation employée dans cette étude. Il introduit le principe de l'ellipsométrie spectroscopique puis décrit les différents modèles de la fonction diélectrique utilisés pour la caractérisation des propriétés optiques de semiconducteurs mais également des nanocristaux de silicium. La méthode d'inversion longueur d'onde par longueur d'onde, qui constitue une alternative intéressante à l'usage des formules de dispersion, est également détaillée. S'ensuit une description des différentes approximations de mélange qui permettent de calculer les propriétés optiques de milieux composites. A la fin de ce chapitre nous présentons la méthode de modélisation mise en œuvre pour déterminer les propriétés diélectriques des nanoparticules de Si.

Le troisième chapitre met en avant les résultats de caractérisation ellipsométriques de films de nitrure de silicium enrichi en silicium. D'abord, les caractéristiques de la principale technique de dépôt des échantillons sont succinctement exposées. Une courte revue des propriétés optiques du nitrure de silicium (enrichi ou non en silicium) est donnée par la suite. Nous montrons aussi qu'il est, en partie, possible de prédire les propriétés physiques de nos films à partir de l'observation de la pseudo-fonction diélectrique. En outre, nous mettons en évidence une corrélation directe entre les valeurs de l'indice complexe effectif (n_{eff} , k_{eff}) et l'observation des nanoparticules par microscopie électronique. En fin de chapitre, nous présentons quelques résultats d'ellipsométrie infrarouge de nos couches.

Le quatrième chapitre donne les résultats de modélisation des propriétés diélectriques des nanoparticules de Si dans le nitrure de silicium. L'influence de différentes conditions d'élaboration sur le bord d'absorption ainsi que sur l'évolution des transitions optiques des nanoparticules est analysée. Une attention particulière est également portée sur la constante diélectrique réelle aux faibles énergies, dont la dépendance avec la taille a déjà été explicitement démontrée théoriquement. Ce chapitre se termine par une étude des effets de la température sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si.

Le cinquième chapitre traite du problème de la distribution de taille dans les milieux composites qui revêt une importance particulière dans les systèmes que nous étudions à l'échelle nanométrique. L'introduction d'une distribution de taille apporterait une description plus réaliste de la fonction diélectrique des nanoparticules de silicium. Pour ce faire, une extension possible du modèle classique de MAXWELL-GARNETT est mise en avant. En particulier, nous décrivons un modèle de MAXWELL-GARNETT modifié – le modèle de BANYÁI-KOCH – que nous avons étendu au cas des systèmes composites étudiés dans ce travail. Il est montré comment une analyse comparative entre le modèle de MAXWELL-GARNETT modifié et celui de BRUGGEMAN permettrait d'obtenir une estimation de la dispersion en taille voire de la taille moyenne des nanoparticules de Si dans un échantillon donné.

Le sixième et dernier chapitre s'articule autour de la modélisation de multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ et $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ dans lesquelles les couches actives SiO_2 et SiN_x contiennent les nanoparticules de Si. Après avoir présenté l'intérêt de tels systèmes nous soulignons des difficultés de la modélisation ellipsométrique inhérente à la complexité de tels systèmes qui

sont composés de couches d'épaisseurs très minces (< 10 nm). Dans la suite, les résultats de la modélisation de ces différentes multicouches sont données, les propriétés optiques des nanoparticules de Si pour de telles configurations de films composites sont présentées et discutées.

Chapitre 1

Fonction diélectrique et luminescence des nanoparticules de silicium

Dans ce premier chapitre nous rappelons d'abord succinctement les principales grandeurs et notions qui seront employées tout au long du manuscrit : la polarisabilité, la constante/fonction diélectrique. Nous décrivons quelques propriétés physiques importantes liées à la fonction diélectrique telles que les relations de KRAMERS-KRONIG, la force d'oscillateur ainsi que la structure électronique. Nous présentons aussi comment la fonction diélectrique complexe est reliée aux autres paramètres optiques d'intérêt tels que l'indice de réfraction, les coefficients d'extinction et d'absorption (section 1.1). Par la suite, nous détaillons les propriétés diélectriques bien connues et maîtrisées des principales formes du silicium : cristallin, polycristallin, microcristallin, amorphe et poreux (section 1.2). Ensuite, nous rappelons quelques résultats concernant la luminescence des nanoparticules de Si (section 1.3) et essayons d'établir une correspondance avec les propriétés optiques déterminées par ellipsométrie spectroscopique (section 1.4). Nous terminons ce chapitre par une présentation de quelques méthodes de simulations atomistiques (*ab initio*, liaisons fortes) couramment employées par les théoriciens pour calculer les propriétés optiques de nanocristaux de Si. Quelques comparaisons des résultats obtenus par ces simulations avec ceux déduits de l'ellipsométrie spectroscopique sont fournies (section 1.5).

1.1 Les grandeurs fondamentales de notre étude : polarisabilité et fonction diélectrique

L'hypothèse est faite que le milieu matériel constitué de l'ensemble {inclusions + matrice} dans lequel se produisent les interactions inclusions-inclusions et inclusions-matrice est continu, *id est* avec les caractéristiques suivantes :

1. continu : les propriétés électromagnétiques caractéristiques du milieu sont des fonctions continues ;
2. linéaire : les propriétés diélectriques sont indépendantes du champ électrique $\vec{E}$ pour de faibles valeurs de celui-ci ;

3. homogène : les conditions de continuité et de linéarité sont vérifiées en tout point et les propriétés diélectriques ne dépendent pas de la position dans le solide ;
4. isotrope : les conditions de continuité et de linéarité sont valides dans toutes les directions de l'espace pour les microstructures étudiées.

1.1.1 Polarisabilité et polarisation d'une sphère

Nous débutons notre exposé à l'échelle microscopique (atomique) par la description de la grandeur fondamentale pour notre étude qui est la polarisabilité κ d'un matériau. Elle est reliée au champ électrique local E^{loc} sur l'atome ainsi qu'à son moment dipolaire p par la formule [13, 14] :

$$\kappa = \frac{p}{E^{\text{loc}}} . \quad (1.1.1)$$

Le moment dipolaire $\vec{p}$ s'écrit aussi [13, 14] :

$$\vec{p} = \sum_j q_j \cdot \vec{r}_j , \quad (1.1.2)$$

où q_j est la charge de l'atome j et $\vec{r}_j$ sa position dans le réseau. Le champ électrique local $\vec{E}^{\text{loc}}$ est égal à la somme du champ macroscopique et de la polarisation due aux autres atomes du milieu [13, 14] :

$$\vec{E}^{\text{loc}} = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \cdot \vec{P} , \quad (1.1.3)$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique macroscopique.

La polarisation d'un milieu matériel $\vec{P}$ est définie comme étant le moment dipolaire par unité de volume [13, 14] :

$$\vec{P} = \sum_j n_j \cdot \vec{p}_j = \sum_j n_j \cdot \kappa \cdot \vec{E}_j^{\text{loc}} , \quad (1.1.4)$$

où n_j est la concentration en atomes j et $\vec{E}_j^{\text{loc}}$ est le champ local de l'atome j .

Dans le cas d'un diélectrique, l'effet du champ électrique $\vec{E}$ engendre l'apparition de plusieurs types de polarisation : électronique, atomique ou ionique et orientationnelle [15]. La polarisation électronique se traduit par la déformation des charges positives et négatives. La polarisation atomique ou ionique relève du mouvement des atomes et ions dans le milieu. La polarisation orientationnelle, quant à elle, est due à l'orientation, sous l'action du champ électrique externe, du moment dipolaire électrique de l'atome. Dans la gamme d'énergie comprise entre 0.6 et 6.5 eV, c'est la polarisabilité électronique qui contribue essentiellement à l'évolution de la constante diélectrique, la participation des polarisabilités ionique et orientationnelle étant négligeables à cause de l'inertie des atomes et ions.

1.1.2 Constante diélectrique d'un milieu matériel

La constante diélectrique ou permittivité diélectrique est la grandeur physique tensorielle qui permet de décrire la matière à l'échelle mésoscopique [16]. Elle traduit la réponse du milieu matériel suite à l'application d'un champ électrique. La constante diélectrique dépend de l'assemblage des atomes dans le matériau. La constante diélectrique s'exprime en fonction du champ électrique macroscopique et de la polarisation selon [13, 14, 16] :

$$\epsilon \equiv \frac{\epsilon_0 \cdot E + P}{\epsilon_0 \cdot E} = 1 + \chi, \quad (1.1.5)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide (en F/m) qui équivaut à $\epsilon_0 = 1/\sqrt{\mu_0 \cdot c^2} \approx 8.854 \times 10^{-12}$ F/m. La susceptibilité électrique χ est définie par [13, 14] :

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 \cdot E} = \frac{\sum_j n_j \cdot \kappa_j}{\epsilon_0 - \frac{1}{3} \cdot \sum_j n_j \cdot \kappa_j}, \quad (1.1.6)$$

A partir des équations précédentes (1.1.5) et (1.1.6), il est possible de montrer que la polarisabilité d'une inclusion sphérique, de rayon R (en nm) et de constante diélectrique ϵ_1 , placée dans une matrice (milieu hôte) de constante diélectrique ϵ_2 , est définie par [17] :

$$\kappa = R^3 \cdot \epsilon_2 \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}, \quad (1.1.7)$$

La formule précédente indique que la polarisabilité a la dimension d'un volume et augmente avec le volume de l'inclusion. De plus, le milieu hôte a une influence non négligeable sur la polarisabilité des inclusions : lorsque la matrice devient plus dispersive alors la polarisabilité des inclusions a tendance à s'intensifier.

1.1.3 Fonction diélectrique dépendant de la fréquence

■ Fonction diélectrique complexe : *absorption* et *dispersion*

Lorsque le champ électrique traverse un milieu matériel dispersif avec des fréquences du même ordre de grandeur que les fréquences propres de vibration électroniques ou moléculaires de ce milieu, alors la constante diélectrique réelle ϵ , introduite précédemment, devient une fonction de l'énergie (la fréquence) des photons incidents¹. De plus lorsque ce même milieu de propagation est absorbant, la fonction diélectrique s'exprime alors sous la forme complexe $\tilde{\epsilon}(E)$, et nous adoptons la convention suivante pour la décrire [18, 19] :

$$\tilde{\epsilon}(E) = \epsilon_r(E) + i \cdot \epsilon_i(E), \quad (1.1.8)$$

où E (en eV) est l'énergie du photon incident.

1. La vitesse de phase de l'onde dans le milieu n'est plus proportionnelle au vecteur d'onde mais dépend également de la fréquence.

LANDAU *et al.* ont montré que dans le cas de champs périodiques, la fonction diélectrique peut également s'exprimer comme une fonction de la fréquence du champ électromagnétique [19] :

$$\epsilon(E) = 1 + \int_0^\infty f(\tau) \exp(i E \tau) d\tau, \quad (1.1.9)$$

où $f(\tau)$ est une fonction dépendant du temps τ et des propriétés du matériau. A partir des formules (1.1.8) et (1.1.9), il est possible de prouver que les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe sont respectivement des fonctions paire et impaire de l'énergie [19] :

$$\epsilon_r(-E) = \epsilon_r(E) \quad \text{et} \quad \epsilon_i(-E) = -\epsilon_i(E). \quad (1.1.10)$$

■ Relations de KRAMERS-KRONIG et principe de causalité

Les relations de KRAMERS-KRONIG sont nécessaires pour toute exploitation et analyse correcte du résultat issu de la modélisation en ellipsométrie spectroscopique. Nous en rappelons ci-dessous la formule dans le cas de la fonction diélectrique réelle [19, 20] :

$$\boxed{\epsilon_r(E) = \epsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} \cdot P \int_{E_g}^\infty \frac{\xi \cdot \epsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi}, \quad (1.1.11)$$

où $\epsilon_r(\infty)$ est la constante diélectrique réelle haute fréquence, E_g est l'énergie de gap du matériau analysé, ξ est une variable muette d'intégration ayant la même dimension que l'énergie du photon E , et P est la valeur principale de CAUCHY de l'intégrale contenant les résidus des pôles de l'intégrande situés sur l'axe réel et dans la moitié inférieure du plan complexe.

Ces formules peuvent également être étendues aux autres types de fonctions complexes de réponse optique tels que la conductivité optique, l'indice de réfraction complexe et la susceptibilité. Les relations de KRAMERS-KRONIG permettent de vérifier que la fonction diélectrique obtenue est bien physique [20]. En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Comme en a si bien discuté TOLL [21], les fonctions $\epsilon_r(E)$ et $\epsilon_i(E)$ sont reliées par le principe de causalité, c'est-à-dire qu'un système ne peut produire de fonction réponse avant l'excitation qui en est la cause. Sur l'allure de la fonction diélectrique, la causalité se traduit par [19, 20] :

1. $\epsilon_i(E) = 0 \forall E < E_g$,
2. $\epsilon_r(E) \rightarrow 1$ lorsque $E \rightarrow \infty$.

Ce point est essentiel notamment lorsque la fonction diélectrique est déduite par la méthode d'inversion numérique longueur d'onde par longueur d'onde.

■ Correspondances avec d'autres fonctions optiques d'intérêt

La fonction diélectrique est un paramètre physique fondamental pour l'étude de l'interaction lumière-matière mais son utilisation se limite souvent à la communauté des physiciens du solide : en effet, les opticiens et les technologues du photovoltaïque emploient plutôt l'indice de réfraction. Par ailleurs, pour mieux quantifier les propriétés

absorbantes d'un matériau, l'emploi du coefficient d'absorption s'avère plus aisé. Nous donnons ci-dessous les correspondances entre ces différentes grandeurs².

Lien avec l'indice de réfraction complexe $\tilde{N}(E)$ La fonction diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}(E)$ est reliée à l'indice de réfraction complexe $\tilde{N}(E)$ à travers les relations suivantes [18, 22] :

$$\boxed{\tilde{\epsilon}(E) = \tilde{N}^2(E) = [n(E) + i k(E)]^2}, \quad (1.1.12)$$

où $n(E)$ est l'indice de réfraction et $k(E)$ le coefficient d'extinction. A partir de la formule précédente, il est possible de relier les parties réelle et imaginaire de $\tilde{\epsilon}(E)$ à celles de $\tilde{N}(E)$. Il vient alors :

$$\begin{cases} \epsilon_r(E) = n^2(E) - k^2(E), \\ \epsilon_i(E) = 2 n(E) \cdot k(E). \end{cases} \quad (1.1.13)$$

En utilisant les équations (1.1.10) et (1.1.13), nous pouvons constater que $n(E)$ et $k(E)$ obéissent aux relations de symétrie suivantes par rapport à l'énergie :

$$n(-E) = n(E) \quad \text{et} \quad k(-E) = -k(E). \quad (1.1.14)$$

Lien avec le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ Le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ traduit la perte d'énergie d'un faisceau lumineux traversant une épaisseur donnée de matière absorbante. Le coefficient d'absorption est relié au coefficient d'extinction $k(E)$, que nous avons introduit précédemment, par la relation [18, 19] :

$$\boxed{\alpha(E) = 4\pi \cdot \frac{k(E)}{\lambda} = 2\pi \cdot \frac{1}{n(E) \cdot \lambda} \cdot \epsilon_i(E)}, \quad (1.1.15)$$

où λ (en nm) est la longueur d'onde du photon incident. Dans la suite du manuscrit, nous employons principalement les grandeurs diélectriques $[\epsilon_r(E), \epsilon_i(E)]$ pour décrire les propriétés optiques des nanoparticules, et nous faisons appel aux indices optiques $[n(E), k(E)]$ seulement lorsque cela sera nécessaire.

■ Techniques de mesure de la fonction diélectrique macroscopique

Pour déterminer la fonction diélectrique macroscopique $\tilde{\epsilon}(E)$, plusieurs techniques expérimentales peuvent être employées [23]. Ainsi les plus importantes d'entre elles qui ont été utilisées dans le cadre de l'étude des propriétés optiques des nanoparticules de silicium sont rappelées ci-dessous :

1. la spectroscopie d'absorption optique qui permet de calculer directement $\alpha(E)$, grandeur elle-même reliée à $\tilde{\epsilon}(E)$ par l'équation (1.1.15) ;
2. la réflectivité qui permet de déterminer le coefficient $R(E)$ lui-même relié à $\tilde{\epsilon}(E)$ par : $R(E) = \left| \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}(E)} - 1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}(E)} + 1} \right|^2$;

2. Il existe aussi une relation entre fonction diélectrique et conductivité optique que nous pouvons retrouver, par exemple, dans le Chapitre 1 de la référence [18].

3. la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons *EELS* (pour *Electron Energy Loss Spectrometry*) qui permet d'évaluer la grandeur $-\Im m_{\frac{1}{\epsilon(E)}}$;
4. et enfin l'ellipsométrie spectroscopique que nous étudions plus en détail à partir du chapitre 2 de ce mémoire.

■ Moments de la fonction diélectrique imaginaire

Définition Le moment M_j d'ordre j de la fonction diélectrique imaginaire ϵ_i est défini par [2, 19] :

$$M_j = \int_0^\infty dE \epsilon_i \cdot E^j. \quad (1.1.16)$$

Constante diélectrique statique ϵ_0 L'ordre -1 du moment de la fonction diélectrique est relié à la constante diélectrique statique ϵ_0 par [2] :

$$M_{-1} = \frac{\pi}{2} \cdot [\epsilon_0 - 1]. \quad (1.1.17)$$

Règle de somme et nombre effectif d'électrons $n_{\text{eff}}(E)$ Le nombre effectif d'électrons $n_{\text{eff}}(E)$ est associé à l'ordre 1 du moment de la fonction diélectrique imaginaire. Il est donné par (en unités cgs) [22, 23] :

$$n_{\text{eff}}(E) = \frac{m_e}{2\pi^2 e^2} \int_0^E dE' E' \cdot \epsilon_i(E'), \quad (1.1.18)$$

où e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron et E' est une variable muette ayant la dimension d'une énergie.

Force d'oscillateur de l'exciton et de la nanoparticule La notion de force d'oscillateur f_{osc} a été introduite pour quantifier l'intensité d'une transition donnée [19, 20, 22]. Pour un système atomique, la force d'oscillateur satisfait à une règle de somme donnée par [22, 23] :

$$\int_0^\infty dE f_{\text{osc}}(E) = N_e, \quad (1.1.19)$$

où N_e est la densité d'électrons du système.

WANG et HERRON ont montré que pour un exciton, la force d'oscillateur $f_{\text{osc}}^{\text{e-h}}$ peut s'écrire comme [24] :

$$f_{\text{osc}}^{\text{e-h}} = \frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot \Delta E \cdot |\mu^2| \cdot |U(0)|^2, \quad (1.1.20)$$

où : ΔE est l'énergie de transition associée, μ est le moment de la transition dipolaire et $|U(0)|^2$ est le facteur de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. A partir de la grandeur $f_{\text{osc}}^{\text{e-h}}$, il est possible de déduire la force d'oscillateur totale de la nanoparticule $f_{\text{osc}}^{\text{NP}}$ qui détermine la durée de vie radiative de l'exciton. De plus, la force d'oscillateur par unité de volume $f_{\text{osc}}^{\text{NP}}/V$ (où V est le volume de la nanoparticule) a une influence sur le coefficient d'absorption α de la nanoparticule, et par conséquent sur ϵ_i

donnons également la structure de bande d'un nanocristal de Si de 41 atomes ($\propto 1.2$ nm), d'après un calcul *ab initio* effectué par WEISSKER *et al.* [26], et sur laquelle nous reviendrons plus loin dans la discussion. La structure de bande de c-Si est marquée par la présence de plusieurs transitions interbandes directes dont les plus importantes sont E_1 , E'_0 , E_2 et E'_1 (cf. figure 1.1). L'énergie de gap de c-Si est de 1.12 eV à température ambiante. Cette énergie de gap est associée à une transition indirecte, assistée par phonon, entre le plus haut niveau de la bande de valence et le plus bas état de la bande de conduction (transition E_g^{ID} sur la figure 1.1).

La structure de bande électronique du silicium est étroitement liée à la partie imaginaire de sa fonction diélectrique $\epsilon_2^{(\text{c-Si})}(E)$. Les travaux pionniers de CARDONA [2] et d'ASPINES [1] ont permis d'appréhender la fonction diélectrique du silicium cristallin. La figure 1.3 en expose l'évolution. La fonction diélectrique imaginaire s'exprime en fonction de la densité d'états joints $J_{vc}(E)$ par [2, 27] :

$$\epsilon_2^{(\text{c-Si})}(E) = \frac{e^2}{\pi m^2} \cdot \frac{1}{E^2} \cdot P^2(E) \cdot J_{vc}(E), \quad (1.2.1)$$

ce qui se re-écrit sous la forme :

$$\epsilon_2^{(\text{c-Si})}(E) = \frac{e^2}{\pi m^2} \cdot \frac{1}{E^2} \cdot P^2(E) \cdot \int_s \frac{dS}{\left| \nabla_{\vec{k}} \left[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) \right] \right|}, \quad (1.2.2)$$

où : $P(E)$ est l'élément de matrice dipolaire de la transition optique, $E_c(\vec{k})$ et $E_v(\vec{k})$ sont les niveaux occupés des bandes de conduction et de valence, et S représente la surface de différence d'énergie constante. Lorsque le dénominateur de l'intégrande $\left| \nabla_{\vec{k}} \left[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) \right] \right|$ est nul alors la fonction diélectrique est marquée par la présence d'un point critique aussi dénommé singularité de VAN HOVE. L'énergie de gap de c-Si vaut 1.12 eV à température ambiante. Les points critiques principaux de la fonction diélectrique de c-Si sont associés aux transitions interbandes mentionnées ci-dessus et localisés aux énergies de transition E_1 à 3.4 eV, E_2 à 4.26 eV, et E'_1 à 5.1 eV.

1.2.2 Silicium polycristallin

Le silicium polycristallin (pc-Si) est généralement fabriqué par dépôt chimique en phase vapeur (*CVD* pour *Chemical Vapour Deposition*). Il est constitué de plusieurs cristallites dont la forme et la taille diffèrent d'un grain à un autre mais reste comprise entre 1 μm et 1 mm. Ces grains sont orientés de manière aléatoire dans le matériau.

La fonction diélectrique de pc-Si est donnée à la figure 1.3. Elle est marquée par une transition principale à 4.1 eV et un épaulement à 3.5 eV. JELLISON *et al.* ont caractérisé deux formes de silicium polycristallin élaborés par *CVD* : l'un à petit grain et l'autre dopé As et qui possède de plus larges grains [28]. Ils ont montré que ses propriétés optiques ne peuvent être décrites correctement par l'utilisation d'un modèle comprenant un mélange de Si cristallin, Si amorphe et de vide dans un milieu effectif de type BRUGGEMAN³.

3. Nous abordons en détail les approximations de milieux effectifs à la section 2.4 du chapitre 2.

1.2.3 Silicium microcristallin

Le silicium microcristallin (μc -Si) est élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*PECVD* pour *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Dans le Si microcristallin, la taille des cristallites est plus petite que dans le polycristallin ($< 1\mu m$). Comme pour pc-Si, l'arrangement des atomes dans μc -Si est également désordonné.

Du point de vue optique, la structure du silicium microcristallin est souvent modélisée par un mélange {a-Si + c-Si + vide} [29, 30]. La fonction diélectrique du silicium microcristallin obtenue par KANG *et al.* [31] est donnée à la figure 1.3 : elle rappelle un peu celle du silicium polycristallin, avec le même épaulement caractéristique autour de 3.5 eV. Par ailleurs, TOUIR et ROCA I CABARROCAS ont développé une méthode pour calculer la fonction diélectrique du silicium (et d'autres semiconducteurs) microcristallins [32]. Ces auteurs démontrent ainsi à l'aide de leur formalisme que la taille finie des cristallites ainsi que le désordre structural conduisent à des changements de la fonction diélectrique du silicium microcristallin par rapport au silicium cristallin. Le silicium microcristallin intrinsèque est aussi caractérisé par une large absorption qui pourrait être due à la présence d'effets de contrainte [30].

1.2.4 Silicium amorphe

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) est généralement élaboré par *PECVD* (décomposition radiofréquence du silane). Dans le silicium amorphe les atomes de Si sont orientés aléatoirement : il n'y a donc pas d'ordre cristallographique ni de périodicité spatiale à longue portée. Le silicium amorphe possède un ordre à courte distance uniquement. La structure électronique de a-Si comporte de nombreux états quantiques dans le gap dus à l'existence de liaison pendantes.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique du silicium amorphe, $\epsilon_2^{(a-Si)}(E)$, est reliée à la densité d'états joints par la relation [2, 27] :

$$\epsilon_2^{(a-Si)}(E) \propto \frac{1}{E^2} \cdot P^2(E) \cdot \int_s dE' N_v(E) \times N_c(E + E'), \quad (1.2.3)$$

où : $N_v(E)$ et $N_c(E)$ sont respectivement les nombres d'électrons dans les bandes de valence et de conduction. L'énergie de gap de a-Si varie entre 1.3 et 1.6 eV selon la méthode d'élaboration mise en œuvre [33]. La fonction diélectrique de a-Si est caractérisée par la présence d'un seul large pic d'absorption localisé à 3.74 eV comme représenté à la figure 1.3.

Bien qu'elle ne soit pas aussi remarquable que celle du silicium cristallin, la fonction diélectrique du silicium amorphe présente un intérêt certain car elle a été à la base de nombreux développements de modèles physiques tels que ceux des formules de dispersion de semiconducteurs amorphes (que nous verrons au chapitre 2) ou encore du célèbre modèle des liaisons tétraèdres ou *Random Bonding Model* (que nous mentionnerons au chapitre 3).

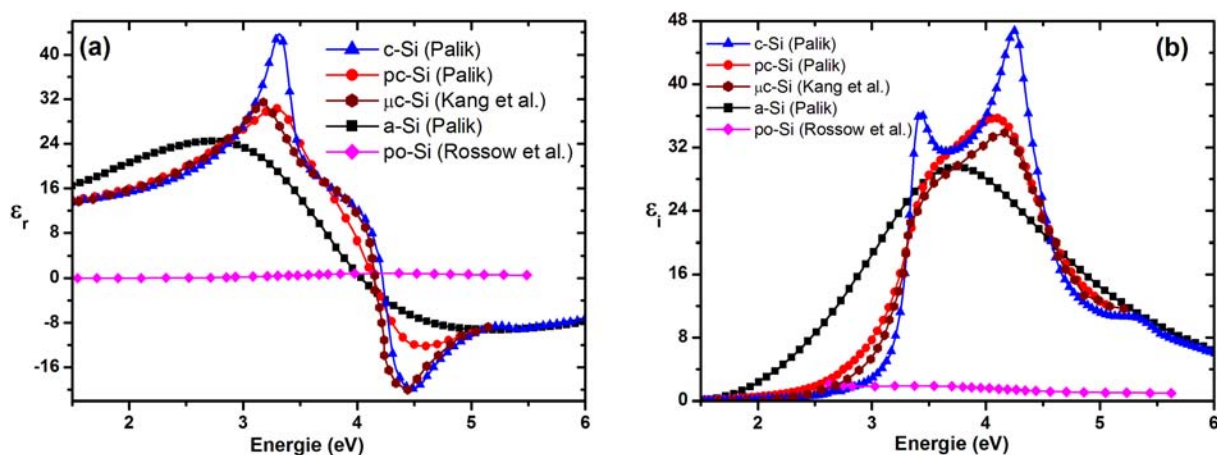


FIGURE 1.3: Fonction diélectrique (a) réelle et (b) imaginaire du silicium cristallin, polycristallin (à petits grains) et amorphe d'après PALIK [23]; microcristallin d'après KANG *et al.* [31]; et poreux à 75% d'après ROSSOW *et al.* [34].

1.2.5 Silicium poreux

Le silicium poreux (po-Si) est obtenu par dissolution électrochimique dans HF ou anodisation d'un wafer de silicium monocristallin. La porosité peut alors varier entre 40% et 85%. Selon le dopage du substrat et le diamètre des pores, la structure peut être de type micro-, méso- ou macroporeuse. Dans un tel matériau, les cristallites ont des dimensions comprises entre 1 nm et la dizaine de nanomètre.

Nous donnons à la figure 1.3 l'allure de la fonction diélectrique d'un échantillon de Si présentant une porosité de 75% déterminée par ROSSOW *et al.* [34]. La fonction diélectrique correspondante est très fortement réduite par rapport à celles des autres formes du silicium et elle est légèrement décalée vers les hautes énergies. ROSSOW *et al.* ont montré que les effets de taille finie et la relaxation de la conservation du vecteur $\vec{k}$ conduisent, entre autres, à un élargissement des structures associées aux transitions optiques [34].

■ Evolution de la fonction diélectrique du silicium

La figure 1.3 montre les parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique de c-Si, pc-Si, μ c-Si et a-Si. En partant de c-Si à a-Si, donc en augmentant le désordre du matériau, nous observons, d'une part, un décalage vers le rouge de la transition principale ainsi qu'une diminution de l'amplitude du pic d'absorption. D'autre part, comparativement au Si cristallin ou polycristallin, l'élargissement du pic d'absorption est beaucoup plus marqué dans le cas de l'amorphe et s'accompagne d'une réduction de l'amplitude de la fonction diélectrique. Nous pouvons également remarquer qu'aux faibles énergies, la fonction diélectrique du silicium amorphe possède une valeur plus élevée que celle du cristallin ou du polycristallin. Ceci peut s'expliquer en partie par la contribution des états en queues de bandes. Sur la même figure, nous voyons également que l'effet d'une porosité dans le réseau du silicium se traduit par une réduction significative de l'amplitude de la

fonction diélectrique.

1.2.6 Silicium nanométrique

Traisons à présent le silicium nanométrique qui est la forme de silicium à laquelle nous allons prêter toute notre attention par la suite dans le manuscrit. Ici, le silicium nanométrique est composé de grains ayant une taille (diamètre) moyenne bien inférieure à 10 nm. La nature du silicium nanométrique pourrait être décrite comme un mélange de silicium amorphe et de silicium cristallin confinés ; les paramètres de recuits des films composites permettant d'influencer la fraction cristalline.

■ Relation entre la taille des nanoparticules de Si et le nombre d'atomes de Si

La taille $2R$ d'une nanoparticule de Si supposée sphérique est connectée au nombre total d'atomes N_{tot} qu'elle contient par la formule écrite ci-dessous [35] :

$$\boxed{2R = a_{\text{rés}} \cdot \left(\frac{3N_{\text{tot}}}{4\pi} \right)^{1/3}}, \quad (1.2.4)$$

où $a_{\text{rés}}$ est la constante de réseau de c-Si ($a_{\text{rés}} = 0.357$ nm). Plus que le rayon de la nanoparticule, la formule (1.2.4) nous montre que la véritable grandeur régissant les effets de taille intrinsèques sur les propriétés optiques d'une nanoparticule est donnée par le nombre d'atomes total N_{tot} qui la composent. Cette remarque rejoint en quelque sorte le principe des calculs *ab initio* dans lesquels c'est le nombre d'atomes de Si, plutôt que leur diamètre, qui est la grandeur de référence employée pour analyser les effets dûs à la réduction de taille sur les propriétés optiques des nanocristaux de Si, comme cela est illustré, par exemple, à la figure 1.10 sur laquelle nous reviendrons.

Le tableau 1.1 donne un aperçu quantitatif de la correspondance entre le nombre total d'atomes N_{tot} , le nombre d'atomes en surface N_{surf} et le diamètre $2R$ de la nanoparticule. La plupart des travaux portant sur la caractérisation par photoluminescence et/ou ellipsométrie spectroscopique de nanocristaux de silicium ont étudié des systèmes ayant des tailles moyennes généralement comprises entre 2 et 5 nm pour un nombre d'atomes variant donc entre 239 et 3127 atomes de Si. Par ailleurs, nous notons qu'en-dessous de $N = 147$, la taille des nanoparticules de Si devient trop petite pour pouvoir être visible dans un microscope de type *EF-TEM* dont la limite de détection usuelle avoisine les 2 nm. En outre, le rapport entre le nombre d'atomes en surfaces N_{surf} et le nombre d'atomes total N_{tot} est inversement proportionnel au rayon de la nanoparticule de Si [14] :

$$\boxed{\frac{N_{\text{surf}}}{N_{\text{tot}}} \simeq \frac{3a_{\text{rés}}}{R}}. \quad (1.2.5)$$

Aussi, le tableau 1.1 indique que dans le cas d'une nanoparticule de Si ayant une taille de 6.5 nm, 50% des atomes sont à la surface de la nanoparticule. Et ce pourcentage augmente avec la réduction de la taille : lorsque celle-ci est inférieure à 3 nm, il semble que la majorité

TABLE 1.1: Correspondance entre le nombre d'atomes total N_{tot} , le nombre d'atomes en surface N_{surf} et la taille (diamètre) $2R$ d'une nanoparticule de silicium.

Nombre d'atomes total N_{tot}	Taille de la nano- particule $2R$ (nm)	Nombre d'atomes en surface N_{surf}	$N_{\text{surf}}/N_{\text{tot}}$ (%)
5	0.576	—	—
17	0.866	—	—
41	1.16	—	—
83	1.47	—	—
147	1.78	—	—
239	2.09	—	—
729	3.03	—	—
1647	3.98	1348	82
3127	4.93	2066	66
7185	6.50	3601	50
26164	10.0	8524	33

des atomes subsistent en surface. Nous concevons donc aisément qu'à l'échelle nanométrique, deux phénomènes physiques de natures différentes prennent place et régissent le comportement des propriétés optiques d'absorption et d'émission des nanoparticules de Si. Dans la section 1.4.1 de ce chapitre, nous abordons d'une manière plus détaillée les effets que peuvent avoir le confinement quantique et les phénomènes de surfaces sur la fonction diélectrique des nanoparticules de Si⁴.

■ Du silicium cristallin ayant moins de 5 nm de diamètre

Nous avons vu précédemment que la nature cristalline du silicium affecte de manière significative les propriétés diélectriques de celui-ci. Au regard des considérations précédentes et particulièrement de la prépondérance des atomes surfaciques avec la diminution de la taille de la nanoparticule⁵ de silicium, nous pouvons judicieusement nous demander s'il existe une taille minimale pour que celle-ci soit (nano) cristalline. En effet, au fur et à mesure de la réduction de la taille, le diamètre de la nanoparticule équivaut seulement à quelques fois (au plus 10) la valeur de la constante de réseau du silicium cristallin. La cristallinité ou non de la nanoparticule pourrait donc également influencer l'évolution de ses propriétés optiques.

4. Un grand débat à ce sujet a lieu depuis plusieurs années sur l'origine de la luminescence des nanocristaux de Si. A ce titre, nous avons tenu à insérer ici l'opinion de KHURGIN *et al.* sur ce sujet [36] : « Since size of the NC[nanocrystallites]'s is of the same order of magnitude as the size of the exciton in the silicon oxide or siloxene, and/or the spatial extent of the surface state, the probability of electron-hole recombination determined by the volume in which they are confined, should be roughly the same for the exciton, surface state, defect, or quantum confinement. In this respect, making the distinction between the quantum confinement, surface state, and defect makes very little sense on the nanometer scale. »

5. Dans toute la suite du manuscrit nous employons le terme « nanoparticule » lorsque le silicium nanométrique subsiste sous un mélange de phases amorphe et cristalline, alors que le terme « nanocristal » sera utilisé lorsque tout le silicium nanométrique est cristallisé.

Une étude antérieure menée par LOSURDO *et al.* a montré, images *TEM* à l'appui, que le silicium dans une matrice de silicium amorphe peut être nanocristallin pour une taille de nanoparticule inférieure à 3 nm [37]. Dans le cas d'une matrice de silice, des franges de diffraction ont été observées par GALLAS *et al.* pour des nanocristaux de silicium ayant un diamètre moyen de 1 nm et obtenus après recuit à 1000°C [38]. Du point de vue d'une matrice de nitrure de silicium, DELACHAT *et al.* ont noté que certains films recuits à 1100°C contiennent des nanoparticules de Si, lesquelles sont partiellement cristallisées dès lors qu'elles atteignent un diamètre de 3 nm [39]. De plus, HIRASAWA *et al.* ont relevé que la température de transition d'une phase amorphe à une phase cristalline des nanocristaux décroît avec la taille de ceux-ci ; passant ainsi de 1273 K, pour une nanoparticule de 10 nm de diamètre, à 773 K lorsque la taille atteint 4 nm [40]. Ces derniers exemples nous incitent donc à penser que, malgré la réduction de la taille qui le caractérise, le silicium nanométrique semble conserver quelques propriétés du massif.

1.3 Luminescence du silicium nanométrique

Le silicium cristallin possède une très faible luminescence, ce qui est inhérent à la nature indirecte de son *gap* fondamental. Contrairement au précédent, le silicium nanométrique, que nous venons de décrire, présente des propriétés de photoluminescence dans le visible. Dans ce qui suit, nous exposons quelques un des nombreux phénomènes qui ont été mis en avant pour expliquer l'origine des propriétés de photoluminescence des nanocristaux de silicium. Nous présentons également quelques résultats de photoluminescence obtenus pour des nanocristaux de Si dans les matrices diélectriques de silice et de nitrure de silicium.

1.3.1 Origines possibles de la luminescence

Le spectre de photoluminescence du silicium nanométrique est généralement caractérisé par la présence d'une bande d'émission dans le visible. L'allure de la bande d'émission et sa position énergétique dépendent de la technique de déposition et des traitements thermiques effectués après le dépôt. L'intense pic de photoluminescence des nanocristaux de Si a été expliqué par la mise en jeu d'un ou plusieurs des mécanismes décrits ci-dessous :

1. le confinement quantique 3D des porteurs de charge photoexcités. L'influence du confinement quantique se traduit par l'augmentation de la valeur de l'énergie de *gap*, ce qui conduit à un décalage vers le bleu du pic d'émission. Dans le même temps, la règle de sélection du vecteur d'onde $\vec{k}$ n'est plus conservée [41] ;

Le rayon de BOHR de l'exciton a_B du silicium étant de l'ordre de 5 nm, plusieurs régimes de confinement deviennent alors possibles suivant la taille de la nanoparticule [17, 42] :

- (a) un régime de confinement fort lorsque $R \ll a_B$: dans ce cas l'énergie de confinement des porteurs de charge (qui varie en $\propto 1/R^2$) est plus grande que l'énergie d'interaction coulombienne (qui varie en $\propto -1/R$). Dans ce cas l'électron et le trou sont faiblement corrélés ;

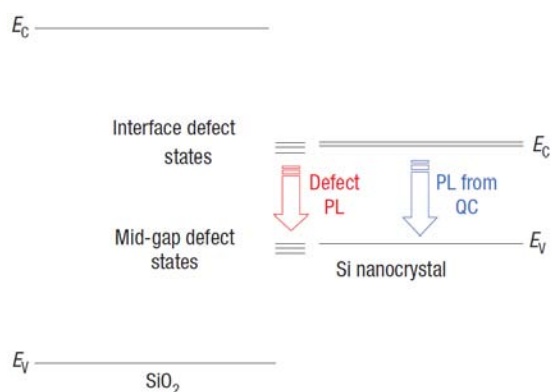


FIGURE 1.4: Contributions dues aux défauts et au confinement quantique dans le mécanisme de photoluminescence de nanocristaux de Si dans une matrice de SiO_2 , d'après GODEFROO *et al.* [45].

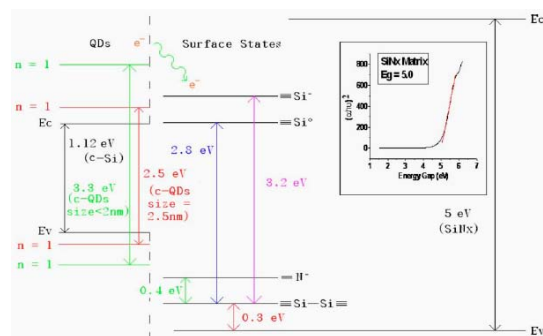


FIGURE 1.5: Niveaux d'énergie intervenant dans le mécanisme de photoluminescence du nitrure de silicium enrichi en silicium. Encart : spectre d'absorption typique du matériau correspondant. D'après LIN *et al.* [46].

- (b) un régime de confinement intermédiaire qui a lieu lorsque $R \approx a_B$;
- (c) enfin un régime de confinement faible lorsque $R \gg a_B$ et pour lequel c'est l'énergie coulombienne qui domine sur l'énergie de confinement. Dans ce régime, la paire électron - trou est fortement liée ;
2. les phénomènes de surface qui peuvent être dûs, comme nous l'avons abordé précédemment dans le commentaire du tableau 1.1, à la contribution prédominante des atomes de surface qui influencent alors les propriétés électroniques et optiques des nanocristaux. La présence de liaisons hydrogènes ou hydrures en surface Si-H_x sont également susceptibles d'induire la luminescence [43] ;
3. la présence de défauts radiatifs issus de la matrice ou des nanocristaux de Si [44] qui permettent des transitions optiques similaires à celles des hétérostructures semi-conductrices de type II. Ces défauts radiatifs sont associés à des niveaux d'énergie dans le *gap* au voisinage des bords de bande des nanocristaux [43, 44].

Pour illustrer les effets de ces différents mécanismes, nous présentons sur la figure 1.4 un extrait du travail de GODEFROO *et al.* [45]. Ces auteurs se sont appuyés sur des mesures de résonance de spin électronique et de magnéto-photoluminescence pour montrer que les défauts des nanocristaux de Si^6 constituent la source dominante d'émission de lumière par rapport à celle provenant du confinement quantique [45]. La contribution des défauts provient de niveaux d'énergie localisés près des bords de bande de conduction et de valence. En outre, selon les mêmes auteurs, il serait tout à fait possible de contrôler l'origine de la photoluminescence, notamment en alternant passivation par des atomes d'hydrogène, ce qui a pour objectif de supprimer les défauts, et illumination ultraviolette qui réintroduit l'émission par les défauts dans l'échantillon.

6. Leurs échantillons étaient constitués de 37 répétitions de bicouches $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Les nanocristaux de Si étudiés se localisaient dans les couches SiO_x . Leur forme était oblate, avec des dimensions de 3 nm dans le plan des couches et 1.5 nm perpendiculairement au plan des couches.

Dans ce qui suit, nous rappelons les résultats de quelques travaux de la littérature ayant combiné à la fois la caractérisation par photoluminescence et ellipsométrie spectroscopique.

1.3.2 Luminescence du silicium nanométrique dans la silice

Le spectre de photoluminescence des nanocristaux de Si dans une matrice de silice est caractérisé par un pic situé dans le domaine du visible entre 1.5 et 2 eV. Les spectres d'émission sont toujours assez larges ce qui pourrait traduire la présence, entre autre, d'une certaine distribution de taille dans de tels films composites. CHARVET *et al.* ont relevé une corrélation directe entre l'excès de silicium déterminé par ellipsométrie et la position du pic de photoluminescence qui est comprise entre 1.30 et 1.65 eV, et ce quelles que soient les conditions de dépôt des films [43, 47]. GALLAS *et al.* ont observé une énergie du pic de photoluminescence qui passe de 1.33 eV à 1.6 eV lorsque la taille diminue de 4.5 nm à 1 nm [38, 48]. Un décalage d'environ 0.3 eV est présent entre l'énergie de photoluminescence et l'énergie de *gap* optique pour des nanocristaux de 4.5 nm de diamètre [38, 48]. ALONSO *et al.* ont obtenu un intense pic de photoluminescence qui se déplace avec le bord d'absorption des nanocristaux de Si, et est décalé vers le rouge par rapport à celui-ci [49]. Ils ont trouvé des énergies de pic de photoluminescence comprises entre 1.4 eV à 1.8 eV pour des nanocristaux dont la taille varie entre 6 et 8 nm.

1.3.3 Luminescence du silicium nanométrique dans le nitrure de silicium

Intérêt d'une matrice de nitrure de silicium par rapport à la silice La figure 1.6 récapitule l'évolution de l'énergie du pic de photoluminescence avec la taille (comprise entre 1 et 5 nm) des nanocristaux de silicium, obtenus dans les matrices de nitrure de silicium et de silice par plusieurs groupes [50]. Cette figure montre que, pour une taille donnée, l'énergie du pic de photoluminescence des nanocristaux de Si est sensiblement plus élevée dans une matrice de nitrure de silicium qu'elle ne l'est dans la silice. Du point de vue des simulations numériques, les calculs de KONAKOV et BURDOV présentés à la figure 1.7 semblent corroborer l'observation précédente. Ces auteurs montrent que l'énergie de confinement de la paire électron-trou est sensiblement plus importante pour des nanocristaux (dont la taille est comprise entre 1.0 et 3.0 nm) dans le nitrure de silicium que dans la silice [51].

Energie de photoluminescence dans le nitrure Contrairement au cas d'une matrice de silice, l'origine de la luminescence des nanocristaux de Si dans le nitrure de silicium est moins évidente à expliquer. En effet, le nitrure de silicium est aussi bien connu pour être un matériau photoluminescent. A titre d'exemple, la figure 1.5 illustre les niveaux d'énergie qui peuvent intervenir dans l'origine de la luminescence des nanoparticules de Si. Des états de surface entre la matrice de nitrure de silicium et les nanoparticules de Si attribués à des liaisons pendantes $\equiv\text{Si}^0$, $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ et $\equiv\text{Si}^-$, peuvent conduire à l'apparition de pics de photoluminescence autour de 3 eV [46].

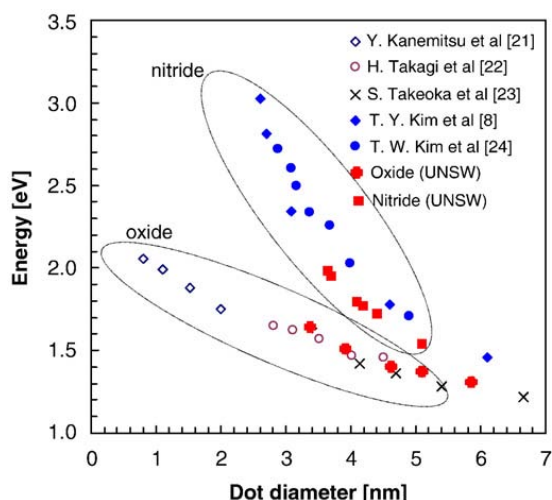


FIGURE 1.6: Revue littéraire de valeurs obtenues pour l'énergie de pic de photoluminescence dans des matrices de silice et de nitrure de silicium, d'après CONIBER *et al.* [50].

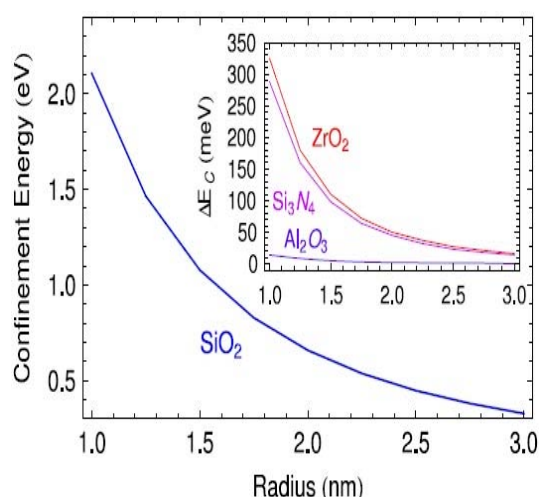


FIGURE 1.7: Dépendance en taille de l'énergie de confinement de l'exciton d'un nanocristal de Si dans la silice. Encart : différence avec les énergies de confinement obtenues dans d'autres matrices, d'après KONAKOV *et al.* [51].

1.4 Propriétés diélectriques obtenues par ellipsométrie spectroscopique

Nous justifions ici la notion de fonction diélectrique à une échelle aussi petite que le nanomètre et traitons la connexion existant entre cette grandeur physique et la structure électronique d'un matériau. Puis, nous montrons comment le confinement quantique et les effets de surface peuvent influencer le comportement de la fonction diélectrique. Ensuite, nous présentons une revue des différents résultats obtenus concernant la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique des nanoparticules de silicium dans les matrices de silice et de nitrure, ou encore des nanoparticules déposées sur un substrat. Les fonctions diélectriques des nanocristaux de Si déduites de cette technique paraissent souvent contradictoires et il ne semble pas y avoir de consensus à ce jour quant à l'évolution exacte de la fonction diélectrique avec la taille de la nanostructure.

1.4.1 Justification de la notion de fonction diélectrique à l'échelle nanométrique

Dans les sections 1.1.1 et 1.1.2 nous nous sommes attachés à rappeler la définition de la constante/fonction diélectrique d'un milieu matériel tridimensionnel. Il est tout à fait judicieux, à présent, de se demander si la notion de fonction diélectrique telle que définie précédemment revêt tout son sens dans le cas d'un système nanométrique. En effet, d'aucuns remarqueront que la sonde employée est celle de la longueur d'onde alors que les

objets caractérisés ont une taille de l'ordre du nanomètre, ce qui implique forcément un passage du macroscopique vers le microscopique. Toutefois ce changement d'échelle peut s'expliquer par les points suivants.

■ L'approximation quasi-statique doit être vérifiée

Une grandeur importante en physique des milieux composites est donnée par le paramètre de taille d de l'inclusion supposée sphérique qui s'exprime ainsi [52, 53] :

$$d = \frac{2\pi R}{\lambda}. \quad (1.4.1)$$

Pour évaluer les propriétés optiques d'un milieu composite, ce qui se fait à l'aide des théories des milieux effectifs, il faut recourir à l'approximation quasistatique. Celle-ci suppose que le paramètre de taille est très petit devant l'unité ($d \ll 1$), ce qui revient à présumer que la dimension de l'inclusion est très petite devant celle de la longueur d'onde [52, 53] :

$$2\pi R \ll \lambda. \quad (1.4.2)$$

La relation (1.4.2) est vérifiée à l'échelle nanométrique. Une telle approximation permet également de considérer que l'onde incidente voit l'inclusion comme une sphère homogène et dans ce cas le champ électrique peut être considéré comme uniforme à l'intérieur de l'inclusion. En outre, l'hypothèse donnée par l'équation (1.4.2) permet de négliger le phénomène de diffusion de l'onde incidente par les nanoparticules, phénomène qui se produit lorsque R est du même ordre de grandeur que λ .

■ La polarisabilité dépend de la taille du nanomatériau

D'autre part, la justification de la notion de fonction diélectrique à l'échelle nanométrique découle de la définition même de la polarisabilité κ du (nano)matériau. Nous avons rappelé l'expression de la polarisabilité dans l'équation (1.1.7). Cette équation nous révèle qu'il existe, à l'échelle microscopique, une dépendance explicite en R^3 entre la polarisabilité et la taille (rayon) de la nanoparticule R . Lors du passage à l'échelle macroscopique, ce qui s'effectue à travers l'expression de la fonction diélectrique de la nanoparticule $\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}(E)$, puis mésoscopique, ce qui se produit *via* la fonction diélectrique effective du film composite $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E)$, la corrélation entre R et κ n'est plus formulée aussi clairement, bien qu'elle soit toujours valide. Dans ce dernier cas, la corrélation entre les propriétés optiques et la taille de la nanoparticule ne se retrouve implicitement que dans la valeur de la fraction volumique⁷ f de celle-ci ainsi que de son énergie de *gap* E_g .

⁷. $f \propto R^3 \cdot n$, où n (en m^{-3}) est la densité de nanoparticules.

1.4.2 Phénomènes influençant la fonction diélectrique à l'échelle nanométrique

■ Fonction diélectrique et structure électronique

La connaissance, aussi précise que possible, de la structure électronique d'un matériau contribue à une bonne interprétation des mesures ellipsométriques à partir desquelles nous extrayons les propriétés optiques et diélectriques. Ainsi pour un matériau massif, il est possible de calculer la fonction diélectrique à partir de la connaissance de sa structure de bande et des fonctions d'onde électroniques. Cependant, cette tâche n'est pas aussi aisée dans le cas d'une nanostructure. Les méthodes numériques *ab initio*, que nous abordons à la section 1.5.1, se basent sur le calcul de la densité d'états pour déterminer les propriétés optiques du nanomatériau analysé.

Pour un système confiné, la densité d'états (*DOS* pour *Density Of States*) d'électrons $\rho_{\text{DOS}}(E)$ varie comme [2, 13, 14] :

$$\boxed{\rho_{\text{DOS}}(E) \propto E^{D/2-1}}, \quad (1.4.3)$$

où D est la dimensionnalité du système ($D = 1, 2, 3$) et E est l'énergie de transition inter-bande. Dans le cas de structures $0D$, dont les nanoparticules de silicium que nous étudions pourraient se rapprocher, la densité d'état est marquée par une suite discrète de distribution de DIRAC δ . Ainsi à l'échelle nanométrique $0D$, la discrétisation de la densité d'état nous conduit donc à penser que la fonction diélectrique des nanoparticules de Si pourrait être marquée par un déplacement vers les hautes énergies de la fonction diélectrique, accompagné d'une augmentation du *gap HOMO-LUMO*⁸. Du fait de la réduction de la taille, les autres paramètres liés aux points critiques de la fonction diélectrique imaginaire du Si cristallin s'en trouverait également largement modifiés [54].

La figure 1.2 présente le résultat du calcul *ab initio* de la structure de bande d'un nanocristal de silicium dans une matrice de SiC pour des cellules unités de différentes dimensions [26]. Le nanocristal contient 41 atomes ce qui correspond approximativement à une taille de 1 nm (cf. tableau 1.1). Cette figure montre, entre autres, que la structure de bande du nanocristal de Si conserve quelques caractéristiques qui se retrouvent dans la structure de bande du silicium cristallin (figure 1.1).

■ Fonction diélectrique et confinement quantique

Une forte corrélation existe entre le phénomène de confinement quantique et la fonction diélectrique. Cela se manifeste à travers plusieurs points. En effet, il est intéressant de noter en premier lieu que le rayon de BOHR excitonique a_B dépend de la constante diélectrique

8. Energie mesurée entre le plus haut niveau occupé de la bande de valence *HOMO* (pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) et le premier niveau occupé de la bande de conduction *LUMO* (pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

statique ϵ_0 du matériau analysé par la relation [24] :

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{e^2} \cdot \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right], \quad (1.4.4)$$

où : e est la charge de l'électron, $\hbar$ est la constante de PLANCK réduite, m_e et m_h sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou. Or nous avons vu précédemment (sous-section 1.3.1) que la relation d'ordre entre le rayon de la nanoparticule et la valeur de son rayon de BOHR excitonique, détermine fortement le régime de confinement quantique dans lequel elle se situe.

Par ailleurs, des travaux théoriques ont abordé la question de la dépendance en taille de la constante diélectrique statique. Ainsi, WANG et ZUNGER ont eu recours à des calculs de pseudopotentiel pour calculer le spectre d'absorption et la fonction diélectrique statique de nanoparticules de Si ayant de l'ordre de 100 à 1300 atomes [55]. Ils ont montré que la constante diélectrique statique correspondante $\epsilon_0^{\text{QCE}}(R)$ ⁹ est significativement réduite par rapport à la valeur du massif ϵ_0^{bulk} selon l'expression suivante [55, 56] :

$$\epsilon_0^{\text{QCE}}(R) = 1 + \frac{\epsilon_0^{\text{bulk}} - 1}{1 + (\beta/R)^l}, \quad (1.4.5)$$

où $\epsilon_0^{\text{bulk}} = 11.952$ est la constante diélectrique statique du Si cristallin, β et l sont des paramètres d'ajustement qui dépendent à la fois de la taille et de la forme des nanoparticules [55, 57]. Généralement $1 < l < 2$ et $0.5 < \beta < 2$. Le rapport $\frac{\beta}{R}$ traduit la force du confinement quantique : plus ce rapport est petit, plus l'effet du confinement sur la constante diélectrique est significatif.

■ Fonction diélectrique et effets de surface

Parallèlement au confinement quantique, le tableau 1.1 nous rappelle la prépondérance croissante des atomes de surface lorsque la taille de la nanoparticule diminue. Qu'en est-il de l'influence des phénomènes de surface sur la fonction diélectrique ? La mise en évidence d'une correspondance formelle entre l'évolution de la fonction diélectrique et les phénomènes de surface, impliquant également des processus de nature chimique, est plus délicate à réaliser expérimentalement notamment en employant une technique comme l'ellipsométrie spectroscopique. CARTOIXÀ et WANG ont observé, à l'aide de calculs de premiers principes, que la réponse diélectrique microscopique (susceptibilité) des nanoparticules semiconductrices¹⁰ conserve le caractère du massif, et que la réduction de la constante diélectrique macroscopique est due à un effet de surface [58, 59]. D'autres auteurs ont montré que les effets de surface sur la constante diélectrique statique ϵ_0^{SPE} ¹¹ des nanostructures peuvent être modélisés par la relation suivante [60, 61] :

$$\epsilon_0^{\text{SPE}}(R) = \epsilon_0^{\text{bulk}} - (\epsilon_0^{\text{bulk}} - \epsilon_{\text{surface}}) \cdot \frac{d_{\text{surface}}}{R}, \quad (1.4.6)$$

9. QCE pour *Quantum Confinement Effect*.

10. Les auteurs ont étudié des boîtes quantiques de GaAs contenant 933 atomes.

11. SPE pour *Surface Polarization Effect*.

où $\epsilon_{\text{surface}}$ est la constante diélectrique à la surface de la nanostructure et d_{surface} est l'épaisseur de la couche de surface.

YOO et FAUCHET ont étudié par ellipsométrie spectroscopique la réponse diélectrique, à 0.73 eV, de couches minces nanométriques de Si dont l'épaisseur varie de 3.2 à 13.1 nm [61]. Ils ont noté que lorsque le confinement quantique est fort, i.e. pour $l = 1$ et $\alpha/R \ll 1$, alors son effet sur la constante diélectrique est similaire à celui des phénomènes de surface, au premier ordre [cf. formules (1.4.5) et (1.4.6)].

Selon DELERUE et LANNOO, plus que le confinement quantique ce sont les effets de surface qui exercent un rôle majeur dans l'évolution de la fonction diélectrique [62]. Une description correcte de la fonction diélectrique macroscopique devrait dans ce cas prendre en compte les effets de polarisation de charge à la surface de la nanoparticule. Selon ces mêmes auteurs, la décroissance de la constante diélectrique au voisinage de la surface est principalement due à la présence de liaison pendantes sur la surface des nanoparticules. Au-delà de quelques longueurs d'onde de FERMI, la réponse diélectrique macroscopique est identique à celle du massif [62]. D'autres simulations numériques montrent également que la fonction diélectrique des nanocristaux peut être dérivée à partir de celle du massif [26, 55, 63].

Au regard des différents points abordés précédemment, l'application de l'ellipsométrie spectroscopique à des structures ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre est donc tout à fait envisageable. Cependant, le développement et l'utilisation de nouveaux modèles mathématiques, assez élaborés et décrivant plus précisément la réalité physique des échantillons nanostructurés étudiés, contribueraient à rendre l'usage de cette technique de caractérisation plus efficiente à l'échelle nanométrique.

1.4.3 Fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans la silice

Sur la figure 1.8 nous avons collecté quelques-uns des derniers résultats marquants de la littérature¹² concernant les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si dans une matrice de SiO_2 ¹³ avec une taille (diamètre) moyenne variant entre 3 et 4.7 nm. La taille des nanocristaux étant inférieure au rayon de BOHR excitonique du silicium, les nanostructures caractérisées seraient donc dans des régimes de confinement intermédiaires voire forts. De premier abord, les fonctions diélectriques présentées sur la figure 1.8 révèlent quelques similitudes, à savoir :

- (a) une diminution de l'amplitude de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si comparativement à celle de c-Si. En outre les différents résultats suggèrent que la constante diélectrique réelle à 1 eV est généralement inférieure à celle du silicium cristallin, ce qui semble être en accord avec les prédictions théoriques discutées dans la sous-section précédente [équations (1.4.5) et (1.4.6)]. Notons, par ailleurs, la di-

12. Pour plus de lisibilité, nous avons décidé de limiter le nombre de spectres affichés sur la figure mais nous aurions bien pu y ajouter ceux correspondant aux tailles suivantes de nanoparticules de Si : 3 nm d'après CHARVET *et al.* [47], 3 nm d'après BARBA *et al.* [65], et 1 nm d'après GALLAS *et al.* [38] entre autres.

13. En excluant le travail de LOSURDO *et al.* dans lequel les nanoparticules de Si sont dans une matrice de silicium amorphe.

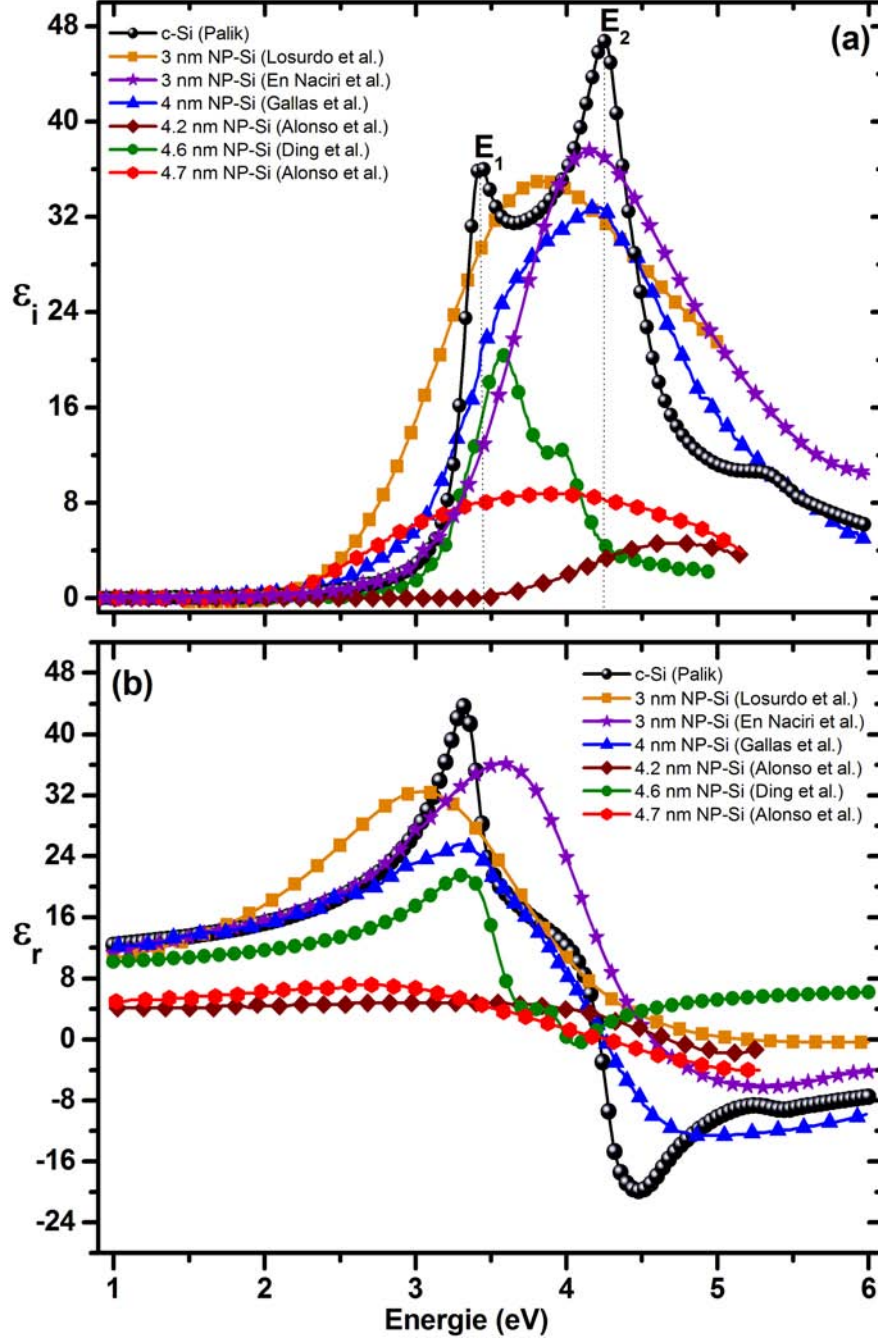


FIGURE 1.8: Comparaison entre les fonctions diélectriques (a) imaginaires et (b) réelles du silicium cristallin [23] et celles de nanoparticules de Si (*NP-Si*) de tailles diverses obtenues par EN NACIRI [10], LOSURDO [37], GALLAS [38, 48], ALONSO [49] et DING [64].

minution drastique obtenue par ALONSO *et al.* pour des nanoparticules de Si de 4.2 nm et 4.7 nm [49]. Une telle réduction n'est pas sans rappeler la fonction diélectrique du silicium poreux mais aucune porosité n'a été mentionnée dans l'article correspondant [49] ;

- (b) un lissage ainsi qu'un certain élargissement plus ou moins marqué des principaux pics de transition relativement à ceux du Si cristallin. GALLAS *et al.* obtiennent une fonction diélectrique très proche de celle du silicium polycristallin, caractérisée par un épaulement autour de 3.5 eV [38, 48]. La fonction diélectrique calculée par DING *et al.* semble faire figure d'exception puisqu'elle est caractérisée par un pic principal rappelant le point critique E_1 du Si cristallin à côté duquel se positionne un second pic moins intense, issu peut être de E_2 [64] ;
- (c) un décalage vers le rouge du principal pic de résonance comparativement au point critique E_2 de c-Si. GALLAS *et al.* ont attribué un tel décalage à la présence d'une distribution de taille dans les films qu'ils ont analysés [38]. Par ailleurs, quelques exceptions à l'observation dudit décalage se retrouvent notamment dans les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si de 4.2 nm et 3 nm obtenues respectivement par ALONSO *et al.* [49] et CHARVET *et al.* [47].

Dans la plupart de ces travaux, le confinement quantique a été avancé par les auteurs comme étant l'une des principales causes régissant le comportement de la fonction diélectrique du silicium nanométrique. Toutefois, comme nous pouvons l'observer, de profonds désaccords demeurent d'un travail à l'autre concernant l'évolution de la fonction diélectrique nanocristaux de Si. Ainsi, par exemple, nous remarquons que l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire décroît alors que la taille des nanoparticules augmente de 3 à 4.7 nm¹⁴. De plus, s'il y a confinement quantique, alors il devrait y avoir un décalage vers les hautes énergies de la fonction diélectrique entière, en particulier des pics de résonance principaux. Or les observations expérimentales ne suivent pas toujours une telle prédiction théorique.

Les conditions de dépôt et de recuit peuvent avoir une certaine influence sur les propriétés optiques des nanocristaux de Si. Des techniques diverses telles que l'évaporation [38], la pulvérisation [47, 49] et l'implantation ionique [10, 64] ont été employées. En outre, des conditions de recuit sensiblement différentes ont été employées par ces groupes :

- (i) atmosphère de recuit inerte de N₂ ou Ar ;
- (ii) température de recuit fluctuant entre 1000°C et 1150°C ;
- (iii) durée de recuit variant entre 20 min et 2h.

Comparativement aux conditions de dépôt, les conditions de recuit influencent de manière plus significative (la température de recuit en particulier plus que la durée ou l'atmosphère de recuit) les propriétés optiques des nanoparticules de Si. Cela pourrait induire certaines variations mais à notre avis, elles ne suffisent pas à expliquer, à elles seules, les grands écarts observés dans les résultats d'un groupe à un autre. En outre, il faut noter que la matrice de silice reste toutefois transparente dans la gamme d'énergie analysée [1 eV – 6

14. Rigoureusement il faudrait comparer des systèmes élaborés dans les mêmes conditions, mais une telle comparaison permet de soulever quelques questions relatives à la méthode de modélisation employée par des groupes indépendants.

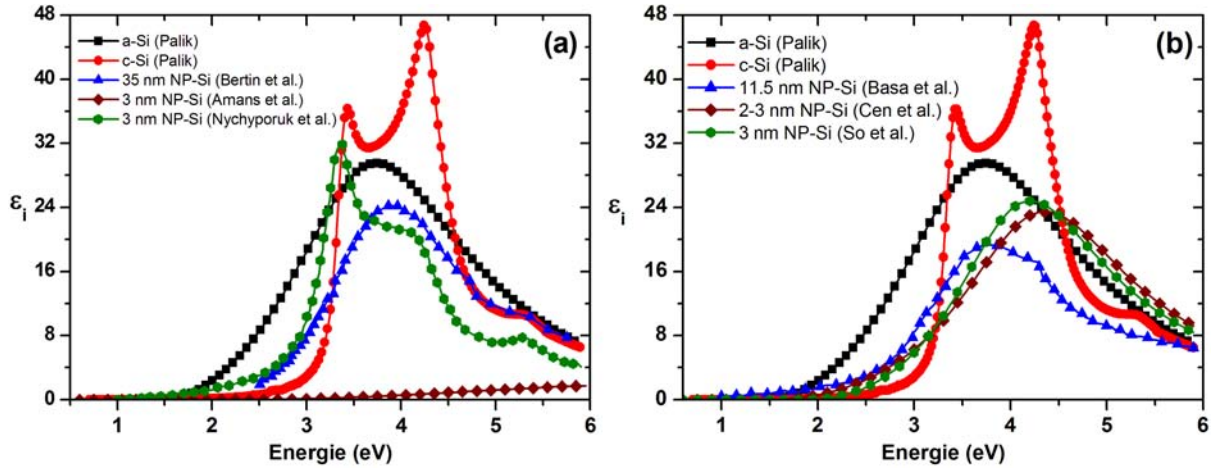


FIGURE 1.9: Revues de fonctions diélectriques imaginaires de nanoparticules de Si (*NP-Si*) (a) déposées sur un substrat d'après BERTIN *et al.* [66], AMANS *et al.* [67], NYCHYPORUK *et al.* [68]; (b) dans une matrice de nitrure de silicium d'après BASA *et al.* [69], CEN *et al.* [70], SO *et al.* [71]. Les fonctions diélectriques du silicium cristallin et amorphe sont présentées comme références, d'après PALIK [23].

eV] et que ses propriétés optiques, généralement extraites de la référence [23], ne varient que très légèrement suivant la technique de déposition.

1.4.4 Fonction diélectrique des nanoparticules de Si déposées sur un substrat

Nous avons malheureusement relevé peu de travaux qui décrivent les propriétés optiques des nanoparticules de Si déposées sur un substrat. Cet intérêt moindre comparativement à une matrice diélectrique s'expliquerait probablement par une question de stabilité dans le temps de telles structures qui subissent une oxydation à l'air plus rapide que si elles étaient enfouies dans une matrice diélectrique protectrice. Cette oxydation est susceptible d'affecter significativement les propriétés physiques des nanostructures.

La figure 1.9 (a) rassemble les fonctions diélectriques imaginaires des nanoparticules de Si obtenues par BERTIN *et al.* [66], AMANS *et al.* [67, 72], NYCHYPORUK *et al.* [68]. Nous pouvons remarquer les différences obtenues entre l'évolution de la fonction diélectrique imaginaire de nanoparticules de 3 nm obtenue par AMANS *et al.* [67] et celle modélisée par NYCHYPORUK *et al.* [68]. Dans le premier cas, l'amplitude de la fonction diélectrique est bien inférieure à celle du Si de référence, du fait de la présence de porosité. AMANS *et al.* ont de plus observé un décalage vers les hautes énergies de la fonction diélectrique imaginaire, qu'ils ont expliqué par un effet de confinement quantique [67, 72]. Dans le second cas, aucun effet de porosité ne semble avoir été pris en compte dans le calcul de ϵ_2 . De plus, les résultats de NYCHYPORUK suggèrent que la fonction diélectrique des nanocristaux de Si est marquée par la domination de la transition E_1 [68] *et al.*, ce qui rappelle dans une certaine mesure le comportement optique obtenu par DING (cf. figure

1.8).

1.4.5 Fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans le nitrure

Contrairement à ce que nous avons pu constater dans le cas de nanocristaux de Si dans une matrice de silice, la littérature n'abonde pas de travaux sur la caractérisation ellipso-métrique de tels matériaux dans une matrice de nitrure de silicium. La prédominance des études avec SiO_2 comme matrice peut s'expliquer d'abord par le fait que cette dernière est largement plus employée dans la micro-électronique. De plus, les caractéristiques optiques et structurales de SiO_2 sont très bien maîtrisées. D'autre part, l'élaboration de la silice stœchiométrique semble plus facile à réaliser (par plusieurs techniques différentes) que celle du nitrure de silicium stœchiométrique dont les propriétés physiques peuvent varier sensiblement suivant la voie de dépôt employée.

La figure 1.9 (b) présente les fonctions diélectriques de nanoparticules de Si dans une matrice de nitrure de silicium obtenues par BASA *et al.* [69], CEN *et al.* [70] et SO *et al.* [71]. Cette figure nous indique que le bord d'absorption (compris entre $[1 - 2.5 \text{ eV}]$) des nanoparticules de Si semble peu modifié d'une étude à l'autre. Au-delà de 3 eV, nous observons que les amplitudes des fonctions diélectriques sont nettement plus faibles que celles du silicium amorphe et cristallin. La fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules (d'une taille valant 11.5 nm) caractérisées par BASA *et al.* est marquée par un pic central autour de 3.7 eV et un épaulement à la position du pic E_2 du silicium cristallin [69]. CEN *et al.* [70] puis SO *et al.* [71] ont passé sous investigation des nanoparticules de tailles voisines, de l'ordre 2 nm. Ils ont trouvé des allures proches pour les fonctions diélectriques imaginaires des nanoparticules, qui se distinguent par la présence d'un seul pic autour du point critique E_2 .

1.4.6 Décalage de STOKES

Le STOKES *shift* ou décalage de STOKES correspond à l'écart qui est souvent observé entre le pic du spectre d'émission (E^{PL}) et la valeur de l'énergie de *gap* (E_g^{Abso}) déduite d'un spectre d'absorption. Le STOKES *shift* est résonant lorsque $E_g^{\text{Abso}} > E^{\text{PL}}$ et anti-résonnant dans le cas contraire. L'origine d'un STOKES *shift* entre l'énergie de luminescence et celle d'absorption a été attribuée à la présence d'états de surface représentés par les centres de défauts dans les niveaux profonds du *gap* [49, 73]. Selon d'autres auteurs, le couplage des excitons créés avec les phonons aurait un rôle. Les valeurs de décalage de STOKES semblent dépendre des conditions d'élaboration des nanocristaux de silicium. Dans le silicium poreux oxydé celui-ci atteint jusqu'à 1 eV environ pour un diamètre de 1.5 nm [62]. En ce qui concerne les nanocristaux dans une matrice de silice, ALONSO *et al.* ont observé une augmentation du décalage de STOKES avec la réduction de la taille des cristallites de Si : alors que pour des nanocristaux de 8 nm, le STOKES *shift* vaut 0.2 eV, celui-ci atteint jusqu'à 0.5 eV pour un diamètre d'environ 4 nm [49]. En outre, un décalage de STOKES supérieur à 1 eV a été mis en évidence pour des nanoparticules de Si dans une matrice de nitrure de silicium [74].

1.5 Simulations atomistiques des propriétés optiques du silicium nanométrique

Les techniques expérimentales sont limitées par leur résolution latérale qui atteint difficilement le nanomètre et cela malgré le développement récent des techniques de champ proche [14]. De ce fait, les simulations numériques se révèlent être un outil de choix pour approfondir l'étude des propriétés électroniques des nanostructures, et en particulier du silicium nanométrique [35]. Plusieurs méthodes de simulations atomistiques peuvent être citées parmi lesquelles les techniques *ab initio* ou encore des méthodes semi-empiriques comme les liaisons fortes ou les pseudopotentiels.

1.5.1 Présentation de quelques méthodes de simulations numériques employées

De bons rappels concernant les méthodes de simulations numériques qui suivent sont donnés dans l'ouvrage de DELERUE et LANNOO [62] ainsi que dans les références [2, 13, 35].

■ Méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* permettent de calculer, par des approches de champ moyen, le potentiel inter-électronique (qui relève d'un problème à N -corps) sans recourir à des paramètres empiriques ajustables. Ces outils de calcul sont généralement développés dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité ou *DFT* (pour *Density Functionnal Theory*). Il existe plusieurs méthodes *ab initio* parmi lesquelles compte l'approximation de la densité locale ou LDA (pour *Local Density Approximation*) qui est la plus simple et la plus souvent employée pour l'étude des nanomatériaux. Ce moyen de calcul sous-estime cependant l'énergie de *gap*. Afin de pallier à ce problème, le gradient de la densité de charge est introduit dans l'approximation du gradient généralisé ou GGA (pour *Generalized Gradient Approximation*).

■ Méthode de liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes est moins précise que les simulations *ab initio* mais permet néanmoins de traiter des systèmes avec un plus grand nombre d'atomes. Il s'agit d'une méthode semi-empirique qui s'appuie sur des quantités déduites de l'expérience ou de calculs *ab initio* pour calculer les propriétés électroniques et optiques des nanocristaux. Dans cette approximation, la structure électronique de la matière est déterminée à l'aide des états propres des atomes séparés ainsi que de leurs liaisons chimiques qui sont évaluées par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques [62, 75, 76].

■ Autres méthodes

Méthode de la masse effective Cette méthode emploie le formalisme du cristal massif. Elle consiste à diagonaliser l'Hamiltonien puis à effectuer un calcul variationnel. Afin de considérer l'interaction coulombienne de la paire électron-trou, un traitement en perturbation est mis en œuvre. Toutefois, cette technique aurait tendance à surévaluer l'énergie de *gap* dans les cas de régimes de confinement intermédiaire et fort.

Méthode des pseudopotentiels Cette autre technique semi-empirique consiste à employer un potentiel effectif qui interagit avec les électrons de valence. En effet, ce sont ces derniers électrons qui sont responsables des liaisons chimiques dans les ensembles d'atomes. La méthode des pseudopotentiels permet de réaliser des économies en durée de calcul par rapport aux méthodes *ab initio*.

1.5.2 Quelques résultats obtenus par les simulations atomistiques

■ Méthodes *ab initio*

La figure 1.10 montre l'évolution, suivant la taille des nanocristaux de Si, des forces d'oscillateur des transitions optiques ainsi que de la fonction diélectrique imaginaire normalisée par la force d'oscillateur. Cette figure suggère, comme manifestation du confinement quantique, à la fois un décalage vers les hautes énergies de la fonction diélectrique de nanocristaux de Si ainsi qu'un déplacement des forces d'oscillateur des basses vers les hautes énergies au fur et à mesure que le nombre d'atomes (et donc la taille) des nanocristaux de Si diminue [77].

La figure 1.11 donne la variation, avec la taille du nanocristal, de l'énergie de *gap* E_g *HOMO-LUMO* ainsi que de l'énergie de l'exciton E_g^{ex} dans le cas de nanocristaux enfouis dans une matrice de SiO₂ amorphe, ou passivés à l'hydrogène [78]. Les valeurs d'énergies E_g et E_g^{ex} , qui augmentent lorsque la taille des nanocristaux diminue, constituent une démonstration de l'effet de confinement quantique. En particulier, SEINO *et al.* trouvent les relations suivantes entre l'énergie de *gap* et la taille des nanoparticules [78] :

$$\begin{cases} E_g = 0.44 \text{ eV} + 2.50 \text{ eV}/(d(\text{nm}))^{0.76}, & \text{pour des nanocristaux de Si passivés à l'hydrogène;} \\ E_g = 0.44 \text{ eV} + 1.69 \text{ eV}/(d(\text{nm}))^{0.45}, & \text{pour des nanocristaux de Si dans la silice.} \end{cases} \quad (1.5.1)$$

En outre, la présence d'oxygène a tendance à réduire la différence $E_g - E_g^{ex}$ pour les petits diamètre de nanocristaux. Dans l'article correspondant, les auteurs montrent que les énergies de *gap* calculées ont des valeurs bien supérieures ($\gg 1\text{eV}$) à celles déterminées expérimentalement.

■ Méthode de liaisons fortes

La figure 1.12 représente l'évolution de l'énergie de *gap* suivant la taille du nanocristal. Les auteurs de ce graphe ont déduit une variation de la forme $E_g \propto D^{-1.39}$, qui ne suit

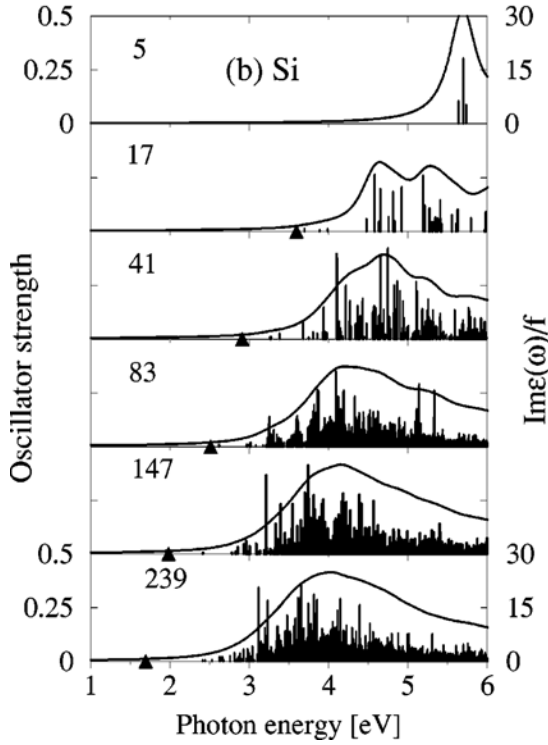


FIGURE 1.10: Forces d'oscillateur des transitions optiques (traits verticaux) et fonction diélectrique imaginaire normalisée (courbe) de nanocristaux de Si passivés à l'hydrogène avec des nombres d'atomes variant entre 5 et 239, d'après WEISSKER *et al.* [77].

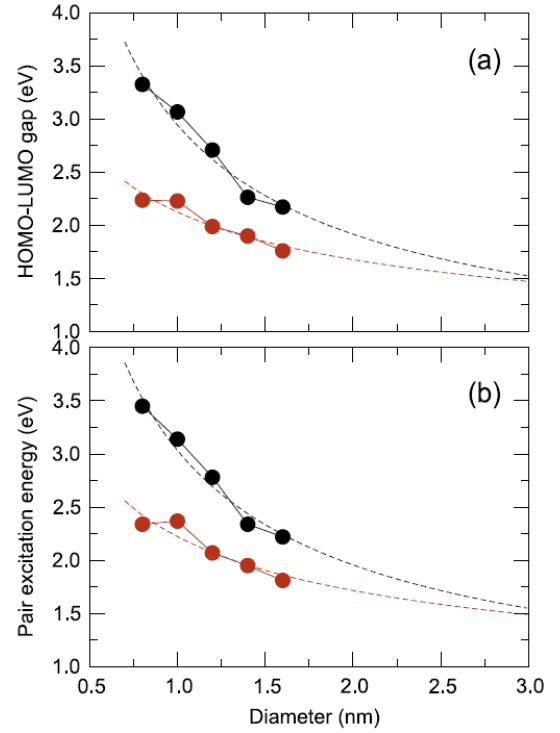


FIGURE 1.11: Dépendance en taille (a) de l'énergie de *gap* HOMO-LUMO et (b) de l'énergie de l'exciton pour nanocristaux de Si dans une matrice amorphe de SiO₂ (cercles rouges) et des nanocristaux de Si passivés à l'hydrogène (cercles noirs), d'après SEINO *et al.* [78].

pas le comportement attendu dans le cadre de l'approximation de la masse effective en $E_g \propto D^{-2}$ [79].

La figure 1.13 montre l'évolution de la constante diélectrique effective d'un film contenant des nanocristaux de Si en fonction de l'épaisseur [80]. Sur cette figure, les lignes représentent les ajustements obtenus avec l'approximation de MAXWELL-GARNETT [cf. équation (2.4.4) de la sous-section 2.4.3] dans laquelle la constante diélectrique employée pour Si est soit celle du massif $\epsilon_{\text{bulk}} = 10.62$ (courbe en pointillée), soit celle d'une constante diélectrique $\epsilon_{\text{in}}(d)$ dépendant de la taille et calculée pour les nanocristaux dans la référence [81] (courbe continue). Cette figure indique un accroissement marqué de la constante diélectrique avec l'épaisseur de la couche. L'organisation du milieu nanostructuré semble également faire évoluer la constante diélectrique de manière appréciable. En outre, la figure suggère que l'ajustement des points est amélioré de manière significative lorsqu'une constante diélectrique dépendant (explicitement) de la taille est prise en compte comme abordé précédemment, à travers les équations (1.4.5) et (1.4.6). Dans le cas présent, DELERUE *et al.* déduisent de leur ajustement des valeurs du couple de paramètres (β, l) tels

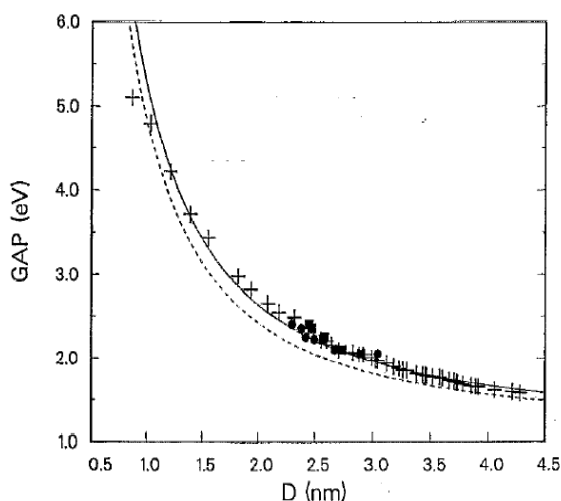


FIGURE 1.12: Evolution de l'énergie de *gap* optique suivant la taille des cristallites de Si (+), extrapolée par une loi en $d^{-1.39}$ (ligne continue), en tenant compte de l'énergie Coulombienne de l'exciton (ligne pointillée). Comparaison avec des mesures expérimentales (•, ■). D'après PROOT *et al.* [79].

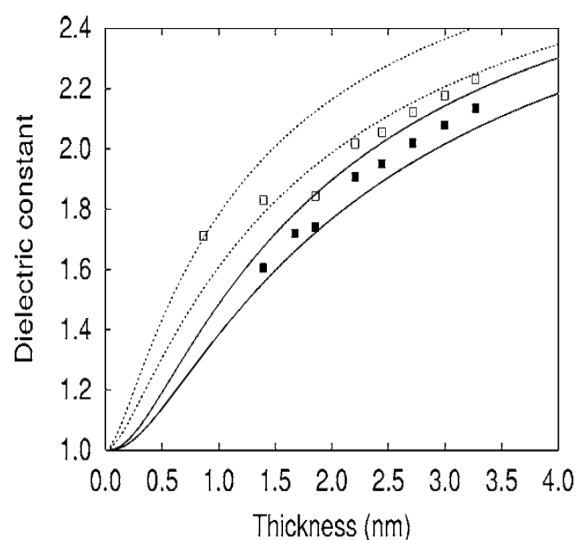


FIGURE 1.13: Variation de la constante diélectrique effective de couches de nanocristaux de Si séparées par un intervalle de vide de $3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (□), $5.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ (■), d'après un calcul de liaisons fortes extrait de DELE-RUE et ALLAN [80].

que $\beta = 1.84$ et $l = 1.18$.

1.5.3 Comparaisons avec les résultats déduits de l'ellipsométrie spectroscopique

L'inconvénient majeur de certaines méthodes de simulations atomistiques réside dans le fait qu'elles nécessitent parfois la mise en œuvre de moyens de calculs performants. Les calculs mis en œuvre sont plus ou moins longs suivant la technique employée. Mais cette limitation semble particulièrement spécifique aux méthodes *ab initio* : comme nous pouvons le voir sur les figures 1.11 et 1.10, les données sont limitées respectivement à des nanocristaux ayant une taille de 1.5 nm et comportant 239 atomes ($\sim 2 \text{ nm}$). En effet, de telles investigations des propriétés optiques se restreignent au plus à des nanocristaux de Si ayant moins de 1000 atomes de Si soit une taille (diamètre) de l'ordre 3.4 nm. Par contre, dans le cas des simulations employant les liaisons fortes, la gamme de taille balayée paraît sensiblement plus large et s'étend au-delà de 3 nm (cf. figures 1.12 et 1.13). En outre, à cause des moyens informatiques conséquents que cela nécessite de représenter une matrice amorphe (SiO_2 ou Si_3N_4), les simulations de type *ab initio* se limitent bien souvent à l'étude de systèmes atomiques de Si passivés avec des liaisons hydrogènes.

Une comparaison directe entre les résultats des simulations numériques atomistiques et ceux déduits de la modélisation par ellipsométrie spectroscopique se doit d'être relativisée par le fait que les échelles d'étude dans chaque cas ne sont pas les mêmes : du microscopique

pour le cadre des simulations atomistiques, cette échelle passe au mésoscopique voire au macroscopique dans le cas d'une mesure d'ellipsométrie spectroscopique. En outre, dans ce dernier cas, la contribution d'une distribution de taille des nanoparticules ne peut pas être négligée dans l'interprétation des données. De même certains problèmes auxquels sont confrontés les expérimentateurs, tels que l'influence de l'épaisseur du film, de la rugosité de surface *etc.* sur les propriétés optiques des nanocristaux de Si, ne peuvent pas être pris en compte dans les calculs atomistiques, du moins pour l'instant. Nous donnons ci-après deux exemples de comparaison *ab initio*-ellipsométrie.

D'une part, SEINO *et al.* ont obtenu des spectres de fonction diélectrique imaginaire qui présentent un pic au voisinage du point critique E_2 . Ces fonctions diélectriques ont tendance à se déplacer vers le bleu lorsque la taille des nanocristaux de Si est réduite, alors que les mesures d'ellipsométrie montrent des comportements optiques différents [78]. SEINO *et al.* ont attribué ces différences à l'arrangement tridimensionnel qui est relié au champ local auquel sont soumis les nanocristaux de Si dans le milieu. D'autre part, RAMOS *et al.* ont calculé les propriétés optiques de nanocristaux de Si isolés et passivés par l'hydrogène [82]. Ils ont relevé la présence de plusieurs pics d'absorption localisés aux hautes énergies [6 – 12 eV] dans le spectre d'absorption de la fonction diélectrique imaginaire. En comparant avec les résultats d'ellipsométrie, ils ont mis en avant le rôle de la matrice de SiO₂ sur les propriétés optiques des nanocristaux de Si : la silice amorphe a tendance à redistribuer, vers les faibles énergies, les énergies de transition des nanocristaux [38, 48].

1.6 Bilan du Chapitre 1

Dans le chapitre 1 nous nous sommes attelés à rappeler les définitions et caractéristiques de certaines notions essentielles pour la compréhension de notre étude ainsi que le lien qui existe entre la fonction diélectrique et d'autres grandeurs optiques telles que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption complexe. Puis nous avons rappelé les caractéristiques optiques bien connues et maîtrisées des principales formes connues du silicium : cristallin, polycristallin, microcristallin, amorphe et poreux. Un accroissement du désordre dans le silicium (cristallin → amorphe) entraîne une modification remarquable des propriétés diélectriques du Si. Cependant, la littérature contient des résultats plutôt contradictoires les uns par rapport aux autres en ce qui concerne l'étude par ellipsométrie spectroscopique des nanocristaux de Si. Enfin, nous avons montré qu'à l'échelle nanométrique, deux phénomènes physiques de natures différentes peuvent influencer l'évolution de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si : le confinement quantique et les effets de surface. Alors que la majorité des travaux expérimentaux employant l'ellipsométrie spectroscopique semble révéler la manifestation du confinement quantique dans l'évolution des propriétés optiques des nanocristaux de Si, plusieurs résultats de simulations par la méthode des liaisons fortes ont appuyé l'idée de l'influence des phénomènes de surface.

Chapitre 2

Ellipsométrie spectroscopique : principe et modélisation

Dans ce deuxième chapitre nous présentons la technique d'ellipsométrie spectroscopique. Nous introduisons l'équation fondamentale de l'ellipsométrie, ainsi que les angles ellipsométriques Ψ et Δ . Puis, nous décrivons les ellipsomètres à polariseur tournant *PRPSE* et à modulation de phase *UVISEL* employés pendant la thèse (section 2.1). Ensuite, nous donnons les outils nécessaires à la modélisation des données ellipsométriques, une fois la mesure effectuée. Ces outils regroupent d'une part les formules de dispersion telles que celles de LORENTZ, FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et ADACHI (section 2.2); et d'autre part, les lois de mélange des milieux effectifs telles que BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT (section 2.4). La présentation des formules de dispersion ainsi que des lois de mélange exposées ici n'est pas exhaustive et nous avons limité la discussion uniquement à celles qui ont été les plus employées dans la littérature pour la modélisation des propriétés optiques des nanoparticules de Si. Nous présentons également la méthode d'inversion longueur d'onde par longueur d'onde (section 2.3). Enfin nous terminons par une description succincte des méthodes de minimisation des données ainsi que de la procédure de modélisation que nous avons employée dans ce travail (section 2.5).

2.1 L'ellipsométrie spectroscopique : présentation de la technique de caractérisation

2.1.1 Principe de l'ellipsométrie

■ Equation de DRUDE

L'ellipsométrie conventionnelle est une technique de caractérisation optique basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière initialement polarisée linéairement, après réflexion en incidence oblique, sur la surface de l'échantillon à analyser [18, 83, 84]. Cette réflexion induit un déphasage des composantes du vecteur champ électrique ce qui entraîne un nouvel état de polarisation elliptique. La figure 2.1 repré-

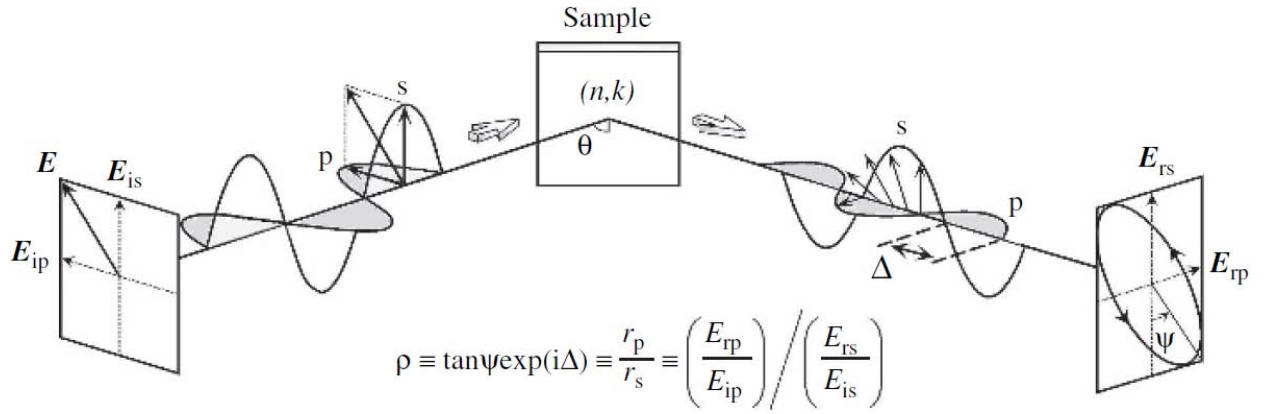


FIGURE 2.1: Plan d'incidence et composantes parallèle et perpendiculaire de la lumière incidente et réfléchi à la surface de l'échantillon, d'après FUJIWARA [83].

sente l'évolution des composantes parallèle et perpendiculaire du vecteur champ électrique incident et réfléchi à la surface de l'échantillon.

L'équation fondamentale de l'ellipsométrie, aussi connue sous le nom d'équation de DRUDE, est donnée par le rapport $\tilde{\rho}$ des deux coefficients de FRESNEL complexes évalués par l'ellipsomètre :

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (2.1.1)$$

où Ψ et Δ (en $^\circ$) sont les angles ellipsométriques déduits directement à partir d'une mesure de la variation de polarisation entre les ondes incidente et réfléchi. Les coefficients de FRESNEL complexes $\tilde{r}_p$ et $\tilde{r}_s$ sont obtenus en écrivant les conditions de continuité aux interfaces des composantes tangentielles des champs électriques incident et réfléchi. Quelque soit le type d'ellipsomètre employé, l'évaluation des angles Ψ et Δ s'effectue à partir de la mesure du flux lumineux récolté par le système de détection.

■ Interprétation des angles Ψ et Δ

La figure 2.2 montre que les angles ellipsométriques Ψ ($0 < \Psi < \frac{\pi}{2}$) et Δ ($0 < \Delta < 2\pi$) sont liés aux paramètres de l'ellipse de polarisation obtenue après réflexion sur l'échantillon. L'angle Ψ traduit la modification de l'amplitude des composantes p et s du champ électrique incident qui est réfléchi sur l'échantillon. Il est défini par :

$$\cos 2\Psi = \cos 2\chi \cdot \cos 2\psi \quad \text{et} \quad \tan \Psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}, \quad (2.1.2)$$

où les angles χ et ψ représentent respectivement l'aplatissement (ellipticité) et l'orientation du grand axe de l'ellipse de polarisation. L'angle Δ , quant à lui, indique le déphasage introduit après réflexion sur l'échantillon entre les deux composantes p et s du champ électrique :

$$\tan \Delta = \frac{\tan 2\chi}{\sin 2\psi} \quad \text{et} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s. \quad (2.1.3)$$

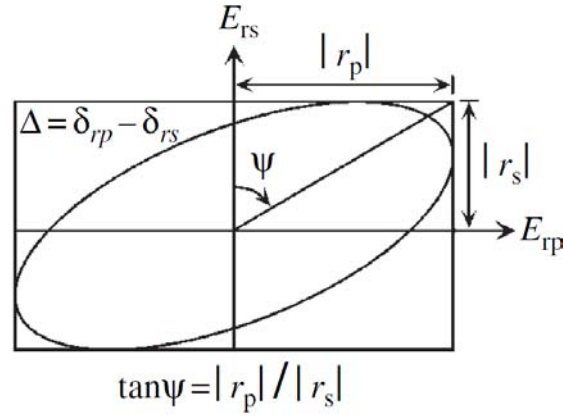


FIGURE 2.2: Paramètres caractéristiques d'une ellipse de polarisation, d'après FUJIWARA [83].

Dans le cas d'un film monocouche homogène, les angles Ψ et Δ dépendent entre autres de l'angle d'incidence θ que fait la lumière incidente par rapport à la normale à l'échantillon, de la longueur d'onde λ de cette dernière, de l'indice n_i et de l'épaisseur e_i du film mince i déposé :

$$\Psi = f(\theta, \lambda, n_i, e_i, \dots) \quad \text{et} \quad \Delta = f(\theta, \lambda, n_i, e_i, \dots). \quad (2.1.4)$$

Pour un échantillon plus complexe, tel un film composite, d'autres inconnues sont à prendre en compte comme la fraction volumique et l'indice de réfraction des inclusions, l'indice optique de la matrice etc.

■ Pseudo-fonction diélectrique

La pseudo-fonction diélectrique $\langle \tilde{\epsilon}(E) \rangle$ représente la fonction diélectrique de l'échantillon entier, en prenant également en compte la contribution du substrat dans la réponse optique totale. Elle englobe donc la réponse liée à la présence d'une éventuelle couche de surface sur l'échantillon. La pseudo-fonction diélectrique est définie par :

$$\langle \tilde{\epsilon}(E) \rangle = \sin^2 \theta \cdot \left\{ 1 + \left(\frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right)^2 \cdot \tan^2 \theta \right\}. \quad (2.1.5)$$

Nous prenons en compte la convention suivante :

$$\langle \tilde{\epsilon}(E) \rangle = \langle \epsilon_r(E) \rangle + i \langle \epsilon_i(E) \rangle. \quad (2.1.6)$$

Par la suite, nous alternons parfois la présentation des spectres de $\langle \epsilon_r(E) \rangle$ et $\langle \epsilon_i(E) \rangle$ avec ceux de (I_s, I_c) qui sont plus spécifiques à l'ellipsomètre UVISEL.

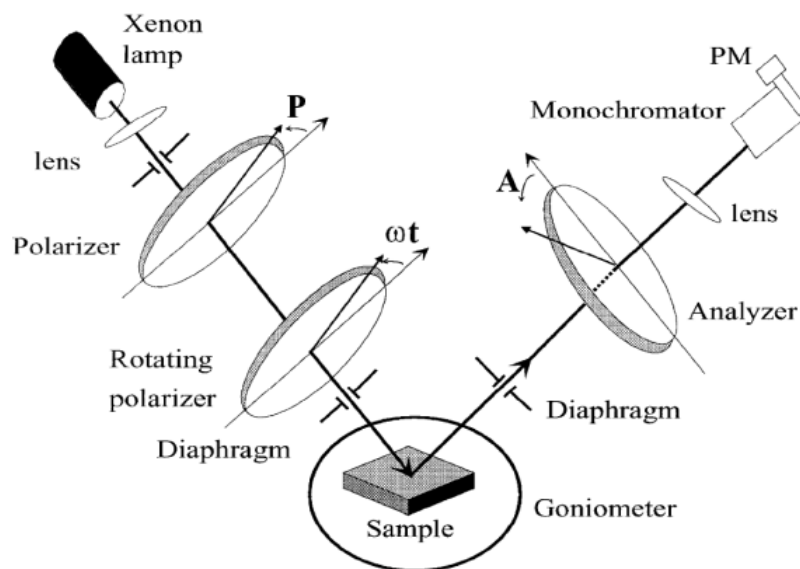


FIGURE 2.3: Schéma représentant les principaux éléments composant l'ellipsomètre *PRPSE* d'après EN NACIRI *et al.* [5].

2.1.2 Les différents types d'ellipsomètre employés

■ Ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant *PRPSE*

Montage optique L'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments *PRPSE* (pour *Polarizer Rotating Polarizer Spectroscopic Ellipsometer*), a été développé au sein du groupe d'Ellipsométrie du LPMD. L'ellipsomètre *PRPSE* a permis d'étudier avec succès les propriétés optiques de matériaux anisotropes tels que HgI_2 [6] ou encore des nanocristaux de Co [7] et ZnTe [12]. Avec cet ellipsomètre, la modulation de polarisation s'effectue à l'aide de la rotation d'un polariseur.

Le schéma de principe de l'ellipsomètre *PRPSE* est donnée sur la figure 2.3 et il comprend [5] :

- ⊙ une source de lumière qui est une lampe à arc Xénon haute pression de 75 W (de faible puissance mais de très forte luminance) ayant une polarisation résiduelle très faible. Elle émet dans tout le spectre visible, le proche ultraviolet et le proche infrarouge ;
- ⊙ un premier polariseur¹ fixe ayant pour rôle d'imposer une polarisation linéaire au faisceau incident et ainsi d'éliminer l'influence de toute polarisation résiduelle issue de la source ;
- ⊙ un deuxième polariseur tournant à la vitesse de rotation de 10 tours par seconde et dont la rotation permet de moduler le signal lumineux ;
- ⊙ un analyseur qui analyse l'état de polarisation du faisceau réfléchi par l'échantillon ;
- ⊙ le système de détection situé à la sortie de l'analyseur et vers lequel est dirigé le faisceau lumineux par l'intermédiaire d'une fibre optique. Le système de détection comprend

1. Les polariseurs et l'analyseur sont de type ROCHON.

un double monochromateur, composé d'un réseau et d'un prisme, couplé à un photomultiplicateur et d'une baie contenant l'électronique de comptage et de commande des différents moteurs. Le photomultiplicateur, utilisé comme compteur de photons, fonctionne de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge. Les photons incidents sont sources d'impulsions électriques qui sont comptabilisées dans huit compteurs par demi-tour du polariseur. Chaque compteur est donc incrémenté pendant un seizième de tour du polariseur tournant. Les sommes recueillies dans chaque compteur permettent d'aboutir aux coefficients de FOURIER du montage par combinaison linéaire des contenus des différents compteurs [5, 7].

Pour effectuer une mesure avec l'ellipsomètre *PRPSE*, il est nécessaire au préalable de procéder à un calibrage des différents éléments optiques par rapport au plan d'incidence.

Mesure du flux lumineux et détermination des angles ellipsométriques L'ellipsométrie à élément tournant *PRPSE* calcule les angles ellipsométriques à partir du flux lumineux détecté. Le deuxième polariseur tournant à la vitesse angulaire Ω , le flux lumineux transmis est alors une fonction périodique de période $\frac{2\pi}{\Omega}$ et il peut être décomposé en série de FOURIER. En employant le formalisme de STOKES-MÜLLER, que nous ne détaillons pas ici, le flux lumineux collecté par le détecteur peut s'écrire comme [5] :

$$I = I_0 [a_0 + a_{2c} \cos(2 P_t) + a_{2s} \sin(2 P_t) + a_{4c} \cos(4 P_t) + a_{4s} \sin(4 P_t)], \quad (2.1.7)$$

où $I_0 a_0$ est le flux moyen de la lumière incidente, $P_t = \Omega t$ est l'azimut de l'axe de transmission du polariseur tournant par rapport au plan d'incidence au temps t , les paramètres a_0 , a_{2c} , a_{2s} , a_{4c} et a_{4s} sont les coefficients de FOURIER du signal dont les expressions sont définies dans la référence [5]. Ces coefficients de la série de FOURIER sont des grandeurs liées au flux optique. En pratique un facteur de gain G est introduit dans la chaîne de mesure, comprenant notamment le détecteur et les circuits électroniques associés. Ceci entraîne une modification dans l'expression du flux lumineux réellement mesuré :

$$I = I_0 [\alpha_0 + \alpha_{2c} \cos(2 P_t) + \alpha_{2s} \sin(2 P_t) + \alpha_{4c} \cos(4 P_t) + \alpha_{4s} \sin(4 P_t)], \quad (2.1.8)$$

avec $\alpha_k = G a_k$ et $k = 0, 2c, 2s, 4c$, et $4s$. La mesure des paramètres α_k permet de déterminer $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$:

$$\tan \Psi = \frac{\operatorname{sgn}(A) \tan A [B_1 + 2(1 - 2 \cos 2P) B_2]^{1/2}}{[B_1 - 2(1 + 2 \cos 2P) B_2]^{1/2}}, \quad (2.1.9)$$

et

$$\cos \Delta = \frac{2 \operatorname{sgn}(A) (\alpha_{4s} \cos 2P - \alpha_{4c} \sin 2P)}{[B_1^2 - 4(1 - 4 \cos^2 2P) B_2^2 - 8 B_1 B_2 \cos 2P]^{1/2}}, \quad (2.1.10)$$

où A et P sont les angles de l'analyseur et du polariseur tournant, B_1 et B_2 des fonctions des paramètres α_k et de P .

Il faut noter que la mesure de $\cos \Delta$ par le *PRPSE* présente les inconvénients suivants :
 (i) d'une part Δ n'est connu qu'au signe près, ce qui n'est pas le cas si Δ est mesuré ;
 (ii) et d'autre part, la mesure peut comporter une incertitude importante dans le cas des échantillons pour lesquels $\cos \Delta$ est proche de ± 1 .

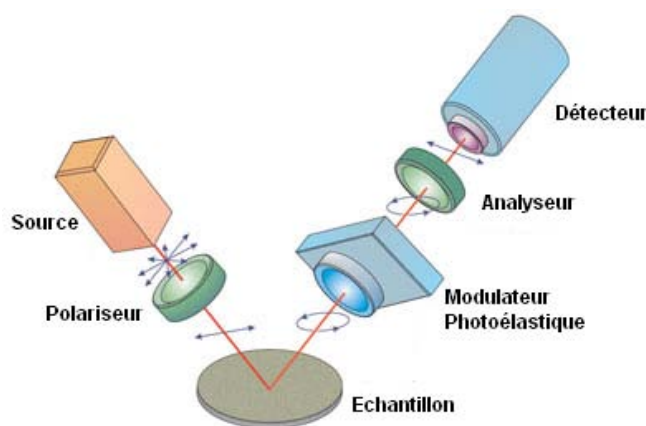


FIGURE 2.4: Schéma représentant les principaux éléments de l'ellipsomètre UVISEL (© HORIBA JOBIN YVON).

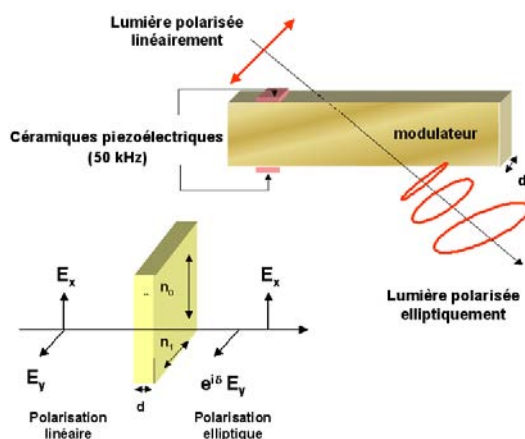


FIGURE 2.5: Description du modulateur photoélastique de l'UVISEL (© HORIBA JOBIN YVON).

Pour réduire les erreurs systématiques qui sont dues au positionnement des échantillons par rapport au plan d'incidence, il est judicieux d'effectuer une mesure en double zone. Cette méthode consiste à effectuer des acquisitions dans deux positions symétriques de l'analyseur ($A = \pm 45^\circ$ et $P = 0^\circ$) par rapport au plan d'incidence. En outre, d'autres types d'erreurs que sont les erreurs aléatoires peuvent affecter la mesure d'un spectre. Elles ont pour causes principales les bruits de la source et du détecteur. Les erreurs aléatoires se corrigent en augmentant la durée d'acquisition ou encore en effectuant des mesures par la méthode dite du *tracking*² [5].

A cause de la limitation du domaine spectral de notre ellipsomètre qui est compris entre [250 nm – 850 nm], nous avons employé un autre type d'ellipsomètre et qui nous a permis d'étendre les spectres expérimentaux dans le domaine UV. Il s'agit de l'ellipsomètre UVISEL décrit ci-dessous.

■ Ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL

Montage optique Il s'agit de l'ellipsomètre qui a été le plus souvent employé durant le doctorat. Nous l'avons utilisé dans le cadre de collaborations à l'INESS³ ou encore dans l'entreprise HORIBA SCIENTIFIC⁴ (à Chilly-Mazarin). Avec ce type d'ellipsomètre, la modulation de polarisation s'effectue à l'aide d'un modulateur photo-élastique. Le temps d'acquisition d'un spectre avec l'UVISEL est d'environ cinq minutes, ce qui est de l'ordre de trois/quatre fois plus rapide qu'une mesure effectuée avec le PRPSE pour la même gamme spectrale.

2. Une thèse du groupe effectuée par L. BROCH est consacrée à ce sujet d'étude et s'intitule « *Ellipsométrie à élément(s) tournant(s) : impact des erreurs aléatoires et systématiques sur les grandeurs ellipsométriques* » (UPVM, 2011).

3. Le domaine spectral est compris entre [210 – 880 nm].

4. Le domaine spectral est beaucoup plus élargi et compris entre [190 – 2100 nm].

Le montage des différents éléments optiques de l'ellipsomètre *UVISEL* est donné à la figure 2.4 et il comprend :

- ⊙ une source de lumière qui est une lampe à arc Xénon haute pression de 75 W ;
- ⊙ un polariseur qui donne au faisceau incident sur l'échantillon une polarisation linéaire ;
- ⊙ un modulateur photo-élastique [ou *PEM* pour *Photo-Elastic Modulator*] dont le schéma de principe est donné à la figure 2.5. Le modulateur photo-élastique permet de moduler la polarisation de la lumière. Le *PEM* est un barreau de silice auquel sont accolées des céramiques piézo-électriques vibrant à la fréquence de 50 kHz. Le barreau qui est isotrope à l'équilibre est caractérisé par un indice n_0 . Il devient biréfringent lorsqu'une contrainte uniaxiale selon un axe n_1 est appliquée. Cette fréquence de résonance très élevée permet au modulateur photo-élastique de réaliser des acquisitions très rapides ;
- ⊙ un analyseur qui analyse l'état de polarisation du faisceau réfléchi par l'échantillon est situé après le *PEM* ;
- ⊙ un système de détection qui comprend le monochromateur et deux détecteurs. A l'aide de ces deux réseaux, le monochromateur permet de balayer une gamme d'énergie allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les deux détecteurs employés sont un photomultiplicateur et une photodiode de type InGaAs.

Mesure du flux lumineux et détermination des angles ellipsométriques Le photomultiplicateur détecte un signal lumineux périodique $S(t)$ sous la forme d'une série de FOURIER :

$$S(t) = S_0 + S_1 \sin \omega t + S_2 \sin \omega t + \dots \quad (2.1.11)$$

A l'aide du formalisme de JONES, il est possible de montrer que l'intensité lumineuse $I_d(t)$ reçue par le détecteur est égale au carré du champ électrique :

$$I_d(t) = |E|^2 = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \sin \delta(t) + \dots, \quad (2.1.12)$$

où $\delta(t) = K \sin \omega t$ est le déphasage dû au modulateur photo-élastique. L'amplitude du déphasage est donnée par le facteur K défini par $K = \frac{2\pi d(n_1 - n_0)}{\lambda_1}$ où d est l'épaisseur du barreau de silice (cf. figure 2.5). Une identification des deux équations précédentes permet de déterminer les amplitudes I_0 , I_s et I_c de l'intensité lumineuse. Ainsi I_0 , I_s et I_c s'expriment en fonction des angles ellipsométriques Ψ et Δ ainsi que des positions du polariseur, du modulateur et de l'analyseur données respectivement par les angles P , M et A à travers l'équation :

$$\begin{cases} I_0 = 1 - \cos 2\Psi \cdot \cos 2A + \cos 2(P - M) \cos 2M (\cos 2A - \cos 2\Psi) \\ \quad + \cos 2(P - M) \sin 2A \sin 2M \sin 2\Psi \cos \Delta, \\ I_s = \sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta, \\ I_c = \sin 2(P - M) [\sin 2M (\cos 2\Psi - \cos 2A) + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos \Delta]. \end{cases} \quad (2.1.13)$$

Les mesures sont généralement effectuées en configuration II ($P - M = 45^\circ$; $M = 0^\circ, 90^\circ$) pour laquelle nous avons :

$$\boxed{I_0 = 1; \quad I_s = \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta; \quad I_c = \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta}. \quad (2.1.14)$$

La configuration III ($P - M = 45^\circ$; $M = \pm 45^\circ$) est également parfois employée car elle permet de déterminer plus précisément la valeur de Ψ . Dans ce cas nous avons :

$$\boxed{I_0 = 1; \quad I_s = \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta; \quad I_c = \cos 2\Psi}. \quad (2.1.15)$$

2.1.3 Caractéristiques de l'ellipsométrie

■ Avantages de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique possède plusieurs avantages parmi lesquels nous pouvons noter la simplicité de la mesure, la rapidité d'acquisition d'un spectre expérimental ainsi que son caractère non destructif vis-à-vis de l'échantillon caractérisé. En outre, cette technique offre la possibilité de mesurer simultanément deux grandeurs que sont Ψ (rapport d'amplitude) et Δ (déphasage) et d'en déterminer très précisément les valeurs à $\pm 0.01^\circ$. Du fait de la détermination de ces deux paramètres, il n'est pas nécessaire de recourir à une mesure de référence en ellipsométrie spectroscopique, comparativement à d'autres techniques optiques telles que la réflectance.

■ Inconvénients de la technique

Le principal inconvénient, bien connu, et inhérent à la technique est lié au fait que l'ellipsométrie spectroscopique est une méthode indirecte. Cela nécessite donc un travail de modélisation des données expérimentales parfois laborieux dans le cas d'échantillons ayant une structure complexe. En particulier, certains problèmes de modélisation, spécifiques à la caractérisation de films composites, peuvent être liés à : la connaissance de la stœchiométrie exacte de la matrice ; l'évaluation de l'énergie de gap et la fraction volumique des inclusions ou encore leur distribution dans la couche.

■ Informations obtenues après modélisation

L'analyse des données ellipsométriques nécessite de « modéliser » la structure de l'échantillon étudié. Dès lors que l'étape de modélisation est effectuée de manière appropriée, il est alors possible de percevoir certaines propriétés sur l'échantillon étudié. Parmi celles-ci, nous pouvons relever les propriétés dimensionnelles du film mince que sont les épaisseurs de couches, lesquelles varient de quelques Å à quelques μm ; ainsi que la disposition des différentes couches constituant l'échantillon (multicouches, interfaces, rugosité). Par ailleurs, les caractéristiques physico-chimiques qui sont liées à la densité/porosité ou encore la cristallinité peuvent être déduites de la modélisation. Enfin, la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique permet d'évaluer les propriétés optiques des matériaux que sont l'indice de réfraction complexe et la fonction diélectrique complexe. Dans le cadre de l'ellipsométrie généralisée, il est également possible de procéder à une investigation des propriétés d'anisotropie optique d'un échantillon.

2.2 Modèles de la fonction diélectrique de semiconducteurs homogènes

Les semiconducteurs sont des matériaux qui représentent un intérêt technologique incontestable. C'est pour cela que nombre de modèles de fonction diélectrique ou formules de dispersion ont été élaborés depuis plusieurs décennies pour permettre aux chercheurs et technologues de connaître et prédire l'évolution de leurs propriétés optiques en vue d'applications micro-électroniques et opto-électroniques diverses.

Une formule de dispersion est un ensemble de deux équations paramétrables qui traduit l'expression analytique de la dépendance énergétique (ou fréquentielle) des fonctions optiques $[n(E), k(E)]$ et diélectriques $[\epsilon_r(E), \epsilon_i(E)]$. La bonne connaissance et la maîtrise des formules de dispersion est importante dans le processus de modélisation et d'interprétation des données ellipsométriques. Nous mentionnons dans ce qui suit les principales formules de dispersion appliquées à la caractérisation des propriétés optiques du silicium nanométrique.

2.2.1 Modèle de LORENTZ

■ Origine du modèle de dispersion de LORENTZ

Le modèle classique de LORENTZ (1879) permet d'exprimer la dépendance fréquentielle de la polarisation électronique, et donc de la fonction diélectrique qui lui est liée. Le mouvement du nuage électronique autour du noyau est supposé être analogue mécaniquement à celui d'un ressort attaché à une masse : l'électron réagit au champ électromagnétique en vibrant comme un oscillateur harmonique.

■ Equations du modèle

La fonction diélectrique d'un oscillateur de LORENTZ est donnée par :

$$\tilde{\epsilon}_L(E) = \epsilon^\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon^\infty) \cdot E_t^2}{E_t^2 - E^2 + i \Gamma_0 E} = \epsilon^\infty + \frac{A_t}{E_t^2 - E^2 + i \Gamma_0 E}, \quad (2.2.1)$$

où A_t , E_t , ϵ^∞ et Γ sont les paramètres variables du modèle définis ci-dessous.

■ Extension à des solides cristallins

Dans le cas de matériaux présentant plusieurs pics d'absorption, il est possible d'inclure leurs contributions respectives à l'aide de la sommation suivante :

$$\tilde{\epsilon}_L(E) = \epsilon^\infty + \sum_j \frac{(\epsilon_s - \epsilon^\infty) \cdot E_j^2}{E_j^2 - E^2 + i \Gamma_j E} = \epsilon^\infty + \sum_j \frac{A_j}{E_j^2 - E^2 + i \Gamma_j E}, \quad (2.2.2)$$

où A_j , E_j , ϵ^∞ et Γ_j sont les paramètres de l'oscillateur j .

TABLE 2.1: Paramètres de LORENTZ décrivant les propriétés optiques du silicium cristallin (c-Si) et de nanocristaux de Si (NC-Si) de 3 nm de diamètre.

Matériau	Taille (nm)	A_j (eV ²)	E_j (eV)	Γ_j (eV)	ϵ^∞ ($\emptyset$)
c-Si (DING <i>et al.</i> [85])	—	10.112	3.442	0.140	3.803
		45.901	3.700	0.482	
		92.207	4.317	0.528	
		11.567	5.323	0.382	
NC-Si (DING <i>et al.</i> [85])	3	30.812	3.556	0.431	6.209
		13.708	4.015	0.368	
		5.420	4.052	0.224	
		10.301	5.161	0.817	

■ Les paramètres de la formule de dispersion de LORENTZ

Le modèle de LORENTZ comporte 4 paramètres :

1. $\mathbf{A}_t$ ($\mathbf{A}_j$) (en eV²) qui est l'amplitude de l'oscillateur. Cette grandeur est également donnée par $A_t = (\epsilon_s - \epsilon^\infty) \cdot E_j^2$. Le paramètre ϵ_s est la constante diélectrique statique qui domine le comportement de la fonction diélectrique aux faibles énergies ;
2. $\mathbf{E}_t$ ($\mathbf{E}_j$) (en eV) est l'énergie du pic de résonance principal (de l'oscillateur j) ;
3. ϵ^∞ ($\emptyset$) est la constante diélectrique haute-fréquence qui représente la contribution des transitions interbandes se produisant aux hautes énergies ;
4. $\mathbf{\Gamma}_0$ ($\mathbf{\Gamma}_j$) (en eV) est le terme d'élargissement du pic d'absorption (de l'oscillateur j).

■ Application du modèle aux matériaux que nous étudions

Le tableau 2.1 donne les paramètres de LORENTZ employés pour modéliser les propriétés optiques du silicium cristallin ainsi que des nanocristaux de Si obtenus par DING *et al.* [85]. D'après les auteurs, nous remarquons qu'un modèle de LORENTZ avec 4 oscillateurs a été mis en œuvre pour obtenir les fonctions diélectriques de ces deux matériaux. En ce qui concerne les paramètres A_j du silicium nanométrique, nous remarquons qu'ils sont tous plus petits que ceux du silicium cristallin, ce qui peut s'expliquer par la réduction de la dimensionnalité des nanocristaux de Si. En outre, l'observation des paramètres E_j nous montre un décalage vers le bleu de l'oscillateur lié à la transition E_1 ($j = 1$), alors que ceux liés aux transitions E_2 ($j = 3$) et E'_1 ($j = 4$) sont déplacés vers les faibles énergies. De plus, nous constatons une augmentation des élargissements Γ_j pour les transitions E_1 et E' qui peut être dû à la distribution de taille des nanocristaux ou à la présence de désordre. Nous escomptions observer le même comportement pour la transition assimilée à E_2 mais ce n'est pas ce qu'indique le résultat des auteurs. Nous n'avons pas pu relever d'autres travaux employant le modèle de LORENTZ pour obtenir la fonction diélectrique des nanocristaux de Si.

2.2.2 Modèle de FOROUHI-BLOOMER

■ Origine du modèle de dispersion de FOROUHI-BLOOMER

Pour établir les expressions des indices $n(E)$ et $k(E)$ dans leur modèle, FOROUHI ET BLOOMER (1986, 1988) partent de la définition du coefficient d'absorption $\alpha(E)$ d'une épaisseur infinitésimale Δx de matière qu'ils écrivent sous la forme [33, 86] :

$$\alpha(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{I} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta x} \right] = \frac{\Theta(E) \cdot \Phi(E)}{I_0}, \quad (2.2.3)$$

où I_0 est l'intensité incidente, ΔI est l'intensité absorbée, $\Phi(E)$ est la probabilité d'absorption infinitésimale d'un photon d'énergie E , et $\Theta(E)$ représente le nombre de transitions interbandes possibles par unité de volume dans l'épaisseur Δx . FOROUHI ET BLOOMER montrent que $\Theta(E)$ peut être exprimé comme [33] :

$$\Theta(E) = cte \times (E - E_g)^2 \quad (2.2.4)$$

Dans les articles correspondants, la démonstration des auteurs consiste ensuite à déterminer les expressions de $\Phi(E)$ et $\Theta(E)$ [33, 86]. Connaissant le lien [cf. équation (1.1.15)] qui existe entre le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, il est alors possible de déduire l'expression de ce dernier en fonction $\Phi(E)$ et $\Theta(E)$ à partir de l'équation (2.2.3).

■ Equations du modèle

Expression du coefficient d'extinction L'expression du coefficient d'extinction $k_{FB}(E)$ dans le modèle de FOROUHI-BLOOMER est donnée par [33] :

$$k_{FB}(E) = \frac{A \cdot (E - E_g)^2}{E^2 - B \cdot E + C} \cdot \mathcal{H}(E - E_g), \quad (2.2.5)$$

où : A , B , C et E_g sont les paramètres ajustables du modèle que nous décrivons plus bas, et $\mathcal{H}(E - E_g)$ est la distribution de HEAVISIDE définie par ⁵ [33] :

$$\mathcal{H}(E - E_g) = \begin{cases} 0 & \text{lorsque } E < E_g \\ 1 & \text{pour } E \geq E_g \end{cases} \quad (2.2.6)$$

Nous reconnaissons dans le numérateur de $k_{FB}(E)$, le terme en $(E - E_g)^2$ rencontré dans l'expression de $\Theta(E)$ donné à l'équation (2.2.4).

Expression de l'indice de réfraction Pour calculer l'indice de réfraction, FOROUHI & BLOOMER ont recours à une transformée de HILBERT qui s'écrit sous la forme [33] :

$$n_{FB}(E) - n(\infty) = \frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k(E') - k(\infty)}{E' - E} dE', \quad (2.2.7)$$

5. A l'origine, comme cela peut se remarquer dans la référence [33], la formule de FOROUHI-BLOOMER ne contenait pas de terme en $\mathcal{H}(E - E_g)$, et de ce fait ne satisfaisait pas au principe de causalité.

Ainsi, pour un matériau diélectrique ou semiconducteur amorphe, l'indice de réfraction du modèle de FOROUHI-BLOOMER possède la dépendance énergétique suivante [33] :

$$n_{\text{FB}}(E) = \sqrt{\epsilon_{\infty}} + \frac{B_0 \cdot E + C_0}{E^2 - B \cdot E + C}, \quad (2.2.8)$$

$$\text{où : } \begin{cases} B_0 = \frac{A}{Q} \cdot \left(\frac{-B^2}{2} + B \cdot E_g - E_g^2 + C \right) \\ C_0 = \frac{A}{Q} \cdot \left((E_g^2 + C) \times \frac{B}{2} - 2 \cdot E_g \cdot C \right) \\ Q = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{4C - B^2} \end{cases}$$

Il est assez intéressant de noter que les équations (2.2.5) et (2.2.8) n'obéissent pas aux conditions de symétrie de $n(E)$ et $k(E)$ par rapport à E que nous avons vues à la formule (1.1.14).

■ Extension à des oscillateurs multiples dans le cas des solides cristallins

Les spectres $k(E)$ et $n(E)$ d'un matériau cristallin sont marqués par la présence de plusieurs pics d'absorption ou points critiques. Afin de bien ajuster la courbure de la fonction optique au voisinage de ces singularités, il est possible d'accroître le nombre d'oscillateurs N de la formule de FOROUHI-BLOOMER et par conséquent le nombre de paramètres variables.

Alors dans ce cas, le coefficient d'extinction $k(E)$ s'écrit comme une sommation sur les N différents oscillateurs du solide cristallin des coefficients d'extinction respectifs associés à chaque transition [86] :

$$k_{\text{FB}}(E) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j \cdot (E - E_g)^2}{E^2 - B_j \cdot E + C_j} \cdot \mathcal{H}(E - E_g). \quad (2.2.9)$$

Quant à l'indice de réfraction, il conserve la même forme que dans l'équation (2.2.8) mais il est également sommé sur toutes les transitions existantes [86] :

$$n_{\text{FB}}(E) = \sqrt{\epsilon_{\infty}} + \sum_{j=1}^N \frac{B_{0j} \cdot E + C_{0j}}{E^2 - B_j \cdot E + C_j} \quad (2.2.10)$$

$$\text{où : } \begin{cases} B_{0j} = \frac{A_j}{Q_j} \cdot \left(\frac{-B_j^2}{2} + B_j \cdot E_g - E_g^2 + C_j \right) \\ C_{0j} = \frac{A_j}{Q_j} \cdot \left((E_g^2 + C_j) \times \frac{B_j}{2} - 2 \cdot E_g \cdot C_j \right) \\ Q_j = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{4C_j - B_j^2} \end{cases}$$

■ Les paramètres de la formule de dispersion de FOROUHI-BLOOMER

La formule de dispersion de FOROUHI-BLOOMER est décrite par au moins 5 paramètres :

1. $A(\emptyset)$ qui est proportionnel au carré de l'élément de matrice dipolaire. Ce paramètre est relié à l'amplitude du pic d'absorption ;

TABLE 2.2: Paramètres de FOROUHI-BLOOMER décrivant les propriétés optiques de a-Si₃N₄, a-Si, c-Si et nanocristaux de Si (*NC-Si*) de diverses tailles.

Matériau	Taille (nm)	A_j ($\emptyset$)	B_j (eV)	C_j (eV ²)	E_g (eV)	n^∞ ($\emptyset$)
a-Si ₃ N ₄ ([33])	—	0.800	14.986	64.400	4.75	1.108
a-Si ([33])	—	1.491	5.213	8.617	1.3	1.525
c-Si ([86])	—	0.004	6.885	11.864	1.06	1.950
		0.014	7.401	13.754		
		0.068	8.634	18.812		
		0.174	10.652	29.841		
NC-Si (LOSURDO <i>et al.</i> [37])	3	1.65	6.42	11.68	1.97	2.41
NC-Si (DING <i>et al.</i> [64, 85])	4.6	0.053	7.112	12.722	2.814	1.737
		0.005	8.014	16.083		
		0.060	8.031	18.712		
		0.0003	11.367	33.644		

2. $B/2$ (en eV) qui représente approximativement l'énergie où se produit le pic d'absorption. Lorsque ce paramètre augmente, le pic d'absorption est décalé vers les énergies croissantes ;
3. C (en eV²) qui est le terme d'élargissement du pic d'absorption ;
4. E_g (en eV) qui est l'énergie de *gap* fondamental du matériau ;
5. n^∞ ($\emptyset$) qui est la constante diélectrique haute-fréquence. Ce paramètre agit uniquement sur la partie réelle de la fonction diélectrique et il est supérieur à l'unité.

■ Application du modèle aux matériaux que nous étudions

Le tableau 2.2 donne les paramètres de FOROUHI-BLOOMER relatifs aux matériaux que nous avons étudiés. Les deux premiers sont le nitrure de silicium (a-Si₃N₄) et le silicium (a-Si) amorphes et pour lesquels un seul oscillateur suffit à décrire leurs propriétés optiques. En particulier, nous remarquons que pour a-Si₃N₄, les valeurs des paramètres B , C et E_g sont largement plus élevées que dans le cas de a-Si, ce qui s'explique par son caractère isolant.

Dans le cas des nanocristaux de Si, un seul oscillateur a été employé par LOSURDO *et al.* [37], alors que 4 oscillateurs de FOROUHI-BLOOMER ont été mis à l'œuvre par DING *et al.* [64]. Cette différence dans le choix du nombre d'oscillateurs pourrait s'expliquer par le fait que dans le premier cas les nanocristaux ont une taille (moyenne de 3 nm) plus petite que dans le deuxième (taille moyenne de 4 nm) et cela aurait une influence sur leur cristallinité. Par ailleurs, nous pouvons remarquer, comparativement au silicium amorphe (pour les nanocristaux de Si de la référence [37]) et au silicium cristallin (pour les nanocristaux de Si de la référence [64]), qu'il se produit une nette augmentation de l'énergie de *gap* mais aussi un décalage vers les hautes énergies des principaux pics d'absorption.

Ce seraient là d'éventuelles signatures du confinement quantique lié aux nanoparticules de Si.

2.2.3 Modèle de TAUC-LORENTZ

■ Origine du modèle

Ce modèle semi-empirique établi par JELLISON et MODINE (1996) permet de déterminer les propriétés optiques de matériaux semiconducteurs et diélectriques amorphes (a-Si, TiO₂), microcristallins et nanocristallins [18, 87, 88]. Il a été développé pour permettre une meilleure description du bord d'absorption de tels matériaux, notamment en évitant une surestimation de $\epsilon_2(E)$ lorsque $E \leq E_g$, ce qui se reproduit souvent lorsque les modèles de LORENTZ et FOROUHI-BLOOMER sont utilisés dans la modélisation.

■ Equations du modèle

Expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique La partie imaginaire $\epsilon_{i,TL}$ de la fonction diélectrique totale du modèle de TAUC-LORENTZ combine dans son expression le produit de la partie imaginaire $\epsilon_{i,T}$ de la fonction diélectrique de TAUC (1966) par celle de LORENTZ $\epsilon_{i,L}$ [87] :

$$\epsilon_{i,TL}(E) = \epsilon_{i,L} \times \epsilon_{i,T} = \frac{A \cdot E_0 \cdot C}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} \times \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \quad (2.2.11)$$

$$\boxed{\epsilon_{i,TL}(E) = \frac{1}{E} \times \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} \cdot \mathcal{H}(E - E_g)} \quad (2.2.12)$$

Expression de la partie réelle de la fonction diélectrique L'expression de la partie réelle de la fonction diélectrique est plus difficile à calculer. Elle est donnée par intégration de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour respecter les relations de KRAMERS-KRONIG [87] :

$$\epsilon_{r,TL}(E) = \epsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} \cdot P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \epsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (2.2.13)$$

où P représente la partie principale de CAUCHY de l'intégrale. Nous rappelons ci-dessous l'expression de la partie réelle de la fonction diélectrique trouvée par JELLISON et MODINE

[87, 88] :

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{r,TL}(E) = & \epsilon_{\infty} + \frac{AC a_{ln}}{2\pi \zeta^4 \alpha E_0} \cdot \ln \left[\frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha \cdot E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha \cdot E_g} \right] \\
 & - \frac{A_i}{\pi} \cdot \frac{a_{atan}}{\zeta^4 E_0} \cdot \left[\pi - \arctan \left(\frac{2E_g + \alpha}{C_i} \right) + \arctan \left(\frac{\alpha - 2E_g}{C_i} \right) \right] \\
 & + \frac{4A_i E_0 E_g (E_i^2 - \gamma^2)}{\pi \zeta^4 \alpha} \times \left[\arctan \left(\frac{\alpha + 2E_g}{C_i} \right) + \arctan \left(\frac{\alpha - 2E_g}{C_i} \right) \right] \\
 & - \frac{A_i E_0 C_i (E_i^2 + E_g^2)}{\pi \zeta^4 E_i} \cdot \ln \left(\frac{|E_i - E_g|}{E + E_g} \right) \\
 & + \frac{2A E_0 C_i (E_i^2 + E_g^2)}{\pi \zeta^4} \times E_g \cdot \ln \left[\frac{|E_i - E_g| \cdot (E_i + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C_i^2}} \right]
 \end{aligned} \tag{2.2.9}$$

où :

$$\begin{cases}
 a_{ln} = (E_g^2 - E_0^2) E^2 + E_g^2 C^2 - E_0^2 (E_0^2 + 3 E_g^2) \\
 a_{atan} = (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_g^2) + E_g^2 C^2 \\
 \zeta^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 C^2 / 4 \\
 \alpha = \sqrt{4 E_0^2 - C^2} \\
 \gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2 / 2}
 \end{cases}$$

■ Les paramètres de la formule de dispersion de TAUC-LORENTZ ⁶

Les 5 paramètres du modèle de TAUC-LORENTZ sont :

1. **A** (en eV) qui est relié à l'amplitude de l'oscillateur ;
2. **E₀** (en eV) qui représente la position en énergie de la résonance de l'oscillateur ;
3. **C** (en eV) qui désigne le terme d'élargissement de l'oscillateur ;
4. **E_g** (en eV) qui est l'énergie de gap optique ;
5. $\epsilon^{\infty}(\emptyset)$ qui a été vu précédemment pour le modèle de LORENTZ.

6. JELLISON et MODINE n'ont jamais eux-même étendu leur modèle au cas de plusieurs oscillateurs, bien que cela soit parfois observé dans la littérature. Toutefois, par analogie avec la formule de FOROUHI-BLOOMER, une extension de TAUC-LORENTZ à plusieurs oscillateurs est effectivement envisageable pour prendre en compte les différentes bandes d'absorption d'un solide. Par exemple, dans le cas du silicium polycristallin (à petits grains) le modèle de TAUC-LORENTZ avec 2 oscillateurs ajuste très bien, mais son application est plus limitée lorsqu'il s'agit du silicium cristallin en particulier dans la région du bord d'absorption de ce dernier.

TABLE 2.3: Paramètres de TAUC-LORENTZ décrivant les propriétés optiques de a-Si₃N₄, a-Si, c-Si et nanocristaux de Si (*NC-Si*) de diverses tailles.

Matériau	Taille (nm)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	E_g (eV)	ϵ^∞ ($\emptyset$)
a-Si ₃ N ₄ [87]	—	59.2	6.78	0.49	4.50	3.10
a-Si [87]	—	169	3.58	2.15	1.39	0.74
<i>NC-Si</i> (CEN <i>et al.</i> [70])	2-3	123	2.25	4.35	1.50	1.00
<i>NC-Si</i> (SO <i>et al.</i> [71])	3	167	2.03	4.13	1.87	1.00

■ Applications du modèle aux matériaux que nous étudions

La formule de TAUC-LORENTZ s'applique essentiellement aux matériaux amorphes [18, 87, 89]. Le tableau 2.3 donne les paramètres de TAUC-LORENTZ relatifs au nitrure de silicium ainsi qu'au silicium amorphe et nanocristallin dont le diamètre avoisine 3 nm [70, 71]. Pour tous ces matériaux, un seul oscillateur de TAUC-LORENTZ est employé. En ce qui concerne le silicium nanométrique, sa nature (nano)cristalline semble ne pas avoir d'effet marquant sur les points critiques de la fonction diélectrique qui reste sans structure. En outre, bien que nous remarquons une augmentation de l'énergie de *gap* des nanocristaux, il est intéressant de noter que la position du pic d'absorption (paramètre E_0) est nettement décalée vers le rouge par rapport au silicium amorphe. L'élargissement C de la fonction diélectrique des nanocristaux de Si, qui est plus élevé que celui du Si amorphe, pourrait être la conséquence d'un désordre plus important. Des valeurs de E_g plus grandes relevées par CEN *et al.* et SO *et al.* pourraient traduire un effet de confinement quantique dans les nanostructures étudiées.

2.2.4 Modèle d'ADACHI

■ Origine du modèle d'ADACHI

La recherche bibliographique que nous avons menée a permis d'observer qu'en plus des modèles de TAUC-LORENTZ et FOROUHI-BLOOMER, celui établi par ADACHI a été aussi employé, dans une moindre mesure cependant, pour la caractérisation des nanocristaux de silicium. En effet, le groupe d'ellipsométrie reconnu de M. FRIED s'est spécialisé dans l'utilisation du formalisme d'ADACHI à toutes les formes du silicium qui soient : a-Si, pc-Si, po-Si et aussi plus récemment aux nanocristaux de Si [90]. Ceci justifie sa courte présentation dans cette section. Le modèle d'ADACHI se base en partie sur une description de la fonction diélectrique imaginaire sous forme d'oscillateurs de LORENTZ classiques [25, 27].

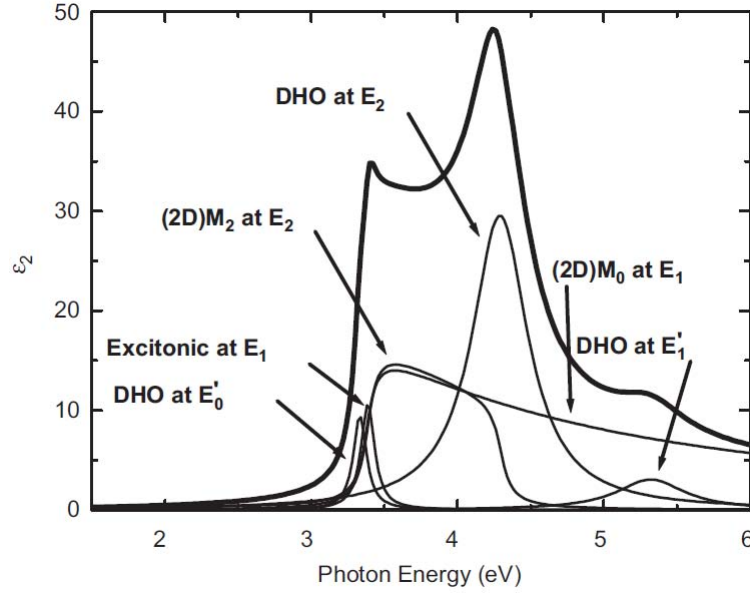


FIGURE 2.6: Décomposition de la fonction diélectrique imaginaire ϵ_2 de c-Si en fonctions diélectriques élémentaires dans le modèle d'ADACHI, d'après BASA *et al.* [69].

■ Expression de la formule d'ADACHI appliquée au silicium

Dans le modèle d'ADACHI, la fonction diélectrique totale appliquée au silicium peut être exprimée par la somme de six (au moins) fonctions diélectriques élémentaires⁷ :

$$\tilde{\epsilon}(E) = \tilde{\epsilon}_0(E) + \tilde{\epsilon}_1(E) + \tilde{\epsilon}_2(E) + \tilde{\epsilon}_3(E) + \tilde{\epsilon}_4(E) + \tilde{\epsilon}_5(E) + \epsilon^\infty \quad (2.2.10)$$

La figure 2.6 illustre la décomposition de la fonction diélectrique imaginaire du silicium cristallin en fonctions diélectriques élémentaires dans le modèle d'ADACHI. Nous donnons ci-dessous les expressions des différentes fonctions diélectriques élémentaires employées pour le silicium [25, 27, 91].

Fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_0(E)$ Cette contribution est due à la transition E'_0 ayant lieu au bord d'absorption du silicium cristallin. Son expression est donnée par :

$$\tilde{\epsilon}_0(E) = \frac{C'_0}{1 - (E/E'_0)^2 - i(E/E'_0)\gamma'_0}, \quad (2.2.11)$$

où C'_0 et γ'_0 sont respectivement l'amplitude et l'élargissement de la transition associée.

7. Nous attirons l'attention du lecteur que dans le cas des alliages binaires et ternaires de semiconducteurs cristallisant dans la structure de la zincblende (GaAs, SiC, InAs) et pour lesquels les effets excitoniques sont prononcés, des contributions additionnelles de fonctions diélectriques partielles sont à prendre en compte dans le modèle d'ADACHI, ce qui conduit à une formule ayant 19 paramètres ajustables !

Fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_1(\mathbf{E})$ La contribution de $\tilde{\epsilon}_1$ se manifeste au point critique E_1 à travers l'équation :

$$\tilde{\epsilon}_1(E) = -B_1 \cdot \left(\frac{E_1}{E + i\gamma_1} \right)^2 \cdot \ln \left[1 - \left(\frac{E + i\gamma_1}{E_1} \right)^2 \right], \quad (2.2.12)$$

où B_1 et γ_1 sont respectivement l'amplitude et l'élargissement de la transition associée.

Fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_2(E)$ La contribution de $\tilde{\epsilon}_2$ est due aux effets excitoniques ayant lieu au point critique E_1 :

$$\tilde{\epsilon}_2(E) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^3} \cdot \left(\frac{B_{1x}}{E_1 - (G_1/(2n-1)^2) - E - i\gamma_1} \right), \quad (2.2.13)$$

où B_{1x} et γ_1 sont l'amplitude et l'élargissement de la transition associée. Le paramètre G_1 est l'énergie de RYDBERG de l'exciton au niveau d'énergie $n = 1$. Du fait de sa faible valeur, G_1 est souvent pris comme nul dans les modèles [25, 27].

Fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_3(\mathbf{E})$ La contribution de $\tilde{\epsilon}_3$ se produit au point critique E_2 du silicium cristallin. Son influence est modélisé par un oscillateur harmonique amorti :

$$\tilde{\epsilon}_3(E) = \frac{C_2}{1 - (E/E_2)^2 - i(E/E_2)\gamma_2}, \quad (2.2.14)$$

où C_2 et γ_2 sont respectivement l'amplitude et l'élargissement de la transition associée.

Fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_4(\mathbf{E})$ Cette fonction diélectrique participe également à la réponse optique du silicium cristallin au point critique E_2 . Son expression est donnée par :

$$\tilde{\epsilon}_4(E) = -F \chi_{2m}^2(E) \ln \left(\frac{1 - \chi_{cl}^2(E)}{1 - \chi_{2m}^2(E)} \right), \quad (2.2.15)$$

avec $\chi_{2m}(E) = (E + i\Gamma)/E_2$ et $\chi_{cl}(E) = (E + i\Gamma)/E_{cl}$, et E_{cl} est une énergie seuil proche de E_1 . Les paramètres F et Γ sont respectivement l'amplitude et l'élargissement de la transition associée.

Fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_5(\mathbf{E})$ Cette contribution a lieu au point critique E'_1 et elle est formulée par :

$$\tilde{\epsilon}_5(E) = \frac{C'_1}{1 - (E/E'_1)^2 - i(E/E'_1)\gamma'_1}, \quad (2.2.16)$$

où C'_1 et γ'_1 sont respectivement l'amplitude et l'élargissement de la transition associée.

Constante diélectrique ϵ^∞ Le terme ϵ^∞ est le terme haute-fréquence, relatif à la contribution des transitions interbandes qui se produisent à des énergies supérieures à E_2 .

TABLE 2.4: Paramètres d'ADACHI décrivant les propriétés optiques de c-Si, pc-Si, μ c-Si, a-Si et nanocristaux de Si (NC-Si) de 11.5 nm de diamètre.

	c-Si [91]	pc-Si [69]	μ c-Si [92]	a-Si [91]	NC-Si [69]
Taille (nm)	—	—	—	—	11.5
E'_0 (eV)	3.36	3.09	3.35	2.61	3.09
C'_0	0.30	0.35	0.07	2.60	0.35
γ'_0	0.12	0.13	0.18	0.40	0.13
E_1 (eV)	3.38	3.31	3.39	2.90	3.31
B_1	5.22	6.30	5.22	5.36	6.30
B_{1x} (eV ²)	8.79	—	1.44	1.74	—
γ_1 (eV)	0.08	0.17	0.16	0.42	0.39
E_2 (eV)	4.27	4.24	4.28	4.14	4.24
C_2	2.96	3.19	3.08	3.00	0.11
γ_2	0.10	0.19	0.20	0.48	0.04
F	4.35	3.89	3.82	4.50	3.89
Γ (eV)	0.10	—	—	0.51	—
E'_1 (eV)	5.3	—	5.33	5.0	—
C'_1	0.3	—	0.30	0.4	—
γ'_1	0.1	—	0.24	0.5	—
ϵ^∞	0.20	—	0.40	0.25	—

■ Applications du modèle aux matériaux que nous étudions

Le tableau 2.4 donne les paramètres du modèle d'ADACHI relatifs à plusieurs formes du silicium que nous avons déjà étudiées à la sous-section 1.2, à savoir le silicium : cristallin, polycristallin, microcristallin, amorphe et nanométrique. Même si ADACHI emploie tous les paramètres de son modèle pour ajuster aussi bien les propriétés optiques du silicium cristallin [91] que celles du microcristallin [92] et de l'amorphe [92], BASA *et al.* ont démontré qu'il est possible de déterminer correctement la fonction diélectrique du silicium polycristallin avec un nombre de paramètres sensiblement réduit [69]. La même remarque s'applique aux nanocristaux de silicium [69]. De plus ce tableau suggère que les paramètres d'élargissement des différents oscillateurs sont les grandeurs les plus affectées par le changement de structure cristallin $\rightarrow$ nanométrique du silicium, alors que la position du pic d'absorption ne varie que très légèrement. Il n'existe pas à notre connaissance de données paramétrées du modèle d'ADACHI pour des tailles de nanoparticules de silicium comprises dans un régime de confinement fort.

2.3 Inversion longueur d'onde par longueur d'onde

Nous avons exposé précédemment les principales formules de dispersion employées pour calculer la fonction diélectrique d'un semiconducteur. Originellement ces formules de dispersion (FOROUHI-BLOOMER, ADACHI et TAUC-LORENTZ) ont été établies pour des semiconducteurs massifs et homogènes. Les films composites contenant des nanocristaux de semiconducteurs, et plus spécifiquement les nanoparticules de Si que nous étudions, représentent des milieux divisés dont la dimensionnalité réduite à l'échelle du nanomètre est susceptible d'accroître l'influence de phénomènes tels que le confinement quantique ou les effets de surface sur l'évolution des propriétés optiques des nanoparticules de Si. Il semble alors judicieux de recourir à une autre méthode de calcul indépendante qui n'emploie pas de paramètres d'ajustement comme l'inversion longueur d'onde par longueur d'onde.

2.3.1 Méthode et conditions requises pour réaliser l'inversion point-par-point

Avant d'appliquer cette méthode, il est nécessaire au préalable d'avoir déterminé, avec une grande précision, la structure complète de l'échantillon caractérisé à savoir les épaisseurs des couches analysées ainsi que, dans le cas d'un film composite, la fraction volumique des inclusions [18, 83]. De même les propriétés optiques d'au plus un seul matériau (dans notre cas, les nanoparticules de Si) du milieu doivent être inconnues.

L'inversion longueur d'onde par longueur d'onde (λ -par- λ), qui est aussi appelée calcul/inversion point-par-point, permet de déterminer le couple $[n(\lambda), k(\lambda)]$ en effectuant des approximations successives longueur d'onde après longueur d'onde⁸, sans faire appel à des paramètres d'ajustement. Dans un premier temps, nous donnons une valeur initiale pour l'indice de réfraction à la plus petite longueur d'onde $\lambda_{\min}$. A ce point $\lambda_{\min}$ les valeurs de $(\Psi^{\text{cal}}, \Delta^{\text{cal}})$ [ou $(I_s^{\text{cal}}, I_c^{\text{cal}})$] sont calculées et comparées à celles obtenues expérimentalement $(\Psi^{\text{mes}}, \Delta^{\text{mes}})$. A l'aide d'extrapolations linéaires, un algorithme de régression introduit ensuite les corrections nécessaires aux valeurs initiales de $[n(\lambda), k(\lambda)]$ pour faire correspondre $(\Psi^{\text{cal}}, \Delta^{\text{cal}})$ et $(\Psi^{\text{mes}}, \Delta^{\text{mes}})$, à l'incertitude expérimentale près [18]. Puis de manière itérative, la procédure précédente est appliquée sur toute la gamme spectrale, en calculant numériquement l'indice complexe à la longueur d'onde λ à partir des valeurs de l'indice complexe à la longueur d'onde $\lambda - \delta\lambda$ où $\delta\lambda$ représente l'intervalle entre deux points de mesure.

2.3.2 Limitations de la méthode d'inversion point-par-point

L'inversion point-par-point est très efficace mais elle possède quelques limitations. En effet, il s'agit d'une inversion numérique des équations de la formule de DRUDE et elle peut, de ce fait, conduire à une solution purement mathématique sans aucune signification

8. Par analogie, il existe aussi l'inversion nombre d'onde par nombre d'onde (ν -par- ν) utilisable lorsque le domaine d'étude se situe dans l'infrarouge.

physique et donc n'obéissant pas aux relations de KRAMERS-KRONIG, que nous avons abordées à la sous-section 1.1.3. De plus, il a été montré qu'une petite erreur sur la valeur d'épaisseur d'une couche peut conduire à des artéfacts ou des solutions multiples dans le calcul d'inversion [18]. Ces discontinuités sont généralement présentes aux faibles énergies sur un spectre d'inversion. En outre, d'après FUJIWARA, et cela a été vérifié dans le cadre de nos échantillons, l'inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$ semble être difficilement applicable dans le cas de l'analyse d'un film ultramince pour lequel l'épaisseur est particulièrement faible, notamment inférieure à 10 nm [83]. Ceci provient du fait que pour de telles dimensions, la corrélation entre l'indice et l'épaisseur devient très forte et la détermination d'une solution numérique apparaît être un exercice plutôt ardu. Dans ce genre de situation, il s'avère souvent nécessaire de se rabattre sur les formules de dispersion.

2.4 Approximations de la fonction diélectrique effective des milieux hétérogènes

En supposant que l'approximation quasistatique est toujours vérifiée, les propriétés optiques de ces couches composites peuvent être décrites par les approximations des milieux effectifs. Il existe plusieurs types de lois de mélange et parmi celles-ci les plus fréquemment employées dans la modélisation des systèmes inhomogènes sont dues à MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN. Ces dernières ont plusieurs applications possibles et permettent par exemple de modéliser :

- (i) un même matériau se présentant comme un mélange de phases amorphes et cristallines ;
- (ii) un mélange de plusieurs matériaux de natures différentes ;
- (iii) une couche de rugosité d'interface qui est représentée par le mélange (à 50% chacun) des matériaux de chaque côté de l'interface.

Les approximations des milieux effectifs sont étudiées en détail dans diverses références [15, 52, 53]. Nous en donnons ici les principaux résultats.

2.4.1 Fonction diélectrique effective

■ Définition

La fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ est une grandeur macroscopique qui représente la réponse optique de la couche composite considérée dans son ensemble, c'est-à-dire, pour les systèmes que nous étudions, de l'ensemble supposé binaire {nanoparticules de Si + matrice diélectrique}. Dans le cadre de l'approximation quasi-statique ($\lambda \gg R$), le système composite, qui est hétérogène à l'échelle microscopique, peut être considéré comme étant homogène à l'échelle macroscopique, et peut de ce fait être remplacé par un milieu effectif ayant une fonction diélectrique effective.

■ Bornes limites de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ pour un milieu composite

Plusieurs études ont montré que la fonction diélectrique d'un milieu composite varie entre des bornes bien déterminées et qui sont délimitées par une combinaison des fonctions diélectriques des éléments constitutifs du milieu [93]. Ainsi, WIENER a établi que la fonction diélectrique effective d'un milieu composé de deux constituants est amenée à évoluer dans l'intervalle suivant [93] :

$$\left[f_{\text{NP-Si}} \cdot \frac{1}{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}} + f_{\text{mat}} \cdot \frac{1}{\tilde{\epsilon}_{\text{mat}}} \right]^{-1} \leq \tilde{\epsilon}_{\text{eff}} \leq f_{\text{NP-Si}} \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}} + f_{\text{mat}} \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}, \quad (2.4.1)$$

où $f_{\text{NP-Si}}$ et f_{mat} sont les fractions volumiques des inclusions (nanoparticules de Si) et de la matrice respectivement. De l'inégalité ci-dessus nous pouvons tirer la loi de mélange très basique qui considère la fonction diélectrique effective du mélange comme la combinaison linéaire des fonctions diélectriques des différents constituants du milieu composite, pondérées par leur fractions volumiques respectives :

$$\boxed{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} = f_{\text{NP-Si}} \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}} + f_{\text{mat}} \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}}, \quad (2.4.2)$$

formule qui est donnée dans le cas du système composite binaire qui nous intéresse. Il faut cependant noter que cette dernière évalue la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ du milieu composite.

■ Détermination de la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$

La fonction diélectrique peut être évaluée en ayant recours à divers moyens. Des moyens théoriques, tout d'abord, comme des calculs de type premiers principes partant des équations de MAXWELL [94]. Il est également possible de déterminer la fonction diélectrique effective à l'aide d'outils numériques tels que la méthode des éléments finis, comme cela a été réalisé dans les travaux donnés aux références [95, 96]. En outre, du point de vue expérimental, l'ellipsométrie spectroscopique s'avère être un outil efficace pour connaître $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$.

2.4.2 La formule de CLAUSIUS-MOSSOTTI

Les théories des milieux effectifs dérivent toutes de la même formule énoncée ci-dessous, qui est une généralisation de la relation de CLAUSIUS-MOSSOTTI [16, 18, 97] :

$$\boxed{\frac{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} - \tilde{\epsilon}_h}{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_h} = f_i \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_h}{\tilde{\epsilon}_i + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_h}}, \quad (2.4.3)$$

où : $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ est la fonction diélectrique effective, $\tilde{\epsilon}_h$ est la constante diélectrique du milieu hôte, dans lequel se trouvent les inclusions, $\tilde{\epsilon}_i$ est la constante diélectrique du milieu i , et f_i est la fraction volumique du constituant i (avec $\sum_i f_i = 1$). Le coefficient devant $\tilde{\epsilon}_h$ au dénominateur dépend de la forme de l'inclusion : il vaut 2 lorsque celle-ci est sphérique. Les différents choix de la constante diélectrique du milieu hôte $\tilde{\epsilon}_h$ conduisent à des modèles de mélange ayant des interprétations physiques spécifiques.

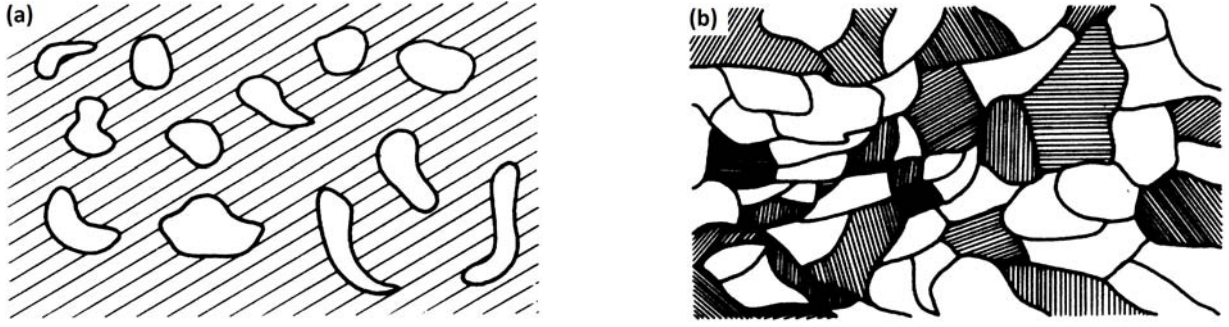


FIGURE 2.7: Topologie du milieu composite correspondant à l'approximation de (a) MAXWELL-GARNETT et (b) BRUGGEMAN, d'après WOOD et ASHCROFT [98].

2.4.3 Le modèle de MAXWELL-GARNETT

Le modèle de MAXWELL-GARNETT suppose l'inclusion d'un matériau dans un milieu hôte h . Ce modèle se limite à des inhomogénéités granulaires bien séparées et réparties en faible proportion dans le milieu continu de l'hôte qui est représenté par la matrice ($\tilde{\epsilon}_h = \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}$) [97]. Ceci conduit à une expression simplifiée de l'équation (2.4.3) reliant la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ aux fonctions diélectriques $\tilde{\epsilon}_h$ et $\tilde{\epsilon}_i$ de la matrice hôte et de l'inclusion i respectivement [97] :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} - \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}}{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}} = f_{\text{NP-Si}} \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}} - \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}}{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}} + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}} . \quad (2.4.4)$$

L'équation précédente peut être généralisée au cas d'un milieu composite comportant plusieurs inclusions séparées [18] :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} - \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}}{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}} + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}} = \sum_i f_i \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}}{\tilde{\epsilon}_i + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}} . \quad (2.4.5)$$

2.4.4 Approximation de milieux effectifs de BRUGGEMAN

Le modèle de BRUGGEMAN – aussi connu sous le nom de BRUGGEMAN *Effective Medium Approximation* (BEMA) – demeure, à ce jour, l'approximation de milieu effectif la plus employée dans les analyses ellipsométriques. Ce modèle s'applique à un milieu hétérogène dans lequel les inclusions sont assemblées sous formes d'agrégats et n'ont aucun arrangement particulier. Il traite chaque constituant de manière équivalente et dont le mélange est entouré par le milieu effectif qui est assimilé au milieu hôte ($\tilde{\epsilon}_h = \tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$) [97]. La constante diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ d'un tel milieu est donnée par [97] :

$$f_{\text{NP-Si}} \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}} - \tilde{\epsilon}_{\text{eff}}}{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}} + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{eff}}} + f_{\text{mat}} \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{mat}} - \tilde{\epsilon}_{\text{eff}}}{\tilde{\epsilon}_{\text{mat}} + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{eff}}} = 0 , \quad (2.4.6)$$

Lorsque ce milieu composite comporte des inclusions de plusieurs types différents alors l'équation précédente se généralise sous la forme [18] :

$$\sum_i f_i \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_{\text{eff}}}{\tilde{\epsilon}_i + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{eff}}} = 0 . \quad (2.4.7)$$

2.5 Modélisation des données ellipsométriques

Ultérieurement à la mesure et l'acquisition des données expérimentales ($\tan \Psi^{\text{mes}}$, $\cos \Delta^{\text{mes}}$) ou $(I_s^{\text{mes}}, I_c^{\text{mes}})$, survient l'étape de modélisation à laquelle l'ellipsométriste peut s'adonner passionnément. Pour résoudre ce problème inverse auquel nous sommes confrontés, nous devons employer des algorithmes de minimisation. Ces algorithmes permettent d'ajuster la pseudo-fonction diélectrique calculée par le modèle optique à celle mesurée expérimentalement. La validité du modèle optique construit pour représenter l'échantillon repose, en partie, sur le critère de qualité défini par la valeur du χ^2 . Nous terminons cette sous-section par un exposé de la démarche de modélisation que nous avons suivie.

2.5.1 Le problème inverse de l'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique indirecte car les paramètres mesurés (Ψ, Δ) ne sont pas les quantités physiques (épaisseur, constantes optiques, fractions volumiques, etc.) à déterminer en ce qui concerne l'échantillon. Si nous connaissions entièrement toutes les propriétés physiques de nos échantillons composites alors le problème direct aurait consisté à déterminer simplement les coefficients de réflexion correspondants. Mais dans notre cas, la principale inconnue demeure les propriétés optiques des nanoparticules de Si. Pour extraire ces dernières il faut construire un modèle optique représentant l'échantillon caractérisé. Un tel modèle intègre les outils mathématiques vus précédemment (formules de dispersion et approximations de mélange entre autres) afin de trouver une solution à l'équation transcendante de DRUDE (2.1.1). L'inversion analytique de la formule précédente n'est possible que dans le cas d'un substrat ainsi que dans le cas particulier d'un système formé d'une couche transparente sur un substrat. Lorsque la structure de l'échantillon gagne en complexité, il faut alors recourir à des méthodes de minimisation numériques pour résoudre ce système non-linéaire [18, 84].

2.5.2 Algorithmes de minimisation des données d'ellipsométrie

■ Définition du χ^2

Le calcul de régression est utilisé pour ajuster les paramètres théoriques relatifs à l'échantillon aux données expérimentales mesurées de façon à obtenir le plus petit écart quadratique moyen ou χ^2 possible, défini par l'équation générale suivante⁹ :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{cal}} - \Psi_i^{\text{mes}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{mes}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{cal}} - \Delta_i^{\text{mes}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{mes}}} \right)^2 \right], \quad (2.5.1)$$

où N est le nombre de couples $(\Psi_i^{\text{mes}}, \Delta_i^{\text{mes}})$ mesurés, $\sigma_{\Psi,i}^{\text{mes}}$ et $\sigma_{\Delta,i}^{\text{mes}}$ sont respectivement les erreurs expérimentales sur les angles Ψ_i^{mes} et Δ_i^{mes} . La procédure de minimisation

9. Avec l'*UVISEL* les mesures sont des couples $(I_{s,i}^{\text{mes}}, I_{c,i}^{\text{mes}})$, ce qui modifie les notations dans la formule (2.5.1).

du χ^2 peut être basée soit sur l'algorithme du *simplex* ou encore celui de LEVENBERG-MARQUARDT, plus communément employé dans la modélisation des données ellipsométriques [99].

■ Algorithme du *simplex*

Un *simplex* est défini comme la généralisation d'un triangle à une dimension N quelconque. C'est cet ensemble polyédrique de $N+1$ points qui entoure le minimum recherché. Lorsque la fonction objective à une valeur inférieure/supérieure à un sommet donné du polyèdre, par rapport au précédent, alors le passage suivant au sommet voisin s'effectue par expansion/contraction du *simplex* de manière à faire décroître progressivement le degré de l'équation à résoudre. Bien qu'il soit délicat à programmer, cet algorithme permet de converger efficacement vers la solution recherchée lorsque le gradient ou le Hessien de la fonction à minimiser sont inconnus, car il ne fait pas appel au calcul de dérivées partielles.

■ Algorithme de LEVENBERG-MARQUARDT

Il s'agit d'un algorithme intermédiaire entre celui de GAUSS-NEWTON qui permet de résoudre numériquement le problème de moindre carré non linéaire, et celui de la descente de gradient. L'algorithme de LEVENBERG-MARQUARDT est plus efficace que celui du *simplex* : en effet, à l'aide d'un calcul employant des dérivées partielles (méthode du gradient de NEWTON) il permet une convergence plus rapide vers la solution tout en ayant recours à un nombre d'itérations relativement faible. A la fin de l'ajustement, l'algorithme fournit d'une part une estimation de l'incertitude sur chacun des paramètres inconnus, et d'autre part la matrice des coefficients de corrélation associée à ces paramètres. Cette dernière peut être utilisée afin d'améliorer l'ajustement soit en fixant un paramètre donné à une valeur constante, soit en effectuant un balayage dans une certaine gamme de valeurs pressentie comme contenant la valeur juste.

■ Importance des paramètres de départ pour l'ajustement des données

Les valeurs initiales ont une importance de premier rang pour permettre la convergence des algorithmes de minimisation, en particulier celui de LEVENBERG-MARQUARDT. Lorsque les valeurs nominales, données en entrée, sont éloignées des valeurs réelles alors le résultat de la minimisation concourt vers un minimum local, qui ne représente pas la solution vraie du problème. Dans le cas où la valeur initiale d'une grandeur physique est inconnue, il peut s'avérer utile d'effectuer un balayage sur le paramètre correspondant dans une gamme de valeurs choisies afin de faire converger l'algorithme vers le minimum global recherché de la solution.

A la fin de l'ajustement, plusieurs indicateurs permettent de savoir si le modèle construit est correct et réaliste ou non :

- (i) la valeur du χ^2 obtenue qui idéalement doit être de l'ordre de 1 ou inférieure à 1 ;
- (ii) le graphe obtenu comparant la mesure expérimentale à l'ajustement du modèle théorique ;

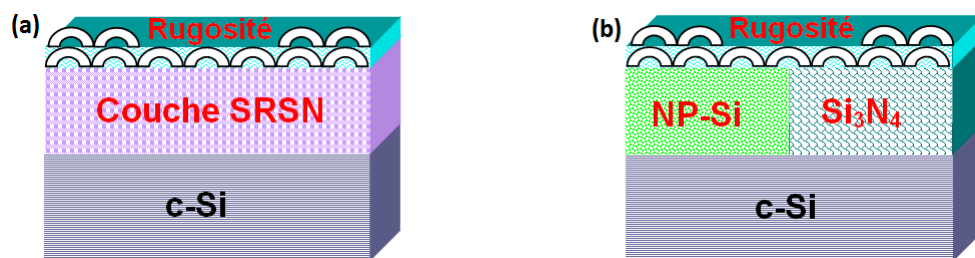


FIGURE 2.8: Modèles optiques employés pour la modélisation par ellipsométrie spectroscopique des échantillons pour notre étude. Considération : (a) du film entier, supposé homogène, ici de nitrure de silicium enrichi en silicium $\{SRSN\}$; (b) du film composite du mélange $\{NP-Si + \text{matrice diélectrique (ici, nitrure de silicium)}\}$.

- (iii) les indices optiques obtenus : par exemple il faut s'assurer d'obtenir un coefficient d'extinction strictement positif ou encore que l'évolution de la dispersion (normale ou anormale) de n et k en fonction de l'énergie soit physique.

2.5.3 Notre méthode de modélisation

■ Les différentes étapes de la démarche de modélisation

Nous introduisons à présent la méthode de modélisation que nous avons employée pour extraire les propriétés optiques des couches de nitrure de silicium enrichi en silicium ainsi que celles des nanoparticules de Si qu'elles contiennent. La modélisation des propriétés optiques des films composites par ellipsométrie se fait en plusieurs étapes :

- **Etape 1** : cette étape préliminaire concerne l'analyse du spectre expérimental ($\langle \epsilon_r \rangle$, $\langle \epsilon_i \rangle$) permet de relever préalablement quelques propriétés spécifiques de l'échantillon caractérisé telles que : sa gamme de transparence, son seuil d'absorption, etc. ;
- **Etape 2** : à ce premier niveau de la modélisation, nous construisons les deux modèles optiques types schématisés sur la figure 2.8 et qui représentent ici le cas d'un même échantillon monocouche. Dans le modèle de la figure 2.8 (a) nous considérons le film *SRSN* comme une couche homogène. A l'aide de ce premier modèle nous extrayons les épaisseurs de la couche *SRSN* et de la rugosité ainsi que les propriétés optiques effectives du film. Dans le modèle de la figure 2.8 (b) nous tenons compte de la structure en couche composite $\{NP-Si + \text{matrice diélectrique}\}$ du film. Ce deuxième modèle optique permet également d'accéder aux valeurs d'épaisseur mais aussi à la fraction volumique du silicium en excès ;
- **Etape 3** : c'est à ce point que nous effectuons les premiers ajustements. Ainsi, en utilisant :
 - le modèle optique de la figure 2.8 (a) nous utilisons les formules de dispersion (FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ), sur l'ensemble du domaine spectral mesuré, pour extraire les grandeurs physiques intéressantes et inconnues de notre problème que sont les épaisseurs de la couche principale et de la rugosité ainsi que la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E)$ de la couche *SRSN* ;

- le modèle optique 2.8 (b) nous déterminons, dans la gamme de transparence (domaine visible compris entre $[0.6 - 2 \text{ eV}]$) des films, à la fois les épaisseurs des couches et la fraction volumique $f_{\text{NP-Si}}$ du silicium en excès (en l'occurrence voisine de celle des nanoparticules de Si). Pour cela, nous utilisons les mélanges de BRUGGEMAN et/ou MAXWELL-GARNETT entre les constantes optiques des diverses formes de références du silicium et celles de la matrice diélectrique $\{\text{a-Si} + \text{p-Si} + \text{matrice}\}$ ou $\{\text{a-Si} + \text{c-Si} + \text{matrice}\}$. Nous faisons l'hypothèse que dans le domaine de transparence des nanoparticules de Si, leurs propriétés optiques demeurent assez proches de celles du silicium massif. De plus, nous supposons ici, en première approximation, que la fonction diélectrique de la matrice de nitrure de silicium est connue et observe un comportement optique assez proche des constantes optiques du nitrure de silicium stœchiométrique tabulées dans la référence [23].

A la fin de cette étape, il est intéressant de comparer les valeurs d'épaisseurs fournies par les deux modèles optiques (a) et (b) de la figure 2.8 (b). Bien qu'elles soient généralement assez proches, un écart compris entre 1 et 2 nm subsiste pour les échantillons analysés dans cette étude, et les valeurs trouvées dans le modèle optique (b) sont celles qui conduisent généralement à un meilleur χ^2 . Ce sont ces dernières valeurs qui sont choisies pour la suite de la modélisation. Avant de passer à l'étape suivante, nous fixons les différentes valeurs d'épaisseurs et de fractions volumiques trouvées ;

- **Etape 4 :** à ce stade, les formules de dispersion (FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ, etc.) sont de nouveau utilisées pour modéliser la fonction diélectrique des nanoparticules de Si, sur toute la gamme spectrale mesurée. Pour ce faire, le modèle optique composite de la figure 2.8 (b) sert de point de départ. A chaque fois, nous faisons varier le nombre d'oscillateurs N des formules de dispersion entre 1 et 4, en vue de mieux déceler la présence d'éventuels points critiques sur le spectre de la fonction diélectrique, lesquels ne peuvent être mis en évidence si un seul oscillateur est employé. Lorsque des oscillateurs multiples sont utilisés nous procédons successivement à des ajustements sur les paramètres des différents oscillateurs en partant de ceux localisés des basses vers les hautes énergies. A la fin de l'ajustement, si le résultat est jugé satisfaisant, le logiciel de modélisation fournit les spectres des fonctions diélectriques $\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}(E)$ associés à l'ensemble des nanoparticules de Si, et $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E)$ correspondant à la couche effective *SRSN* ;

- **Etape 5 :** dans cette étape, l'inversion λ -par- λ est employée, sans recourir à d'autres paramètres d'ajustement que ce soient, pour calculer de manière « plus fine » la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E)$ de la couche entière *SRSN*. L'ajustement s'effectue à présent sur toute la gamme spectrale mesurée, avec le modèle optique de la figure 2.8 (a).

Le choix d'effectuer l'inversion point-par-point sur toute la couche *SRSN* se justifie par le fait que nous pouvons ainsi accéder simultanément, et cela avec une faible incertitude, aux propriétés optiques de la couche effective ainsi qu'à celles des nanoparticules de Si, comme cela est décrit à la prochaine étape ;

- **Etape 6 :** ici, nous employons un code de calcul écrit par nos soins et qui permet, en utilisant les approximations de mélange de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT,

d'extraire la fonction diélectrique des nanoparticules de Si à partir de la fonction diélectrique effective déterminée à l'étape précédente. Nous obtenons alors les spectres de fonctions diélectriques des nanoparticules de Si sans avoir eu à ajuster un quelconque paramètre inconnu. Ces spectres de $\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}(E)$ sont ensuite confrontés à ceux calculés dans l'**Etape 4** à l'aide des diverses formules de dispersion connues ;

- **Etape 7** : nous terminons par une comparaison entre les fonctions diélectriques effectives $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E)$ calculées par les modèles optiques (a) [cf. **Etapes 3** et **5**] et (b) [cf. **Etape 4**]. L'accord n'est jamais parfait mais le résultat est jugé satisfaisant lorsque des variations similaires sont observées dans les deux modèles optiques. En outre, cette comparaison permet de confirmer ou non la valeur de la fraction volumique de l'excès de silicium que nous avons évaluée à l'**Etape 3**.

■ Intérêts de la méthode de modélisation employée

L'intérêt de notre approche de modélisation par rapport aux travaux qui sont présents dans la littérature se retrouve à travers deux points essentiels :

1. elle utilise à la fois les formules de dispersion et l'inversion numérique λ -par- λ pour évaluer correctement les propriétés optiques des nanoparticules de Si alors que certains travaux de la littérature se sont limités uniquement à l'usage de l'une ou de l'autre méthode ;
2. elle rend possible une comparaison de la fonction diélectrique effective donnée par chacun des modèles optiques (a) et (b) ce qui permet de s'assurer d'une évaluation correcte de certains paramètres physiques (épaisseurs, fraction volumique de l'excès de Si) en croisant leurs valeurs respectives déduites des deux modèles optiques.

2.6 Bilan du Chapitre 2

Dans ce chapitre nous avons introduit la technique d'ellipsométrie spectroscopique : son principe ainsi que les deux types d'ellipsomètre employés dans ce travail. Nous avons montré que cet outil de caractérisation est très efficient pour déterminer les propriétés physiques (épaisseur, fraction volumique) et optiques (indice de réfraction, fonction diélectrique) de matériaux en couches minces. Cependant son point faible réside dans le fait qu'elle ne fournit pas de mesure directe des propriétés de l'échantillon analysé. Dans ce sens, une bonne maîtrise des formalismes mathématiques développés (formules de dispersion, inversion numérique longueur d'onde par longueur d'onde, approximations des milieux effectifs) pour exploiter les données expérimentales est un préalable nécessaire à la modélisation par ellipsométrie. Des algorithmes de minimisation tels que le *simplex* et le LEVENBERG-MARQUARDT permettent d'ajuster les paramètres construits dans le modèle optique à ceux mesurés expérimentalement. Notre démarche de modélisation qui utilise à la fois l'inversion λ – par – λ et les formules de dispersion permet d'obtenir les propriétés optiques des nanoparticules par deux méthodes différentes.

Chapitre 3

Caractérisation ellipsométrique du nitrure de silicium enrichi en silicium

Dans ce troisième chapitre nous traitons l'étude, par ellipsométrie spectroscopique, des films de nitrure de silicium enrichi en silicium (SRSN) contenant des nanoparticules de silicium. Dans un premier temps, nous décrivons succinctement la technique d'élaboration des couches minces qui a été employée pour fabriquer les échantillons analysés (section 3.1). Le procédé de recuit thermique de la grande majorité des films déposés pendant la thèse est également détaillé. Nous présentons aussi les comportements optiques caractéristiques du nitrure de silicium stœchiométrique et enrichi en silicium (section 3.2). Ensuite nous exposons quelques simulations sur les réponses optiques d'éventuelles structures Si-Si₃N₄ similaires aux couches composites que nous élaborons et caractérisons (section 3.3). Puis, nous donnons les résultats de la modélisation des propriétés optiques des échantillons en considérant la réponse optique de l'ensemble {nanoparticules de Si + matrice de nitrure}. Une comparaison entre TAUC-LORENTZ, FOROUHI-BLOOMER et l'inversion numérique longueur d'onde par longueur d'onde est présentée pour certains échantillons (section 3.4). Nous discutons aussi l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés physiques telles que les épaisseurs des couches, la stœchiométrie, l'énergie de gap, et l'indice de réfraction complexe. Le chapitre se termine par un exposé de quelques résultats d'ellipsométrie infrarouge sur nos films composites (section 3.5).

3.1 Technique d'élaboration du nitrure de silicium enrichi en silicium

3.1.1 Bâti d'élaboration de *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*

Durant la thèse, la conception des échantillons de nitrure de silicium enrichi en silicium s'est opérée à l'INESS, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Il s'agit d'une méthode d'élaboration permettant des dépôts solides à partir de précurseurs gazeux et d'une réaction chimique assistée par une décharge électrique entretenue à

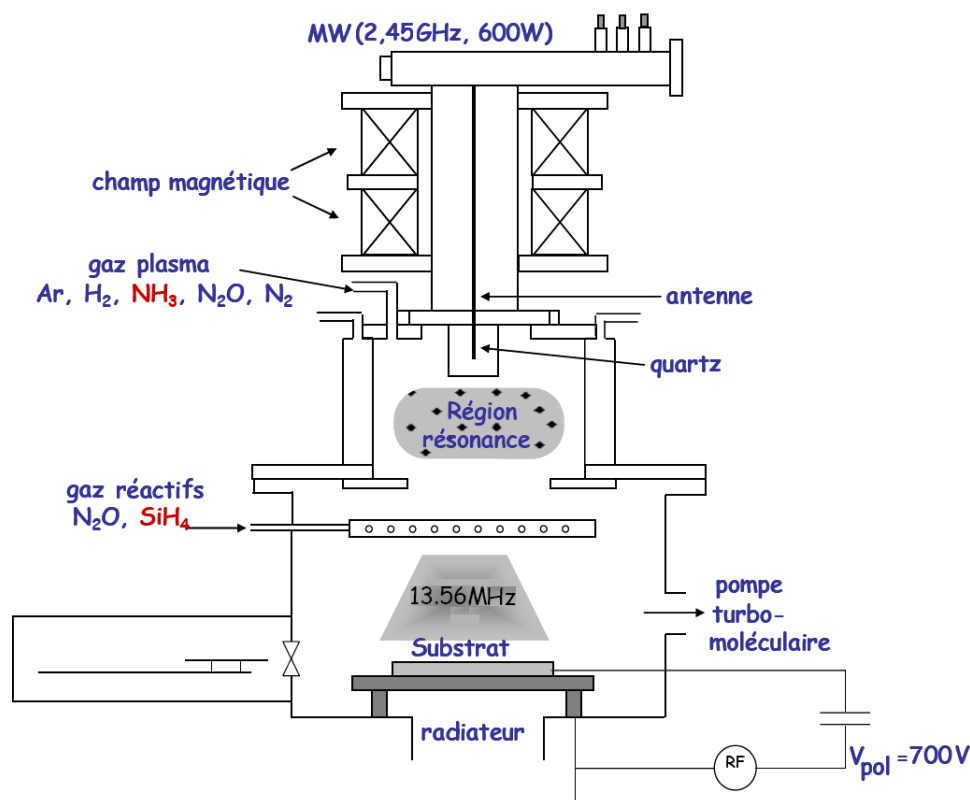


FIGURE 3.1: Bâti d'élaboration *PECVD* employé à l'INESS pour l'élaboration des couches de nitrure de silicium enrichi en silicium (© INESS).

basse pression [100]. La technique *PECVD* est largement employée, depuis une trentaine d'année, dans l'industrie photovoltaïque pour l'élaboration du silicium amorphe ou du nitrure de silicium [101]. Comparativement à d'autres techniques de déposition, la *PECVD* permet des dépôts à basse température tout en garantissant une bonne uniformité des couches et des vitesses de dépôt relativement rapides [100, 101].

Le réacteur *PECVD*, de type post-décharge et de marque ROTH & RAU, utilisé pour élaborer les échantillons est représenté à la figure 3.1. Dans la chambre de dépôt du réacteur, des décharges radiofréquence ($f_{RF} = 13.56$ MHz) et micro-onde ($f_{MW} = 2.45$ GHz) sont générées. Ces excitations permettent d'ioniser les gaz précurseurs que sont l'ammoniac NH₃ et le silane SiH₄, conduisant ainsi à la formation du plasma [102, 103, 104]. La chambre du plasma est munie d'un système de résonance cyclotronique électronique *ECR* (pour *Electron Cyclotron Resonance*) nécessaire à l'obtention d'un plasma ionisé qui a lieu dans la région de résonance. Ce dernier est injecté par des arrivées de gaz situées à proximité du substrat. L'enceinte est reliée à un système de pompage turbomoléculaire.

Dans cette étude, le paramètre clé du dépôt *PECVD* est donné par le rapport R_Q des

flux d'ammoniac Q_{NH_3} et de silane Q_{SiH_4} ¹ :

$$R_Q = \frac{Q_{\text{NH}_3}}{Q_{\text{SiH}_4}}. \quad (3.1.1)$$

Le flux de silane, constant, est fixé à 14 *SCCM*, alors que le flux d'ammoniac est variable entre 14 et 25 *SCCM*. Le rapport R_Q varie entre 1.00 et 1.79 pour les différents échantillons élaborés.

3.1.2 Procédé de recuit *Rapid Thermal Annealing* (RTA)

Le dépôt est suivi du recuit thermique de type *Rapid Thermal Annealing*² (RTA) avec un four de marque JIPELEC. Le chauffage s'effectue à l'aide de plusieurs lampes à halogène situées de part et d'autre du plateau soutenant l'échantillon. Celles-ci émettent un rayonnement infrarouge qui conduit à une montée rapide en température jusqu'au moins 1000°C. La durée de recuit est de l'ordre de quelques minutes.

3.1.3 Intérêt du recuit RTA par rapport au recuit classique

Les films amorphes de nitrure de silicium enrichi en silicium a-SiN_x:H déposés à basse température par *PECVD* sont généralement riches en hydrogène et contiennent de ce fait de nombreux défauts [105, 106]. Parmi ceux-ci peuvent être dénombrées les liaisons pendantes associées aux atomes Si, du type N₃≡Si• (centres K) ou encore celles associées aux atomes N, de la forme Si₂≡N• (centres N), qui ont été observées même après un recuit thermique supérieur à 500°C [106].

Le recuit thermique permet alors de supprimer ou passiver les différents défauts inhérents à la structure amorphe du nitrure de silicium. Le recuit de type *RTA* contribue significativement à la densification, à l'augmentation de l'indice de réfraction du film ainsi qu'à sa stabilisation tout en permettant une exodiffusion de l'hydrogène du nitrure de silicium [107, 108]. Contrairement au four de recuit classique qui est caractérisé par une inertie thermique conséquente, un four *RTA* autorise des vitesses de montée et de descente en température nettement plus rapides. Cette rapidité caractéristique du recuit *RTA* permet de réaliser en quelque sorte une trempe du système.

3.2 Propriétés optiques du nitrure de silicium extraites de la littérature

Une fois franchie l'étape d'élaboration du film de nitrure de silicium enrichi en silicium, il faut caractériser ce dernier et en déterminer les propriétés optiques par ellipsométrie

1. Les flux s'expriment en unités *Standard Cubic Centimeters per Minute* (SCCM).

2. Une autre appellation de ce terme est donnée par *Rapid Thermal Processing* ou *RTP*. Bien que la majorité de nos échantillons aient été recuits par ce procédé, nous présentons aussi dans la suite quelques résultats pour des échantillons ayant subi un recuit classique.

spectroscopique. Plusieurs travaux se sont attachés à cette tâche et ce notamment à cause de l'intérêt technologique qu'elle revêt. Dans cette section, nous présentons succinctement les principales propriétés optiques que nous avons pu relever dans la littérature concernant le nitrure de silicium sous les formes stœchiométrique et enrichi en silicium.

3.2.1 Description d'un mélange $\text{Si}_{1-x}(\text{SiN}_{4/3})_x$ par le *Random Bonding Model*

ASPNES et THEETEN ont développé un modèle de liaison aléatoire ou *Random Bonding Model (RBM)* dans lequel les propriétés optiques de mélanges hétérogènes amorphes $\text{Si}_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ et $\text{Si}_{1-x}(\text{SiN}_{4/3})_x$ sont décrites comme étant fonctions de contributions de plusieurs sous-unités tétraédriques qui les composent [109]. Le modèle *RBM* prédit que la réponse diélectrique du système composite $\text{Si}_{1-x}(\text{SiN}_{4/3})_x$ s'exprime comme une combinaison des fonctions diélectriques de cinq sous-unités tétrahédriques $\text{Si-Si}_{4-\nu}\text{N}_\nu$ avec $0 < \nu < 4$. Chaque sous-unité tétrahédrique a un poids statistique différent dans la distribution de la fonction diélectrique du composite. Pour évaluer les fonctions diélectriques « élémentaires », une loi d'échelle est employée dans laquelle la fonction diélectrique du silicium amorphe est employée comme modèle de départ. Plusieurs travaux ont confirmé que le modèle *RBM* est bien adapté pour décrire les propriétés optiques des films de nitrure de silicium SiN_x [110, 111, 112, 113].

3.2.2 Nitrure de silicium stœchiométrique

■ Coefficient de stœchiométrie

Le coefficient de stœchiométrie x du film SiN_x est défini par le rapport du nombre d'atomes d'azote $[\text{N}]$ sur celui de silicium $[\text{Si}]$:

$$x = \frac{[\text{N}]}{[\text{Si}]} . \quad (3.2.1)$$

Dans le cas du nitrure de silicium stœchiométrique x vaut $\frac{4}{3}$. Selon la valeur prise par x , le film de nitrure de silicium SiN_x peut être soit enrichi en silicium (dans ce cas $x < \frac{4}{3}$) soit enrichi en azote (alors auquel cas $x > \frac{4}{3}$).

■ Constantes optiques

Nous présentons à la figure 3.2 les propriétés optiques du nitrure de silicium stœchiométrique que nous avons employé dans notre étude (source INESS, ce travail). Le nitrure de silicium supposé stœchiométrique élaboré par *PECVD* à l'INESS est obtenu avec un rapport des flux de gaz précurseurs $R_Q = 28/14$. Un autre nitrure de silicium stœchiométrique, obtenu cette fois-ci par *LPCVD* (pour *Low Pressure Chemical Vapour Deposition*), d'après BASA *et al.* [69] est affiché sur la même figure. Comparativement à

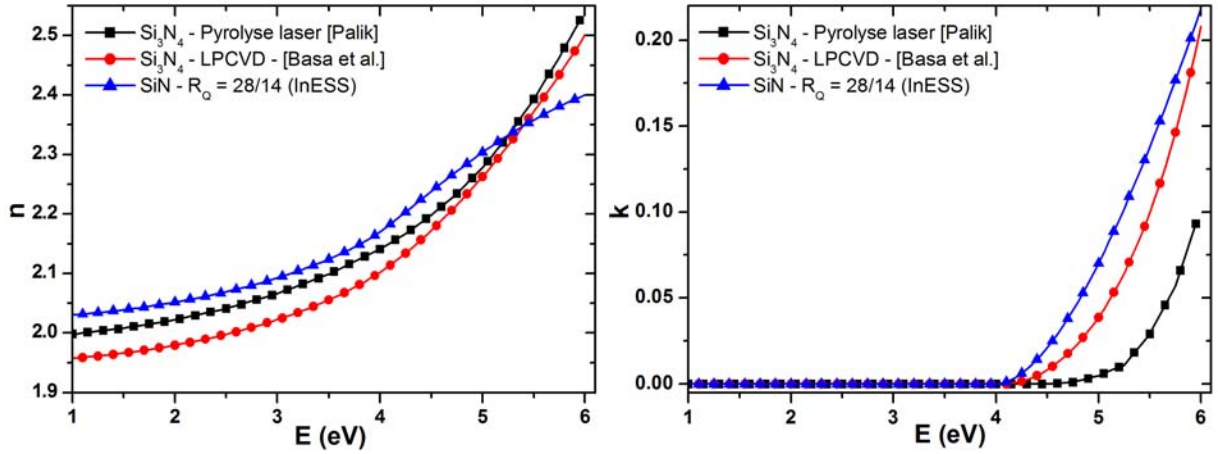


FIGURE 3.2: Indice de réfraction et coefficient d'extinction de différents films de nitrure de silicium enrichi en silicium d'après BASA *et al.* [69] et d'après ce travail (InESS). Comparaison avec les indices optiques du nitrure de silicium stœchiométrique extraits de PALIK *et al.* [23].

la silice³, le nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 possède un indice de réfraction, sensiblement plus élevé que celui de SiO_2 . D'autre part, la même figure montre que le nitrure de silicium est caractérisé par une faible absorption qui prend de l'ampleur dans le domaine ultraviolet. Ceci s'explique par le fait que son énergie de *gap* varie généralement entre 4 et 5 eV.

Dans nos modélisations, nous avons fait plusieurs tests en utilisant soit la matrice de nitrure de la référence [23] soit celle obtenue expérimentalement à l'InESS et présentée sur la figure 3.2 : cela conduit à de légères modifications des spectres de fonctions diélectriques qui n'influencent pas de manière drastique les propriétés optiques des nanoparticules de silicium.

3.2.3 Nitrure de silicium enrichi en silicium

Nous donnons sur la figure 3.3 les indices de réfraction de plusieurs films de nitrure de silicium enrichi en silicium, caractérisés par différentes stœchiométrie ($x = 0.77, 0.84, 1.04, 1.08$ et 1.21), tels qu'obtenus par ASINOVSKY *et al.* [114]. Les films ont été élaborés par *PECVD*. Les valeurs des coefficients de stœchiométrie ont été déterminées par *XPS*. Dans la référence précédente [114], les auteurs font part d'un excès de silicium sous forme amorphe mais il n'est pas fait mention de silicium nanométrique. Les indices optiques du nitrure de silicium stœchiométrique, correspondant à $x = 1.33$, sont également insérés sur la même figure 3.3.

D'après cette figure, une valeur de x importante conduit à la diminution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction du SiN_x dont les comportements optiques convergent vers ceux du nitrure de silicium stœchiométrique.

3. Dans la gamme [1 – 6 eV], l'indice de réfraction de SiO_2 varie entre 1.45 et 1.54 alors que son coefficient d'extinction est nul.

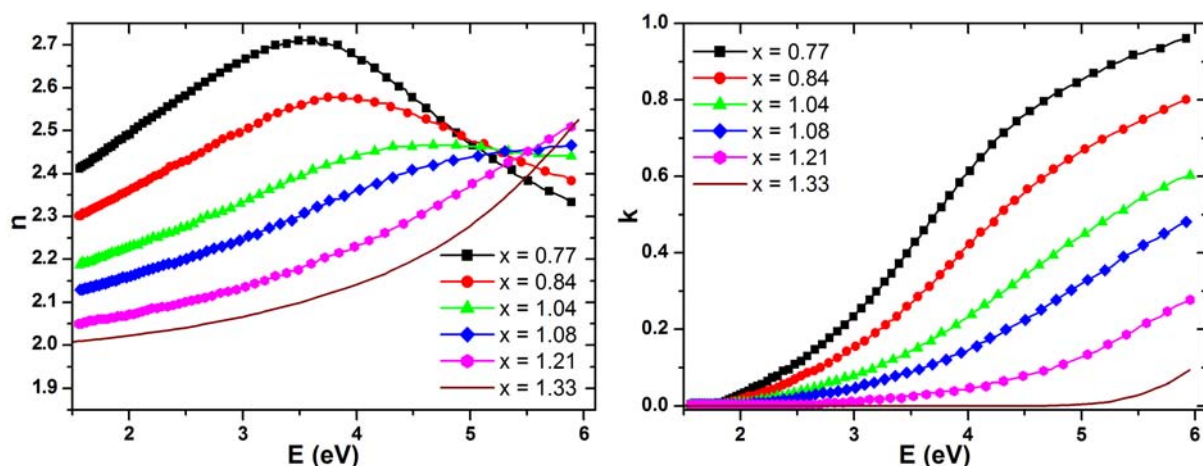


FIGURE 3.3: Indice de réfraction et coefficient d'extinction de différents films de nitrure de silicium enrichi en silicium d'après ASINOVSKY *et al.* [114]. Comparaison avec les indices optiques du nitrure de silicium stœchiométrique ($x = 1.33$) extraits de PALIK *et al.* [23].

Le nitrure de silicium a été très étudié antérieurement par JELLISON qui a appliqué sa célèbre loi de dispersion de TAUC-LORENTZ pour en déterminer les propriétés optiques [89, 115, 116]. En particulier, cet auteur a montré que pour des valeurs de x telles que $1.163 < x < 1.351$, l'énergie de gap du nitrure de silicium varie quasi-linéairement, d'une part avec l'inverse du coefficient de stœchiométrie comme [89] :

$$\frac{1}{x} = 1.189 - 0.099 \times E_g, \quad (3.2.2)$$

et d'autre part avec l'indice de réfraction n^{600} , mesuré à 600 nm, comme suit [89]⁴ :

$$n^{600} = 2.517 - 0.131 \times E_g. \quad (3.2.3)$$

La relation (3.2.2) révèle que lorsque la stœchiométrie x du nitrure de silicium diminue (cas des films enrichis en silicium), alors l'énergie de gap correspondante décline. Or une valeur de E_g qui diminue entraîne une hausse de l'indice de réfraction (à 600 nm en particulier), d'après la formule (3.2.3). Ce comportement optique est donc cohérent avec les mesures expérimentales d'ASINOVSKY (cf. figure 3.3).

3.3 Simulations de la réponse optique des films composites Si-Si₃N₄

Dans cette section, nous décrivons plusieurs simulations sur les réponses optiques d'éventuelles structures composites Si-Si₃N₄ similaires à celles que nous fabriquons par

4. Ces équations ne s'appliquent pas rigoureusement à tous les films étudiés dans ce chapitre, mais elles fournissent un assez bon aperçu qualitatif du lien existant entre les composantes du triplet $\{E_g, n^{600}, x\}$. Aussi approfondie qu'ait été notre recherche bibliographique, nous n'avons pas pu relever d'expressions analogues pour des films de nitrure enrichi en silicium.

PECVD puis caractérisons par ellipsométrie spectroscopique. Dans ces simulations nous supposons que toutes les propriétés optiques des différentes phases sont connues, ce qui n'est cependant pas le cas de nos échantillons réels pour lesquels nous recherchons les fonctions optiques des nanoparticules de silicium. Néanmoins, ces simulations permettent de mieux cerner la complexité des systèmes étudiés tout en illustrant les influences respectives que peuvent avoir plusieurs paramètres structuraux sur leurs propriétés optiques, en particulier sur la pseudo-fonction diélectrique des films de nitrure de silicium enrichi en silicium. Pour rappel, la pseudo-fonction diélectrique a été définie à l'équation (2.1.5). Nous avons relevé (au moins) six paramètres : l'épaisseur de la couche principale, l'épaisseur de la couche de rugosité de surface, la stœchiométrie de la matrice, la nature amorphe/cristalline des inclusions, la fraction volumique des inclusions et enfin la topologie de mélange du milieu composite considéré.

Modèle optique employé Nous employons à la base le modèle optique suivant constitué de l'empilement de trois couches :

substrat c-Si / {Si₃N₄ ($f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) + a-Si ($f_{\text{a-Si}}$) + c-Si ($f_{\text{c-Si}}$)} / {Si₃N₄ (50%) + vide (50%)}

La couche principale {Si₃N₄ ($f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) + a-Si ($f_{\text{a-Si}}$) + c-Si ($f_{\text{c-Si}}$)} simule le film de nitrure de silicium enrichi en silicium. Ce dernier est composé de trois phases que sont la matrice de Si₃N₄ (avec une fraction volumique $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) ainsi que des inclusions de silicium qui sont représentées par un mélange de Si amorphe ($f_{\text{a-Si}}$) et de Si cristallin ($f_{\text{c-Si}}$). Une loi de mélange de BRUGGEMAN [cf. équation (2.4.7)] est employée pour modéliser les propriétés optiques de ces différentes couches.

La couche {Si₃N₄ (50%) + vide (50%)} simule la réponse de la couche de surface ou de rugosité. Cette dernière est généralement représentée à l'aide d'une loi de mélange de BRUGGEMAN dans laquelle des proportions équivalentes de nitrure de silicium (élément majoritaire de la couche principale) et de vide (milieu extérieur à l'échantillon) sont considérées [18, 52, 83].

3.3.1 Cas 1 : Influence de l'épaisseur du film

Nous étudions l'influence de l'épaisseur du film sur la pseudo-fonction diélectrique, en simulant les réponses optiques d'une couche de 50 et 100 nm. Dans la couche principale, les fractions volumiques de Si₃N₄, a-Si et c-Si sont respectivement $f_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.75$, $f_{\text{a-Si}} = 0.15$ et $f_{\text{c-Si}} = 0.10$. La couche de rugosité de surface a une épaisseur égale à 2 nm.

La figure 3.4 présente le résultat obtenu par la simulation. Elle suggère que, dans tout le domaine spectral étudié, l'épaisseur de la couche principale a une influence significative sur l'amplitude, l'espacement ainsi que la position des pics d'interférences de la pseudo-fonction diélectrique complexe. En outre, une grande épaisseur de film composite peut entraîner une variation dans la distribution spatiale des nanoparticules qu'il contient et par conséquent modifier leur indice optique [65].

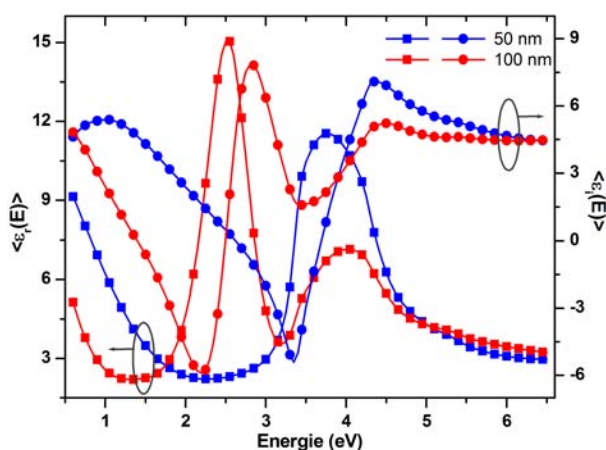


FIGURE 3.4: Evolution des pseudo-fonctions diélectriques complexes de films composites Si-Si₃N₄ d'épaisseurs égales à 50 et 100 nm.

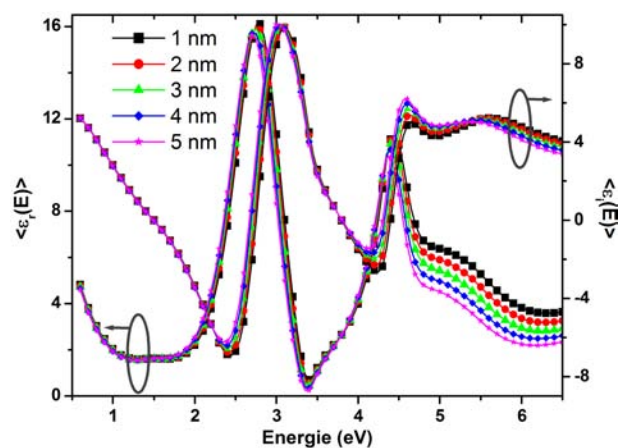


FIGURE 3.5: Evolution de la pseudo-fonction diélectrique complexe d'un film composite Si-Si₃N₄ pour différentes épaisseurs de couche de rugosité.

3.3.2 Cas 2 : Influence de l'épaisseur de la rugosité de surface

Dans quelle mesure l'épaisseur de la couche de rugosité a un effet appréciable sur la pseudo-fonction diélectrique du film composite ? C'est ce que nous avons cherché à comprendre à l'aide de simulations. Ici, la couche principale composite a une épaisseur de 100 nm. Dans cette couche, les fractions volumiques de Si₃N₄, a-Si et c-Si sont respectivement $f_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.75$, $f_{\text{a-Si}} = 0.15$ et $f_{\text{c-Si}} = 0.10$ comme dans le cas précédent. L'épaisseur de la rugosité varie entre 1 et 5 nm.

La figure 3.5 donne le résultat de la simulation concernant l'influence de l'épaisseur de la rugosité. Cette figure révèle que dans la gamme d'énergie [0.6 – 4 eV], l'épaisseur de la rugosité a une influence faible sur l'évolution de la pseudo-fonction diélectrique complexe. C'est au-delà de 4 eV (courtes longueurs d'onde) que son effet devient plus marqué sur la pseudo-fonction diélectrique. A la réponse dans l'UV due à la rugosité du film, il faut également inclure celle de la matrice qui devient absorbante mais aussi celle des nanoparticules dont le coefficient d'absorption reste appréciable.

3.3.3 Cas 3 : Influence de la stœchiométrie de la matrice

Dans la modélisation de films composites, il est d'usage d'employer pour la matrice diélectrique les propriétés optiques du matériau référencé dans les tables [37, 38, 49]. En réalité, il subsiste toujours un certain écart entre ces dernières et celles de la matrice des échantillons fabriqués comme nous l'avons déjà évoqué à la figure 3.2. Ceci est susceptible d'affecter le résultat de la modélisation. Nous cherchons donc à observer comment une sous-stœchiométrie de la matrice peut modifier la réponse optique du film. La couche principale a une épaisseur de 100 nm. Les fractions volumiques de Si₃N₄, a-Si et c-Si dans la couche principale sont respectivement $f_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0.75$, $f_{\text{a-Si}} = 0.15$ et $f_{\text{c-Si}} = 0.10$.

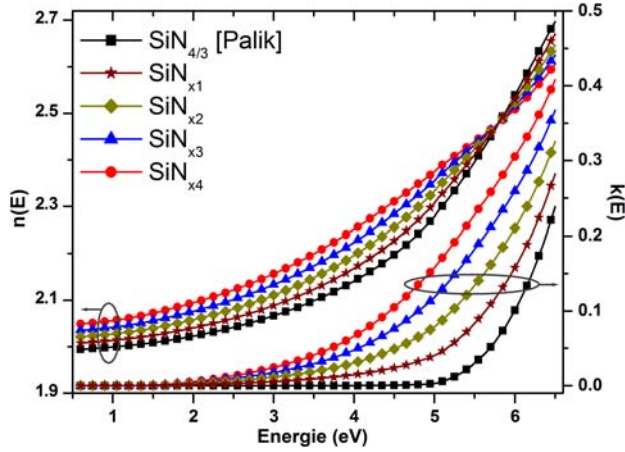


FIGURE 3.6: Considération d'une légère sous-stœchiométrie sur les indices de réfraction et coefficients d'extinction de nitrure de silicium SiN_x, par rapport à la référence [23].

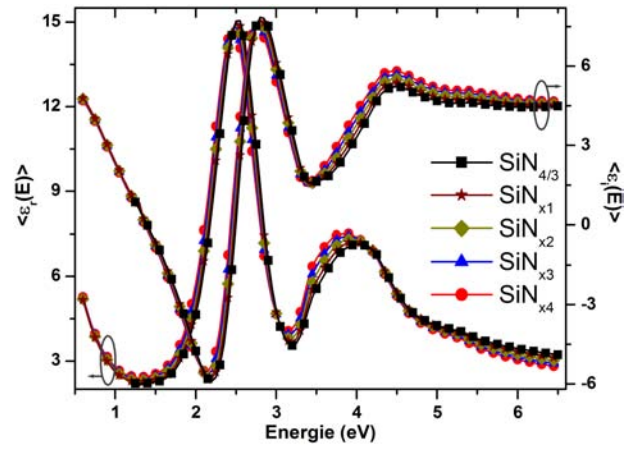


FIGURE 3.7: Evolution des pseudo-fonctions diélectriques correspondant de couches composites Si-Si₃N₄ avec différentes matrices de nitrure de silicium représentées à la figure 3.6.

L'épaisseur de la rugosité est de 2 nm.

Nous avons supposé une légère sous-stœchiométrie dans le nitrure de silicium ce qui se traduit par un indice de réfraction et un coefficient d'extinction légèrement plus élevés que dans le nitrure de silicium de référence. Ces différentes fonctions optiques SiN_x sont représentées sur la figure 3.6. Les courbes simulées dans cette figure sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement et collectées à la figure 3.2. Nous avons ensuite inséré les fonctions optiques correspondantes comme étant celles de la matrice dans le modèle optique.

Les résultats de simulations sont affichés sur la figure 3.7. Cette figure indique que l'impact d'une sous-stœchiométrie relativement faible (écart inférieur à 10% sur la valeur de n) a une légère influence sur la pseudo-fonction diélectrique du modèle optique simulé. Bien que cet effet soit faible dans le visible et proche infrarouge, il devient nettement plus marqué au-delà de 3 eV : ce comportement s'explique par la contribution due à l'absorption du nitrure de silicium dans cette gamme d'énergie.

3.3.4 Cas 4 : Influence de la nature amorphe/cristalline des inclusions

La fraction volumique mais aussi la nature amorphe ou cristalline des inclusions de Si sont des paramètres pouvant affecter sensiblement les propriétés optiques des couches composites [114]. Dans les simulations traitées ici, différentes proportions sont considérées pour le mélange {a-Si / c-Si} : (2.5% / 22.5%), (5% / 20%), (10% / 15%), (15% / 10%), (20% / 5%), (22.5% / 2.5%), la fraction volumique totale des inclusions {a-Si + c-Si} valant toujours 25% comme dans les cas précédents. Les épaisseurs du film composite et de la rugosité de surface sont respectivement égales à 100 nm et 2 nm.

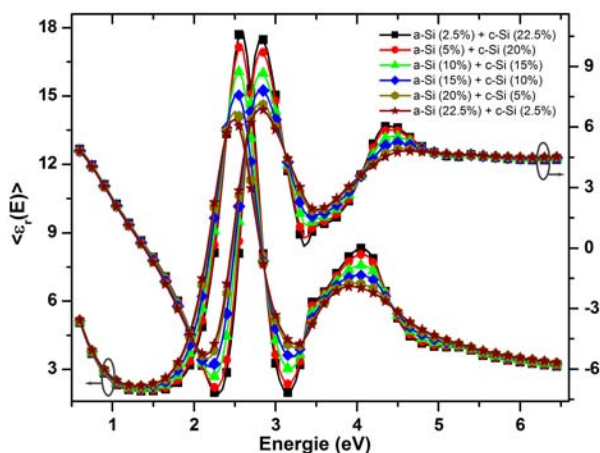


FIGURE 3.8: Evolution de la pseudo-fonction diélectrique complexe de couches composites Si-Si₃N₄ composées de différentes proportions de phases amorphe/cristalline.

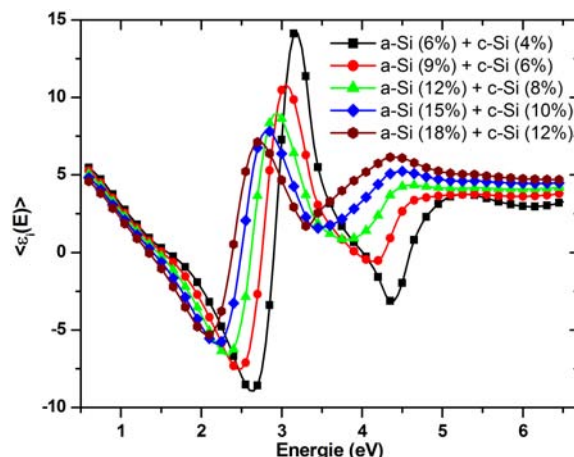


FIGURE 3.9: Evolution de la pseudo-fonction diélectrique complexe de couches composites Si-Si₃N₄ composées de différentes fractions volumiques d'inclusions.

La figure 3.8 représente l'évolution des pseudo-fonctions diélectriques obtenues. Cette figure montre que le caractère amorphe ou cristallin des inclusions a un impact direct sur l'évolution de la pseudo-fonction diélectrique au-delà du gap des matériaux, ici entre 2 et 5 eV. Lorsque la contribution du silicium cristallin prédomine par rapport à l'amorphe dans l'ensemble des inclusions, une augmentation ainsi qu'un étrécissement très perceptible des pics de la pseudo-fonction diélectrique se produit, et ce particulièrement au voisinage des points critiques de celui-ci (i.e. 3.4 eV et 4.3 eV).

3.3.5 Cas 5 : Influence de la fraction volumique des inclusions

La fraction volumique des nanoparticules de Si est une grandeur qui est couplée à la fois à la densité et à la taille de celles-ci. La valeur prise par la fraction volumique revêt une certaine importance puisqu'elle est corrélée à l'arrangement des nanoparticules dans la matrice et par conséquent sur l'utilisation appropriée d'une approximation de mélange (de type BRUGGEMAN ou MAXWELL-GARNETT) permettant d'en déterminer les propriétés optiques. Dans les simulations présentées ici les proportions de phases amorphe et cristalline sont dans un rapport 3/2 alors que la fraction volumique totale varie de 10% à 30%. Ainsi, les mélanges suivants sont testés : différentes proportions sont considérées pour le mélange {a-Si / c-Si} : (6% / 4%), (9% / 6%), (12% / 8%), (15% / 10%), (18% / 12%). Les épaisseurs du film composite et de la rugosité de surface sont respectivement égales à 100 nm et 2 nm.

La figure 3.9 présente l'évolution des pseudo-fonctions diélectriques imaginaires obtenues. Cette figure montre une nette augmentation de l'amplitude des pics d'interférences lorsque la fraction volumique des inclusions diminue : le milieu composite devient plus transparent. En outre, contrairement aux différents cas précédents, les extrema de la

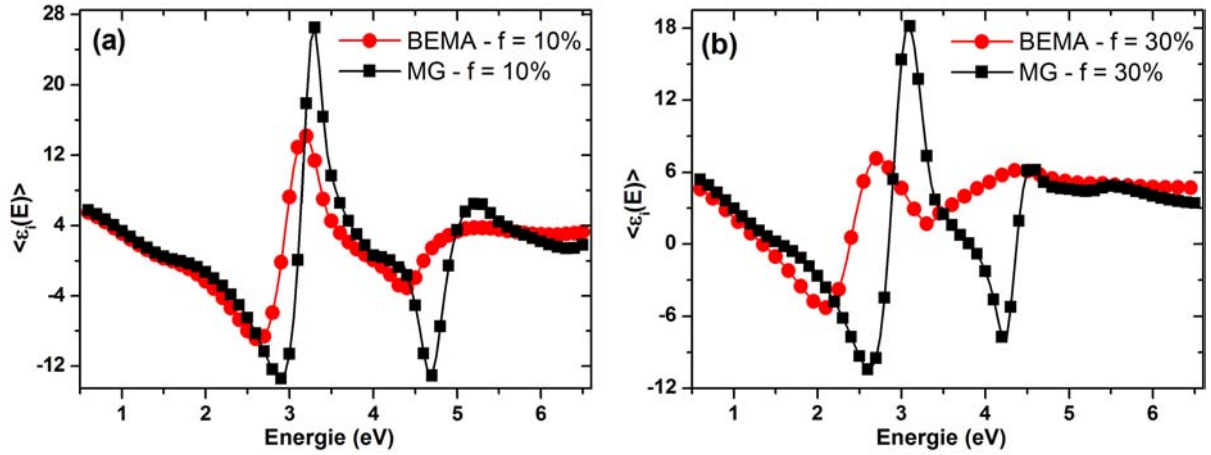


FIGURE 3.10: Comparaison des pseudo-fonctions diélectriques imaginaires de couches composites Si-Si₃N₄ obtenues avec les lois de mélange de BRUGGEMAN (*BEMA*) et de MAXWELL-GARNETT pour des fractions volumiques de nanoparticules de Si égales à (a) 10% et (b) 30%.

fonction diélectrique se déplacent vers les faibles énergies lorsque la fraction volumique augmente, ce qui peut s'expliquer par une diminution de l'énergie de *gap* de la couche due à la forte absorption du silicium.

3.3.6 Cas 6 : Influence de l'approximation de mélange du milieu composite

L'influence de la loi de mélange entre la matrice et les inclusions est reliée à la description de la topologie du milieu sous investigation. Nous avons vu précédemment dans la section 2.4 que le domaine d'application de ces approximations dépend de la configuration de type cermet (MAXWELL-GARNETT) ou d'agglomérats d'inclusions (BRUGGEMAN) du milieu composite. Dans les simulations, les mélanges {a-Si / c-Si} sont considérés : (6% / 4%); (18% / 12%). Les épaisseurs du film composite et de la rugosité de surface sont respectivement égales à 100 nm et 2 nm.

La figure 3.10 montre l'évolution des pseudo-fonctions diélectriques imaginaires obtenues. Nous remarquons sur cette figure 3.10 que pour une fraction volumique (également associée à la densité et à la taille) d'inclusions relativement faible, ici 10%, les lois de MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN affichent des résultats plutôt proches dans des intervalles d'énergie donnés, en dessous du *gap* mais aussi entre les deux points critiques du silicium cristallin [3 – 4 eV] [cf. figure 3.10 (a)]. Les comportements optiques diffèrent notablement pour une fraction volumique plus importante avoisinant 30% [cf. figure 3.10 (b)].

3.4 Comportements optiques UV-visible du nitrure de silicium enrichi en silicium

Cette section présente les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les films de nitrure de silicium enrichi en silicium élaborés par *PECVD*. Après avoir introduit la nomenclature ainsi que les conditions d'élaboration (dépôt et recuit) des échantillons étudiés, quelques spectres ellipsométriques bruts sont exposés. L'établissement de corrélations entre les pseudo-fonctions diélectriques obtenues par les simulations (cf. section 3.3) et celles déduites de l'expérience donne un aperçu de quelques propriétés relatives aux films composites caractérisés dans cette étude. La démarche de modélisation développée à la section 2.5 rend ainsi possible la détermination des indices optiques effectifs n_{eff} et k_{eff} des films analysés. Ces derniers résultats permettent de mieux appréhender l'évolution des propriétés optiques (coefficient d'absorption, énergie de *gap*) et structurales (épaisseurs, coefficient de stoechiométrie) des films, en fonction de leurs conditions d'élaboration.

3.4.1 Caractéristiques d'élaboration et nomenclature des échantillons analysés

■ Nomenclature établie

Les tableaux 3.1 et 3.2 ci-dessous donnent les noms ainsi que les conditions d'élaboration des différents échantillons analysés pour cette étude. La nomenclature suivante a été mise en place :

- (i) dans une série donnée, les noms des échantillons non recuits débutent par **S₀** et ceux des échantillons recuits par **S** ;
- (ii) arrivent ensuite deux lettres (parmi les suivantes : « R_Q », « T_r », « A_r », « t_r », « t_c ») qui font référence au paramètre de dépôt ou de recuit analysé dans la série. Pour évaluer les conditions optimales d'élaboration des nanoparticules de Si, les influences de plusieurs paramètres de dépôt, détaillés ci-dessous, ont été étudiés ;
- (iii) enfin un numéro signalant l'ordre de l'échantillon dans la série étudiée clôture la nomenclature.

Ainsi, par exemple, **S₀R_Q–1** correspond à un échantillon non recuit et plus précisément le premier de la série dans laquelle l'effet du paramètre R_Q , décrit plus bas, est analysé.

■ Choix du nombre de paramètres analysés et de la quantité d'échantillons fabriqués

La caractérisation ellipsométrique a été employée afin de mieux cerner les effets des paramètres d'élaboration et de recuit suivants sur les propriétés physiques des films :

1. le rapport des flux de gaz précurseurs (désigné par « R_Q ») d'ammoniac NH_3 et de silane SiH_4 . Ce rapport a déjà été défini dans la formule (3.1.1). Deux catégories d'échantillons non recuits et recuits sont présentés. Les échantillons de la première catégorie (**SR_Q–1** à **SR_Q–5**) ont été recuits par *RTA* à 1000°C, sous Ar et durant

TABLE 3.1: Nomenclature et caractéristiques d'élaboration des différents échantillons analysés par ellipsométrie spectroscopique. Partie I.

Echantillon	R_Q	T_r (°C)	t_r (min)	A_r	t_c (min)
S₀R_Q-1	1.00	—	—	—	5
S₀R_Q-2	1.07	—	—	—	5
S₀R_Q-3	1.14	—	—	—	5
S₀R_Q-4	1.29	—	—	—	5
S₀R_Q-5	1.36	—	—	—	5
SR_Q-1	1.00	1000	1	Ar	5
SR_Q-2	1.07	1000	1	Ar	5
SR_Q-3	1.14	1000	1	Ar	5
SR_Q-4	1.29	1000	1	Ar	5
SR_Q-5	1.36	1000	1	Ar	5
ST_r-1	1.00	850	1	Ar	5
ST_r-2	1.00	950	1	Ar	5
ST_r-3	1.00	1000	1	Ar	5
ST_r-4	1.00	1050	1	Ar	5
ST_r-5	1.29	850	1	Ar	5
ST_r-6	1.29	950	1	Ar	5
ST_r-7	1.29	1000	1	Ar	5
ST_r-8	1.29	1050	1	Ar	5

1 min. Les échantillons non recuits correspondants sont ceux de la série **S₀R_Q-1** à **S₀R_Q-5**. Les échantillons de la seconde catégorie (**SR_Q-6** à **SR_Q-9**) ont subi un recuit dans un four classique sous N₂, pendant 30 min. Les échantillons non recuits correspondants sont ceux de la série **S₀R_Q-6** à **S₀R_Q-9** ;

- la température de recuit (désignée par « T_r ») : les échantillons analysés sont déposés soit avec $R_Q = 14/14 = 1.00$ (**ST_r-1** à **ST_r-4**) soit avec $R_Q = 18/14 \approx 1.29$ (**ST_r-5** à **ST_r-8**) puis recuits par *RTA* sous Ar pendant 1 min. La température de recuit varie entre 850°C et 1050°C ;
- l'atmosphère de recuit (désignée par « A_r ») : les échantillons choisis (**SA_r-1** à **SA_r-3**) pour observer l'influence de ce paramètre ont été recuits par *RTA* à 900°C sous Ar pendant 1 min ;
- la durée de recuit (désignée par « t_r ») : les échantillons étudiés (**St_r-1** à **St_r-3**) sont déposés avec $R_Q = 1.00$ puis recuits par *RTA* à 1000°C sous Ar pendant 1 min ;
- la durée de dépôt (désignée par « t_c ») : les échantillons caractérisés (**St_c-1** à **St_c-3**) sont déposés avec $R_Q = 15/14 \approx 1.07$ puis recuits par *RTA* à 1000°C, sous Ar pendant 1 min.

TABLE 3.2: Nomenclature et caractéristiques d'élaboration des différents échantillons analysés par ellipsométrie spectroscopique. Partie II.

Echantillon	R _Q	T _r (°C)	t _r (min)	A _r	t _c (min)
SA_r-1	1.00	900	1	Ar	4
SA_r-2	1.00	900	1	Ar + 20%O ₂	4
SA_r-3	1.00	900	1	Ar + 50%O ₂	4
St_r-1	1.00	1000	2	Ar	5
St_r-2	1.00	1000	3	Ar	5
St_r-3	1.00	1000	4	Ar	5
St_c-1	1.07	1000	1	Ar	7
St_c-2	1.07	1000	1	Ar	9
St_c-3	1.07	1000	1	Ar	11
S₀R_Q-6	1.36	—	—	—	—
S₀R_Q-7	1.50	—	—	—	—
S₀R_Q-8	1.64	—	—	—	—
S₀R_Q-9	1.79	—	—	—	—
SR_Q-6	1.36	1100	30	N ₂	—
SR_Q-7	1.50	1100	30	N ₂	—
SR_Q-8	1.64	1100	30	N ₂	—
SR_Q-9	1.79	1100	30	N ₂	—

Le nombre conséquent d'échantillons présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2 permet de déterminer précisément (quelques-uns parmi) les paramètres d'élaboration ayant un impact significatif sur l'évolution des propriétés optiques des films de nitrure de silicium ainsi que des nanoparticules de silicium. En outre, nous disposerons ainsi des propriétés optiques d'une assez large gamme de fractions volumiques de nanoparticules de Si avec différents degrés de cristallisation (cf. chapitre 4). Par la suite, ces mêmes fonctions optiques sont sciemment employées pour les simulations de distribution de taille (cf. chapitre 5).

3.4.2 Observation de quelques spectres ellipsométriques

■ Effets des paramètres d'élaboration sur les mesures expérimentales et comparaisons avec les résultats de simulations

La pseudo-fonction diélectrique peut être analysée pour contrôler et optimiser *in situ* les paramètres du plasma lors d'un dépôt de nanocristaux de Si [117]. Ici, nous l'employons pour déterminer les influences des différents paramètres d'élaboration abordés précédemment. A ce titre, la figure 3.11 présente les pseudo-fonctions diélectriques de

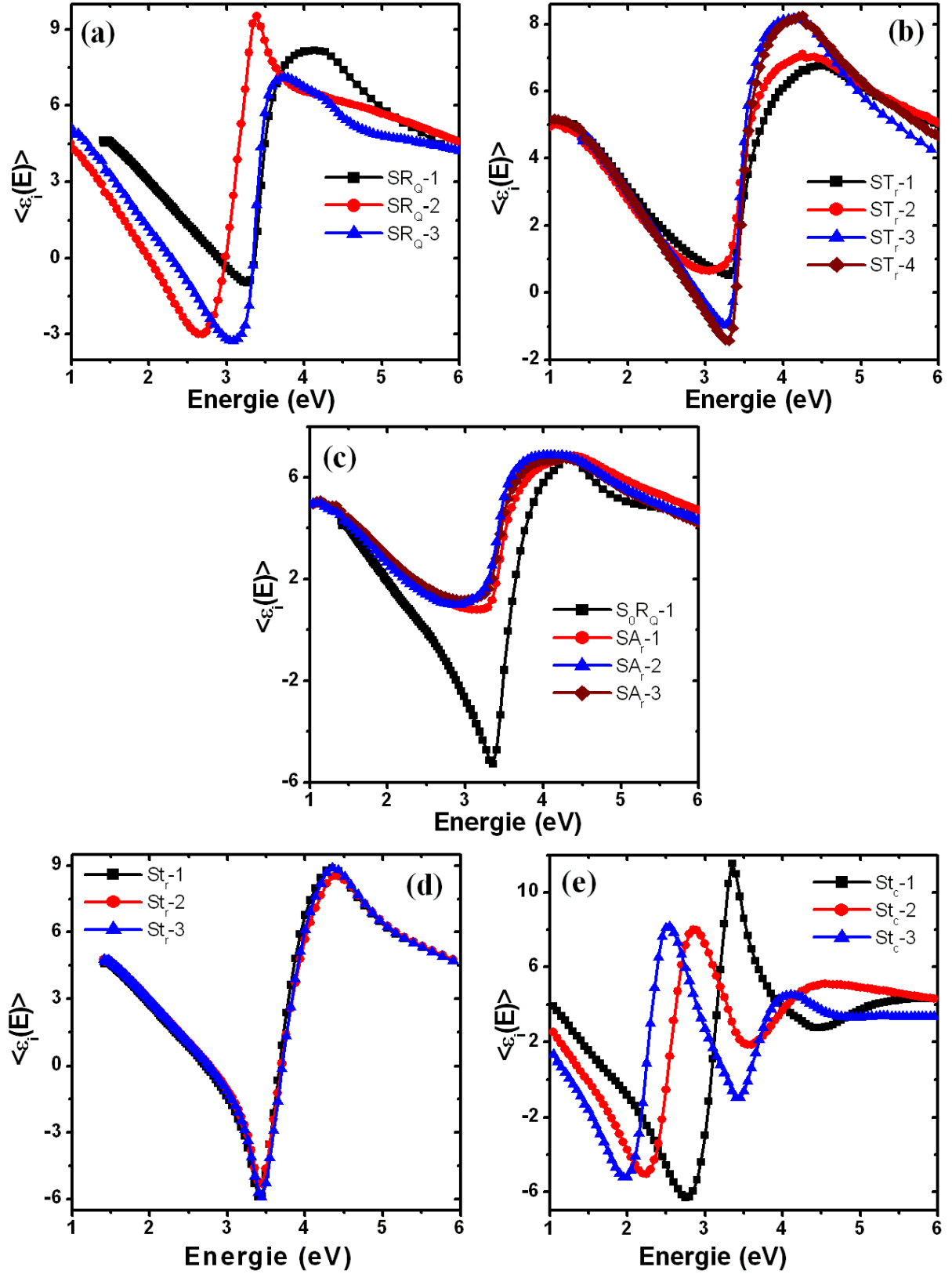


FIGURE 3.11: Influence : (a) du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q ; (b) de la température de recuit T_r ; (c) de l'atmosphère de recuit A_r ; (d) de la durée de recuit t_r ; et (e) de la durée de dépôt t_c sur les pseudo-fonctions diélectriques imaginaires obtenues pour quelques échantillons.

nos échantillons extraites des mesures expérimentales d'ellipsométrie spectroscopique. La confrontation des courbes de cette figure avec celles de la figure 3.4 indique que l'épaisseur des films étudiés est généralement de l'ordre de la cinquantaine de nanomètre. Nous décrivons ci-dessous les impacts des différents paramètres d'élaboration énoncés précédemment sur la pseudo-fonction diélectrique imaginaire $\langle \epsilon_i(E) \rangle$.

Influence du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q La figure 3.11 (a) révèle qu'une petite augmentation du rapport R_Q (de 1.00 pour **SR_Q-1**, à 1.14 pour **SR_Q-2**, par exemple) est susceptible de changer significativement la pseudo-fonction diélectrique des films et par conséquent les propriétés physiques de l'échantillon. La réduction / l'amplification ainsi que le déplacement des pics d'interférence vers les faibles énergies rappelle le même comportement que celui décrit à la figure 3.9 : la valeur du paramètre R_Q modifie la fraction volumique des inclusions contenues dans le film composite.

Influence de la température de recuit RTA T_r L'observation de la figure 3.11 (b), suggère la présence de deux groupes de températures. En effet, la température de recuit ne semble pas avoir d'influence significative pour un recuit variant entre 850°C – 950°C (échantillons **ST_r-1** et **ST_r-2**). Pour des recuits supérieurs à 950°C, une nette augmentation des extrema de la pseudo-fonction diélectrique se produit alors que la position énergétique des pics ne se déplace que peu. Conformément à la figure 3.8, cette observation permet de conjecturer qu'une température de recuit au moins égale à 1000°C (échantillons **ST_r-3** et **ST_r-4**) contribue à une plus grande cristallisation des inclusions contenues dans le film composite⁵.

Influence de l'atmosphère de recuit RTA A_r La figure 3.11 (c) nous montre que l'insertion d'oxygène dans l'atmosphère de recuit des échantillons **SA_r-1**, **SA_r-2** et **SA_r-3**, ne paraît pas avoir d'incidence remarquable sur la pseudo-fonction diélectrique, tout du moins en ce qui concerne nos conditions de recuit c'est-à-dire pour une température de recuit de 900°C et une durée de recuit RTA de 1 min.

Influence de la durée de recuit RTA t_r D'après la figure 3.11 (d), l'augmentation de la durée de recuit à 2, 3 et 4 min (échantillons **St_r-1**, **St_r-2** et **St_r-3**) induit un faible décalage vers le rouge de l'amplitude de la pseudo-fonction diélectrique, déplacement qui n'est toutefois pas considérable. D'après les simulations de la figure 3.8, il se produirait donc une légère hausse de la fraction cristalline des inclusions du film composite sans que cela n'affecte notablement ses propriétés physiques.

Influence de la durée de dépôt t_c La figure 3.11 (e) montre que la durée de dépôt a une influence sensible sur les propriétés physiques des films analysés, à savoir sur leurs

5. Un examen attentif de la figure 3.7 montre que la variation de la stœchiométrie de la matrice conduit de la même manière à une légère augmentation de l'amplitude de la pseudo-fonction diélectrique. Toutefois, l'hypothèse est faite que le coefficient d'expansion thermique du nitrure de silicium est faible et par conséquent ses propriétés optiques restent à peu près constantes dans la gamme de température de recuit explorée.

épaisseurs ou encore sur le profil de distribution des nanoparticules dans la couche. L'effet de la durée de dépôt se traduit par un déplacement vers les faibles énergies du pic de $\langle \epsilon_i(E) \rangle$, ce qui serait en partie dû à une variation d'épaisseur du film (cf. figure 3.4).

Remarque : En outre, la figure 3.11 (c) indique que l'effet du recuit thermique sur un échantillon déposé (**S₀R_Q-1**) est clairement visible sur la pseudo-fonction diélectrique du film de nitrure de silicium enrichi en silicium.

■ Vérification par ellipsométrie de la stabilité dans le temps des films

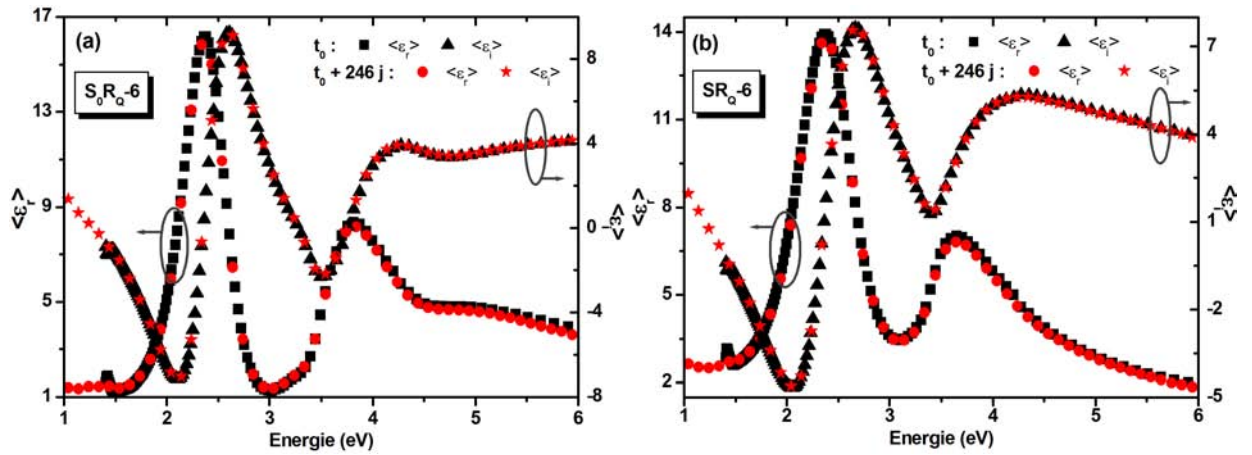


FIGURE 3.12: Stabilité des films de nitrure de silicium enrichi en silicium. Evolution temporelle de la pseudo-fonction diélectrique des échantillons (a) non recuit **S₀R_Q-6** et (b) recuit **SR_Q-6**.

La stabilité (mécanique, optique, thermique, etc.), à plus ou moins long terme, des films composites contenant des nanocristaux de Si est susceptible d'avoir un rôle de premier plan dans les performances des dispositifs élaborés [107, 108]. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à ce sujet en l'abordant du point de vue ellipsométrique.

La figure 3.12 expose les résultats de mesures ellipsométrique aux temps t_0 [figure 3.12 (a)] et $t_0 + 246$ jours [figure 3.12 (b)] pour les échantillons non recuit **S₀R_Q-6** et recuit **SR_Q-6**. Entre les deux instants de mesure, les échantillons ont été soigneusement conservés dans des boîtes appropriées, sans subir de traitement particulier. Que ce soit pour l'échantillon non recuit ou pour celui qui est recuit, nous remarquons seulement une très légère modification au cours du temps de la pseudo-fonction diélectrique. Ceci témoigne par conséquent d'une bonne stabilité physique des films de nitrure de silicium enrichi en silicium que nous avons étudiés dans ce travail.

TABLE 3.3: Influence du paramètre R_Q sur les épaisseurs de couches $SRSN$ et de rugosité ajustées par les formules de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ pour différents échantillons non recuits et recuits.

Echantillon	Modèle	Epaisseur couche $SRSN$ (nm)	Epaisseur couche rugosité (nm)	Epaisseur totale film (nm)	χ^2
S₀R_Q-2	FB	77.3 ± 0.3	3.4 ± 0.2	80.7	2.86
	TL	76.3 ± 0.1	4.2 ± 0.1	80.5	1.13
S₀R_Q-3	FB	69.3 ± 0.2	2.9 ± 0.2	72.2	2.43
	TL	67.9 ± 0.2	3.9 ± 0.2	71.8	1.71
S₀R_Q-5	FB	58.2 ± 0.3	3.4 ± 0.3	61.6	2.24
	TL	57.3 ± 0.2	3.9 ± 0.2	61.2	1.57
SR_Q-2	FB	62.9 ± 0.3	5.2 ± 0.2	68.1	1.64
	TL	61.2 ± 0.2	5.8 ± 0.1	67.0	1.33
SR_Q-3	FB	58.8 ± 0.3	5.2 ± 0.1	64.0	1.31
	TL	55.4 ± 0.3	6.6 ± 0.2	62.0	2.82
SR_Q-5	FB	50.9 ± 0.2	3.5 ± 0.2	54.4	2.10
	TL	49.5 ± 0.2	4.1 ± 0.2	53.6	1.91
S₀R_Q-6	FB	123.1 ± 0.4	2.3 ± 0.2	125.4	3.03
	TL	122.7 ± 0.3	3.1 ± 0.1	125.8	2.13
S₀R_Q-7	FB	123.6 ± 0.4	1.8 ± 0.1	125.4	2.80
	TL	123.3 ± 0.2	2.7 ± 0.1	126.0	0.98
S₀R_Q-9	FB	138.0 ± 0.3	1.7 ± 0.1	139.7	1.36
	TL	138.4 ± 0.1	2.1 ± 0.1	140.6	0.35
SR_Q-6	FB	102.1 ± 0.4	5.5 ± 0.1	107.7	2.42
	TL	99.0 ± 0.5	7.2 ± 0.3	106.2	9.45
SR_Q-7	FB	103.8 ± 0.3	5.0 ± 0.1	108.8	1.65
	TL	102.2 ± 0.4	5.8 ± 0.2	108.0	5.00
SR_Q-9	FB	123.6 ± 0.3	3.1 ± 0.1	126.7	1.92
	TL	123.4 ± 0.2	3.8 ± 0.1	127.3	1.28

3.4.3 Structure des films composites monocouches

La structure des échantillons non recuits et recuits est représentée par les modèles optiques (a) et (b) de la figure 2.8, et nous en rappelons ci-dessous la composition :

substrat de c-Si/{matrice nitrure + a-Si + c-Si}/{matrice nitrure (50%) + vide (50%)}

Tous les films présentés ici sont monocouches et nous n'avons pas relevé la présence d'une éventuelle couche d'interface d'oxyde natif entre le substrat de silicium et la couche prin-

TABLE 3.4: Influence des paramètres T_r , t_r et t_c sur les épaisseurs de couches *SRSN* et de rugosité ajustées par les formules de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ pour différents échantillons recuits.

Echantillon	Modèle	Epaisseur couche <i>SRSN</i> (nm)	Epaisseur couche rugosité (nm)	Epaisseur totale film (nm)	χ^2
ST_r-5	FB	52.4 ± 0.1	3.3 ± 0.1	55.7	0.78
	TL	51.3 ± 0.1	3.7 ± 0.1	55.0	0.31
ST_r-6	FB	50.8 ± 0.2	3.6 ± 0.1	54.4	0.75
	TL	49.9 ± 0.1	3.9 ± 0.1	53.8	0.33
ST_r-8	FB	47.2 ± 0.2	5.6 ± 0.2	52.8	0.53
	TL	46.3 ± 0.2	5.7 ± 0.2	52.0	0.90
St_r-1	FB	46.4 ± 0.1	4.8 ± 0.1	51.2	0.48
	TL	44.2 ± 0.1	6.3 ± 0.1	50.5	0.45
St_r-2	FB	45.8 ± 0.4	4.4 ± 0.2	50.2	0.41
	TL	43.3 ± 0.1	6.0 ± 0.1	49.3	0.40
St_r-3	FB	45.5 ± 0.1	4.9 ± 0.1	50.4	0.41
	TL	43.4 ± 0.1	6.4 ± 0.1	49.8	0.43
St_c-1	FB	76.5 ± 0.2	3.8 ± 0.1	80.3	1.00
	TL	75.8 ± 0.2	4.3 ± 0.1	80.1	2.47
St_c-2	FB	92.5 ± 0.3	5.1 ± 0.1	97.6	1.75
	TL	91.0 ± 0.4	6.1 ± 0.1	97.1	5.24
St_c-3	FB	112.9 ± 0.5	7.0 ± 0.2	119.9	5.99
	TL	112.5 ± 0.5	8.0 ± 0.2	120.5	6.23

cipale de nitrure de silicium enrichi en silicium⁶ : ceci s'explique probablement par le traitement à HF auquel sont soumis les *wafers* de Si, préalablement au dépôt.

■ Epaisseurs des couches des échantillons non recuits et recuits

L'épaisseur de la couche de nitrure de silicium enrichi en silicium peut avoir un impact non négligeable sur les propriétés physiques (profil de distribution des nanoparticules) de celle-ci. Une connaissance précise de sa valeur et de son évolution suivant les conditions d'élaboration du film s'avère donc judicieuse. Nous donnons dans les tableaux 3.3 et 3.4 quelques valeurs d'épaisseur correspondant à nos couches⁷. Les épaisseurs ont été déduites à l'aide des formules de FOROUHI-BLOOMER (notée « FB ») et TAUC-LORENTZ (notée « TL »). Ces tableaux permettent d'émettre certaines observations à propos des effets des

6. Rigoureusement, l'épaisseur de l'oxyde est minime ($\ll 1$ nm) et reste de ce fait négligeable, dans nos cas, pour avoir une contribution nette sur la valeur du χ^2 du modèle optique.

7. Par souci de concision nous ne présentons pas les valeurs d'épaisseur pour tous les échantillons analysés ici.

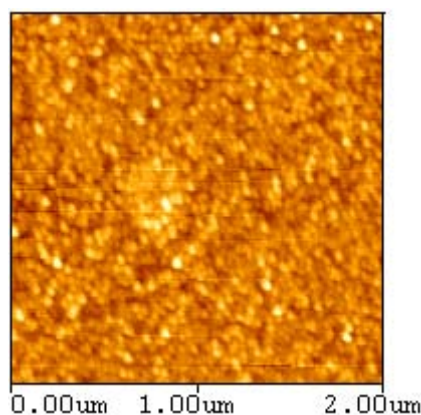


FIGURE 3.13: Image *AFM* $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ typique d'un (ici **SR_Q-7**) des échantillons de nitrure de silicium enrichi en silicium analysés dans ce travail.

paramètres d'élaboration R_Q , T_r , t_r , et t_c sur les propriétés des films.

Les tableaux ci-dessous montrent, comme nous pouvions nous y attendre, qu'une augmentation du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q (et de la durée de dépôt t_c , bien entendu) conduit à une épaisseur plus importante pour la couche composite (cas des échantillons **S₀R_Q-2/S₀R_Q-6** et **SR_Q-2/SR_Q-6**, par exemple), ce qui est dû à une utilisation conséquente de matière. Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, nous observons que l'ajustement devient moins bon : en effet, cela se remarque dans les valeurs prises par le χ^2 .

La température T_r et la durée de recuit t_r ont un effet opposé à celui de R_Q sur l'épaisseur du film composite : leur hausse entraîne une baisse sensible de l'épaisseur de la couche composite (cas des échantillons **ST_r-5/ST_r-8** et **St_r-1/St_r-3**, par exemple).

En ce qui concerne l'évolution de la couche de rugosité, c'est le contraire qui se produit : une valeur de R_Q plus grande forme des échantillons moins rugueux, alors qu'un accroissement des paramètres T_r , t_r et t_c conduit à la formation de couches moins lisses à la surface.

Pour les échantillons non recuits, l'utilisation du modèle de TAUC-LORENTZ aboutit toujours à un meilleur ajustement comparativement à FOROUHI-BLOOMER. Plus généralement, cette remarque s'applique également à la majorité des échantillons recuits. Il est toutefois intéressant de noter que pour certains échantillons recuits (**SR_Q-7**, **St_c-2**), la formule de FOROUHI-BLOOMER donne une valeur de χ^2 bien plus faible que celle affichée par TAUC-LORENTZ.

■ Rugosité *RMS* et rugosité optique des films

Conventionnellement dans la modélisation, la rugosité de surface est représentée par un mélange de milieu effectif de BRUGGEMAN à 50%-50% entre la couche principale et le milieu ambiant (vide). Un *scan* de la surface d'une couche mince par l'*AFM* constitue également une autre bonne alternative à l'évaluation de l'épaisseur de la rugosité *RMS*.

TABLE 3.5: Comparaison entre la rugosité RMS et la rugosité déduite par ellipsométrie spectroscopique pour quelques échantillons $SRSN$. Influence des paramètres R_Q , T_r et A_r .

Echantillon	Epaisseur totale film (nm)	Rugosité RMS par AFM (nm)	Modèle optique par ES	
			Rugosité (nm)	χ^2
SR_Q–1	69.9	1.3	6.1	0.06
SR_Q–2	67.0	0.6	4.5	0.49
SR_Q–3	62.0	0.6	4.9	0.38
ST_r–1	54.9	0.7	4.1	0.20
ST_r–2	56.9	0.7	3.9	0.25
ST_r–3	49.9	0.7	3.6	1.22
SA_r–1	48.8	1.0	4.6	0.16
SA_r–2	51.6	1.0	5.8	0.19
SA_r–3	50.4	1.3	6.1	0.18

Un exemple de caractérisation AFM d'une de nos couches composites est donné à la figure 3.13 pour l'échantillon **SR_Q–7**. Dans le tableau 3.5, nous présentons les valeurs de rugosité RMS et de rugosité optique pour plusieurs échantillons, en analysant l'influence des paramètres R_Q , T_r et A_r .

Nous remarquons que la rugosité optique des échantillons est largement plus élevée que la valeur de la rugosité RMS . L' AFM donne des valeurs proches de 1 nm quelques soient les conditions de dépôt et de recuit des échantillons. Ces valeurs de rugosité sont en bon accord avec celles déduites pour d'autres films de SiN_x déposés par $PECVD$ [118]. D'un autre côté, la rugosité optique varie autour de 5 nm. Les écarts observés entre rugosité AFM et rugosité optique peuvent s'expliquer d'une part, par la taille de la sonde employée qui est différente pour chacune de ces techniques, et d'autre part, par les mécanismes physiques impliqués dans la détermination de la rugosité qui ne sont pas les mêmes pour l' AFM (interaction pointe-surface) et pour l'ellipsométrie (approximation de mélange). L'ellipsométrie donne ainsi une vue plus macroscopique de la rugosité, comparativement à l' AFM .

La rugosité RMS des échantillons **ST_r–1** à **ST_r–3** est plus faible que celle des autres échantillons pour lesquels les paramètres R_Q et A_r sont analysés, et elle a tendance à ne pas varier avec la température de recuit. Cette observation est plus ou moins confirmée par les mesures ellipsométriques de rugosité optique.

De plus, l' AFM et l'ellipsométrie montrent que l'augmentation de R_Q (**SR_Q–1** à **SR_Q–3**) conduit à la formation d'échantillons moins rugueux. FANG *et al.* ont observé un comportement similaire en étudiant par AFM des couches de SiN_x déposées par $MOCVD$, et en faisant varier le flux de SiH_4 entre 3 et 40 SCCM alors que celui de NH_3 est fixé à 2500. Ils ont observé que lorsque le flux de SiH_4 diminue de 40 à 3 SCCM alors la rugosité RMS des échantillons décroît de 0.91 à 0.23 nm [119].

L'ajout d' O_2 , dans l'atmosphère de recuit entraîne une très légère hausse de l'épaisseur de rugosité RMS , due à l'oxydation de la couche. La rugosité optique estimée par ellip-

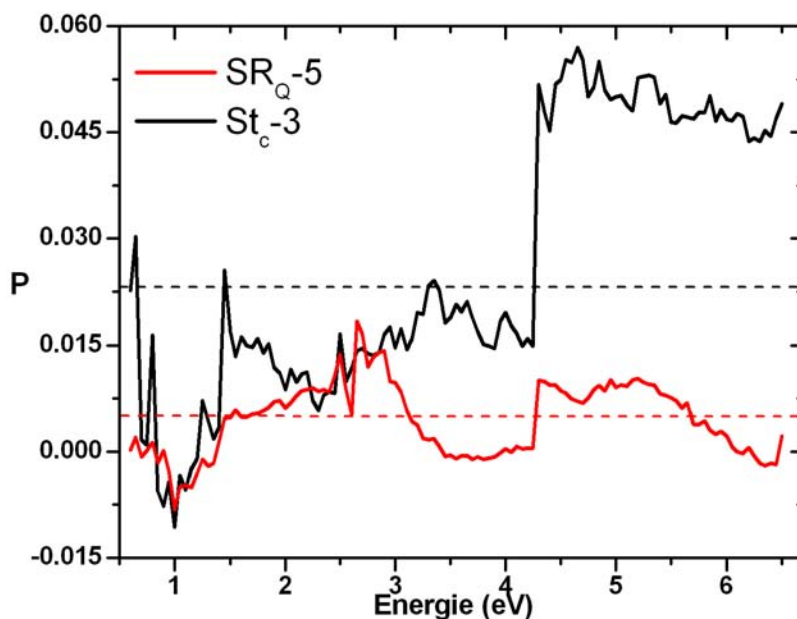


FIGURE 3.14: Facteur de dépolarisation des films recuits de nitrure de silicium enrichi en silicium **SR_Q-5** et **St_c-3**.

sométrie montre une tendance similaire.

■ Dépolarisation des échantillons

Lors d'une mesure d'ellipsométrie, la dépolarisation du faisceau lumineux par l'échantillon peut apparaître suite à [18] :

- (i) une non-uniformité en épaisseur de l'échantillon sous le spot analysé ;
- (ii) une rugosité présente à la surface de l'échantillon et dont l'effet peut être important lorsque sa dimension avoisine celle de la longueur d'onde de la lumière.

Le facteur de dépolarisation P est défini comme [83] :

$$P = \frac{\sqrt{I_s^{\text{II}} + I_c^{\text{II}} + I_s^{\text{III}}}}{I_0}. \quad (3.4.1)$$

Pour déterminer P , il faut effectuer une mesure dans deux configurations différentes, par exemple en configurations II [mesure de $(I_s^{\text{II}}, I_c^{\text{II}})$] et III [$(I_s^{\text{III}}, I_c^{\text{III}})$].

La figure 3.14 représente le facteur de dépolarisation de deux échantillons recuits de nitrure de silicium enrichi en silicium : le premier (**SR_Q-5**) a une épaisseur d'environ 54 nm d'épaisseur, et l'épaisseur du second (**St_c-3**) atteint environ 120 nm. Dans le premier cas, la valeur de P fluctue autour de 0.005, alors que dans le deuxième cas nous assistons à une sensible augmentation de P qui varie autour de 0.023. Ces écarts peuvent provenir, d'une part du recuit qui a tendance à augmenter l'épaisseur de la couche de rugosité, et d'autre part de la durée de dépôt qui est 11 fois plus importante pour le film **St_c-3** que pour **SR_Q-5**. En général, le facteur de dépolarisation des couches caractérisées

étant relativement faible, son effet peut donc être négligé dans les mesures des données ellipsométriques de (I_s, I_c) .

3.4.4 Indice de réfraction complexe et coefficient d'absorption

■ Comparaison entre l'inversion λ -par- λ et les modèles de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ

Nous avons déterminé les propriétés optiques des couches de nitrure de silicium enrichi en silicium, d'une part à l'aide des formules de FOROUHI-BLOOMER (*FB*) et TAUC-LORENTZ (*TL*), et d'autre part en employant l'inversion numérique λ -par- λ . Les résultats de comparaison sont affichés sur les figures 3.15 (b), 3.16 (a) et (c), 3.17 (b), 3.18 (a) et (c), 3.19 (b), 3.20 (a) et (c). Les nombreux échantillons investigués permettent de dresser des comportements généraux sur l'applicabilité de ces deux formules de dispersion aux films de nitrure de silicium enrichi en silicium.

Bien que les formules de FOROUHI-BLOOMER et de TAUC-LORENTZ soient de natures différentes, elles conduisent généralement à des fonctions diélectriques ayant des allures plutôt similaires. Quelques écarts significatifs sont néanmoins remarquables lorsque l'excès de Si dans la couche est important comme c'est le cas pour l'échantillon **SR_Q-7** [cf. figure 3.20 (c)]. En outre, les spectres de coefficient d'extinction effectif k_{eff} des couches **SR_Q-2** et **ST_r-3** [cf. figures 3.16 (a) et (c)] indiquent des différences entre ces deux lois au bord d'absorption, qui s'accroissent nettement vers l'ultraviolet.

Les résultats d'inversion sont parfois jalonnés de sauts pour certains échantillons parmi lesquels **SR_Q-3** [cf. figure (3.15) (c)], **ST_r-1** à **ST_r-3** [cf. figure 3.18 (b)], **ST_c-3** [cf. figure 3.19 (a)], **S₀R_Q-6** [cf. figure 3.19 (c)] et **SR_Q-8** [cf. figure 3.20 (b)]. Ces discontinuités sont généralement présentes dans l'ultraviolet, entre 4.5 et 5 eV. De tels artefacts peuvent être dus à une incertitude dans la mesure du spectre ellipsométrique ou encore à une erreur (d'épaisseur par exemple) dans le modèle optique construit. Généralement, les modèles de TAUC-LORENTZ et de FOROUHI-BLOOMER donnent pour les évolutions de n_{eff} et k_{eff} des tendances similaires à celles obtenues à partir de l'inversion numérique. En outre, dans le cas singulier de l'échantillon **SR_Q-2** [cf. figure 3.16 (a)], l'inversion λ -par- λ permet de distinguer la présence de structures sur les spectres d'indice complexe, ce qui n'est pas possible en utilisant les formules de dispersion précédentes avec un seul oscillateur.

■ Influence des conditions d'élaboration sur les propriétés optiques du nitrure de silicium enrichi en silicium

L'impact du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q est visible aussi bien pour les échantillons non recuits [figures 3.15 (a) et 3.19 (c)] que pour les échantillons recuits [figures 3.15 (c) et 3.20 (b)]. Nous remarquons dans ces deux catégories de films que les fonctions optiques ont des comportements similaires vis-à-vis de l'effet de R_Q . Lorsque le rapport R_Q augmente, l'indice de réfraction n_{eff} et le coefficient d'extinction k_{eff} effectifs du film composite diminuent, ce qui s'explique par une réduction de l'excès de silicium. Les amplitudes de variation de l'indice complexe effectif sont plus grandes sous l'effet du

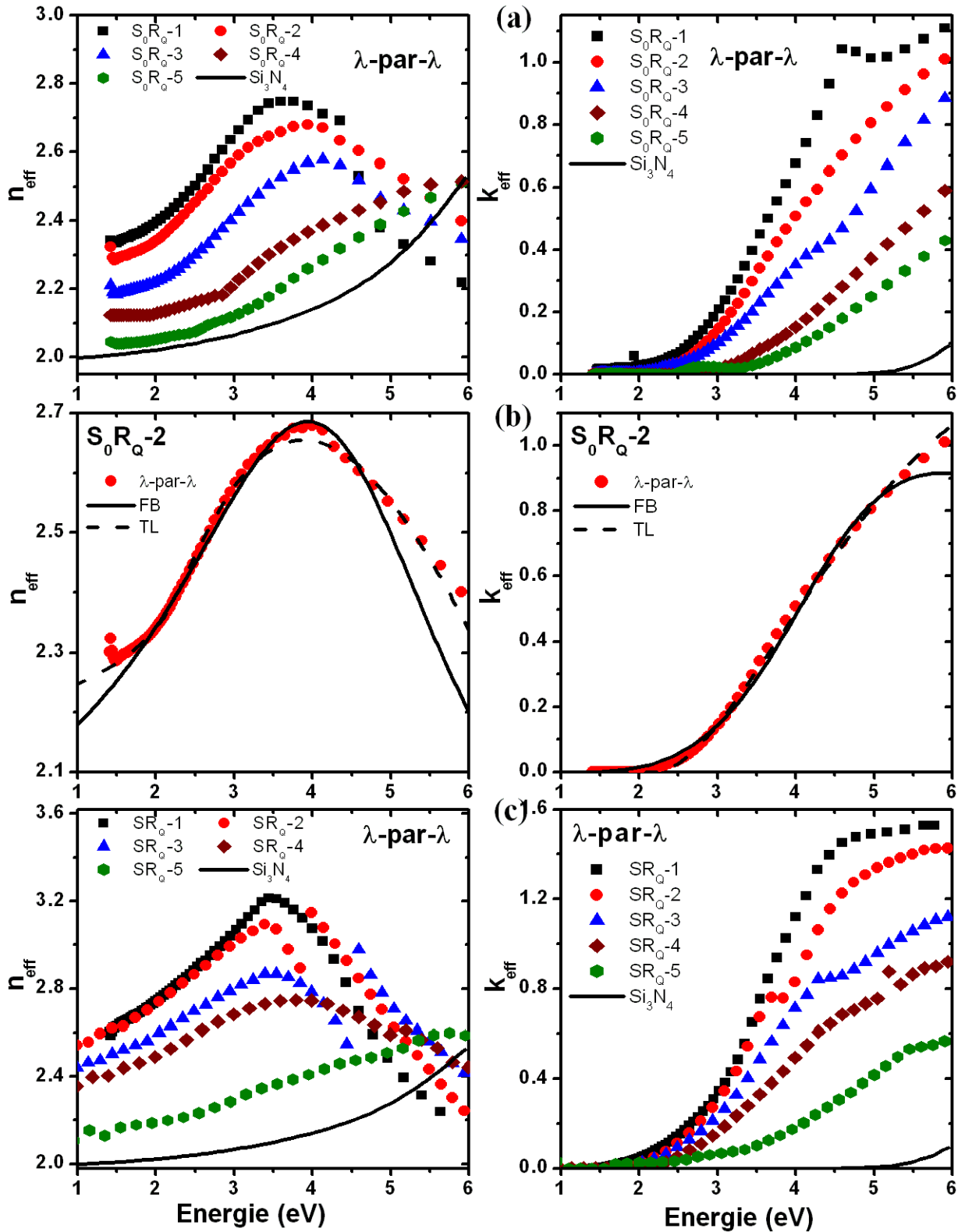


FIGURE 3.15: Indice complexe effectif : (a) des échantillons S_0R_Q-1 à S_0R_Q-5 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (b) de l'échantillon S_0R_Q-2 par FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (c) des échantillons SR_Q-1 à SR_Q-5 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$. Les indices de Si_3N_4 [23] sont affichés comme références.

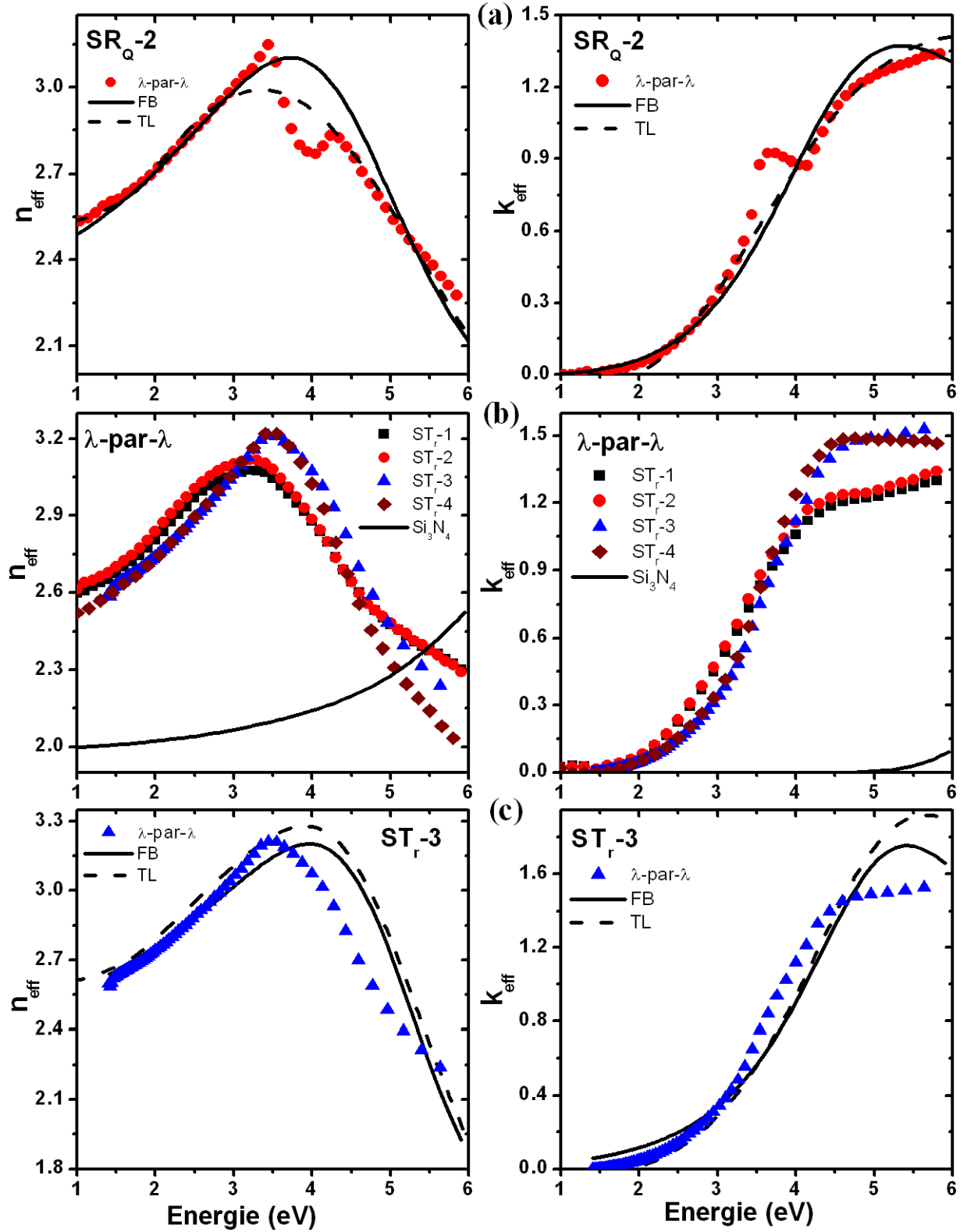


FIGURE 3.16: Indice complexe effectif : (a) de l'échantillon SR_Q-2 par FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (b) des échantillons ST_r-1 à ST_r-4 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$. Les indices de Si_3N_4 [23] sont affichés comme références; (c) de l'échantillon ST_r-3 par FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$.

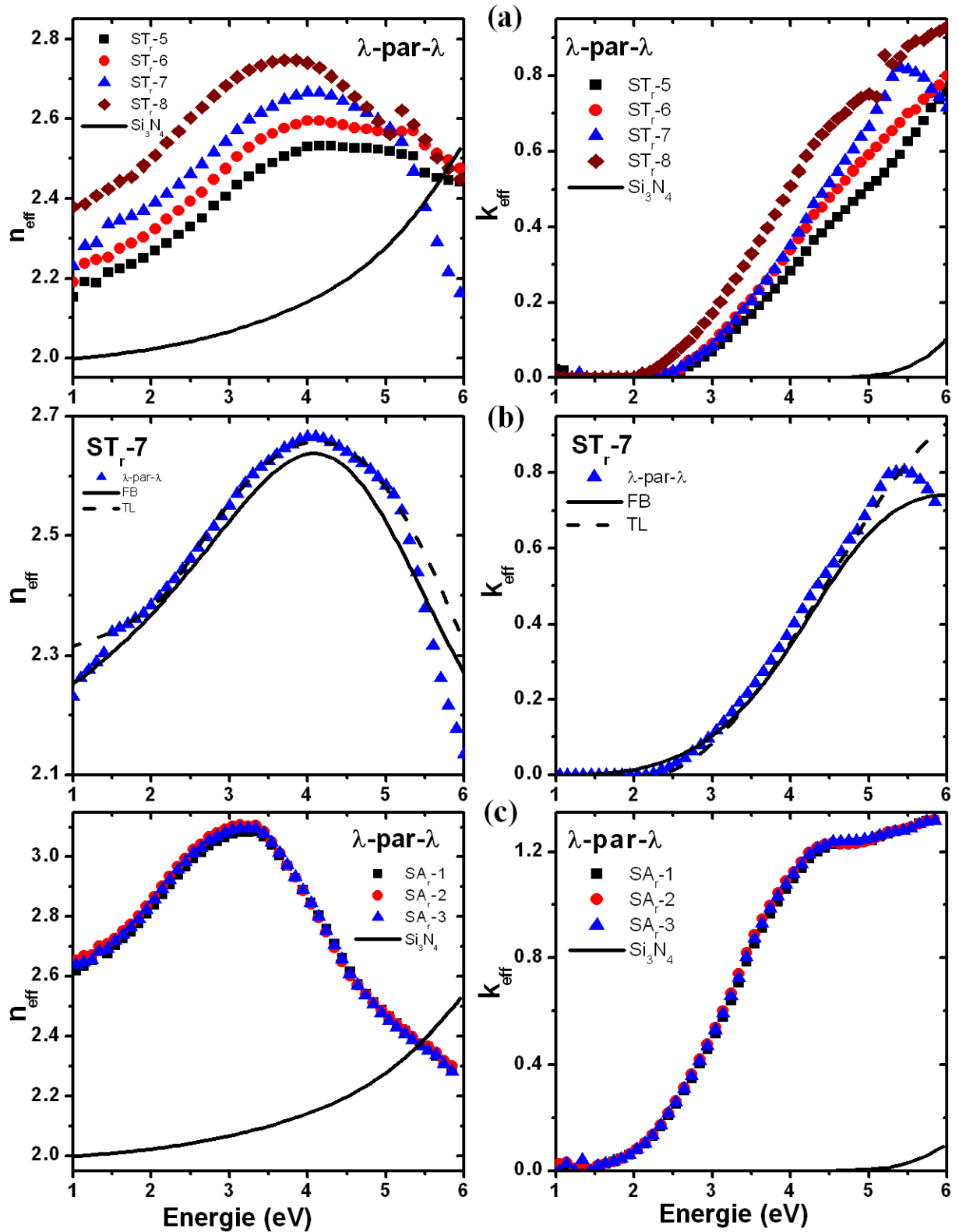


FIGURE 3.17: Indice complexe effectif : (a) des échantillons ST_r-5 à ST_r-8 par inversion $\lambda\text{-par-}\lambda$; (b) de l'échantillon ST_r-7 par FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion $\lambda\text{-par-}\lambda$; (c) des échantillons SA_r-1 à SA_r-3 par inversion $\lambda\text{-par-}\lambda$. Les indices de Si_3N_4 [23] sont affichés comme références.

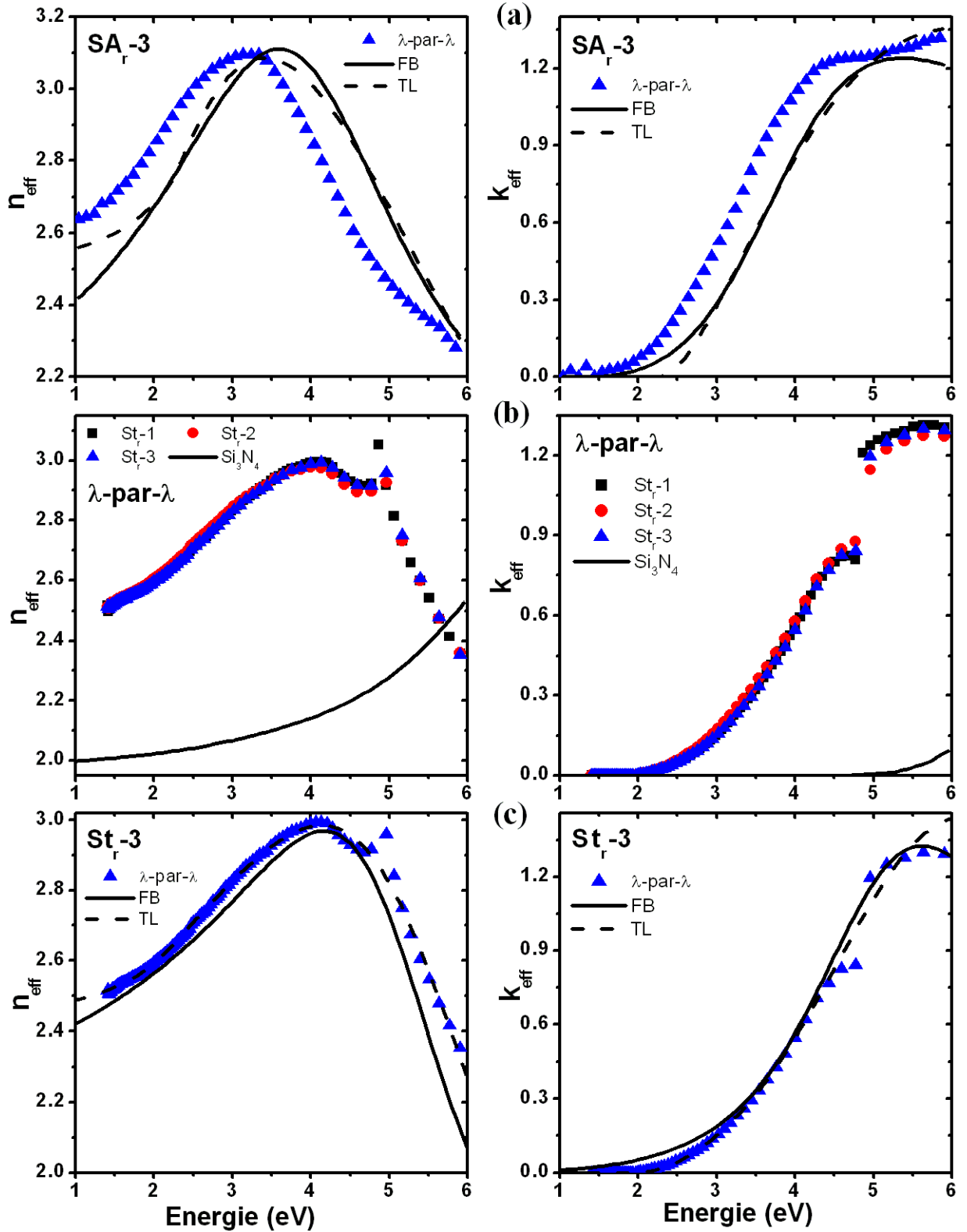


FIGURE 3.18: Indice complexe effectif : (a) de l'échantillon SA_r-3 par FOROUI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (b) des échantillons St_r-1 à St_r-3 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$. Les indices de Si_3N_4 [23] sont affichés comme références; (c) de l'échantillon St_r-3 par FOROUI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$.

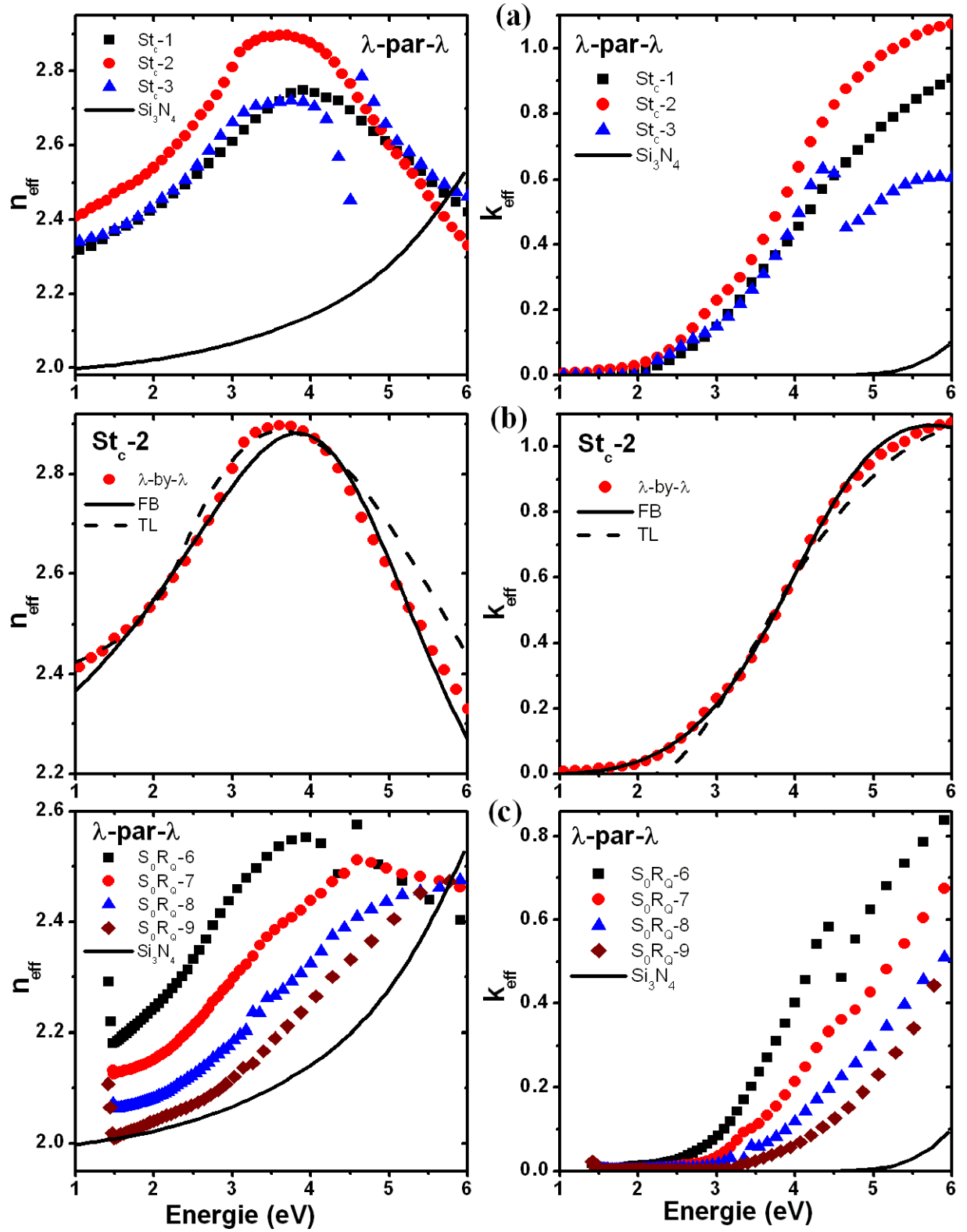


FIGURE 3.19: Indice complexe effectif : (a) des échantillons St_c-1 à St_c-3 par inversion $\lambda\text{-par-}\lambda$; (b) de l'échantillon St_c-2 par FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion $\lambda\text{-par-}\lambda$; (c) des échantillons S_0R_Q-6 à S_0R_Q-9 par inversion $\lambda\text{-par-}\lambda$. Les indices de Si_3N_4 [23] sont affichés comme références.

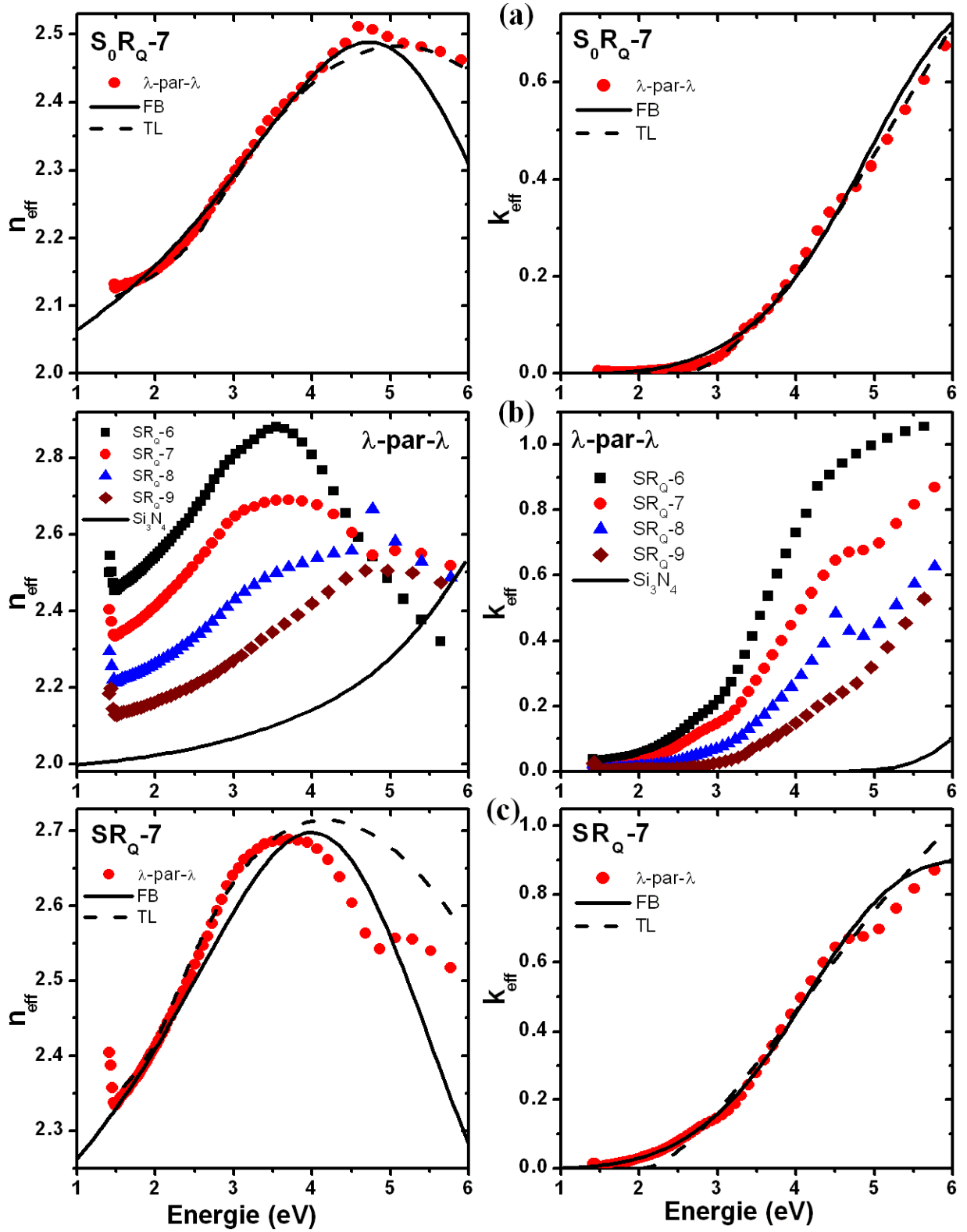


FIGURE 3.20: Indice complexe effectif : (a) de l'échantillon S_0R_Q-7 par FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion λ – par – λ ; (b) des échantillons SR_Q-6 à SR_Q-9 par inversion λ – par – λ . Les indices de Si_3N_4 [23] sont affichés comme références; (c) de l'échantillon SR_Q-7 par FOROUHI-BLOOMER, TAUC-LORENTZ et inversion λ – par – λ .

paramètre R_Q comparativement aux autres paramètres d'élaboration auxquels nous nous sommes intéressés (T_r , A_r , t_r et t_c). Cette observation est en accord avec les conclusions de l'étude de GARDENIERS *et al.* qui ont montré que les paramètres déterminants sur l'évolution des propriétés mécaniques et optiques des films de nitrure de silicium enrichi en silicium élaborés par *LPCVD* sont, dans l'ordre d'importance : le rapport des flux de gaz précurseurs, la température et la pression de dépôt [120]. De même, d'autres auteurs ont également souligné le poids influent de ce paramètre sur l'indice de réfraction des films SiN_x [121, 122].

La température de recuit T_r influence également les fonctions optiques des couches composites ayant un $R_Q = 1.00$ [cf. figure 3.16 (b)] et un $R_Q \approx 1.29$ [cf. figure 3.17 (a)]. Son augmentation favorise la séparation de phase entre la matrice de nitrure de silicium et le silicium en excès, ce qui conduit à une hausse marquante de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction effectifs de la couche composite. L'effet de T_r est opposé à celui de R_Q , et son impact est également plus limité que ce dernier.

L'introduction de O_2 dans l'atmosphère de recuit ne semble pas avoir d'influence remarquable sur les propriétés optiques des films, en tout cas pour nos échantillons [cf. figure 3.17 (c)]. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le nitrure de silicium constitue une barrière de diffusion efficace à l'introduction de l'oxygène [123, 124].

En outre, bien que l'élévation de la durée de dépôt entraîne une augmentation significative de l'épaisseur des films, cela ne conduit pas à une modification notable de l'indice de réfraction effectif de la couche *SRSN* lorsque l'épaisseur de celle-ci dépasse 120 nm, comme l'indique la figure 3.19 (a).

Enfin, la durée de recuit, inférieure à 4 min, semble avoir une action limitée sur les propriétés optiques de nos échantillons [cf. figure 3.18 (c)].

En confrontant l'évolution des propriétés optiques avec les images de microscopie électronique données pour quelques échantillons à la figure 4.1 du chapitre 4, nous avons trouvé qu'il existe une corrélation certaine entre l'imagerie *EF-TEM* des nanoparticules de Si et la valeur de l'indice de réfraction complexe effectif. En effet, il semblerait que, d'après nos observations, pour voir des nanoparticules au *TEM* dans le cas de films composites de nitrure de silicium enrichi en silicium, les valeurs seuils d'indices optiques effectifs doivent obéir aux deux conditions suivantes⁸ :

$$n_{\text{eff}} \gtrsim 2.6 \text{ pour } E \text{ voisin de } 3.5 \text{ eV} \quad \text{et} \quad k_{\text{eff}} \gtrsim 0.8 \text{ pour } E \text{ voisin de } 6 \text{ eV}. \quad (3.4.2)$$

L'excès de silicium et ses propriétés optiques (au voisinage de 3.5 eV se situe la transition optique E_1 du silicium cristallin) qui en découlent semblent donc être déterminants dans la formation des nanoparticules de Si. Les conditions d'élaboration mises en œuvre par l'opérateur permettent d'initier la création d'un tel excès.

La condition (3.4.2) ci-dessus montre que lorsque l'excès de silicium est conséquent (par exemple pour des échantillons avec $R_Q = 1.00$, comme **S₀R_Q-1** et **SR_Q-1**) alors des nanoparticules de Si pourraient apparaître « spontanément » dans la matrice. A cet égard plusieurs études antérieures auraient montré la manifestation d'un tel phénomène

8. Les valeurs d'indices optiques (n , k) du nitrure de silicium et du silicium cristallin avoisinent à 3.5 eV : (2.09, 0) et (5.61, 3.01) ; et à 6 eV : (2.53, 0.09) et (1.03, 2.93) respectivement. Le silicium amorphe possède des valeurs proches du Si cristallin à ces mêmes énergies.

[125, 126, 127, 128]. Pour des valeurs de n_{eff} et k_{eff} légèrement inférieures à celles présentées ci-dessus, alors le silicium en excès, confiné ou non, se présente sous forme de nanoparticules (agrégats) dont la taille est bien inférieure ou avoisine la limite de détection du microscope employé qui vaut 2 nm en diamètre.

Toutefois, nous insistons sur le fait que cette observation empirique mérite d'être approfondie mais pour cela des investigations supplémentaires couplant *EF-TEM* et ellipsométrie s'avèrent judicieuses à mettre en œuvre.

3.4.5 Coefficient de stœchiométrie des couches composites

Le coefficient de stœchiométrie x des films de nitrure de silicium enrichi en silicium influence de manière déterminante leurs propriétés physico-chimiques ainsi que celles des nanoparticules (taille, densité). Pour l'évaluer, BUSTARRET *et al.* ont montré qu'il existe une corrélation entre le coefficient de stœchiométrie x d'un film de nitrure de silicium élaboré par *PECVD*, dans une gamme de température comprise entre 220°C et 320°C, ainsi que son indice de réfraction n^{632} [129]. En effet, il semble que x et n soient reliés par une formule semi-empirique valide à la longueur d'onde $\lambda = 632$ nm [129] :

$$x = \frac{4}{3} \cdot \frac{n_{\text{a-Si:H}}^{632} - n^{632}}{n^{632} + n_{\text{a-Si:H}}^{632} - 2n_{\text{a-Si}_3\text{N}_4}^{632}}, \quad (3.4.3)$$

où $n_{\text{a-Si:H}}$ et $n_{\text{a-Si}_3\text{N}_4}$ sont respectivement les indices de réfraction du silicium amorphe hydrogéné et du nitrure de silicium. Usuellement, les valeurs suivantes sont employées : $n_{\text{a-Si:H}}^{632} = 3.3$ et $n_{\text{a-Si}_3\text{N}_4}^{632} = 1.9$.

La figure 3.21 montre la variation du coefficient de stœchiométrie x des couches composites en fonction du rapport de flux de gaz précurseurs R_Q et de la température de recuit T_r . D'après cette figure, tous les films analysés ici sont sous-stœchiométriques. Nous notons que les deux paramètres d'élaboration R_Q et T_r présentés ont des effets opposés sur la stœchiométrie des films.

Ainsi, la grandeur x des films augmente avec le rapport des flux de gaz précurseurs R_Q et tend vers la valeur de Si_3N_4 , cela aussi bien pour les échantillons non recuits (**S₀R_Q–1** à **S₀R_Q–5**) que recuits (**SR_Q–1** à **SR_Q–5**). Alors que ces derniers ont un indice x plus élevé, la plage de variation de x est à peu près deux fois plus importante pour les échantillons recuits que pour les échantillons non recuits.

Des mesures de *RBS* ont pu être effectuées sur les échantillons recuits. Elles donnent également une tendance analogue aux résultats déduits de l'ellipsométrie ; toutefois des écarts sont visibles et ils deviennent significatifs au fur et à mesure que R_Q augmente dans le film (l'excès de Si diminue). Plusieurs raisons peuvent expliquer de telles différences entre l'ellipsométrie et la *RBS*. Parmi celles-ci nous pouvons mettre en avant la méthode de calcul du coefficient de stœchiométrie. Nous nous sommes basés sur la formule de BUSTARRET *et al.* [cf. équation (3.4.3)] qui a été établie à l'origine pour des films du type $\text{a-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ayant une liaison hydrogène. Or, nous avons procédé à un recuit à haute température qui a provoqué la désorption de l'hydrogène, ce qui n'était pas le cas des auteurs de la référence [129].

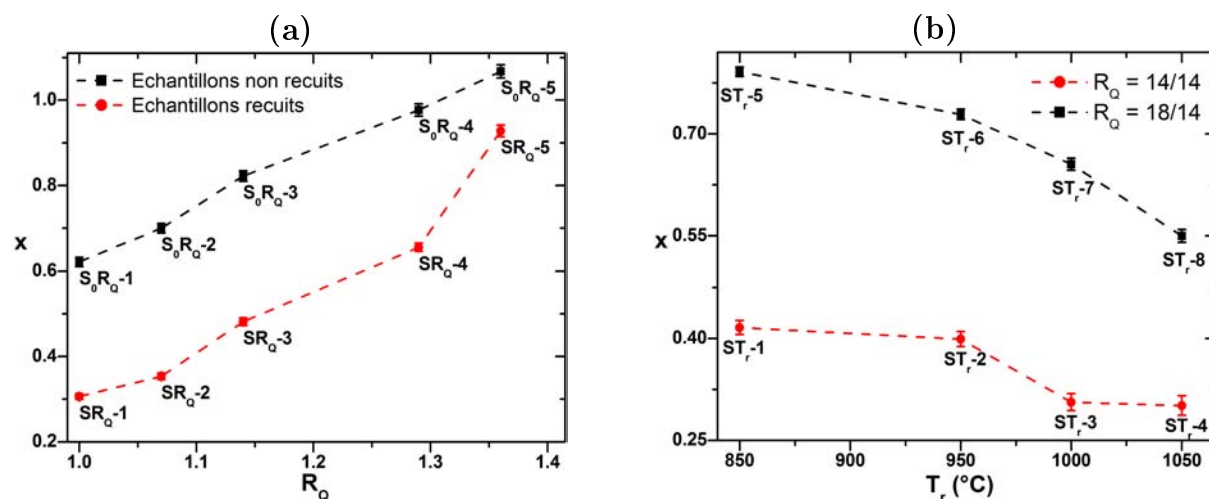


FIGURE 3.21: Evolution du coefficient de stœchiométrie des couches composites *SRSN* en fonction : (a) du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q et (b) de la température de recuit T_r .

TABLE 3.6: Résultats de l'analyse de spectres *RBS* obtenus pour quelques films *SRSN*.

Echantillon	R_Q	Atomes/cm ² ($\times 10^{17}$)	$1 - x$ (Si)	x (N)
SR_Q-1	1.00	3.5	0.55	0.45
SR_Q-2	1.07	3.5	0.51	0.49
SR_Q-3	1.14	3.4	0.50	0.50
SR_Q-4	1.29	3.2	0.47	0.53
SR_Q-5	1.36	3.1	0.46	0.54

Lorsque la température de recuit T_r est en hausse, le coefficient de stœchiométrie décline à la fois pour les deux séries d'échantillons ayant respectivement un $R_Q = 14/14$ et un $R_Q = 18/14$. Cette chute est bien marquée pour les échantillons ayant un $R_Q = 18/14$, alors qu'elle est moins amplifiée pour les échantillons avec un $R_Q = 1.00$ qui ont un excès de Si plus important.

La formation de liaisons Si-Si explique la baisse du coefficient de stœchiométrie des films lorsque R_Q diminue et que T_r augmente. Les liaisons Si-N, quant à elles, prédominent pour des rapports R_Q élevés et des températures de recuit faibles. Elles conduisent ainsi à des films composites SiN _{x} avec des valeurs plus grandes de x ⁹.

9. Les valeurs de x présentées à la figure 3.21 et les évolutions des spectres de $(n_{\text{eff}}, k_{\text{eff}})$ associés [cf. figure 3.15 (a) et (c)] sont cohérents avec ceux présentés par ASINOVSKY (cf. figure 3.3).

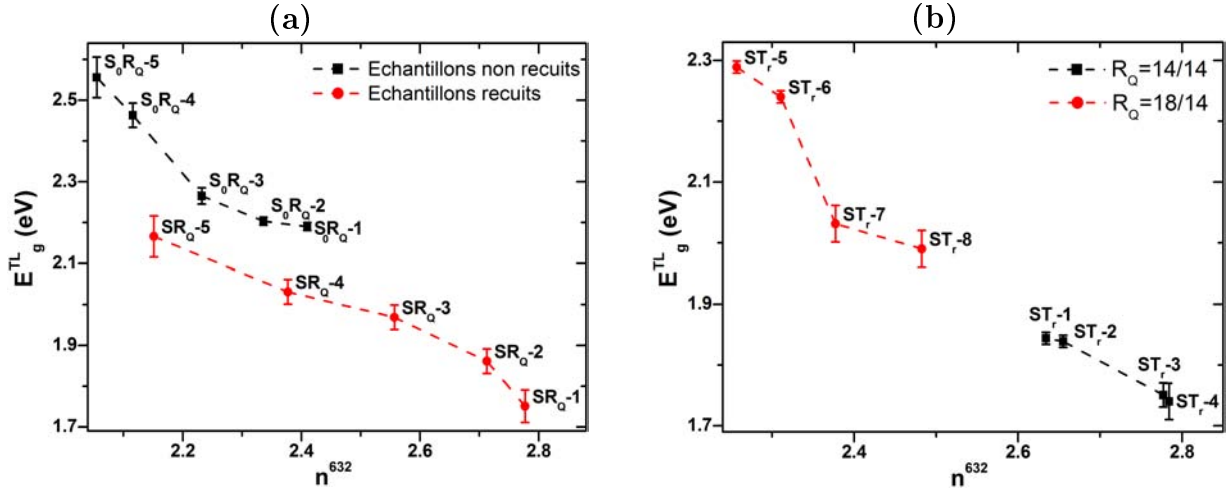


FIGURE 3.22: Evolution de l'énergie de *gap* des couches composites *SRSN* en fonction : (a) du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q et (b) de la température de recuit T_r pour les échantillons ayant un $R_Q = 1.00$ et un $R_Q \approx 1.29$.

3.4.6 Energie de gap du nitrure de silicium enrichi en silicium

La figure 3.22 donne l'énergie de *gap* E_g^{TL} obtenue en fonction de l'indice de réfraction n^{632} évalué à 632 nm, déduit par ellipsométrie spectroscopique à partir du modèle de TAUC-LORENTZ¹⁰.

Sur la figure 3.22 (a), nous observons que l'énergie de *gap* E_g^{TL} des couches augmente lorsque leur indice de réfraction n^{632} diminue (alors le rapport R_Q augmente de 1.00 à 1.36). L'amplitude de variation de l'énergie de *gap* est légèrement proche pour les deux séries d'échantillons non recuits et recuits étudiées.

La figure 3.22 (b) indique une diminution de E_g^{TL} lorsque l'indice de réfraction croît (alors la température de recuit T_r est élevée de 850°C à 1050°C). Cette chute semble d'autant plus marquée pour les échantillons ayant un $R_Q = 18/14$ que pour ceux pour lesquels R_Q vaut 1.

Nous constatons que la variation n'est pas aussi linéaire comme cela est indiqué par la relation empirique (3.2.3) de JELLISON; cette dernière sous-estimant sensiblement la valeur de l'énergie de *gap*. Une explication à ce comportement différent s'explique probablement par la présence d'un excès important de silicium dans les films de nitrure de silicium étudiés dans notre cas. Plus l'excès de silicium est significatif, plus l'énergie de *gap* du film *SRSN* a tendance à baisser pour tendre vers celle du nitrure de silicium, et plus la couche composite présente une certaine « inertie » à voir son énergie de *gap* modifiée par la température de recuit.

10. Le choix de représenter n^{632} en abscisse plutôt que x , est justifié par le fait qu'en employant les résultats d'ellipsométrie, la précision est plus grande sur l'indice que sur le coefficient de stœchiométrie. En outre, nous gardons à l'esprit que ces deux grandeurs sont corrélées comme le montre l'expression (3.4.3). Pour évaluer correctement x (à moins de 1% près), il faut faire appel à la *RBS* ou à la technique *XPS*.

Remarque : Les coefficients de stœchiométrie et énergies de *gap* des autres échantillons analysés dans cette étude n'ont pas été présentés car ils n'apportent pas plus d'information à la discussion ; de plus ils évoluent dans les mêmes intervalles que ceux décrits dans les figures 3.21 et 3.22 ($0.25 < x < 1.1$ et $1.8 < E_g(\text{eV}) < 2.7$).

■ Conditions d'élaboration requises pour des propriétés physiques optimales

Au regard des résultats précédents, et en particulier de la condition (3.4.2), le rapport des flux de gaz précurseurs R_Q et la température de recuit T_r constituent les deux paramètres les plus efficaces pour obtenir des nanoparticules avec les propriétés physiques (optiques) optimales recherchées. Le paramètre R_Q ne doit pas être trop élevé ce qui est susceptible de conduire à l'absence de nanoparticules. La température de recuit quant à elle, doit être supérieure à 1000°C , mais elle peut être légèrement inférieure à cette valeur pour de forts excès en Si. La prise en compte de ces deux paramètres et leur combinaison doit permettre d'élaborer des couches *SRSN* caractérisées par un indice de réfraction assez élevé et une énergie de *gap* relativement faible par rapport au nitrure de silicium stœchiométrique. L'influence des autres paramètres d'élaboration (atmosphère et durée de recuit, durée de dépôt) paraît secondaire pour les films étudiés ici.

3.5 Ellipsométrie infrarouge des films de nitrure de silicium enrichi en silicium

Dans la dernière section de ce chapitre, nous donnons les résultats d'ellipsométrie infrarouge obtenus pour quelques films de nitrure de silicium enrichi en silicium. Les mesures infrarouges permettent de révéler certaines propriétés relatives aux films, parmi lesquelles la présence de modes de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques. L'évolution de ces modes de vibration pourrait donner des informations intéressantes sur le processus de séparation de phase dans les films de nitrure de silicium enrichi en silicium, conduisant ainsi à la formation des nanoparticules de Si.

Les mesures d'ellipsométrie infrarouge ont été réalisées par Priya LAHA, dans le cadre d'une collaboration que nous avons initiée avec le groupe de Terry HERMAN du groupe d'électrochimie et d'ingénierie des surfaces (SURF), de l'Université Libre de BRUXELLES.

3.5.1 Propriétés diélectriques du nitrure de silicium enrichi en silicium

■ Mesures ellipsométriques sur quelques échantillons de nitrure de silicium enrichi en silicium

Le tableau 3.7 donne les modes de vibration caractéristiques des trois types de liaisons présentes dans les films de nitrure de silicium : Si-N, Si-H et N-H. Ces modes de vibration sont localisés dans le moyen infrarouge entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

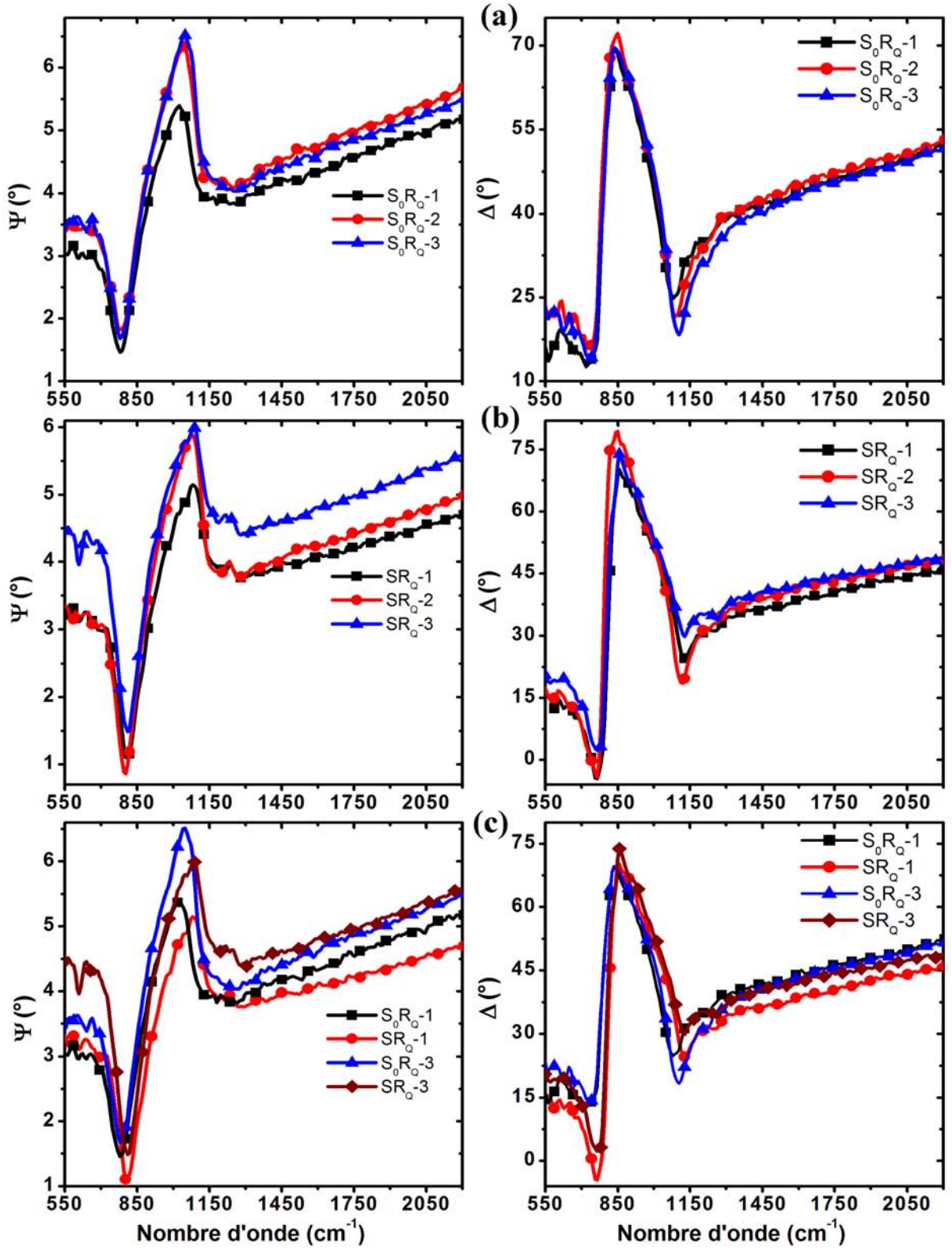


FIGURE 3.23: Effet du recuit thermique et du paramètre R_Q sur l'évolution des spectres (Ψ , Δ) d'ellipsométrie infrarouge de quelques échantillons (a) non recuits (S_0R_Q-1 à S_0R_Q-3), (b) recuits (SR_Q-1 à SR_Q-3) et (c) non recuits (S_0R_Q-1 , S_0R_Q-3), et recuits (SR_Q-1 , SR_Q-3).

TABLE 3.7: Nom et description des différents modes de vibration présents dans les films $\text{SiN}_x\text{:H}$, d'après les références [111, 112, 130].

Liaison	Description	Mode de vibration	ν (cm ⁻¹)
Si–N :			
Si–N _I	Si–N	élongation asym.	790
Si–N _{II}	N–Si ₃		850
Si–N _{III}	Si–N		1020
Si–H :			
Si–H _I	H–Si–Si ₃	élongation	2005
Si–H _{II}	H ₂ –Si–Si ₂		2065
Si–H _{III}	H–Si–NSi ₂		2082
Si–H _{IV}	H–Si–SiN ₂ /H ₂ –Si–NSi		2140
Si–H _V	H ₂ –Si–N ₂		2175
Si–H _{VI}	H–Si–N ₃		2220
N–H :			
N–H _I	N–H	balancement hors plan	1175
N–H _{II}	Si ₂ N–H	élongation sym.	3335
N–H _{III}	SiN–H ₂	élongation	3450

La figure 3.23 présente les mesures ellipsométriques (Ψ, Δ) d'échantillons non recuits (**S₀R_Q–1** à **S₀R_Q–3**) et recuits (**SR_Q–1** à **SR_Q–3**). Les spectres de Δ sont marqués par la présence d'un pic principal d'interférence localisé au voisinage de 850 cm^{-1} qui ne se déplace pas beaucoup avec l'augmentation de R_Q ou l'application du recuit thermique. Cela montrerait que les échantillons analysés ont des épaisseurs voisines. En revanche, sur les spectres de Ψ le principal pic d'interférence est localisé entre 1000 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} , et il se décale vers les grands nombre d'onde sous l'effet du recuit thermique. Ce comportement peut s'expliquer par des changements dans la composition et la structure des films correspondants.

D'après le tableau 3.7, nous attribuons les pics observés sur les spectres de Ψ et Δ aux liaisons d'élongation asymétrique Si–N. Nous n'avons pas observé la présence des liaisons hydrogénées Si–H et N–H, aussi bien dans les échantillons recuits que dans les échantillons non recuits, même sur une gamme plus étendue. Ce manque de sensibilité provient certainement de la faible épaisseur de nos couches.

■ Fonction diélectrique dans l'infrarouge du nitrure de silicium enrichi en silicium

La figure 3.24 donne et compare les fonctions diélectriques réelles et imaginaires effectives des échantillons non recuits (**S₀R_Q–1** à **S₀R_Q–3**) et recuits (**SR_Q–1** à **SR_Q–3**).

Ces fonctions diélectriques ont été extraites par inversion nombre d'onde-par-nombre

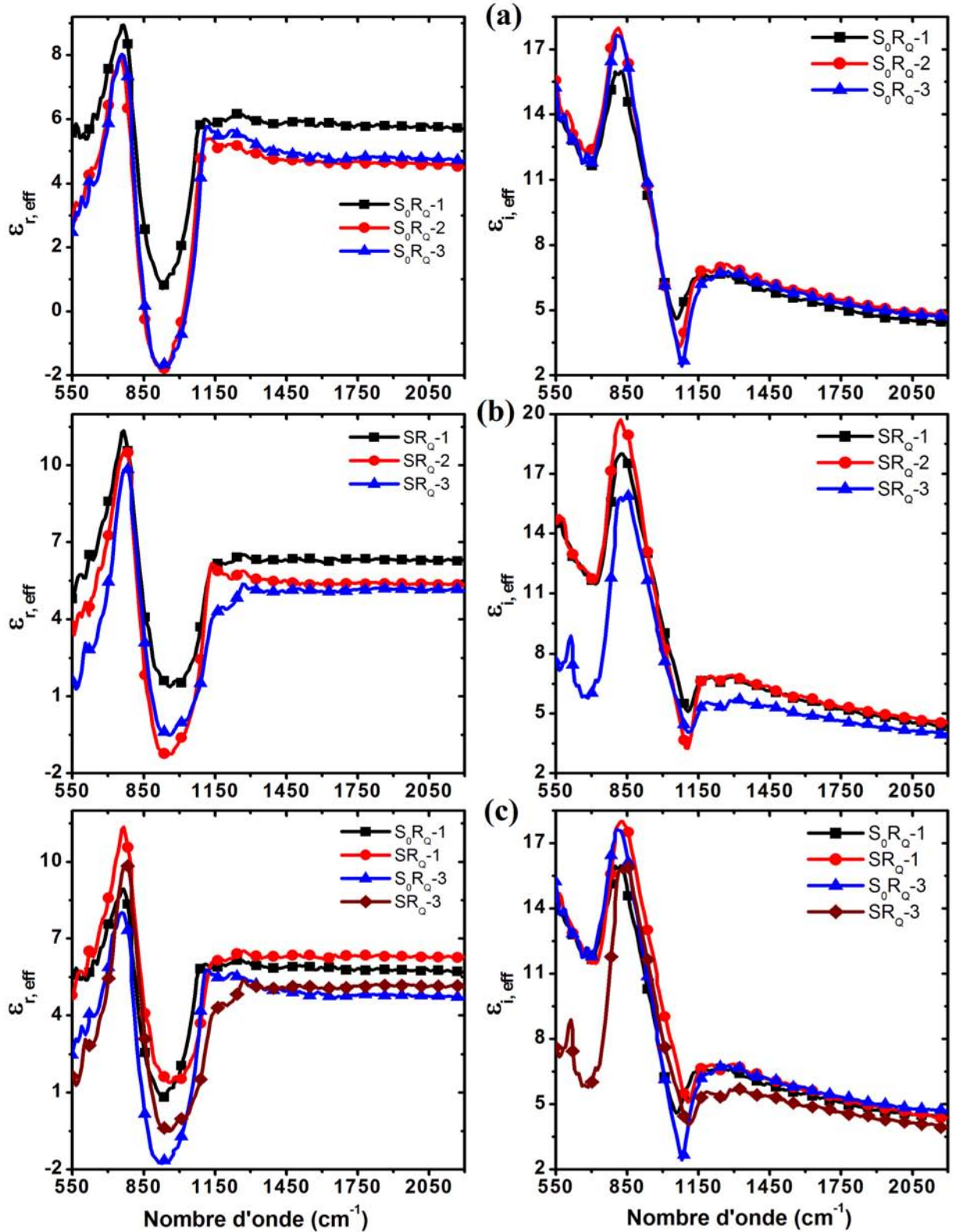


FIGURE 3.24: Effet du recuit thermique et du paramètre R_Q sur la fonction diélectrique effective de films SRSN dans la gamme infrarouge d'échantillons (a) non recuits (S_0R_Q-1 à S_0R_Q-3), (b) recuits (SR_Q-1 à SR_Q-3) et (c) non recuits (S_0R_Q-1 , S_0R_Q-3), et recuits (SR_Q-1 , SR_Q-3).

TABLE 3.8: Valeurs de constante diélectrique à 2193.8 cm⁻¹, de position et d'intensité du pic d'absorption principal pour différentes couches de nitrure de silicium enrichi en silicium.

Echantillon	$\epsilon_{r, \text{eff}}(\nu = 2193.8)$	$\nu^{\text{max}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\epsilon_{i, \text{eff}}^{\text{max}}$
S₀R_Q-1	5.70	814.6	17.98
S₀R_Q-2	4.51	806.6	17.64
S₀R_Q-3	4.68	822.7	15.96
SR_Q-1	6.30	822.7	19.70
SR_Q-2	5.33	830.8	18.00
SR_Q-3	5.11	846.9	15.95

d'onde, en utilisant les mêmes modèles optiques construits précédemment dans le domaine UV-visible¹¹. Cette figure montre que pour les grands nombres d'onde, la fonction diélectrique réelle $\epsilon_{r, \text{eff}}$ des différents films décroît et tend vers des valeurs proches de celles déduites pour l'indice de réfraction n_{eff} dans le domaine visible (cf. figure 3.15 (c) et tableau 3.8). Quant à la fonction diélectrique imaginaire $\epsilon_{i, \text{eff}}$, elle est caractérisée par la présence d'un pic d'absorption principal compris entre 814 cm⁻¹ et 850 cm⁻¹, proche du mode de vibration caractéristique de la liaison d'élongation asymétrique Si-N. Ce pic principal se décale très légèrement avec le paramètre R_Q et le recuit thermique comme l'indique le tableau 3.8.

3.5.2 Séparation de phase dans les films

La séparation de phase, du moins partielle, entre les nanoparticules de Si et la matrice diélectrique peut être révélée à travers l'observation par microscopie électronique. Les spectroscopies infrarouges constituent également des outils intéressants pour mettre en évidence la séparation de phase dans les films composites. C'est ainsi que SCARDERA *et al.* ont étudié par *FTIR* et absorbance l'influence de la température et de la durée de recuit sur les spectres infrarouges de films de nitrure de silicium enrichi d'environ 440 nm d'épaisseur. Ils ont montré que la formation de nanocristaux de Si dans la matrice de nitrure est liée à l'apparition d'un épaulement dans le spectre d'absorbance situé entre 1000 et 1100 cm⁻¹ [131].

Un parallèle peut être effectué entre ces dernières mesures *FTIR* et les mesures que nous avons obtenues par ellipsométrie infrarouge : notamment il est intéressant de constater que le spectre de Δ montre un léger rebond au voisinage de 1000 cm⁻¹ pour les échantillons recuits **SR_Q-1** et **SR_Q-3** par rapport aux échantillons non recuits **S₀R_Q-1** et **S₀R_Q-3** [cf. figure 3.23 (c)]. De plus le tableau 3.8 montre un décalage sensible du pic d'absorption vers les grands nombres d'onde sous l'effet de l'augmentation de R_Q mais aussi du recuit thermique. Ces observations peuvent constituer des indications intéressantes de modifications structurales au sein des couches composites mais ne permettent

11. Nos fonctions diélectriques infrarouges de films SiN_x peuvent être comparées avec celles des références [110, 113], qui se sont intéressées à des couches SiO_xN_y.

pas de statuer catégoriquement sur la séparation de phase dans les films.

3.6 Bilan du Chapitre 3

Dans le chapitre 3 nous avons étudié les propriétés optiques effectives des films de nitrure de silicium enrichi en silicium. Dans la modélisation, nous avons supposé les couches comme étant homogènes et nous n'avons pas fait mention de la fraction volumique des nanoparticules de Si qu'elles contiennent. Nous avons montré à l'aide de simulations de la réponse optique de structures similaires aux nôtres, et à partir de l'analyse du comportement de la pseudo-fonction diélectrique complexe, que l'ellipsométrie spectroscopique peut bien être employée comme outil d'optimisation du procédé d'élaboration des nanoparticules de Si. Nous avons eu recours à l'ellipsométrie spectroscopique comme technique de caractérisation des propriétés optiques et structurales du nitrure de silicium enrichi en silicium. C'est ainsi que nous avons mis en évidence, dans le cadre de nos films, une relation empirique donnant une éventuelle condition d'observation des nanoparticules à l'*EF-TEM* : $n_{\text{eff}} \gtrsim 2.6$ pour E voisin de 3.5 eV et $k_{\text{eff}} \gtrsim 0.8$ pour E voisin de 6 eV. Nous avons également montré que les effets du rapport des flux de gaz, principalement, mais aussi de la température de recuit sont déterminants dans l'évolution du coefficient de stœchiométrie, de l'énergie de *gap* ainsi que des indices optiques effectifs (n_{eff} , k_{eff}) des films. Les mesures d'ellipsométrie infrarouges que nous avons entreprises ont révélé la présence de modes de vibration provenant des liaisons Si–N aussi bien dans les échantillons non recuits que recuits.

♦ **Valorisation scientifique** : Une partie du travail réalisé et décrit dans ce chapitre a été publiée dans la référence [132]. Certains résultats ont aussi fait l'objet de communications orales et par affiches (cf. Annexe B).

Chapitre 4

Propriétés diélectriques du Si nanométrique dans le nitrure de silicium

Dans ce quatrième chapitre nous étudions les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si. Après avoir présenté les échantillons choisis pour cette étude, nous discutons des résultats obtenus par d'autres techniques de caractérisation telles que l'*EF-TEM* ainsi que les spectroscopies RAMAN et de photoluminescence, lesquelles semblent révéler la présence d'une part conséquente de nanoparticules amorphes. Cette observation est confirmée par les valeurs de fractions volumiques de nanoparticules obtenues, à partir de la modélisation ellipsométrique dans la gamme de transparence des couches, en distinguant les contributions du Si amorphe et cristallin (section 4.1). La fraction volumique a une influence réelle sur la topologie du milieu composite et donc sur le choix de l'approximation de mélange employée pour déterminer les propriétés optiques des nanoparticules. Dans une deuxième partie, nous exposons quelques résultats déduits de la modélisation du bord d'absorption des nanoparticules en évoquant notamment la détermination de la nature du *gap*, ainsi que la corrélation existant entre l'énergie de *gap* et la taille des nanoparticules (section 4.2). Par la suite, une description détaillée de l'influence de plusieurs paramètres d'élaboration sur les propriétés optiques des nanoparticules est fournie (section 4.3). Ces derniers résultats permettent de se focaliser sur l'évolution de la constante diélectrique réelle (section 4.4). Enfin, ce chapitre s'achève par une présentation de quelques résultats obtenus concernant la dépendance en température des propriétés optiques des nanoparticules de Si (section 4.5).

4.1 Echantillons analysés pour notre étude

4.1.1 Choix des échantillons présentés

Les échantillons sont choisis parmi la liste d'échantillons des tableaux 3.1 et 3.2. Contrairement au chapitre précédent, l'attention est portée ici sur les échantillons ayant

subi un recuit à température élevée ($> 850^\circ\text{C}$). Suivant la fraction volumique du Si en excès, ce recuit thermique est susceptible de provoquer la séparation de phase entre la matrice et le silicium en excès, conduisant ainsi à la formation des nanoparticules de silicium par décomposition spinodale ou encore par un mécanisme de nucléation et croissance [39, 133, 134].

■ Observation à l'*EF-TEM*

Les images *EF-TEM* (pour *Energy Filtered Transmission Electron Microscopy*) sont réalisées sur des coupes transverses d'échantillons en utilisant un microscope à émission de champ, de marque JEOL 2100FCs, équipé d'un filtre à énergie de type GATAN TRIDIEM. Les images filtrées en énergie sont effectuées en se plaçant sur l'énergie de plasmon du Si à 17 eV, avec une fenêtre en énergie de 4 eV. L'avantage de l'*EF-TEM* est qu'il permet d'imager à la fois des nanoparticules cristallisées et amorphes, alors que ce n'est pas le cas du microscope électronique à haute résolution (*HR-TEM*) pour lequel le faisceau incident doit être orienté suivant un axe cristallographique du matériau [135, 136]. Les images *EF-TEM* ont été prises à l'IPCMS (STRASBOURG) par l'équipe de A. SLAOUI.

La figure 4.1 donne quelques images *EF-TEM* d'échantillons de nitrure de silicium enrichi en silicium exploités dans cette étude. Sur les clichés *EF-TEM*, disposés par excès de Si décroissant, les amas clairs révèlent la formation de nanoparticules de Si. Les images constituent une évidence directe de la présence ou non de nanoparticules, mais aussi de l'influence du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q sur la structure des films de nitrure de silicium enrichi en silicium. En effet, cette dernière varie d'une topologie sous forme d'agrégats ou d'amas percolés (**SR_Q-1**, **SR_Q-6**) à un arrangement de nanoparticules mieux séparées (**SR_Q-3**, **SR_Q-7**) au fur et à mesure que le paramètre R_Q augmente. Pour l'échantillon **SR_Q-7** la distribution de taille s'étend entre 2 et 4.5 nm et elle est centrée autour de 3 nm. Pour **SR_Q-3**, la distribution de taille est un peu plus large : elle est comprise entre 2 et 6 nm avec une valeur moyenne voisine de 4 nm.

Dans le cas de l'échantillon **SR_Q-8**, il semblerait que la microscopie électronique ne détecte pas la présence de nanoparticules de Si. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer cette observation. D'une part, pour cette couche la taille des nanoparticules est inférieure à la limite de détection de l'appareil qui est proche de 2 nm. D'autre part, le facteur expliquant l'absence de nanoparticules visibles proviendrait des conditions d'élaboration du film : soit l'excès de silicium, soit le budget thermique n'est pas suffisant pour déclencher la croissance des nanoparticules et permettre leur détection.

■ Résultats de spectroscopie RAMAN

Les mesures de spectroscopie RAMAN ont été mises en œuvre à l'IJL (avec H. RINERT) avec un spectromètre HORIBA JOBIN YVON en utilisant comme source d'excitation celle d'un laser argon émettant dans le vert à 532 nm.

La figure 4.2 affiche les résultats obtenus pour les échantillons **ST_r-1** à **ST_r-4** déposés sur substrats de Si. La réponse de ce dernier est marquée par la présence d'un pic intense à 521 cm^{-1} correspondant au mode transverse optique (TO) du silicium cristallin. La

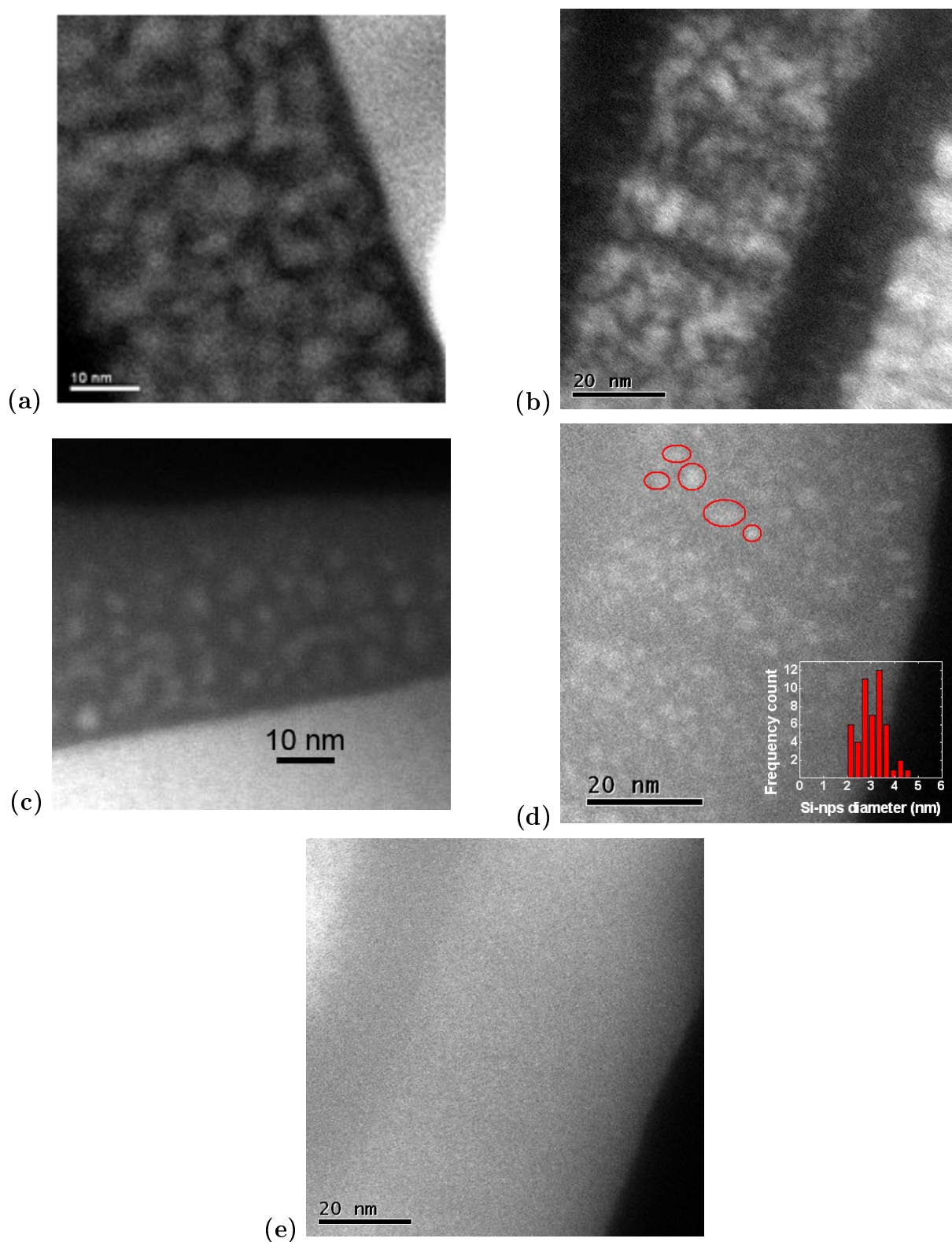


FIGURE 4.1: Images *EF-TEM* d'échantillons de nitrure de silicium enrichi en silicium que sont : (a) **SR_Q-1** ; (b) **SR_Q-6** ; (c) **SR_Q-3** ; (d) **SR_Q-7** et (e) **SR_Q-8**. Les amas clairs sur fond gris représentent les nanoparticules de Si.

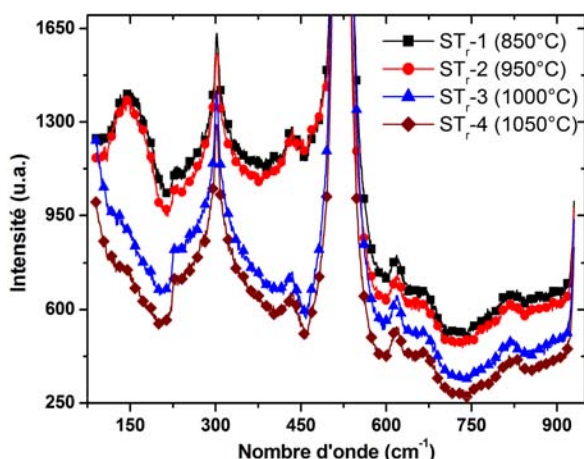


FIGURE 4.2: Evolution suivant la température de recuit de l'intensité Raman des échantillons **ST_r-1** à **ST_r-4**.

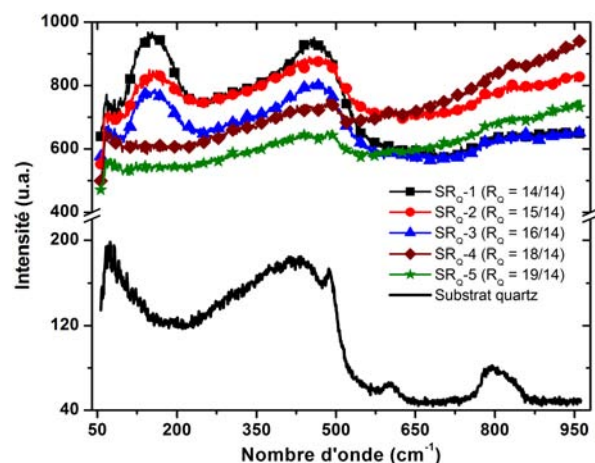


FIGURE 4.3: Evolution suivant le rapport R_Q de l'intensité Raman des échantillons **SR_Q-1** à **SR_Q-5**.

bande localisée à un décalage RAMAN proche de 156 cm^{-1} représente la signature du mode transverse acoustique (TA) caractéristique du silicium amorphe. L'influence de la température de recuit se manifeste à travers l'évolution de l'intensité de cette bande. En effet, une augmentation de la température de recuit de 850°C à 1050°C s'accompagne d'une baisse sensible de l'amplitude de la bande associée au mode TA du silicium amorphe. Ceci suggère une plus grande cristallisation des nanoparticules de silicium. MOLINARI *et al.* ont aussi noté une disparition du pic associé au mode TA du Si amorphe pour des températures de recuit supérieures à 950°C dans des films a-SiN_x [137]. D'autres études antérieures aux nôtres et réalisées sur des nanoparticules de Si dans une matrice de silice ont également montré des effets similaires de la température de recuit sur l'intensité du spectre RAMAN [138, 139].

La figure 4.3 présente les spectres RAMAN associés aux échantillons **SR_Q-1** à **SR_Q-6** déposés sur du quartz. Le pic intense dû à la réponse du substrat de Si n'est plus présent, mais il n'y a pas de signature d'éventuel silicium cristallin pouvant provenir des nanoparticules de Si dans les échantillons. Dans le cas présent, nous observons deux bandes asymétriques caractéristiques du Si amorphe. La première, abordée précédemment, est localisée à 156 cm^{-1} alors que la deuxième se situe autour de 456 cm^{-1} . Cette dernière bande correspond au mode TO du Si amorphe. D'après la figure 4.3, l'amplitude de la bande à 156 cm^{-1} diminue avec l'augmentation du rapport R_Q (échantillons **SR_Q-1** à **SR_Q-3**). Pour les échantillons **SR_Q-4** et **SR_Q-5** les bandes rattachées à la signature TA du Si amorphe disparaissent, et il ne subsiste plus que la bande liée au mode TO du Si amorphe. Malheureusement, ces mesures réalisées sur substrat de quartz n'ont pas permis d'apporter des informations supplémentaires concernant la fraction de nanoparticules cristallisées.

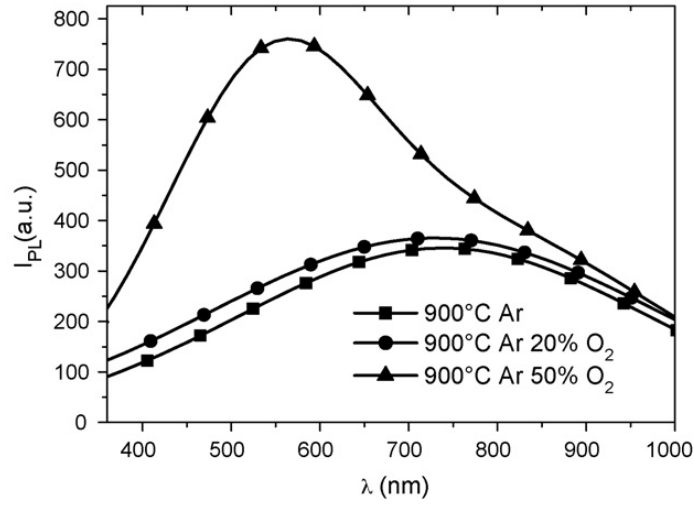


FIGURE 4.4: Spectre de photoluminescence des échantillons **SA_r-1**, **SA_r-2** et **SA_r-3**, d'après CARRADA *et al.* [133].

■ Résultats de photoluminescence

La figure 4.4 représente le spectre de photoluminescence obtenu pour les échantillons **SA_r-1**, **SA_r-2** et **SA_r-3**. Elle montre que l'intensité de photoluminescence est assez faible. Plus généralement, pour les échantillons de nitrure de silicium enrichi en silicium que nous avons étudiés des comportements similaires ont souvent été observés. Nous avons mis en avant plusieurs facteurs pour expliquer cette faible photoluminescence.

D'une part, la faible intensité du spectre de photoluminescence pourrait provenir d'une faible cristallisation des nanoparticules de Si. Cependant, la cristallinité ne semble pas être le facteur déterminant d'apparition de la luminescence puisque celle-ci a été observée dans le cas de nanoparticules de Si amorphes qu'elles soient localisées dans une matrice de nitrure de silicium [125, 140] ou dans la silice [141, 142].

D'autre part, la faible luminescence pourrait s'expliquer par la présence d'une distribution de taille plus ou moins large de nanoparticules de Si avec parfois des nanoparticules de grande taille (> 5 nm) dans nos couches de nitrure de silicium enrichi en silicium comme le suggèrent les images *TEM* (cf. figure 4.1). Toutefois des distributions de taille plus ou moins étendues les unes par rapport aux autres ont également été détectées par microscopie électronique, sans que cela n'empêche l'apparition d'un signal de photoluminescence [38, 44, 143].

Enfin, le faible signal de photoluminescence caractéristique de nos échantillons et observé malgré le recuit thermique à haute température pourrait s'expliquer par l'épaisseur relativement petite des couches de nitrure de silicium enrichi en silicium. Par exemple, BARBA *et al.* ont souligné que l'épaisseur de la couche d'oxyde peut influencer l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de Si, à cause d'un effet d'interférence optique [144]. Dans notre cas, nous avons relevé qu'elle est généralement de l'ordre de 50 – 60 nm (cf. tableaux 3.3 et 3.4). De plus, un examen attentif des épaisseurs des différentes

TABLE 4.1: Effet du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q sur les valeurs de coefficient de stœchiométrie, d'excès de Si déterminées à partir de l'analyse de spectres *RBS* obtenus pour quelques films de nitrure de silicium enrichi en silicium. L'excès de Si est exprimé en pourcentage atomique alors que f_{RBS} et f_{NP-Si} représentent des pourcentages volumiques. f_{NP-Si} est déterminé par ellipsométrie spectroscopique.

Nom Echantillon	R_Q ($\emptyset$)	Ellipsométrie	RUTHERFORD <i>Backscattering Spectrometry</i>		
		f_{NP-Si} (%)	Si stœchio.	Excès Si	f_{RBS} (%)
SR_Q-1	1.00	35.2	0.339	0.38	33.1
SR_Q-2	1.07	33.4	0.370	0.28	23.3
SR_Q-3	1.14	26.6	0.377	0.25	20.6
SR_Q-4	1.29	16.8	0.400	0.15	12.3
SR_Q-5	1.36	9.74	0.407	0.11	9.35

couches composites relatives aux références citées dans les paragraphes précédents, indique qu'elles sont toutes supérieures à 100 nm. Il est également important de noter qu'un signal de photoluminescence a été observé pour l'échantillon **SR_Q-7** ($f_{NP-Si} = 19.4\%$, $e \approx 108$ nm) [39], alors que nous n'avons pas détecté de luminescence dans le cas de la couche **SR_Q-3** ($f_{NP-Si} = 26.6\%$, $e \approx 63$ nm). Ces deux films ont des fractions volumiques en nanoparticules de Si proches. Ainsi, pour les couches analysées, nous pouvons mettre en avant le rôle de contraintes à l'interface entre les nanoparticules de Si et la matrice de nitrure, pour expliquer la faible luminescence observée.

Remarque : Bien qu'ils soient caractérisés par une faible luminescence, l'étude de nos films composites demeure intéressante. En effet, un tel intérêt peut s'expliquer, par exemple, du point de vue des propriétés de transport qui sont nettement améliorées dans le silicium amorphe, comparativement au silicium cristallin, particulièrement pour des fractions volumiques élevées de nanoparticules.

4.1.2 Détermination de la fraction volumique des nanoparticules de Si

La fraction volumique f_{NP-Si} des nanoparticules de Si représente une grandeur de premier plan pour la détermination des propriétés physiques des nanoparticules de Si. Le paramètre f_{NP-Si} peut être relié au rayon R des nanoparticules ainsi qu'à leur densité n à travers l'expression suivante [17] :

$$f_{NP-Si} \propto \frac{4\pi}{3} \cdot R^3 \cdot n. \quad (4.1.1)$$

■ **Evaluation par *RBS* de la fraction volumique** Le tableau 4.1 donne les résultats d'analyse des mesures *RBS*, effectuées à l'INESS, sur les échantillons **SR_Q-1** à **SR_Q-5**,

pour lesquels le rapport des flux de gaz précurseurs R_Q varie de 1.00 à 1.36. Ici f_{RBS} correspond à la fraction volumique du silicium en excès, que nous assimilons aux nanoparticules de Si, ne participant pas aux liaisons Si-N du nitrure de silicium stœchiométrique. A titre de comparaison les fractions volumiques du silicium en excès déterminées par ellipsométrie sont également affichées. En général, les techniques *RBS* et ellipsométrie donnent des fractions volumiques du même ordre de grandeur, et particulièrement, dans le cas de l'échantillon **SR_Q-5** la différence relevée entre les deux valeurs de fractions volumiques est très réduite. Les écarts observés entre les fractions volumiques calculées s'expliquent par les méthodes différentes d'extraction : par exemple, en ellipsométrie nous sommes obligés de recourir à une loi de mélange telle que celle de BRUGGEMAN, ce qui n'est pas le cas dans la *RBS*. Un autre élément de réponse peut être donné par la sensibilité en profondeur et la résolution spécifiques à chacune de ces deux techniques.

■ **Evaluation par ellipsométrie spectroscopique de la fraction volumique des nanoparticules de Si** L'évaluation par ellipsométrie de la fraction volumique s'effectue par la méthode décrite à la section 2.5.3 (Etape 3). Les nanoparticules de silicium pouvant disposer du caractère du Si amorphe et/ou Si cristallin massifs, il semble alors raisonnable de déterminer leur fraction volumique en employant un mélange {a-Si + c-Si + Si₃N₄} de type BRUGGEMAN, dans la gamme de transparence du matériau composite, c'est-à-dire [0.6 – 2 eV].

Le tableau 4.2 communique les valeurs de fractions volumiques des nanoparticules de Si ainsi que les résultats d'ajustement obtenus dans la gamme de transparence pour les différents échantillons recuits considérés dans cette étude. Dans chaque cas, les contributions de silicium amorphe $f_{\text{a-Si}}$ et cristallin $f_{\text{c-Si}}$ à la fraction volumique totale des nanoparticules $f_{\text{NP-Si}}$ sont prises en compte. Ce tableau permet de souligner plusieurs points importants. En premier lieu, les valeurs de $\chi^2_{\text{réd}}$ sont faibles, ce qui indique que les modèles optiques construits représentent bien la réalité physique des échantillons correspondants. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, le caractère amorphe semble prédominer. Nous avons aussi noté que même dans le cas des faibles fractions volumiques (échantillons **SR_Q-5** et **SR_Q-9**), l'ajout de Si cristallin dans le mélange {a-Si + Si₃N₄} s'avère nécessaire pour obtenir les très bons ajustements ($\chi^2_{\text{réd}} = 0.34$ et 0.22 respectivement). Cela peut s'expliquer par l'effet du recuit thermique à haute température ($T_r > 1000^\circ\text{C}$) qui favorise la cristallisation des nanoparticules. En effet, nous remarquons que les échantillons **SA_r-1** à **SA_r-3**, qui ont été recuits à 900°C , ont tous des valeurs de $f_{\text{c-Si}}$ voisines de 0.

Ensuite, lorsque le rapport des flux de gaz précurseurs R_Q augmente (**SR_Q-1** à **SR_Q-5** et **SR_Q-6** à **SR_Q-9**), la fraction volumique totale des nanoparticules de Si décroît significativement, ce qui en est de même pour les valeurs de $f_{\text{a-Si}}$ et $f_{\text{c-Si}}$. Ce comportement s'explique essentiellement par une réduction à la fois de leur taille mais aussi de leur densité lorsque R_Q augmente.

D'autre part, la température de recuit T_r semble exercer un rôle opposé à celui du paramètre R_Q vis-à-vis de l'évolution de $f_{\text{NP-Si}}$. En effet, dans les cas des échantillons **ST_r-5** à **ST_r-8**, pour lesquels $R_Q = 1.29$, il se produit une augmentation appréciable de la fraction volumique de 12.5% à 21.5%. Cependant, lorsque la concentration des nanoparticules de Si devient trop importante (couches **ST_r-1** à **ST_r-4**), l'influence de la température de recuit est moins marquée sur la fraction volumique totale $f_{\text{NP-Si}}$ qui reste constante autour

TABLE 4.2: Résultats de l'ajustement des spectres ellipsométriques obtenus pour quelques films *SRSN* dans la gamme de transparence [0.6 – 2 eV]. Effet de la température de recuit T_r , de l'atmosphère de recuit A_r , de la durée de recuit t_r , de la durée de dépôt t_c et du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q sur les fractions volumiques de phases amorphe f_{a-Si} et cristalline f_{c-Si} . La fraction volumique totale de nanoparticules de Si est donnée par f_{NP-Si} . La qualité de l'ajustement dans la gamme spectrale explorée est indiquée par la valeur de $\chi^2_{\text{réd}}$. (1) : Ar + 20% O₂; (2) : Ar + 50% O₂.

Echantillon	R_Q	T_r (°C)	A_r	t_r (min)	t_c (min)	f_{a-Si} (%)	f_{c-Si} (%)	f_{NP-Si} (%)	$\chi^2_{\text{réd}}$
SR_Q-1	1.00	1000	Ar	1	5	22.5	12.7	35.2	0.06
SR_Q-2	1.07	1000	Ar	1	5	23.4	9.99	33.4	0.49
SR_Q-3	1.14	1000	Ar	1	5	21.8	4.76	26.6	0.38
SR_Q-4	1.29	1000	Ar	1	5	11.8	4.97	16.8	0.75
SR_Q-5	1.36	1000	Ar	1	5	5.56	4.64	10.2	0.37
ST_r-1	1.00	850	Ar	1	5	34.6	1.01	35.6	0.20
ST_r-2	1.00	950	Ar	1	5	35.5	1.35	35.9	0.25
ST_r-3	1.00	1000	Ar	1	5	22.5	12.7	35.2	0.06
ST_r-4	1.00	1050	Ar	1	5	23.1	12.4	35.5	0.09
ST_r-5	1.29	850	Ar	1	5	9.77	2.72	12.5	1.26
ST_r-6	1.29	950	Ar	1	5	11.7	3.42	15.1	0.98
ST_r-7	1.29	1000	Ar	1	5	11.8	4.97	16.8	0.75
ST_r-8	1.29	1050	Ar	1	5	18.4	3.14	21.5	0.62
SA_r-1	1.00	900	Ar	1	4	35.6	0.45	36.1	0.16
SA_r-2	1.00	900	(1)	1	4	36.8	0.13	36.9	0.19
SA_r-3	1.00	900	(2)	1	4	36.4	0.20	36.6	0.18
St_r-1	1.00	1000	Ar	2	5	15.9	10.9	26.8	0.11
St_r-2	1.00	1000	Ar	3	5	17.1	9.82	26.9	0.12
St_r-3	1.00	1000	Ar	4	5	15.6	10.9	26.5	0.10
St_c-1	1.07	1000	Ar	1	7	13.8	7.07	20.9	0.45
St_c-2	1.07	1000	Ar	1	9	17.5	9.21	26.7	1.01
St_c-3	1.07	1000	Ar	1	11	12.8	10.2	23.0	1.72
SR_Q-6	1.36	1100	N ₂	30	—	17.9	9.63	27.6	2.40
SR_Q-7	1.50	1100	N ₂	30	—	14.7	4.72	19.4	1.30
SR_Q-8	1.64	1100	N ₂	30	—	6.88	6.80	13.7	1.25
SR_Q-9	1.79	1100	N ₂	30	—	2.16	6.82	8.98	0.22

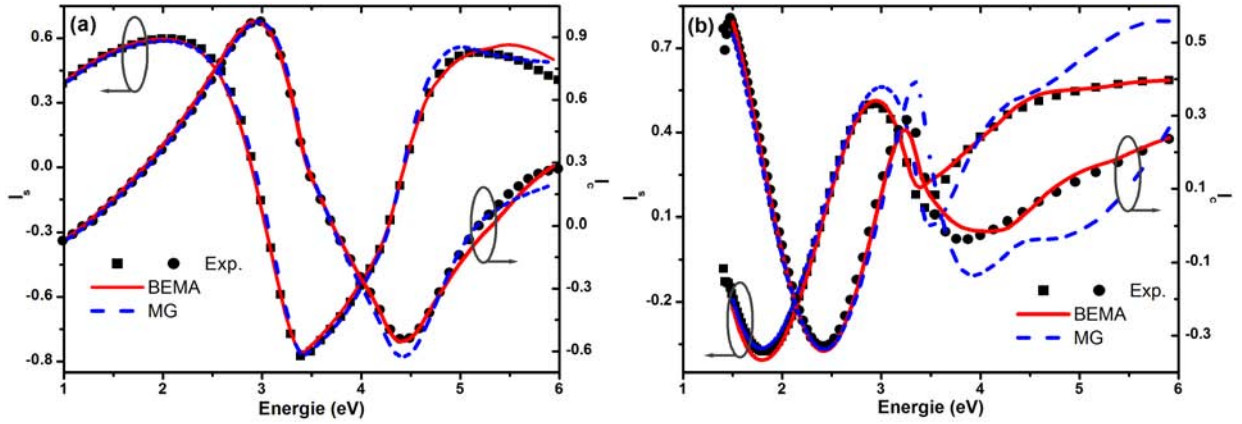


FIGURE 4.5: Résultat d'ajustement de spectres ellipsométriques obtenus dans les cas des échantillons (a) **SR_Q-5** ($f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$) et (b) **SR_Q-6** ($f_{\text{NP-Si}} = 27.6\%$) à partir des lois de mélange de MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN.

de 35.6%. Ceci peut s'expliquer par le fait que la plus grande partie du silicium en excès présent dans le milieu a contribué à la formation des nanoparticules de Si. Même si $f_{\text{NP-Si}}$ ne varie pas pour les couches **ST_r-1** à **ST_r-4**, il faut remarquer la franche augmentation de la fraction cristalline $f_{\text{c-Si}}$ des nanoparticules. Ce comportement semble donc indiquer que plus $f_{\text{NP-Si}}$ est important, plus il sera aisé pour l'opérateur de les cristalliser par un recuit à haute température. Le budget thermique engagé pour le recuit des échantillons **ST_r-5** à **ST_r-8** ne permet pas d'accroître considérablement la fraction cristalline des nanoparticules.

Enfin d'après les données du tableau 4.2, l'atmosphère de recuit et la durée de recuit n'ont pas d'impact considérable sur les fractions volumiques des échantillons que nous avons caractérisés.

4.1.3 Choix entre les modèles de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT

La figure 4.5 présente les résultats d'ajustement des mesures ellipsométriques obtenus pour les échantillons **SR_Q-5** ($f_{\text{NP-Si}} = 9.74\%$) et **SR_Q-6** ($f_{\text{NP-Si}} = 27.6\%$) dans toute la gamme spectrale avec les lois de mélange de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT. Pour une faible fraction volumique d'inclusions **SR_Q-5** ($f_{\text{NP-Si}} = 9.74\%$), les approximations de mélange de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT donnent jusqu'à 4 eV des ajustements très proches. Cette observation est donc en bon accord avec la prédiction de WEISSKER *et al.* qui ont affirmé que pour de petites tailles de nanocristaux de Si, MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN conduisent à des résultats proches [145]. Toutefois, de légers écarts entre le spectre expérimental et les simulations sont remarquables au-delà de 4 eV.

Lorsque la fraction volumique des nanoparticules est importante comme pour la couche **SR_Q-6** [cf. figure 4.5 (b)], les divergences entre les deux modèles de mélange sont plus marquées, en particulier dans le domaine UV. La gamme spectrale de coïncidence entre les ajustements fournis par BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT devient sensiblement réduite. Ce comportement s'explique essentiellement par l'absorption des nanoparticules.

4.1.4 Échantillons recuits pour lesquels le *TEM* ne montre pas de nanoparticules

Dans cette situation, les échantillons en question ont une fraction volumique $f_{\text{NP-Si}}$ relativement faible en excès de Si et donc une taille moyenne de nanoparticules assez petite. Ainsi la caractérisation par microscopie électronique en transmission de tels échantillons ne semble pas montrer la présence de nanoparticules de Si. C'est le cas par exemple de l'échantillon **SR_Q-8** ($f_{\text{NP-Si}} = 13.7\%$) dont l'image *EF-TEM* est présentée à la figure 4.1 (e). A cet effet, nous pouvons aussi citer GALLAS *et al.* qui n'ont pas observé au *TEM* de nanocristaux de Si de 1 nm dans leur couche de silice évaporée, mais ont pu confirmer leur présence à l'aide du signal de photoluminescence qui leur est associé [38].

Cette catégorie d'échantillons illustre assez bien que le fait de procéder à un recuit à haute température n'entraîne pas obligatoirement l'apparition, du moins l'observation au *TEM*, de nanoparticules : en effet, des facteurs d'élaboration tels que la température et la durée de recuit ou encore la fraction volumique de l'excès de Si dans le milieu sont à prendre en compte. C'est ainsi que nous avons mis en avant à la section 3.4.4 une condition possible sur l'indice complexe effectif pour observer les nanoparticules au microscope (cf. équation 3.4.2). En combinant ces résultats avec les valeurs de fractions volumiques déduites par ellipsométrie (cf. tableau 4.2), nous obtenons une fraction volumique seuil $f_{\text{NP-Si}}^{\text{seuil}} = 19-20\%$ pour pouvoir observer les nanoparticules dans le nitrure de silicium, sur le même type d'appareillage employé. D'après le tableau 4.2, les échantillons concernés sont : **SR_Q-4**, **SR_Q-5**, **ST_r-5**, **ST_r-6**, **ST_r-7**, **SR_Q-8** et **SR_Q-9**.

Il n'est donc pas possible de trancher catégoriquement sur la présence de nanoparticules dans ce type d'échantillons. Ils sont néanmoins traités par la suite de la même manière que les échantillons ayant des fractions volumiques nettement plus grandes et dans lesquels la présence de nanoparticules a été confirmé par microscopie.

4.2 Région du bord d'absorption des nanoparticules de Si

L'intérêt de cette section porte sur l'analyse du bord d'absorption de la fonction diélectrique imaginaire. En premier lieu, la question ouverte de la détermination de la nature précise du *gap* des nanoparticules de Si est abordée. Une modélisation appropriée du bord d'absorption des nanoparticules de Si permet d'extraire correctement leur énergie de *gap*. Plusieurs relations mathématiques ont été mises en avant pour déterminer la correspondance entre l'énergie de *gap* et la taille des nanoparticules. Nous vérifions la validité de différentes formules proposées dans le cas de certains échantillons de cette étude. Contrairement à ce qui est prédit quelquefois, nous montrons qu'une relation d'un type dérivé de l'équation de la masse effective ne conduit pas toujours à un résultat correct. Cette section se termine par une observation de l'influence des paramètres R_Q et T_r sur l'évolution du bord d'absorption des nanoparticules.

4.2.1 Nature de la transition au *gap* fondamental

Le problème reste ouvert quant à la détermination de la nature exacte du *gap* des nanoparticules de silicium. Quelques prédictions (souvent) théoriques ont montré que celui-ci pouvait devenir direct [146] alors que les mesures expérimentales affirment généralement le contraire [49, 54, 147, 148]. Nous nous sommes intéressés à ce sujet. Ainsi, nous présentons sur la figure 4.6 le coefficient d'absorption des nanoparticules de Si dans **SR_Q-3** comparé à celui de a-Si, c-Si et GaAs, dans la région du bord d'absorption. Nos résultats ont également tendance à appuyer les observations précédentes d'un *gap* indirect pour le silicium nanométrique. A la différence du silicium cristallin et amorphe, le seuil d'absorption de GaAs (*gap* direct) est caractérisé par la présence d'un « saut » qui donne à la courbure de la fonction $\alpha(E)$ une forme convexe dans cette région. Étonnamment la figure 4.6 aurait tendance à montrer que dans le cas de **SR_Q-3** les nanoparticules de Si ont un seuil d'absorption assez proche de celui de GaAs entre 1.45 eV et 1.75 eV¹. Le comportement des nanoparticules dans cet échantillon semble être un cas singulier puisqu'il n'a pas pu être observé pour la majorité des autres échantillons passés sous investigation dans ce travail. En outre, les sauts sur le spectre d'absorption des nanoparticules de Si dans **SR_Q-3** situés en-dessous de 1.5 eV seraient probablement dûs à des incertitudes dans l'inversion λ -par λ . De telles incertitudes peuvent provenir soit des données d'entrée du modèle optique construit (valeur de l'épaisseur) pour représenter l'échantillon, soit des erreurs de mesures ellipsométriques. En effet, il est bien connu que l'erreur sur la mesure ellipsométrique s'accroît lorsque $k \rightarrow 0$ (dans ce cas $\alpha(E) < 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$), ce qui est susceptible de biaiser l'analyse du bord d'absorption. Pour cela, l'usage de techniques complémentaires telles que la spectroscopie de déflexion photothermique s'avère utile [48, 138]. Nous acceptons donc avec une certaine précaution ce résultat singulier.

4.2.2 Évaluation de l'énergie de *gap* et de sa dépendance avec la taille du Si

■ Détermination de l'énergie de *gap*

A partir de simulations atomistiques Parmi les premiers résultats relatifs aux calculs *ab initio* des propriétés électroniques et optiques des nanocristaux de Si, nous pouvons citer ceux de DELLEY et STEIGMEIER qui ont montré que pour des nanocristaux contenant jusqu'à 706 atomes de Si (soit $R \approx 3 \text{ nm}$), l'énergie de *gap* varie en $2R^{-1}$ [146]. Des formalismes plus élaborés que celui des auteurs précédents ont permis de mettre en avant de nouvelles relations mathématiques reliant R et E_g [150, 151, 152]. Nous en rappelons quelques unes, plus loin dans cette section.

A partir de l'ellipsométrie, avec la représentation de TAUC Pour déterminer l'énergie de *gap* des nanoparticules de Si, la représentation de TAUC peut être employée.

1. Il n'a pas été possible de reproduire exactement cette forme du seuil d'absorption à l'aide des formules de dispersion de TAUC-LORENTZ et FOROUHI-BLOOMER employées ici. Dans un article de revue antérieur, il a été montré que d'autres modèles plus adaptés permettent de représenter correctement le *gap* de semiconducteurs directs tels que GaAs [149].

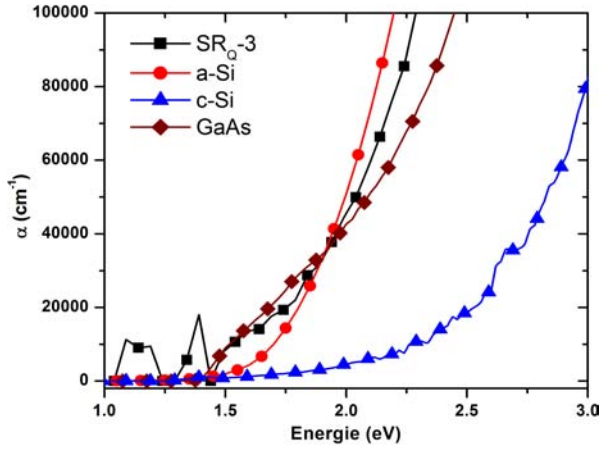


FIGURE 4.6: Evolution du coefficient d'absorption des nanoparticules de Si dans **SRQ-3** comparé à celui de a-Si, c-Si et GaAs au bord d'absorption.

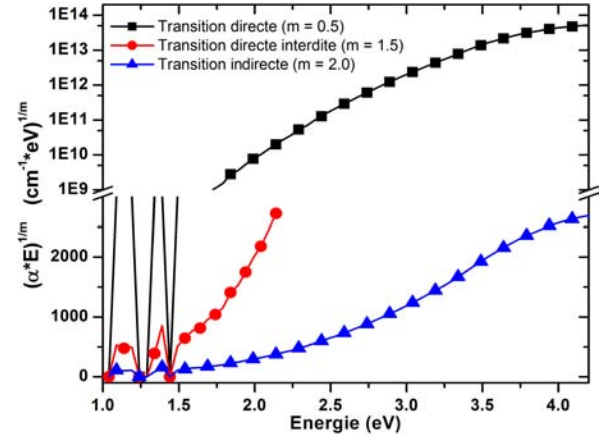


FIGURE 4.7: Courbure du bord d'absorption des nanoparticules de Si dans **SRQ-3** en considérant une transition directe, directe interdite et indirecte.

Cette dernière est formulée par [2, 20] :

$$(\alpha \times E)^{1/m} \propto (E - E_g), \text{ avec } \begin{cases} m = 0.5 & \text{dans le cas d'une transition directe;} \\ m = 1.5 & \text{dans le cas d'une transition directe interdite;} \\ m = 2.0 & \text{dans le cas d'une transition indirecte.} \end{cases} \quad (4.2.1)$$

Toutefois, dans les systèmes étudiés, nous avons parfois rencontré des difficultés à évaluer le bord d'absorption avec un tel outil, notamment à cause de l'imprécision sur la localisation formelle de la région de linéarité, afin de pouvoir ainsi délimiter la zone de TAUC.

La figure 4.7 montre l'évolution de la courbure du bord d'absorption des nanoparticules de Si dans **SRQ-3** selon qu'une transition directe ($m = 0.5$), directe interdite ($m = 1.5$) ou encore indirecte ($m = 2.0$) est considérée. Dans le cas d'une transition directe, le produit $(\alpha \times E)^{1/0.5}$ est considérable (pour une même énergie de photon) par rapport à celui obtenu pour les autres transitions. L'énergie de *gap* déterminée par la représentation de TAUC avoisine environ 2.44 eV, ce qui semble illogique dans notre cas au regard de la taille des nanoparticules [cf. figure 4.1 (c)]. En ce qui concerne la transition indirecte, le produit $(\alpha \times E)^{1/2.0}$ est faible. L'estimation de l'énergie de *gap* par la représentation de TAUC donne une énergie de *gap* qui fluctue autour de 1.79 eV. Enfin, pour une transition directe interdite, le produit $(\alpha \times E)^{1/1.5}$ a des valeurs intermédiaires et l'évaluation de l'énergie de *gap* est proche de 1.51 eV, ce qui est légèrement inférieur à la valeur obtenue dans le cas d'une transition indirecte, mais reste tout de même raisonnable. En référence à la section précédente (cf. figure 4.6), nous pouvons donc affirmer que la nature de la transition au *gap* fondamental des nanoparticules de Si dans **SRQ-3** est certainement indirecte.

A partir de l'ellipsométrie, avec les formules de dispersion Les formules de dispersion représentent un bon outil de détermination de l'énergie de *gap* des nanoparticules

puisqu'elles contiennent cette grandeur physique comme paramètre ajustable (cf. sections 2.2.2 et 2.2.3) pendant la minimisation des données. Toutefois, nous avons remarqué que lorsque la fraction volumique de nanoparticules est élevé (proche 30%), leur utilisation aboutit parfois à des valeurs de E_g voisines de l'énergie de *gap* du massif : cela a été observé dans le cas de l'échantillon **SR_Q-6** par exemple, comme illustré sur la figure 4.16 (b) que nous décrivons plus loin.

Dans le tableau 4.3 ci-dessous nous présentons des valeurs de E_g déduites à la fois par la représentation de TAUC et par la formule de TAUC-LORENTZ pour quelques échantillons.

■ Détermination de la taille à partir de l'énergie de *gap*

Ce qui est intéressant pour le technologue, c'est de pouvoir déduire, avec la plus grande précision qui soit, une information sur la taille des nanoparticules sans devoir forcément recourir à une technique onéreuse voire destructrice d'échantillon que peut représenter la microscopie électronique. Le confinement quantique entraînant une augmentation de l'énergie de *gap* avec la réduction de la taille des nanoparticules de Si, plusieurs formules ont jusqu'alors été avancées pour connecter ces deux grandeurs physiques. Dans ce qui suit, nous rappelons quelques expressions importantes reliant le rayon R (en nm) des nanoparticules à leur énergie de *gap* E_g (en eV).

Expression générale du lien entre taille et énergie de *gap* Du fait du confinement quantique, il est possible de montrer que la taille et l'énergie de *gap* sont rattachées l'une à l'autre et que cette corrélation s'exprime à travers l'expression générale suivante :

$$E_g = E_g^{\text{bulk}} + C/(2R)^n, \quad (4.2.2)$$

où C est un paramètre relié à la force du confinement, n est un exposant variable, E_g^{bulk} est l'énergie de *gap* du matériau massif qui peut valoir soit environ 1.12 eV (dans le cas de c-Si) soit 1.65 eV (dans le cas de a-Si).

Formule de DELERUE Le groupe de DELERUE a déduit des calculs de liaisons fortes qu'ils ont entrepris, que le rayon des nanoparticules de Si est relié à leur énergie de *gap* par [153] :

$$R = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{A}{E_g - 1.12} \right)^{1/1.39}. \quad (4.2.3)$$

Formule de ZUNGER et WANG Cette relation est basée sur des calculs de pseudopotentiels. Elle s'écrit sous la forme suivante [63] :

$$R = \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{88.34}{E_g - 1.167} \right)^{1/1.37}. \quad (4.2.4)$$

L'équation (4.2.4) donne une variation en $E_g^{-1/1.37}$, qui est assez proche de la variation en $E_g^{-1/1.39}$, obtenue par DELERUE *et al.* [cf. formule 4.2.3].

Formule de BRUS Cette approximation analytique est déduite à partir de la diagonalisation de l'Hamiltonien du système électron-trou. Elle s'écrit, en négligeant le terme coulombien en R^{-1} , comme [154] :

$$R = 10^9 \cdot \left(\frac{9.85 \cdot 10^{-19}}{E_g - 1.12} \right)^{1/2}. \quad (4.2.5)$$

Formule de KIM Il s'agit d'une expression empirique déterminée à partir de l'énergie du pic de photoluminescence que les auteurs assimilent injustement à l'énergie de *gap* des nanoparticules. KIM *et al.* ajustent leurs mesures à une expression de la forme [126] :

$$R = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{13.9}{E_{PL} - 1.13} \right)^{1/2}. \quad (4.2.6)$$

Formule de PARK Dans le cas du confinement quantique des nanoparticules de Si amorphes, PARK *et al.* ont établi à partir de mesures de photoluminescence, la formule empirique suivante [125] :

$$R = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2.40}{E_{PL} - 1.56} \right)^{1/2}. \quad (4.2.7)$$

Les équations (4.2.5), (4.2.6) et (4.2.7) donnent des variations de l'énergie de *gap* en $E_g^{-1/2}$, analogues à l'évolution prédite par l'approximation de la masse effective, ce qui n'est pas le cas des équations (4.2.3) et (4.2.4). Il faut noter ici le terme « 1.56 » à la place de la valeur de l'énergie de *gap* de c-Si, ce qui représente une valeur proche de l'énergie de *gap* du Si amorphe. L'utilisation d'une telle valeur semble quelque peu inhabituelle, comparativement aux autres expressions.

La figure 4.8 représente l'évolution de E_g en fonction du diamètre des nanoparticules de Si. Comme attendu, les comportements prédits par DELERUE *et al.* d'une part, et ZUNGER et WANG d'autre part, sont très proches. Les valeurs de E_g déterminées dans ce travail suivent des évolutions proches. Lorsque la taille des nanoparticules augmente ($2R \gg 5$ nm), les différentes formules convergent vers l'énergie de *gap* du silicium monocristallin. En deçà de 4 nm, les écarts s'accroissent entre les différentes prédictions. Pour une même taille, l'énergie de *gap* des nanocristaux de Si (KIM *et al.*) est plus grande que celle des nanoparticules amorphes (PARK *et al.*) correspondantes.

Le tableau 4.3 donne, pour quelques échantillons, les valeurs d'énergies de *gap* déduites par la représentation de TAUC et par la formule de TAUC-LORENTZ (TL). Il affiche également la taille moyenne calculée à partir des expressions précédentes de ZUNGER [cf. équation (4.2.4)], KIM [cf. équation (4.2.6)] et PARK [cf. équation (4.2.7)]. Une comparaison avec les valeurs de diamètre de nanoparticules évaluées par imagerie *EF-TEM* est également fournie.

Ce tableau suggère que les équations précédentes surestiment la taille moyenne réelle (d'après l'*EF-TEM*) des nanoparticules lorsque celle-ci est très petite (cas de **SR_Q-8**).

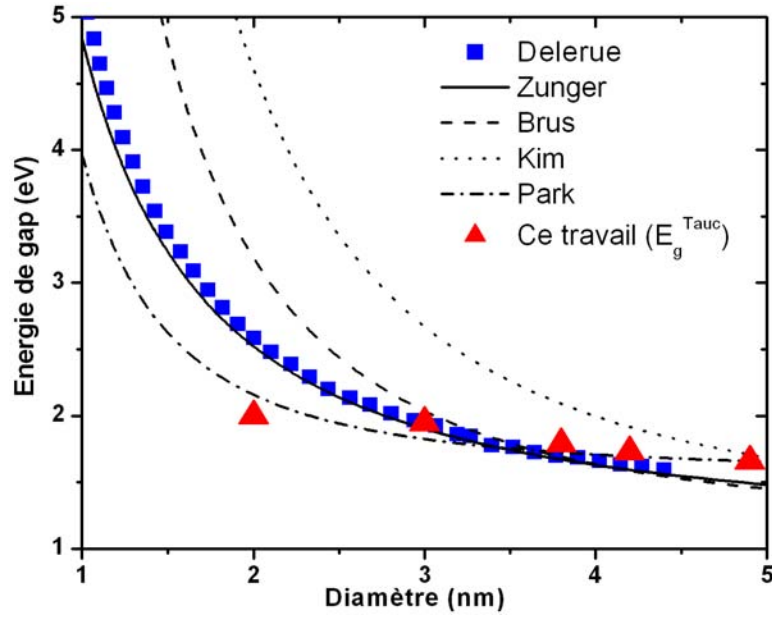


FIGURE 4.8: Evolution de E_g en fonction de la taille des nanoparticules de Si selon ZUNGER [63], PARK [125], KIM [126], DELERUE [153], et BRUS [154].

TABLE 4.3: Valeurs d'énergie de *gap* fondamentale E_g déterminées par la représentation de TAUC ou par la loi de TAUC-LORENTZ (TL). Les tailles correspondantes obtenues d'après les relations de ZUNGER, KIM, et PARK sont données et comparées au *TEM* s'il y a lieu. Les deux valeurs de taille moyenne présentées dans chaque cas correspondent respectivement à la représentation de TAUC ainsi qu'à la formule de TL . Typiquement les incertitudes (élargies) sur les valeurs de l'énergie de *gap* sont de l'ordre de 0.05 eV.

Nom Echantillon	E_g (eV)		Taille moyenne (nm)			
	TAUC	TL	ZUNGER	KIM	PARK	$EF-TEM$
SR_Q-8	2.00	2.06	3.0 / 2.9	4.0 / 3.9	2.3 / 2.2	$\lesssim 2$
SR_Q-7	1.95	1.59	3.1 / 4.9	4.1 / 5.5	2.5 / 8.9	≈ 3
SR_Q-3	1.79	1.40	3.7 / 7.6	4.6 / 7.2	3.2 / —	≈ 4
SR_Q-2	1.73	1.33	4.0 / 9.9	4.8 / 8.3	3.8 / —	$\gtrsim 4$
SR_Q-1	1.66	1.29	4.4 / 12.2	5.1 / 9.3	4.9 / —	$\gg 5$

Pour des tailles moyennes intermédiaires de nanoparticules, il semblerait que l'équation de ZUNGER donne une estimation assez bonne comparativement aux formules de KIM et PARK (cas de **SR_Q-7** et **SR_Q-3**). Ceci indiquerait une limitation de l'approximation de la masse effective dans le cas de nos échantillons qui sont représentatifs d'ensembles réels de nanoparticules dans une matrice diélectrique, laquelle constitue une barrière de potentiel non infinie [50]. Enfin lorsque la taille moyenne devient de plus en plus grande, ces relations mathématiques sortent de leur cadre de validité [cas de **SR_Q-1** et cf. image *TEM* 4.1 (a)].

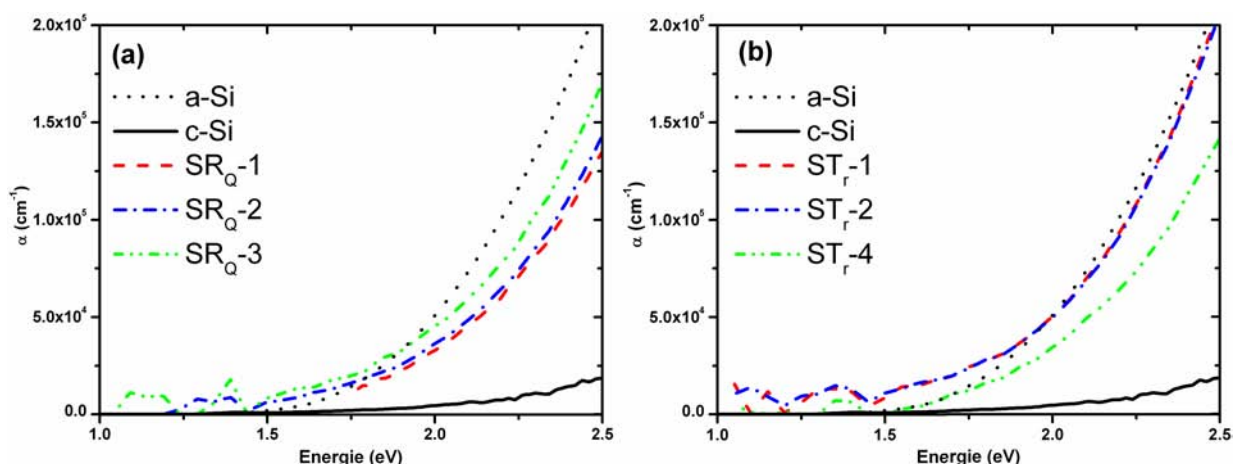


FIGURE 4.9: Influences respectives des paramètres d'élaboration (a) R_Q et (b) T_r sur le bord d'absorption des nanoparticules de Si. Les spectres d'absorption du Si amorphe et cristallin sont donnés comme références.

4.2.3 Bord d'absorption des nanoparticules

■ Effet du rapport des flux de gaz R_Q

La figure 4.9 (a) donne l'évolution des spectres d'absorption des nanoparticules de Si pour les échantillons **SR_Q-1** ($f_{\text{NP-Si}} = 35.2\%$), **SR_Q-2** ($f_{\text{NP-Si}} = 33.4\%$) et **SR_Q-3** ($f_{\text{NP-Si}} = 26.6\%$), caractérisés par différentes valeurs de R_Q (cf. tableau 4.2). Les spectres d'absorption du silicium amorphe et cristallin figurent également comme références. Les différentes valeurs de α des nanoparticules de Si sont plus proches de celles du Si amorphe que du cristallin. Toutefois, lorsque le rapport des flux de gaz R_Q diminue (de 1.14 pour **SR_Q-3** à 1.00 pour **SR_Q-1**), nous pouvons constater une légère inclinaison de la courbe d'absorption des nanoparticules en direction de celle du silicium cristallin. Ceci témoigne de la présence d'une plus grande proportion de nanoparticules cristallisées dans les couches ayant des faibles valeurs de R_Q : ainsi, le film **SR_Q-1** qui contient les nanoparticules de Si les plus grosses [cf. figure 4.1 (a)] est aussi celui qui possède la plus grande fraction de nanoparticules cristallisées dans la série correspondante comme le confirme le tableau 4.2.

■ Effet de la température de recuit T_r

L'autre paramètre d'élaboration ayant un effet déterminant sur le bord d'absorption des nanoparticules est la température de recuit. Son action sur l'évolution de α est donnée à la figure 4.9 (b). Pour des températures de recuit de 850°C (**ST_r-1**) et 950°C (**ST_r-2**), il n'y a pas de modification remarquable du coefficient d'absorption des nanoparticules dont les valeurs côtoient celles du silicium amorphe. Lorsque la température de recuit augmente à 1050°C (**ST_r-4**), l'évolution de la courbe d'absorption des nanoparticules est beaucoup plus nette et cette dernière se décale vers la courbe d'absorption du silicium cristallin. Une température de recuit plus élevée conduit donc à une plus grande cristallisation des nanoparticules comme l'indique le tableau 4.2. Ce comportement est à rapprocher

de celui observé dans le cas précédent, lorsque R_Q diminue. Nous avons ainsi confirmé par l'observation des spectres d'absorption quelques tendances sur la cristallisation des nanoparticules qui ont été relevées à la section 4.1.2 par l'examen du tableau 4.2.

4.3 Évolution des transitions optiques du Si nanométrique

Il est d'usage de paramétrer la fonction diélectrique à l'aide d'au moins cinq grandeurs (E_g , E_0 , A , C , ϵ^∞) dont quatre sont associées à sa partie imaginaire : l'énergie de *gap* E_g qui a été abordée précédemment, l'énergie de transition E_0 , ainsi que l'amplitude A et l'élargissement C du pic d'absorption. Le cinquième paramètre ϵ^∞ est relié à la partie réelle de la fonction diélectrique et prend en compte la contribution des transitions interbandes aux hautes fréquences (cf. sections 2.2.1 à 2.2.3). La présente section traite successivement de l'évolution des paramètres E_0 , A et C suivant les conditions d'élaboration des nanoparticules. Il y est démontré que ces dernières agissent de manière certaine sur l'évolution de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si. Toutefois dans le cas de nos échantillons, il n'est pas toujours évident d'établir une corrélation simple et directe entre les conditions d'élaboration et les grandeurs caractéristiques de la fonction diélectrique.

4.3.1 Déplacements des énergies de transition

Pour rappel, les transitions interbandes sont les transitions optiques qui se produisent entre les bandes de valence et de conduction, dans la gamme d'énergie allant du visible à l'ultraviolet. Dans le cas du Si cristallin, ces transitions sont essentiellement associées aux points critiques E_1 et E_2 de la fonction diélectrique imaginaire, respectivement localisés au voisinage de 3.43 et 4.25 eV (cf. figure 1.1). Nous montrons ci-dessous que les énergies de transition des nanoparticules de Si dans le nitrure évoluent généralement entre ces deux extrémités.

■ Effet du rapport des flux de gaz R_Q

Cas des échantillons SR_Q-1 à SR_Q-5 Dans ce cas, l'effet de ce rapport R_Q sur la fonction diélectrique est décrit à la figure 4.10 (a). Les résultats affichés sont obtenus par la méthode d'inversion λ -par- λ . La position énergétique du pic d'absorption varie sensiblement de 4.00 eV (SR_Q-1) à 3.69 eV (SR_Q-3) en passant par 3.74 eV (SR_Q-5). Nous remarquons le cas singulier de l'échantillon SR_Q-2 pour lequel la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules de Si est caractérisée par la présence de deux pics légèrement décalés vers le bleu, à 3.54 eV et 4.29 eV respectivement, par rapport aux points critiques E_1 et E_2 du Si cristallin. Des images *EF-TEM*, non affichées ici, ont montré que l'échantillon SR_Q-2 , élaboré avec un rapport R_Q compris entre ceux des échantillons SR_Q-1 et SR_Q-3 , est caractérisé par la présence d'amas de nanoparticules à la fois percolés et séparés, et dont les tailles sont intermédiaires entre celles observées sur les clichés *TEM* des figures 4.1 (a) et (c).

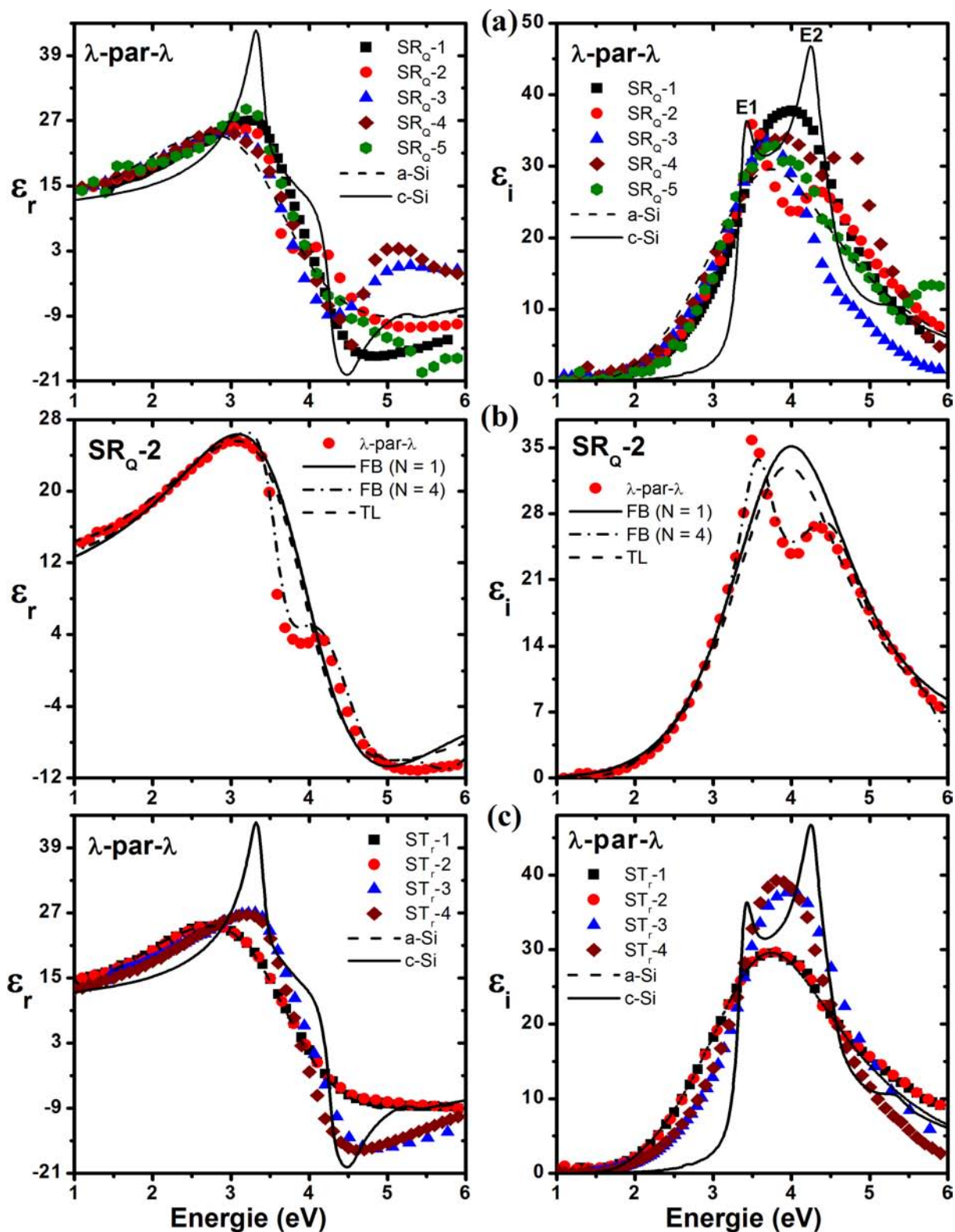


FIGURE 4.10: Fonctions diélectriques des nanoparticules de Si obtenues pour : (a) SR_Q-1 à SR_Q-5 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (b) SR_Q-2 par FOROUHI-BLOOMER (FB), TAUC-LORENTZ (TL), et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (c) ST_r-1 à ST_r-4 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$. Les fonctions diélectriques du silicium amorphe (a-Si) et cristallin (c-Si) sont représentées comme références.

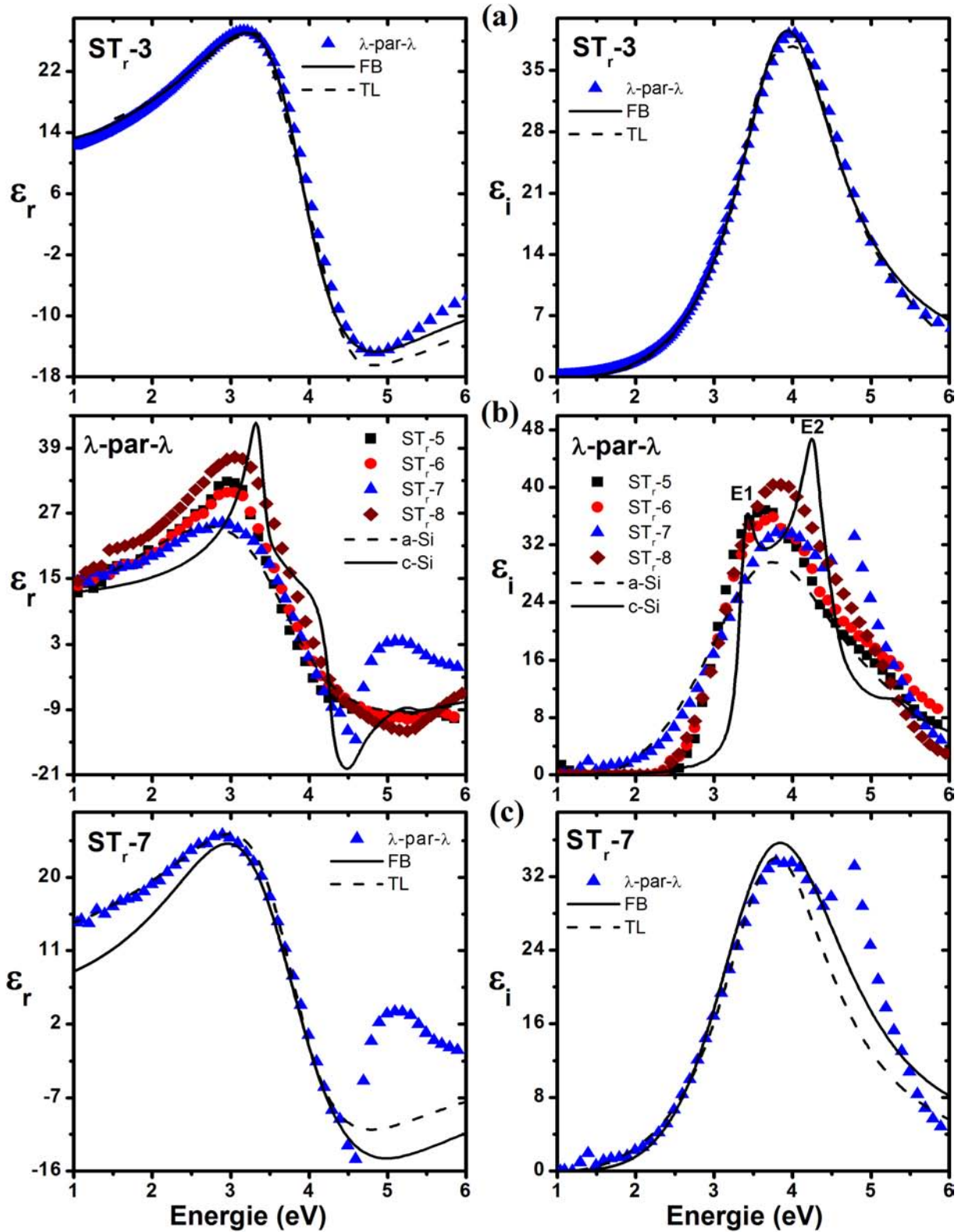


FIGURE 4.11: Fonctions diélectriques des nanoparticules de Si obtenues pour : (a) ST_r-3 par FOROUHI-BLOOMER (FB), TAUC-LORENTZ (TL), et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (b) ST_r-5 à ST_r-8 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (c) ST_r-7 par FB, TL, et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$. Les fonctions diélectriques du silicium amorphe (a-Si) et cristallin (c-Si) sont représentées comme références.

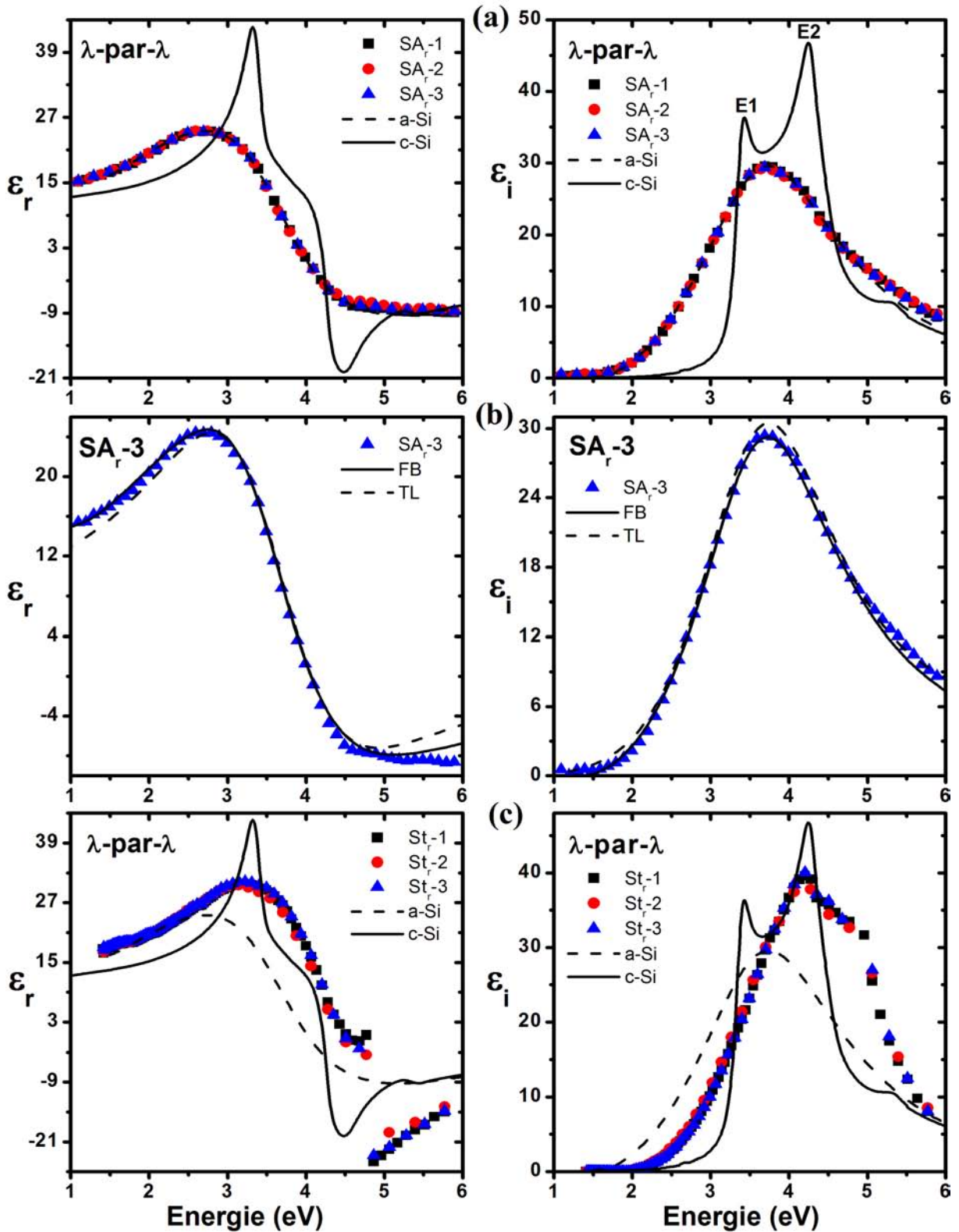


FIGURE 4.12: Fonctions diélectriques des nanoparticules de Si obtenues pour : (a) SA_r-1 à SA_r-3 par inversion λ -par- λ ; (b) SA_r-3 par FOROUHI-BLOOMER (FB), TAUC-LORENTZ (TL), et inversion λ -par- λ ; (c) St_r-1 à St_r-3 par inversion λ -par- λ . Les fonctions diélectriques du silicium amorphe (a-Si) et cristallin (c-Si) sont représentées comme références.

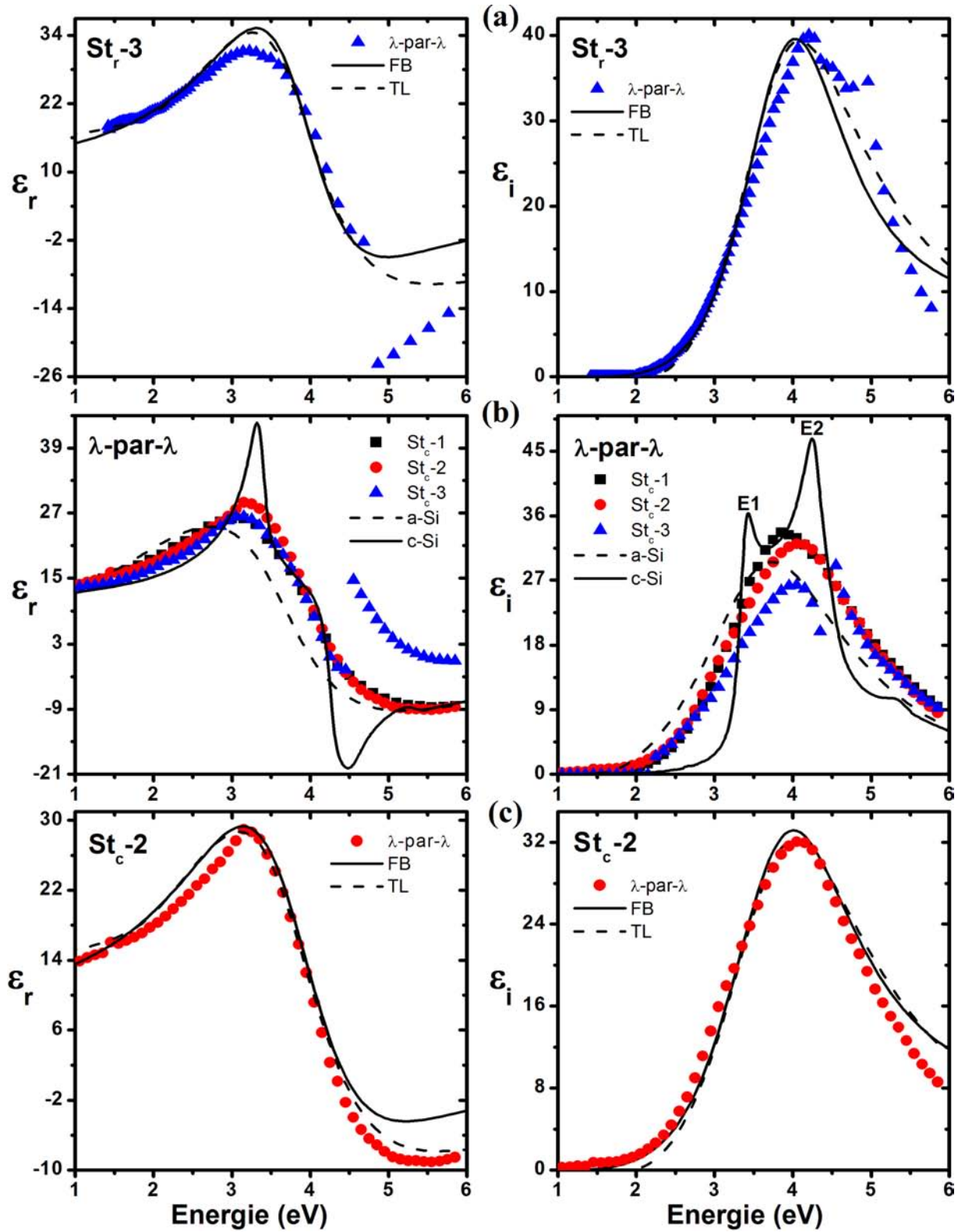


FIGURE 4.13: Fonctions diélectriques des nanoparticules de Si obtenues pour : (a) St_r-3 par FOROUHI-BLOOMER (FB), TAUC-LORENTZ (TL), et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (b) St_c-1 à St_c-3 par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$; (c) St_c-2 par FB, TL, et inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$. Les fonctions diélectriques du silicium amorphe (a-Si) et cristallin (c-Si) sont représentées comme références.

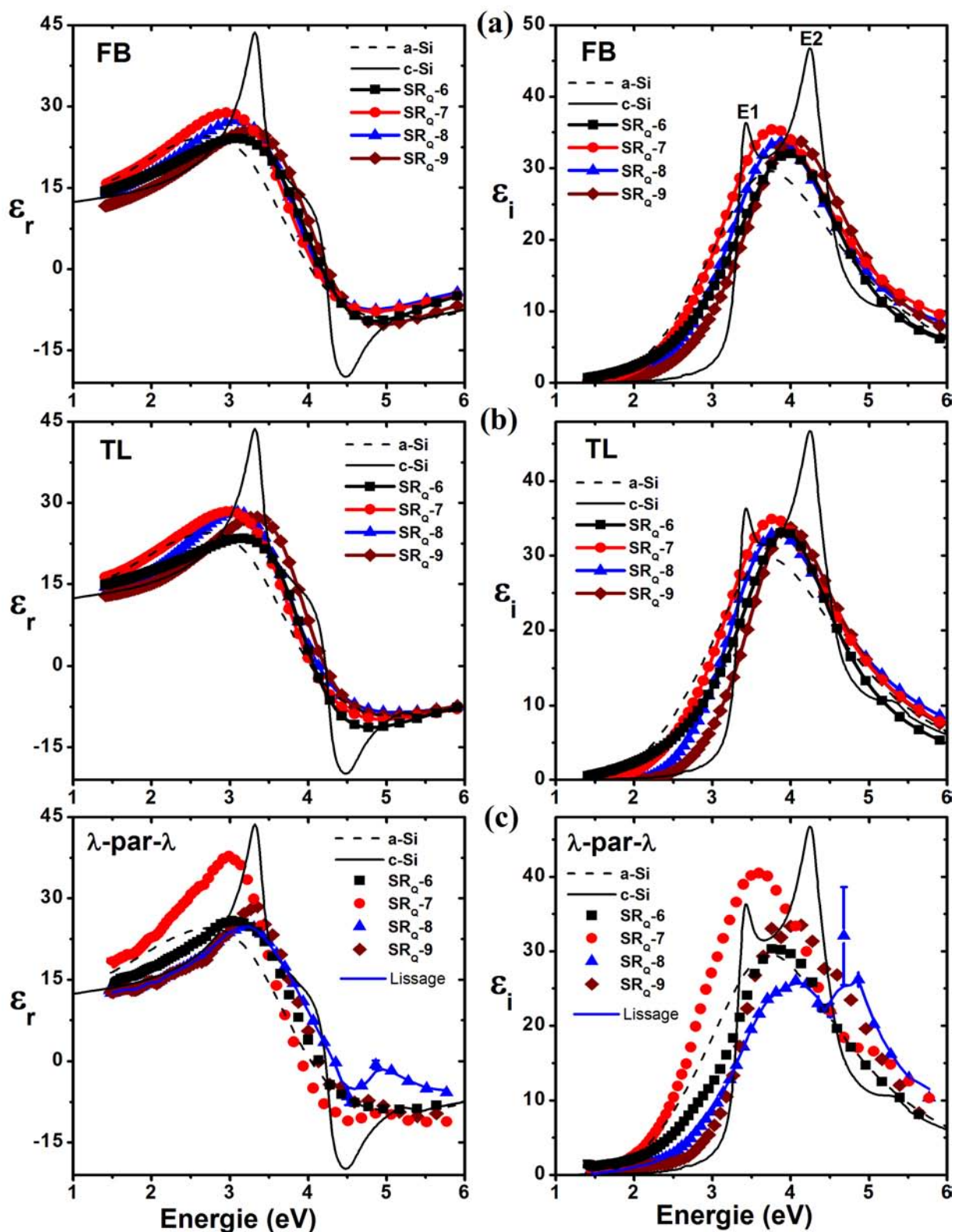


FIGURE 4.14: Fonctions diélectriques réelles et imaginaires obtenues pour les échantillons **SRQ-6** à **SRQ-9**, à l'aide des formules de dispersion de (a) **FOROUHI-BLOOMER (FB)**, (b) **TAUC-LORENTZ (TL)**, et (c) de la méthode d'inversion λ -par- λ . Les fonctions diélectriques du silicium amorphe (a-Si) et cristallin (c-Si) sont représentées comme références.

Cas des échantillons SR_Q-6 à SR_Q-9 La figure 4.14 présente les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si dans les couches correspondantes obtenues par les trois méthodes de modélisation que sont l'inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$, ainsi que les modèles de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ. Dans cette situation, l'énergie de transition évolue entre 3.54 eV (SR_Q-7) et 4.42 eV (SR_Q-8) (cf. figure 4.14).

■ Effet de la température de recuit

Cas des échantillons pour lesquels $R_Q = 1.00$ Les spectres de fonctions diélectriques correspondants sont représentés à la figure 4.10 (c). Lorsque la température de recuit T_r vaut 850°C, la fonction diélectrique des nanoparticules de Si demeure proche de celle du Si amorphe et son évolution reste négligeable même après une élévation de T_r à 950°C. Ce n'est qu'au-delà de 950°C, que l'action du paramètre T_r se fait ressentir de manière plus nette sur la fonction diélectrique. L'énergie de transition se déplace ainsi peu de 3.75 eV (ST_r-1 et ST_r-2) à 3.8 eV (ST_r-4), et à 4.00 eV (ST_r-3).

Cas des échantillons pour lesquels $R_Q \approx 1.29$ Les courbes de fonctions diélectriques complexes associées sont données à la figure 4.11 (b). Nous observons pour ces échantillons un comportement similaire aux précédents, vis-à-vis de l'action de la température de recuit, c'est-à-dire une énergie de transition qui fluctue dans un intervalle plutôt restreint compris entre 3.65 eV (ST_r-5) et 3.94 eV (ST_r-7).

Remarque : Les évolutions rencontrées ici à propos de l'influence de R_Q (paramètre agissant principalement sur la fraction volumique des nanoparticules) et T_r (paramètre agissant particulièrement sur la fraction cristalline des nanoparticules) sur les propriétés optiques peuvent être rapprochées, d'une certaine manière, des comportements optiques déduits à partir des simulations de la pseudo-fonction diélectrique des couches *SRSN* présentées de la section 3.3.4 et 3.3.5 du chapitre 3. En effet, il y a été observé qu'une augmentation de la fraction volumique des inclusions entraîne un déplacement énergétique de la pseudo-fonction diélectrique (figure 3.8) alors que l'accroissement de la fraction cristalline conduit à une augmentation de l'amplitude de la pseudo-fonction diélectrique (figure 3.9). De plus, les spectres expérimentaux présentés à la figure 3.11 ont également corroboré cette observation. Ainsi, le film *SRSN* (échelle macroscopique) et les nanoparticules de Si (échelle mésoscopique) répondent, du point de vue optique, de manières analogues à l'action des paramètres R_Q et T_r .

■ Effets des autres paramètres d'élaboration : atmosphère et durée de recuit ; durée de dépôt

Les effets de l'atmosphère de recuit, de la durée de recuit et de l'atmosphère de recuit sont décrits aux figures 4.12 (a) et (c), puis 4.13 (b) respectivement. Dans le premier cas, l'énergie de transition du pic d'absorption reste constante à 3.75 eV, à la même position que celle du Si amorphe, quelque soit l'atmosphère de recuit employée (SA_r-1 à SA_r-3) pour procéder au recuit thermique. Quant à l'augmentation de la durée de recuit, elle

n'entraîne pas de déplacement remarquable de l'énergie de transition des nanoparticules qui est stable à 4.20 eV pour les trois échantillons en question (**St_r-1** à **St_r-3**). Enfin dans le dernier cas, contrairement aux deux paramètres d'élaboration précédents, la durée de dépôt affecte sensiblement l'énergie de transition qui évolue de 3.85 eV (**St_c-1**) à 4.09 eV (**St_c-3**).

4.3.2 Modifications des amplitudes

Les résultats que nous avons obtenus suggèrent généralement une réduction de l'amplitude de la fonction diélectrique du Si nanométrique relativement aux points critiques du silicium cristallin. Cette réduction semble d'autant plus marquée par rapport à l'amplitude du point critique E_2 pour les échantillons dans lesquels la phase de nanoparticules amorphes prédomine.

■ Effet du rapport des flux de gaz

Cas des échantillons SR_Q-1 à SR_Q-5 La figure 4.10 (a) montre que globalement l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules décroît très sensiblement de l'échantillon **SR_Q-1** à **SR_Q-5** mais reste supérieure à celle du silicium amorphe. Il est également intéressant de souligner la faible variation de l'amplitude pour les films **SR_Q-3** à **SR_Q-5**, ce malgré des fractions volumiques d'excès de silicium nettement différentes.

Cas des échantillons SR_Q-6 à SR_Q-9 En ce qui concerne cette catégorie d'échantillons, les variations d'amplitude de ϵ_i sont beaucoup plus marquées de **SR_Q-6** à **SR_Q-9**, en passant par **SR_Q-7** [cf. figure 4.14 (c)]. Dans ce dernier film, la réponse diélectrique des nanoparticules se distingue bien et elle est supérieure à celle des nanoparticules dans les autres couches².

■ Effet de la température de recuit

Cas des échantillons pour lesquels $R_Q = 1.00$ Pour des températures de recuit de 850°C (**ST_r-1**) et 900°C (**ST_r-2**), l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules de Si est très proche de celle du Si amorphe [cf. figure 4.10 (c)]. A partir d'une température de recuit égale à 1000°C (**ST_r-3** et **ST_r-4**), l'amplitude augmente de manière significative et tend à se rapprocher de la valeur prise par le pic E_2 . Ce comportement semble constituer un bon indicateur d'une plus grande cristallisation des nanoparticules, comme le confirme le tableau 4.2, avec l'évolution des valeurs de f_{a-Si} et f_{c-Si} .

2. Les figures 4.14 (a) et (b) obtenues à l'aide des modèles de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ semblent confirmer ce comportement.

Cas des échantillons pour lesquels $R_Q \approx 1.29$ Dans l'ensemble, les évolutions affichées sur la figure 4.11 (b) confirment la même tendance que celle de la figure 4.10 (c) pour le cas des échantillons déposés avec $R_Q = 1.00$: une température de recuit élevée conduit à une hausse franche de l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire. De plus, il est intéressant de noter que les amplitudes de ϵ_i pour les échantillons **ST_r-4** et **ST_r-7**, recuits à 1050°C, sont très proches alors qu'ils ont été déposés à l'origine avec des rapports de flux de gaz différents (cf. tableau 4.2).

■ Effets des autres paramètres d'élaboration : atmosphère et durée de recuit ; durée de dépôt

La figure 4.12 (a) montre que l'addition d'O₂ dans l'atmosphère de recuit (échantillons **SA_r-1** à **SA_r-3**) n'entraîne pas de modification notable de l'amplitude de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si. Il semble en être de même pour la durée de recuit comme l'indique la figure 4.12 (c) pour les films **St_r-1** à **St_r-3**. D'autre part, une augmentation de la durée de dépôt conduit à une légère baisse de l'amplitude de ϵ_i comme décrit à la figure 4.13 (b) pour le film **St_c-3**.

4.3.3 Élargissements des pics associés

L'élargissement est le dernier paramètre que nous abordons pour décrire la fonction diélectrique (imaginaire) des nanoparticules de Si. Pour les nanoparticules étudiées ici, cet élargissement est également influencé par les conditions d'élaboration et de recuit du film composite. Comme pour l'amplitude de ϵ_i , la nature cristalline ou amorphe des nanoparticules de Si détermine la largeur du pic d'absorption.

■ Effet du rapport des flux de gaz

Cas des échantillons SR_Q-1 à SR_Q-5 D'après les spectres présentés à la figure 4.10 (a), nous observons que l'élargissement augmente faiblement mais de façon perceptible de **SR_Q-1** à **SR_Q-5**. Comparativement au silicium cristallin, la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules de Si est nettement plus étendue sur la gamme d'énergie étudiée.

Pour confirmer l'élargissement des pics d'absorption liés aux points critiques E_1 et E_2 et la formation d'un seul pic, nous avons représenté à la figure 4.15 (a), la fonction ϵ_i des nanoparticules dans la couche composite **SR_Q-1** déduite par inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$, ainsi que par les modèles de dispersion de TAUC-LORENTZ et FOROUHI-BLOOMER avec $N = 1$ à 3 oscillateurs. Cette couche fait partie de l'une des couches ayant la fraction de nanoparticules cristallisées la plus élevée, de l'ordre de 36% (cf. tableau 4.2). Nous observons sur la figure 4.15 (a) que la fonction diélectrique obtenue avec un seul oscillateur de TAUC-LORENTZ ou de FOROUHI-BLOOMER concorde plutôt bien avec celle calculée par l'inversion numérique. L'écart devient sensiblement meilleur lorsque le nombre d'oscillateurs augmente mais cela entraîne également l'augmentation du nombre de nouveaux paramètres d'ajustement.

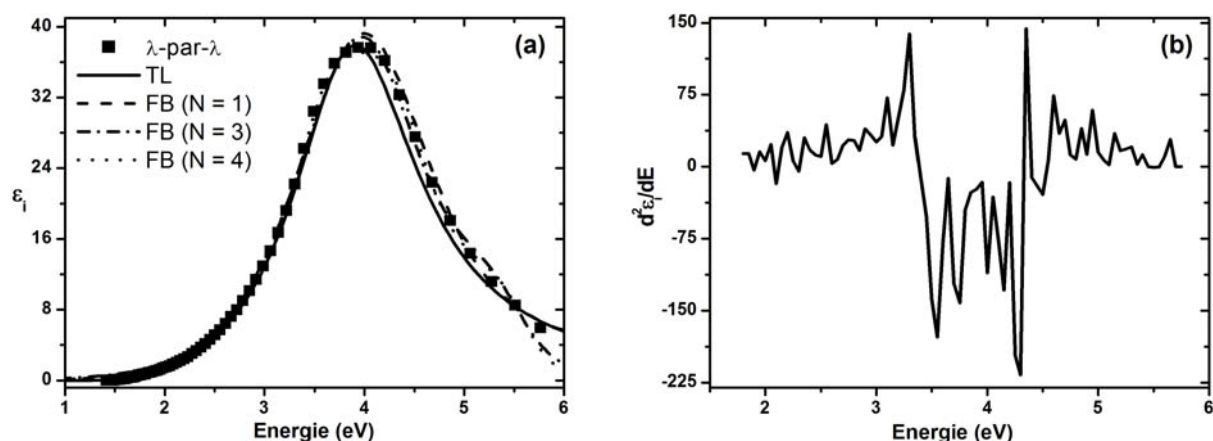


FIGURE 4.15: (a) Fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules de Si dans l'échantillon **SRQ-1** ($f_{a-Si} = 22.5\%$; $f_{c-Si} = 12.7\%$) et (b) évolution correspondante de la dérivée seconde de ϵ_i calculée par inversion directe par rapport à l'énergie.

La figure 4.15 (b) donne l'évolution de la dérivée seconde de ϵ_i correspondante. Le graphique de cette figure montre la présence d'extrema d'intensités comparables autour de 3.3-3.55 eV ainsi que de 4.3-4.35 eV. Il semblerait donc que les pics E_1 et E_2 « fusionnent » pour n'en former qu'un seul. Cette observation conforte, dans un certain sens, l'emploi d'un seul oscillateur dans les modèles de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ. D'autres auteurs se sont également limités à l'utilisation d'un seul oscillateur de TAUC-LORENTZ [70, 71] ou de FOROUHI-BLOOMER [37, 47] même dans le cas de nanoparticules de Si plus cristallisées que les nôtres. Un élargissement significatif du spectre de la fonction diélectrique a également été observé pour des films ultraminces de Si cristallin [155].

Cas des échantillons SRQ-6 à SRQ-9 Pour cette catégorie d'échantillons, les variations de l'élargissement de la fonction diélectrique sont accentuées comparativement au groupe précédent, comme l'affiche la figure 4.14 (c), même si une tendance similaire est respectée : lorsque la fraction volumique de l'excès de Si diminue (**SRQ-7** à **SRQ-9**), alors l'élargissement de la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules devient plus marqué.

■ Effet de la température de recuit

Cas des échantillons pour lesquels $R_Q = 1.00$ Les spectres de fonctions diélectriques correspondants qui sont affichés à la figure 4.10 (c) indiquent que lorsque la température de recuit augmente de 850°C à 1050°C, l'élargissement de la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules varie de façon perceptible : il passe d'un élargissement comparable au Si amorphe (**ST_r-1** et **ST_r-2**) à une forme de plus en plus étroite (**ST_r-3** puis **ST_r-4**).

Cas des échantillons pour lesquels $R_Q \approx 1.29$ Dans le cas présent, le comportement optique suivant l'augmentation de la température est un peu moins clair à expliquer que

dans le cas précédent. En effet, les échantillons recuits à 1000°C et 1050°C (**ST_r-7** et **ST_r-8**) semble avoir des élargissements plus importants que les films recuits à plus basses températures (**ST_r-5** et **ST_r-6**) [cf. figure 4.11 (b)].

■ Effets des autres paramètres d'élaboration : atmosphère et durée de recuit ; durée de dépôt

Que ce soit pour l'atmosphère de recuit [cf. figure 4.12 (a)], la durée de recuit [cf. figure 4.12 (c)] ou encore la durée de dépôt [cf. figure 4.13 (b)], nous notons que chacune de ces différentes conditions d'élaboration n'affecte pas l'élargissement de ϵ_i .

4.3.4 Discussion des résultats

■ Comparaison entre les modèles de dispersion et l'inversion numérique

Sur les figures 4.10 (b), 4.11 (a), 4.11 (c), 4.12 (b), 4.13 (a) et (c) et 4.14, des comparaisons sont fournies entre les résultats de modélisation par les lois de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ ainsi que l'inversion numérique $\lambda - \text{par} - \lambda$. A partir de l'observation de ces figures, plusieurs points peuvent être notés.

D'abord, pour les échantillons **ST_r-3** et **SA_r-3** [cf. figures 4.11 (a), 4.12 (b)], nous observons que l'ajustement entre les trois méthodes de modélisation précitées est très bon. Cet ajustement se dégrade nettement pour les échantillons **ST_r-7**, **St_r-3** et **St_c-2** [4.11 (c), 4.13 (a) et (c)]. Le résultat d'inversion directe est souvent marqué par la présence de sauts qui peuvent provenir d'erreurs de la modélisation.

L'échantillon **SR_Q-2** représente un cas singulier dans le sens où, comme nous l'avons déjà abordé, il est marqué par la présence de deux pics localisés près des transitions E_1 et E_2 du silicium cristallin. Nous observons qu'en utilisant une loi de dispersion avec un seul oscillateur, les deux pics ne sont pas résolus et de ce fait, il faut avoir recours, par exemple, à un modèle de FOROUHI-BLOOMER à quatre oscillateurs ($N = 4$) pour parvenir à les observer [cf. figure 4.10 (b)].

En outre, il est intéressant de noter que FOROUHI-BLOOMER modélise parfois mieux le bord d'absorption des nanoparticules de silicium, comme c'est le cas pour les échantillons **SA_r-3** et **St_c-2**. Plus loin dans l'UV, les différences entre TAUC-LORENTZ et FOROUHI-BLOOMER s'accroissent significativement.

■ Interprétation physique de l'évolution des paramètres de TAUC-LORENTZ

La figure 4.16 présente les variations des paramètres de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ en fonction du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q . Cette figure suggère clairement que le rapport R_Q « contrôle » les valeurs prises par les paramètres de ces deux modèles de dispersion. Une interprétation des paramètres de TAUC-LORENTZ est plus aisée à présenter comparativement à la formule de FOROUHI-BLOOMER dont certains sont sans unités, comme l'amplitude A_{FB} ; ou encore possèdent une unité peu commode tel que le paramètre C_{FB} qui s'exprime en eV² [cf. figure 4.16 (a)]. De tels « inconvénients » ne

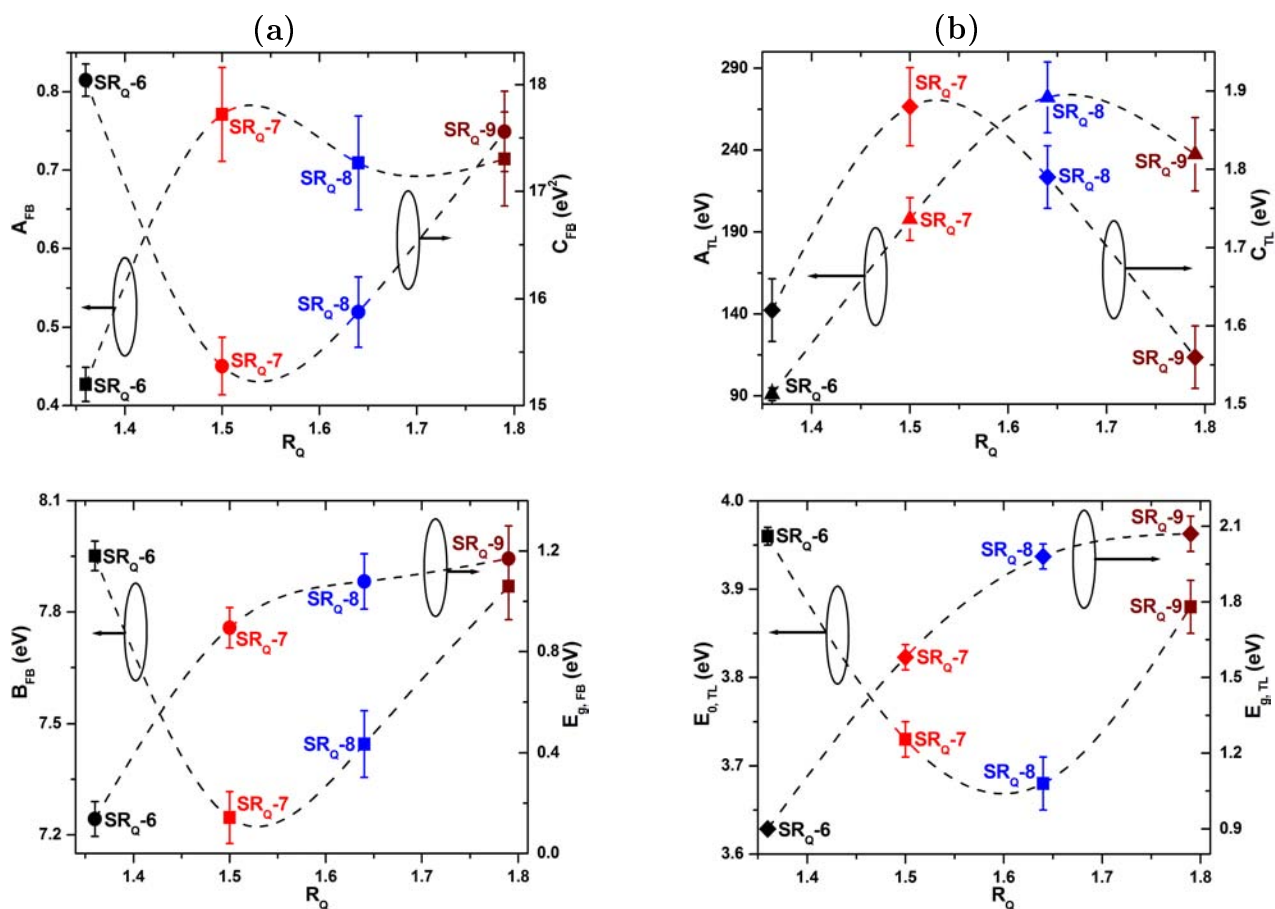


FIGURE 4.16: Paramètres des formules de dispersion de (a) FOROUHI-BLOOMER (FB) et (b) TAUC-LORENTZ (TL) décrivant les fonctions diélectriques associées aux nanoparticules de Si présentées à la figure 4.14.

s'observent pas dans la formule de TAUC-LORENTZ qui dérive partiellement du modèle d'oscillateur de LORENTZ. Néanmoins, il est intéressant de noter qu'hormis les grandeurs du couple (A_{FB}, A_{TL}) , les évolutions des autres couples de paramètres analogues (C_{FB}, C_{TL}) , $(B_{FB}, E_{0,TL})$ et $(E_{g,FB}$ et $E_{g,TL})$ montrent des tendances tout à fait similaires. Analysons donc de plus près les variations des paramètres de TAUC-LORENTZ données par la figure 4.16 (b), pour les échantillons **SR_Q-6** à **SR_Q-9**. Nous rappelons que pour chaque échantillon la valeur de la constante diélectrique haute-fréquence est fixée à $\epsilon^\infty = 1$, ce qui semble plus physique [70, 87]³.

Le paramètre d'amplitude A_{TL} est relié à la densité de nanoparticules mais aussi à la force d'oscillateur de la transition interbande. Ce paramètre augmente sensiblement avec le rapport des flux de gaz R_Q , et pour les couches **SR_Q-7** à **SR_Q-9** sa valeur reste supérieure à celle du silicium amorphe massif, qui est voisine de 169 eV (cf. tableau 2.3). Ceci s'explique par la création de liaisons Si—Si. Pour des valeurs de R_Q plus élevées

3. En revanche, nous sommes obligés d'ajuster le paramètre analogue n^∞ du modèle de FOROUHI-BLOOMER sinon, du fait de fortes corrélations, cela conduit à des valeurs d'énergie de *gap* encore plus faibles que celles présentées à la figure 4.16 (a).

(**SR_Q-9**), nous assistons à une légère diminution du paramètre A_{TL} , laquelle pourrait s'interpréter comme étant due à l'apparition de liaisons Si—N puisque le nitrure de silicium devient le matériau dominant du fait de la faible fraction volumique de nanoparticules de Si.

Le paramètre d'élargissement C_{TL} est relié à la distribution de taille et au désordre dans le matériau correspondant ⁴. L'augmentation de C_{TL} avec le rapport R_Q (**SR_Q-6** et **SR_Q-7**) pourrait s'expliquer par la structure désordonnée de l'arrangement des nanoparticules de Si et qui présente de plus des distributions de taille assez larges, comme le montrent les images *TEM* [cf. figure 4.1 (b) et (d)]. Avec un rapport de flux de gaz R_Q plus élevé (**SR_Q-8** et **SR_Q-9**), nous assistons à une baisse de l'élargissement C ce qui pourrait être dû à la diminution du désordre dans le milieu composite et à une plus grande homogénéité dans l'arrangement des nanoparticules de Si [cf. figure 4.1 (e)]. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les valeurs d'élargissement sont toujours inférieures à celles du silicium amorphe pour lequel $C = 2.15$ eV (cf. tableau 2.3) : ceci serait dû à l'effet du recuit thermique qui cristallise partiellement les nanoparticules, et contribue à réduire les défauts ainsi que le désordre dans le milieu.

L'énergie de transition E_0 est reliée au pic dans la densité d'états joints des nanoparticules. Comparativement aux autres paramètres, les variations de l'énergie de transition sont moindres, comme nous l'avons déjà remarqué à la sous-section 4.3.3. Nous constatons, cependant, un décalage vers le rouge du pic de résonance de la fonction diélectrique imaginaire de **SR_Q-6** à **SR_Q-8**, puis un décalage vers le bleu de **SR_Q-8** à **SR_Q-9**. Le décalage vers le rouge pourrait s'expliquer par l'effet de la distribution de la taille sur la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules [38]. Celui-ci est plus important pour des fractions volumiques élevées de nanoparticules. En outre, nous remarquons que les valeurs de E_0 obtenues pour les nanoparticules sont toujours plus grandes que celles du Si amorphe ($E_0 = 3.58$ eV), même si l'écart observé est relativement faible : ceci pourrait donc être la signature du confinement quantique sur les nanostructures étudiées.

Un autre paramètre influencé par le confinement quantique est représenté par l'énergie de *gap* E_g . Cette dernière augmente progressivement de **SR_Q-6** à **SR_Q-9** lorsque le rapport R_Q croît, et par conséquent lorsque la fraction volumique de l'excès de Si et la taille des nanoparticules correspondantes diminuent dans le film composite. Dans le cas de la couche **SR_Q-6**, la valeur de E_g semble « aberrante » mais s'explique par la forte fraction volumique ($f_{\text{NP-Si}} = 27.6\%$) des nanoparticules. Pour les autres échantillons, l'énergie de *gap* est sensiblement supérieure à celle du silicium amorphe donnée par JELLISON et MODINE (cf. tableau 2.3).

Remarque : Les valeurs de paramètres de TAUC-LORENTZ que nous avons trouvées, en particulier en ce qui concerne l'échantillon **SR_Q-7**, peuvent être comparées avec

4. L'élargissement a deux origines différentes soit homogène soit inhomogène [17]. L'élargissement homogène provient de la recombinaison radiative de paire ou encore de la diffusion de l'électron. L'élargissement inhomogène est un effet pouvant être dû soit à l'orientation aléatoire des grains soit à la présence d'une distribution de taille. C'est sur ce dernier type d'élargissement que nous nous attardons, en particulier dans le chapitre 5 de ce mémoire. Lorsqu'une formule de dispersion est employée, l'effet de l'élargissement qu'il soit homogène ou inhomogène est contenu dans le terme d'amortissement C .

celles fournies par CEN *et al.* et SO *et al.*, et affichées dans le tableau 2.3 ayant une taille moyenne de nanoparticules voisine (cf. figure 4.1).

En outre, par souci de concision, l'interprétation physique des paramètres de TAUC-LORENTZ qui vient d'être faite se limite ici à la seule série d'échantillons **SR_Q-6** à **SR_Q-9**, mais elle reste tout à fait applicable aux autres échantillons du travail effectué. Somme toute, cela démontre que les lois de dispersion, spécifiquement le modèle de TAUC-LORENTZ, conserveraient donc leur validité en ce qui concerne une éventuelle application aux systèmes composites contenant des nanoparticules de Si, du moins pour nos films composites.

■ Evolution des transitions optiques suivant les conditions d'élaboration

Au fur et à mesure que le paramètre R_Q augmente, l'excès de Si et donc la fraction volumique correspondante dans les films de nitrure de silicium enrichi en silicium diminuent, ce qui devrait entraîner une réduction de la taille des nanoparticules de Si formées après le recuit thermique. Dans le même temps, à travers la modélisation, nous avons observé que les énergies de transition propres aux fonctions diélectriques imaginaires calculées pour les nanoparticules se déplacent bien sous l'effet de ce paramètre, mais il ne semble pas y avoir parfois de relation d'ordre bien établie entre la fraction volumique des nanoparticules de Si évaluée précédemment (cf. tableau 4.1) et leur taille. Un décalage vers le rouge de ces énergies de transition est observé dans le premier cas, alors que dans le second c'est la tendance opposée qui semble se produire. Quoi qu'il en soit, cette énergie de transition est toujours inférieure à celle associée au point critique E_2 du Si cristallin.

Les calculs *ab initio* ont montré une réduction de l'amplitude de la fonction diélectrique des nanocristaux avec leur taille. Cette réduction semble aussi être affectée par la nature du milieu environnant : en effet les simulations montrent qu'elle est plus marquée dans le cas de nanocristaux de Si passivés par l'hydrogène comparativement au cas de nanocristaux entourés d'une matrice d'oxyde [26, 77, 78]. Ceci s'accompagne d'une distribution des forces d'oscillateur vers des énergies de photon supérieures à 3.5 eV. Par ailleurs, GALLAS *et al.* [38, 48] ont détecté, pour des nanocristaux de Si dans SiO₂, une diminution de la magnitude du pic associé à la transition E_1 lorsque leur taille est réduite de 4 à 2.5 nm. Ils ont également attribué ces changements à un déplacement des forces d'oscillateur vers les hautes énergies. Nos résultats suggèrent aussi une réduction de l'amplitude de la fonction diélectrique des nanoparticules par rapport au Si cristallin, mais cette amplitude reste presque toujours supérieure à celle du silicium amorphe.

La température de recuit T_r affecte également de manière notable la fonction diélectrique des nanoparticules de Si. Une élévation de T_r est favorable à une augmentation de la taille des nanoparticules et donc à une meilleure cristallisation de celles-ci. Ceci se manifeste sur le spectre de la fonction diélectrique par une nette hausse de l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire ainsi qu'un rétrécissement de l'élargissement associé. En revanche, l'élévation de la température de recuit n'induit pas de déplacement significatif de l'énergie de transition. Cette observation est en accord avec les résultats de CEN *et al.* qui ont étudié l'effet de la température de recuit sur des nanocristaux de Si obtenus par implantation ionique dans des couches de 120 nm de Si₃N₄ [70]. Ils ont montré que l'énergie de transition ne subit pas de modification majeure lorsque la température de

recuit augmente de 800°C à 1100°C : selon leurs résultats, E_0 fluctue entre 4.3 et 4.55 eV. Ils ont attribué cela à une insensibilité de E_0 aux changements de propriétés structurales [70].

Il a été avancé qu'un recuit sous atmosphère d'oxygène est censé induire la formation d'une coquille d'oxyde autour des nanoparticules de Si et réduire ainsi la taille des nanoparticules de Si afin d'améliorer les propriétés de photoluminescence [133, 156, 157]. Nous avons cependant montré que, pour nos échantillons, l'addition d'O₂ dans le milieu ambiant ne modifie pas, d'une façon significative, les spectres de la fonction diélectrique des nanoparticules. Une explication possible à cela serait le rôle rempli par le nitrure de silicium comme barrière à la diffusion de l'oxygène dans la couche [123, 124].

Dans nos couches composites de nitrure de silicium enrichi en silicium, l'augmentation de la durée de recuit *RTA* n'induit également aucune modification majeure sur l'évolution de la fraction volumique des nanoparticules cristallisées ainsi que sur le spectre de la fonction diélectrique correspondant. Ce résultat contraste avec celui observé par STENGER *et al.* [48]. En effet, ces derniers ont montré que l'influence de la durée de recuit se traduit par une augmentation de la fraction de nanoparticules de Si cristallisées qui passe de 15% à 42% après 2 heures de recuit classique sous N₂.

Enfin, l'augmentation de la durée de dépôt entraîne une légère variation de la fonction diélectrique complexe. Ce dernier résultat intéressant permet d'affirmer que pour une durée de recuit *RTA* de 1 min, à 1000°C et sous Ar, les propriétés optiques des nanoparticules de Si ne varient presque pas avec l'épaisseur de la couche composite. Au-delà d'une épaisseur de film composite d'environ 120 nm (cf. tableau 3.4), il faudrait probablement accroître le budget thermique du recuit.

Ainsi, les trois autres paramètres d'élaboration (durée et atmosphère de recuit, durée de dépôt) analysés ici n'ont pas d'influences aussi significatives que le rapport des flux de gaz précurseurs et la température de recuit, sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si dans nos couches de nitrure.

Plusieurs études théoriques ont démontré un décalage vers le bleu, dû au confinement quantique, de la fonction diélectrique entière lorsque la taille des nanocristaux de Si diminue [77, 78, 82]. D'après ces différents travaux théoriques, les probabilités d'occurrence des transitions de faibles énergies sont assez faibles. Nous n'avons pas observé de décalage vers les hautes énergies par rapport à E_2 , avec la réduction de la taille des nanoparticules, comme cela a pu être remarqué pour des nanocristaux de Si dans une matrice de silice par CHARVET *et al.* Ces derniers auteurs ont attribué ce comportement à l'existence d'une coquille SiO_x entourant les nanoparticules de Si [43, 47]. Une explication à ce comportement serait dû au rôle de la matrice de nitrure dans la passivation des nanoparticules de Si.

Le tableau 4.4 donne les fractions volumiques $f_{\text{NP-Si}}$ ainsi que les valeurs de nombre effectif d'électrons n_{eff} participant aux transitions interbandes 1.0 eV et 5.9 eV, dans quelques échantillons de nitrure de silicium enrichi étudiés ici. Les valeurs de n_{eff} pour a-Si (2.43) et c-Si (2.35) sont également données comme références. La grandeur n_{eff} a été évaluée à l'aide de l'équation (1.1.18), en utilisant les fonctions diélectriques imaginaires déduites par l'inversion λ -par- λ . Contrairement à ce que nous aurions pu pressentir, n_{eff} ne diminue pas systématiquement avec la baisse de $f_{\text{NP-Si}}$ dans nos couches. En effet dans

TABLE 4.4: Valeurs du nombre effectif d'électrons n_{eff} par atome de Si n_{eff} participant aux transitions entre 1.0 eV et 5.9 eV, dans différents échantillons de nitrure de silicium enrichi en silicium étudiés ici.

Echantillon	SR_Q-5	SR_Q-8	SR_Q-4	SR_Q-7	ST_r-8	St_c-3	a-Si	c-Si
$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	10.2	13.7	16.8	19.4	21.5	23.0	—	—
n_{eff}	2.49	2.31	2.98	2.98	2.80	2.28	2.43	2.35
Echantillon	St_r-3	SR_Q-3	SR_Q-2	SR_Q-1	SA_r-1	—	a-Si	c-Si
$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	26.5	26.6	33.4	35.2	36.1	—	—	—
n_{eff}	3.06	1.92	2.52	2.59	2.49	—	2.43	2.35

certaines couches (**SR_Q-5**, **SR_Q-8**, **St_c-3**, **SR_Q-2**, **SR_Q-1** et **SA_r-1**), les nanoparticules ont une valeur de n_{eff} voisine de celles trouvées pour les références a-Si et c-Si. Pour les échantillons concernés, cela confirme qu'il n'y a pas de décalage en bloc de la fonction diélectrique des nanoparticules. La même observation a été faite par GALLAS *et al.* qui ont attribué ce comportement à un transfert des forces d'oscillateur des faibles vers les hautes énergies [38, 138].

En revanche, pour d'autres échantillons (**SR_Q-4**, **SR_Q-7**, **ST_r-8**, **St_r-3**) nous assistons à une augmentation de n_{eff} pour les nanoparticules de Si. Pour expliquer de telles valeurs élevées de n_{eff} plusieurs facteurs peuvent être avancés, comme par exemple la présence des discontinuités sur les spectres de la fonction diélectrique imaginaire calculés par inversion numérique directe. Une autre raison à cela, peut être due à l'épaisseur de rugosité que nous avons trouvée dans les échantillons correspondants. En effet, il a déjà été signalé qu'une surestimation de la couche de rugosité peut conduire à des valeurs n_{eff} plus grandes que celles du silicium de référence [38].

■ Conditions d'élaboration optimales pour nos nanoparticules de Si

Le résultat de la figure 4.13 (b) indique, que pour une durée de recuit de 1 min, les propriétés diélectriques des nanoparticules de silicium varient peu avec l'épaisseur du film composite, lorsque celle-ci est inférieure à environ 100 nm, comme nous l'avons évoqué précédemment. Pour des épaisseurs de couche plus grandes, un recuit *RTA* de 1 min à 1000°C n'apporterait plus le budget thermique suffisant. Par ailleurs, nous avons aussi montré que de plus grandes épaisseurs permettraient l'observation d'une luminescence dans nos films composites. En outre, le rapport du flux de gaz R_Q doit avoir une valeur intermédiaire, ni trop faible (ce qui entraîne la formation de gros amas) ni trop élevée (ce qui ne déclencherait pas la formation de nanoparticules). La température de recuit doit être de préférence supérieure à 1000°C, pour favoriser une meilleure cristallisation des nanoparticules.

4.4 Comportement de la constante diélectrique réelle aux faibles énergies ϵ_0

Dans cette section, nous analysons le comportement de la constante diélectrique réelle aux faibles énergies ϵ_0 . Cette dernière a une valeur proche de la constante diélectrique statique dont plusieurs études antérieures ont prédit la diminution sous l'effet du confinement quantique ou des phénomènes de surface. Nous présentons les résultats obtenus pour les valeurs de ϵ_0 par les lois de TAUC-LORENTZ et de FOROUHI-BLOOMER et puis les comparons avec quelques valeurs fournies par la littérature.

4.4.1 Intérêt technologique de la constante diélectrique ϵ_0

La connaissance de la constante diélectrique a plusieurs intérêts, notamment d'un point de vue technologique, dans la conception de composants électroniques. En outre, la détermination de ϵ_0 permet d'évaluer la capacité d'une cellule MOS comme l'ont effectué NG *et al.* [158]. Dans le papier correspondant, les auteurs montrent que la constante diélectrique statique a une valeur $\epsilon_0 = 9.8$, pour des nanocristaux de Si de 4.5 nm dans une matrice de SiO₂. Cette valeur est significativement réduite par rapport à celle de c-Si pour lequel elle atteint 11.95 (cf. tableau 5.7) ; les auteurs l'ont néanmoins confirmée par des mesures de capacitance *C-V*.

4.4.2 Effets de tailles sur ϵ_0 observés dans la littérature

A la sous-section 1.4.2 du chapitre 1, nous avons signalé que des études à la fois théoriques [55, 80] et expérimentales [61] ont mis en évidence l'influence du confinement quantique mais aussi des effets de surface sur l'évolution de la constante diélectrique statique. Bien que ces deux phénomènes soient de natures différentes, leurs effets sont décrits mathématiquement par des expressions similaires, à un ordre près, comme nous l'avons abordé auparavant [cf. équations (1.4.5) et (1.4.6)]. Ceci se traduit physiquement par une diminution de la constante diélectrique avec la taille des nanocristaux. Ainsi, le tableau 5.7 montre que les valeurs déduites à partir de précédents travaux varient entre 4.24 pour des nanocristaux d'une taille de 4.20 nm [49], et 12.2 pour des nanocristaux de 4 nm [38]. Comme nous pouvons le remarquer ces évolutions sont radicalement différentes d'une étude à une autre, pour la même matrice de silice employée.

4.4.3 Nos observations concernant l'influence de la taille sur ϵ_0

Nous donnons à la figure 4.17 le comportement de la constante diélectrique réelle à 1 eV, $\epsilon_r(1eV)$, de quelques échantillons, présentée en fonction du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q (échantillons **SR_Q-1** à **SR_Q-5**) et de la température de recuit T_r (échantillons **ST_r-1** à **ST_r-4**)⁵. Ces différentes valeurs de constante diélectrique ont été

5. Rigoureusement, il aurait fallu présenter ϵ_0 à 0 eV, mais cela n'est pas envisageable en l'état, du fait de la gamme spectrale limitée.

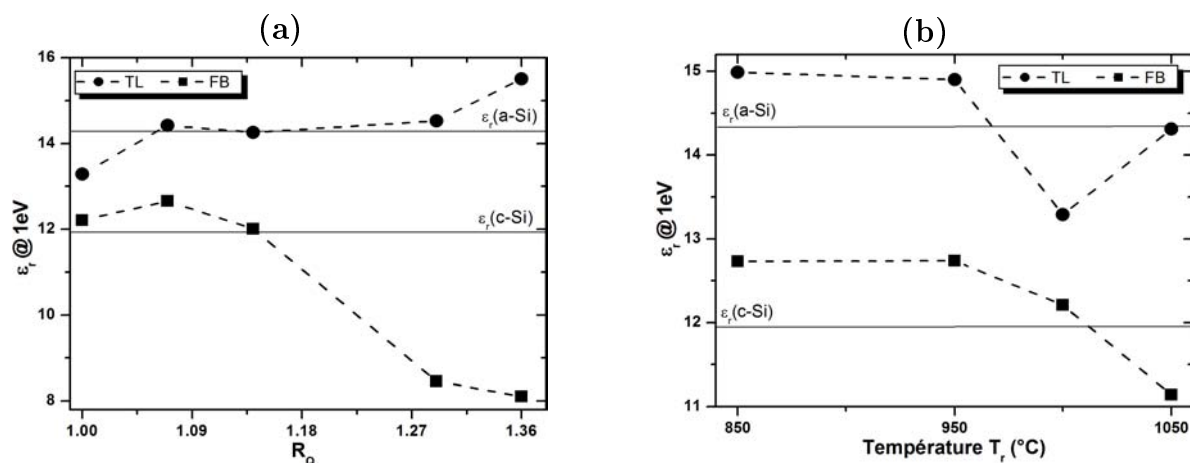


FIGURE 4.17: Evolution de la constante diélectrique réelle à 1 eV, d'après les formules de dispersion de TAUC-LORENTZ (TL) et FOROUHI-BLOOMER (FB) en fonction (a) du paramètre R_Q et (b) du paramètre T_r . Les lignes pointillées sont des guides pour l'oeil.

obtenues à l'aide des formules de TAUC-LORENTZ et de FOROUHI-BLOOMER, avec 1 oscillateur. En guise de référence, les valeurs de constantes diélectriques associées au Si amorphe et cristallin sont représentées par des lignes continues horizontales localisées à $\epsilon_r(1eV) = 14.34$ et 11.95 respectivement.

Le modèle de TAUC-LORENTZ montre que $\epsilon_r(1eV)$ augmente sensiblement avec R_Q donc lorsque la taille des nanoparticules de Si est censée diminuer. Un comportement analogue a lieu lorsque T_r baisse (la taille des nanoparticules diminue également dans ce cas). Dans tous les cas, les valeurs de $\epsilon_r(1eV)$ données par TAUC-LORENTZ restent supérieures à celle du silicium cristallin et à celles obtenues dans la littérature (cf. tableau 5.7). Cela s'expliquerait en partie par la prédominance de silicium amorphe dans nos couches. Une tendance remarquablement différente est donnée par la formule de dispersion de FOROUHI-BLOOMER qui suggère des évolutions de constante diélectrique bien en-dessous de celle du silicium amorphe. Nous n'avons pas d'explication précise aux différences observées entre ces deux lois de dispersion.

A partir d'une telle courbe, l'évolution escomptée est, d'une part, une diminution de $\epsilon_r(1eV)$ lorsque R_Q augmente, car la taille des nanoparticules est alors plus petite ; et d'autre part, une augmentation de $\epsilon_r(1eV)$ avec T_r , car une élévation de celle-ci est favorable à la croissance des nanoparticules. Des valeurs de $\epsilon_r(1eV)$ inférieures à celles du Si amorphe ou cristallin pourraient témoigner de l'action du confinement quantique sur cette grandeur, en vertu de la formule (1.4.5). Nous pensons que des valeurs de $\epsilon_r(1eV)$ supérieures à celles des références indiquent la présence de contraintes auxquelles sont soumises les nanoparticules. En effet, il a été montré précédemment que l'indice d'une couche de SiO_2 augmente avec la diminution de son épaisseur (cf. figure 6.4), comportement optique que certains auteurs ont attribué à l'effet de contraintes [159]. Dans notre cas, ces contraintes pourraient être d'autant plus amplifiées que les couches analysées ont, en majorité, des épaisseurs inférieures à 100 nm [118, 120].

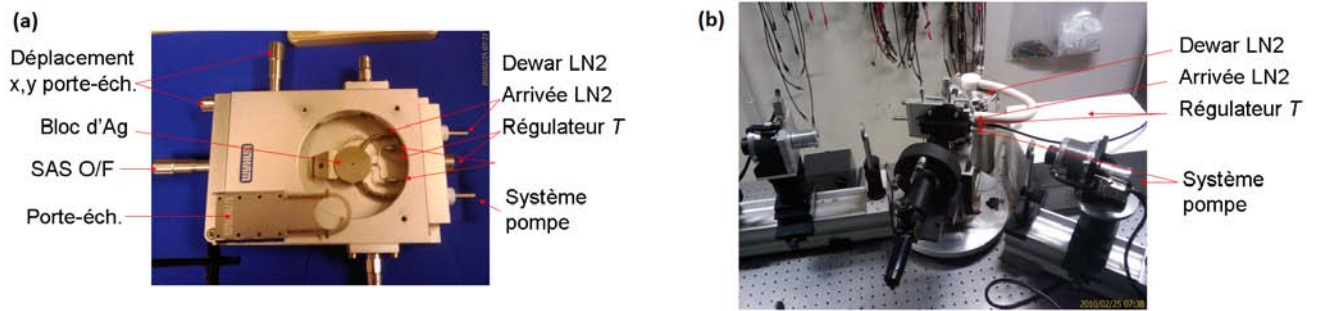


FIGURE 4.18: Photographies (a) des différents composants de l'enceinte de régulation de température LINKAM ; (b) du montage expérimental employé pour les mesures thermo-optiques réalisées sur l'ellipsomètre *PRPSE* au *LPMD*.

4.5 Effet de la température sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si

Dans cette dernière section nous tentons d'étudier les propriétés thermo-optiques des nanoparticules de Si contenues dans les films de nitrure de silicium enrichi en silicium. Après avoir présenté l'appareillage employé, nous rappelons les principaux résultats concernant l'influence de la température sur la fonction diélectrique du silicium monocristallin et amorphe. Bien que des simulations *ab initio* montrent l'existence d'une dépendance en température des propriétés optiques du silicium nanométrique, très peu de travaux expérimentaux relatifs à ce sujet sont présents dans la littérature. Ceci s'explique probablement, en partie, par la difficulté de distinguer la réponse de la matrice de celle des nanoparticules au regard des très faibles variations mesurées. En fin de section, nous exposons et discutons la pertinence des résultats déduits des mesures ellipsométriques réalisées.

4.5.1 Conditions expérimentales employées

■ L'enceinte et le régulateur de température

La figure 4.18 (a) présente l'enceinte, de marque LINKAM, employée pour effectuer les mesures thermo-optiques. Un sas d'ouverture/fermeture autorise l'introduction de l'échantillon à l'aide d'un porte-échantillon. L'enceinte de température comporte un bloc d'Ag en contact direct avec la face arrière du substrat de silicium supportant l'échantillon. Ce bloc d'Ag est connecté à un régulateur de température qui le stabilise à la température de consigne indiquée par l'opérateur, avec une précision inférieure à 0.1°C .

La figure 4.18 (b) montre une photographie du régulateur de température ainsi que son montage sur l'ellipsomètre *PRPSE*. Comme nous pouvons l'observer, le régulateur de température employé est un système typiquement dédié aux mesures ellipsométriques, puisque la platine est recouverte par un bloc comportant 2 hublots inclinés de telle sorte que les mesures d'ellipsométrie autour d'un angle de 70° soient permises. Pour les mesures

à basse température, un système de pompage permet d'injecter une partie de l'azote liquide contenue dans le vase DEWAR en refroidissant ainsi le bloc d'argent à l'aide d'une conduite dédiée à cet effet [cf. figure 4.18 (a)].

■ Les échantillons analysés

Pour mener à bien cette étude les échantillons suivants ont été choisis :

1. substrat de silicium monocristallin ;
2. nitrure de silicium supposé stœchiométrique et dont nous avons présenté les propriétés optiques à température ambiante sur la figure 3.2 ;
3. nitrures de silicium enrichi en silicium contenant des nanoparticules **SR_Q-3** ($f_{\text{NP-Si}} = 26.6\%$) et **SR_Q-7** ($f_{\text{NP-Si}} = 19.4\%$) et dont les images *EF-TEM* ont été exposées dans les figures 4.1 (c) et (d) respectivement.

■ Protocole expérimental de mesure mis en œuvre

Du fait de la configuration horizontale de la platine [cf. figure 4.18 (a)], nous avons souhaité mettre en œuvre les mesures à l'INESS avec l'ellipsomètre *UVISEL-VIS* qui est plus adapté vis-à-vis de la platine de régulation de température dont nous disposons. En effet, dans la configuration verticale de l'ellipsomètre *PRPSE* le recours au porte-échantillon est nécessaire pour maintenir l'échantillon : de ce fait, ce dernier n'adhère pas complètement à la surface du bloc d'Ag, ce qui entraîne l'apparition d'un gradient de température pouvant altérer la précision des mesures.

La gamme de température explorée s'étend de l'ambiante à 340 °C. Du fait des problèmes d'étanchéité de l'enceinte, nous ne pouvions descendre en température seulement jusqu'à -50°C ; en-dessous de cette température, la condensation apparaît à la surface de l'échantillon et il n'y a plus de signal issu de la réflexion du faisceau lumineux.

Une fois la température de consigne (ambiante, 100°C, 200°C ou 340°C) atteinte, nous laissons stabiliser pendant 10 minutes pour que l'échantillon tout entier soit à la température demandée. La rampe de montée en température n'est pas trop rapide et vaut 10°C/min. Pour des températures supérieures à la température ambiante, nous injectons régulièrement de l'azote gazeux dans l'enceinte afin de réduire l'oxydation de la surface du film avec l'augmentation de la température. Pour vérifier que la structure de l'échantillon n'a pas été considérablement modifiée sous l'effet de l'augmentation de température, une dernière mesure est effectuée à la température ambiante puis comparée à la première réalisée lors de la montée en température : généralement les courbes de (I_s , I_c) se superposent l'une à l'autre, ce qui permet de conforter notre hypothèse.

■ Procédure de modélisation employée

Basiquement la procédure de modélisation est identique à celle décrite à la section 2.5.3. La seule différence réside ici dans le fait que le modèle optique correspondant à une température T donnée est construit à partir des propriétés optiques du substrat de

silicium, du nitrure de silicium supposé stœchiométrique et assimilé à la matrice des films analysés à cette même température T .

Remarque : D'après les mesures thermo-optiques, non présentées ici, effectuées dans ce travail sur le nitrure de silicium supposé stœchiométrique, nous avons remarqué que la pseudo-fonction diélectrique complexe varie peu avec la température. Hormis dans la gamme d'énergie comprise entre 3.7 eV et 4.6 eV (région du *gap* du nitrure), les modifications sont encore plus faibles que celles relevées dans le cas du silicium (amorphe, cristallin), ce qui s'explique par le caractère isolant du nitrure de silicium [112, 160].

4.5.2 Effet de la température sur la fonction diélectrique du silicium

■ Les résultats que nous avons retrouvés pour le Si cristallin

Plusieurs travaux ont étudié l'influence de la température sur les propriétés optiques du silicium cristallin. En effet, la connaissance et la maîtrise des propriétés thermo-optiques d'un matériau comme le silicium revêt à la fois des intérêts fondamentaux (évolution de la structure de bande, étude du couplage électron-phonon) et technologiques (applications solaires, interaction laser-matière) [161, 162, 163, 164].

La figure 4.19 présente l'évolution de la fonction diélectrique du Si cristallin obtenue par JELLISON et MODINE pour différentes températures variant de 10 K à 972 K [162]. Les auteurs ont observé un décalage vers le rouge des pics associés aux points critiques du Si cristallin. Ils ont également relevé un élargissement des pics de résonance avec l'augmentation de température, et notamment une disparition de la transition E_1 . Ce comportement est probablement dû à l'augmentation de la population de phonon aux températures élevées, ce qui relaxe la condition de conservation du vecteur d'onde $\vec{k}$ [162]⁶.

La figure 4.20 donne la dépendance en température que nous avons mesurée pour le Si cristallin, entre 293 et 613 K. Nous obtenons des variations similaires à celles présentées à la figure 4.19 notamment en ce qui concerne l'évolution du pic E_1 . Quant au pic associé à E_2 , l'effet de la température (décalage vers le rouge et élargissement) que nous observons semble moins marqué que celui déduit par JELLISON et MODINE, même si la même tendance est respectée. Nous expliquons cela, en partie, à l'influence probable de la couche d'oxyde dont l'apparition est favorisée aux hautes températures.

■ Dépendance en température des propriétés optiques du Si amorphe

Le silicium nanométrique ayant une structure électronique qui se rapproche parfois du silicium amorphe, il est alors judicieux de s'intéresser à la dépendance en température du silicium amorphe. DO *et al.* ont étudié l'influence de la température (qui varie entre 20°C et 380°C) sur les propriétés optiques d'échantillons de silicium amorphe élaborés par

6. Ces effets rappellent également ceux liés à la réduction de la dimensionnalité du Si.

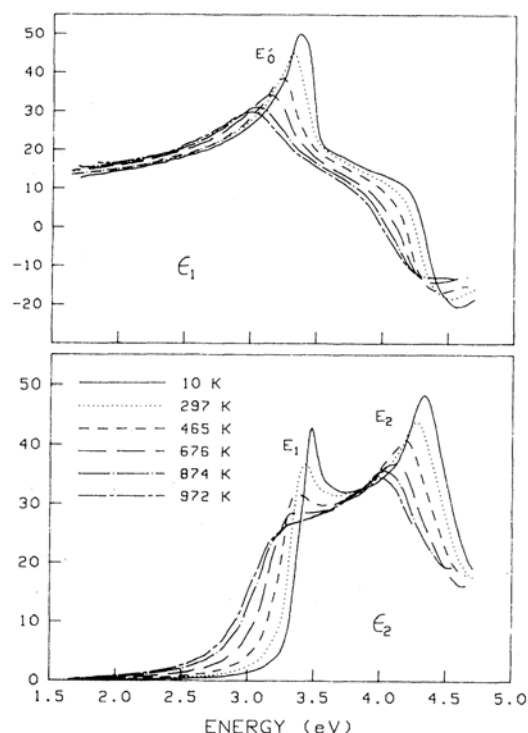


FIGURE 4.19: Evolution avec la température de la fonction diélectrique complexe du silicium cristallin, d'après JELLISON [162].

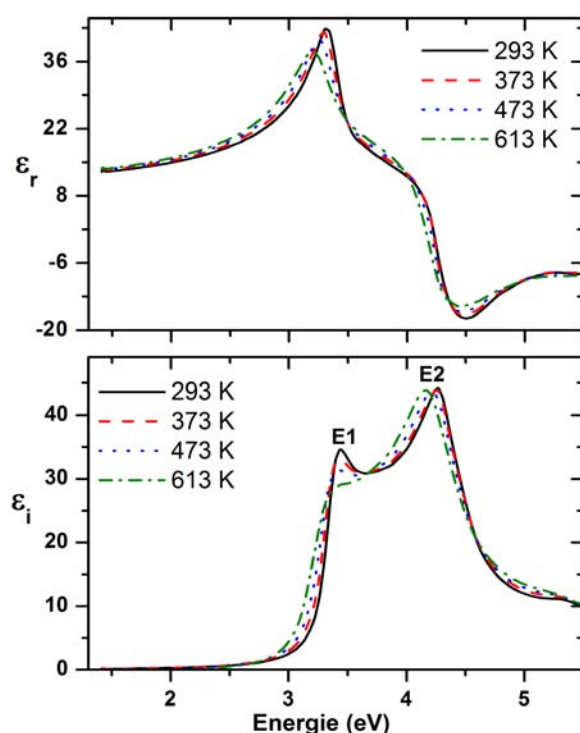


FIGURE 4.20: Evolution avec la température de la fonction diélectrique complexe du silicium cristallin que nous avons obtenue.

évaporation par canon à électrons. La figure 4.21 rappelle une partie des résultats obtenus par DO *et al.* en donnant la variation de l'énergie de *gap* en fonction de la température pour le Si cristallin ainsi que pour deux échantillons de Si amorphe de différentes épaisseurs [165]. Cette figure montre qu'il y a bien un effet de la température sur l'énergie de *gap* du silicium amorphe qui décroît également lors d'une élévation de la température. Cependant, pour une même gamme de température, cette décroissance semble plus marquée dans le cas de l'amorphe que du cristallin. De plus à des températures élevées (> 150 °C), l'épaisseur du film de Si amorphe influe sensiblement sur l'énergie de *gap* (cf. figure 4.21).

Beaucoup plus récemment, DAINEKA *et al.* ont étudié l'influence de la température (entre 290 K et 520 K) sur les propriétés optiques de différentes couches minces de silicium amorphe déposées par *RF PECVD*, ils ont attribué le changement du *gap* optique principalement à l'interaction électron-phonon mais ont surtout souligné la validité physique des paramètres de TAUC-LORENTZ⁷ qui obéissent à des variations linéaires dans la gamme de température analysée [167].

7. Cette remarque intéressante ainsi que les observations de la section 4.3.4 nous confortent dans l'utilisation de ce modèle de dispersion pour la suite.

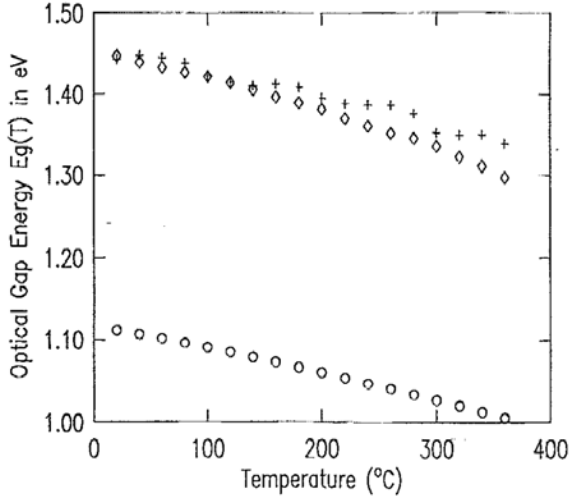


FIGURE 4.21: Evolution avec la température du *gap* optique du Si monocristallin (○), d'un échantillon de Si amorphe ayant une épaisseur de 0.2 μm (+), et 1.0 μm (◇). D'après DO *et al.* [165].

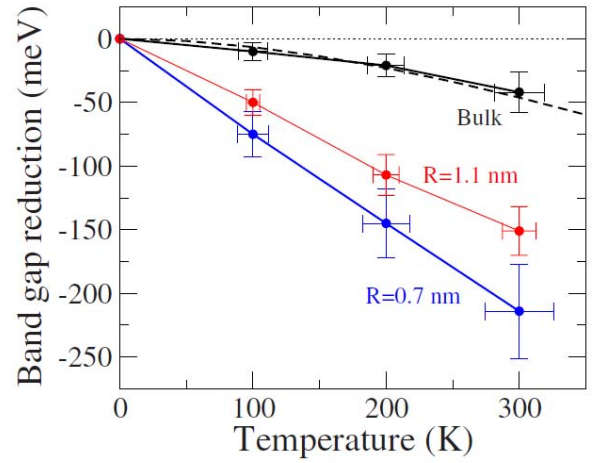


FIGURE 4.22: Réduction avec la température du *band gap* du silicium massif (*bulk*) et nanométrique ($R = 0.7$ et 1.1 nm). La ligne pointillée représente la variation expérimentale observée dans le cas du massif. D'après FRANCESCHETTI [166].

4.5.3 Propriétés thermo-optiques du silicium nanométrique

■ Ce que les simulations *ab initio* ont révélé

FRANCESCHETTI a constaté par des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* que la variation, avec la température, de l'énergie de *gap* des nanocristaux de Si dépend fortement de la taille de ces derniers : celle-ci semble en effet plus marquée lorsque la taille diminue [166]. Nous avons présenté à la figure 4.22 les différentes évolutions qu'ils ont obtenues par leurs simulations pour le Si cristallin ainsi que pour des nanocristaux de Si de rayon $R = 1.1$ et 0.7 nm. L'augmentation de la température semble donc avoir un rôle opposé à celui de la réduction de la taille sur l'énergie de *gap* des nanoparticules de Si. Du point de vue des applications, il serait donc aussi intéressant de prendre en compte son effet sur le fonctionnement des dispositifs à base de nanocristaux de silicium.

■ Résultats obtenus sur nos échantillons

Pseudo-fonctions diélectriques La figure 4.23 présente l'évolution suivant la température de la pseudo-fonction diélectrique complexe mesurée pour les films de nitrure de silicium enrichi en silicium $\text{SR}_Q\text{-3}$ et $\text{SR}_Q\text{-7}$. Dans les deux cas, l'évolution de la pseudo-fonction diélectrique complexe est faible mais de (très) légères modifications sont visibles entre 3 et 4 eV ainsi qu'autour de 2 eV, qui représentent les gammes d'énergie comprenant le *gap* des nanoparticules de silicium ainsi que les points critiques du Si. Nous observons donc que l'effet de la température sur les propriétés optiques n'est pas suffisamment marqué dans cette gamme de température car les faibles amplitudes de variation de

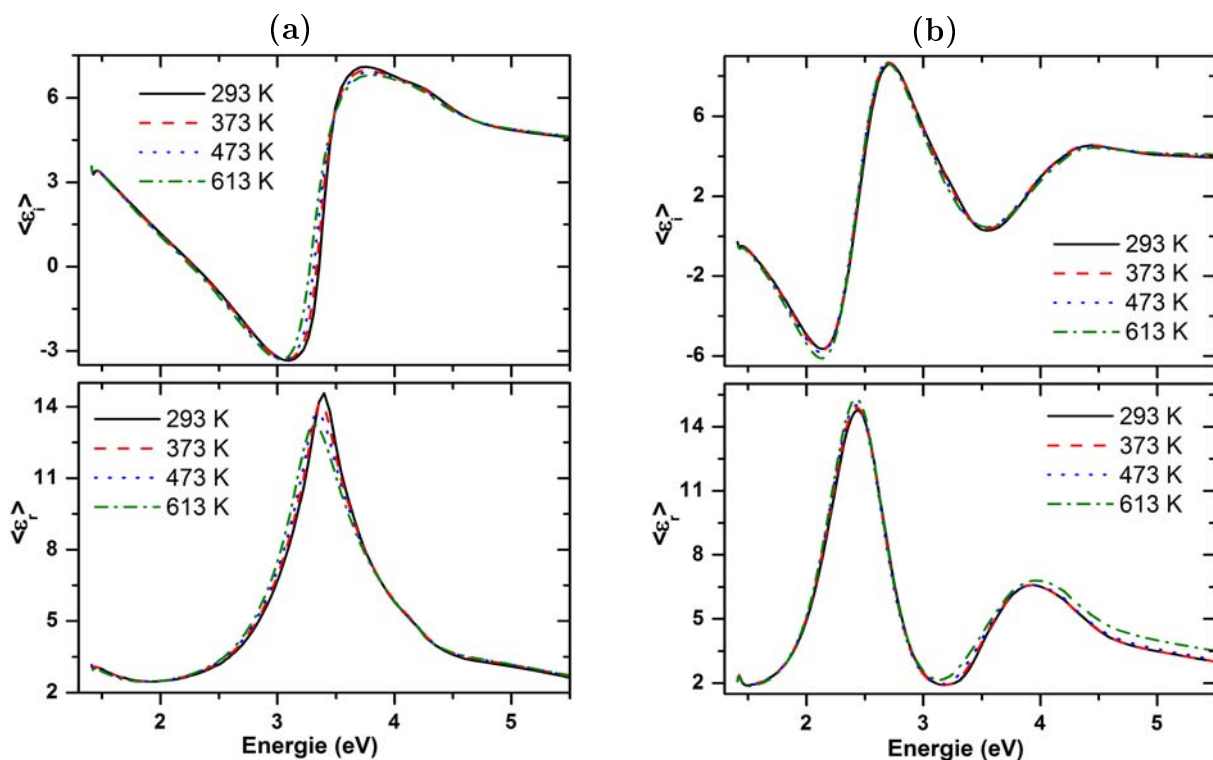


FIGURE 4.23: Evolution suivant la température de la pseudo-fonction diélectrique complexe mesurée pour l'échantillon : (a) **SRQ-3** et (b) **SRQ-7**.

la pseudo-fonction diélectrique sont de l'ordre de grandeur de l'erreur sur la mesure. En outre, il est intéressant de comparer les pseudo-fonctions diélectriques de la figure 4.23 aux courbes (I_s , I_c) mesurées entre 300 K et 520 K pour le Si amorphe comme l'illustre la figure 1 de la référence [167]. Dans ce dernier cas, les variations observées, en particulier entre 1.4 et 2.4 eV, sont sensiblement plus importantes du fait du coefficient d'expansion thermique plus important du Si amorphe comparativement au nitrure (cf. Annexe A). Les couches composites de nitrure de silicium enrichi en silicium analysées ici conservent donc une assez bonne stabilité thermique dans la gamme de température explorée.

Variation de l'énergie de gap La figure 4.24 (a) donne la variation de l'énergie de gap pour les échantillons **SRQ-3** et **SRQ-7**. De 373 K à 613 K, il y a une légère baisse de la valeur moyenne de E_g des nanoparticules de Si. Les changements observés sont du même ordre de grandeur que pour le silicium amorphe [165] ou cristallin [161, 164]. La diminution de l'énergie de gap est plus marquée dans la couche **SRQ-7** que dans **SRQ-3**. Ceci pourrait s'expliquer en partie par les différentes valeurs de fraction volumique en nanoparticules qui y sont contenues : en effet ($f_{NP-Si} = 19.4\%$) dans **SRQ-7** alors que nous avons trouvé 26.6% pour **SRQ-3** (cf. tableau 1.1); la taille des nanoparticules dans ce dernier est donc plus importante. Il est intéressant de noter que les variations observées semblent être en accord qualitatif avec celles avancées par FRANCESCHETTI qui a prédit une baisse plus marquée de l'énergie de gap avec la température lorsque la taille du nanocristal de Si diminue (cf. figure 4.22) [166]. Néanmoins, dans notre cas les barres

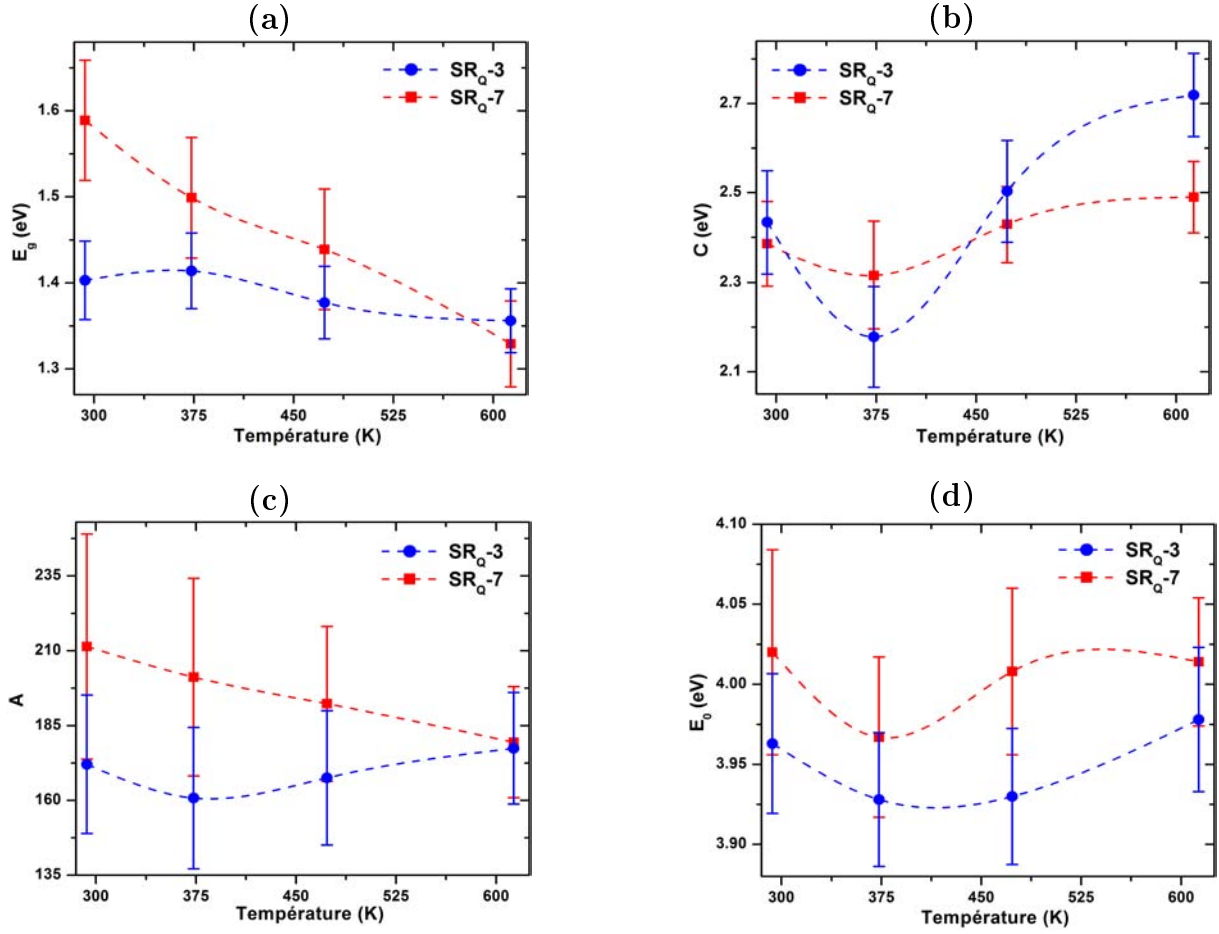


FIGURE 4.24: Evolution suivant la température des paramètres de TAUC-LORENTZ (a) E_g , (b) C , (c) A et (d) E_0 associés aux fonctions diélectriques des nanoparticules de Si dans SR_Q-3 , et SR_Q-7 .

d'incertitudes affichées par l'algorithme de minimisation restent assez grandes, ce qui rend un peu délicat une explication sans équivoque des tendances observées.

Autres paramètres de la fonction diélectrique Les figures 4.24 (b), (c) et (d) présentent les évolutions des paramètres de TAUC-LORENTZ A , C et E_0 associés à la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules de Si. D'après cette figure, une augmentation de la température de 373 K à 613 K entraîne un plus grand élargissement de la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules à la fois dans SR_Q-3 et dans SR_Q-7 . Nous avons observé les mêmes comportements dans le cas du silicium cristallin (cf. figure 4.20). Toutefois, les paramètres A et E_0 ne semblent évoluer que très peu avec le changement de température. Du fait des grandes barres d'incertitudes associées aux différents paramètres, nous n'avons pas cherché à approfondir l'interprétation des variations observées.

4.6 Bilan du Chapitre 4

Dans le chapitre 4, nous avons analysé l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si dans le nitrure de silicium. Nous avons déterminé la fraction volumique des nanoparticules de Si à partir de la modélisation des spectres ellipsométriques, dans la gamme de transparence des films comprise entre $[0.6 - 2 \text{ eV}]$. Nous avons montré que le rapport des flux de gaz précurseurs R_Q et la température de recuit T_r sont les deux paramètres essentiels influençant à la fois la fraction volumique et la fonction diélectrique des nanoparticules de Si ; les autres paramètres d'élaboration tels que la durée de recuit et l'atmosphère de recuit ayant un effet moins marqué. Alors que l'effet du paramètre R_Q se manifeste de manière significative sur l'énergie de transition, l'amplitude et l'élargissement de la fonction diélectrique imaginaire ϵ_i , le paramètre T_r , quant à lui, agit principalement sur l'amplitude de ϵ_i . Nous avons vu au chapitre 2 que la loi de dispersion de TAUC-LORENTZ a été mise au point pour la détermination des propriétés optiques de semiconducteurs amorphes à l'état massif. Les résultats décrits dans le chapitre 4 semblent confirmer sa validité pour des systèmes composites à base de nitrure de silicium contenant des nanoparticules de Si. Les études en température effectuées en dernière partie du chapitre, ont montré qu'il pourrait bien exister une dépendance avec la température des propriétés optiques des nanoparticules de Si mais que son extraction est délicate et peu évidente au regard des très faibles variations mesurées par ellipsométrie spectroscopique.

♦ **Valorisation scientifique :** Une partie du travail réalisé et décrit dans ce chapitre a été publiée dans les références [132] et [168]. Certains résultats ont également fait l'objet de communications orales et par affiches (cf. Annexe B).

Chapitre 5

Détermination des effets de distribution de taille sur les propriétés optiques

Ce cinquième chapitre est consacré à la détermination des effets de taille extrinsèques dus à la distribution en taille des nanoparticules de Si sur leurs propriétés optiques. Dans un premier temps, nous rapportons quelques travaux intéressants ayant démontré l'importance qu'elle pouvait avoir à l'échelle nanométrique. Puis, nous abordons la sensibilité de l'ellipsométrie à la notion de distribution de taille, en évoquant notamment les divers résultats de modélisation contradictoires obtenus, ainsi que les limitations des lois de mélange employées dans la modélisation des données. La première section se termine par une présentation de l'approche que nous avons suivie pour traiter le principal sujet de Recherche de ce chapitre (section 5.1). Dans la section suivante nous mettons en avant une extension du modèle classique de MAXWELL-GARNETT, qui a été introduite à l'origine par BÁNYAI et KOCH et que nous avons étendue aux systèmes composites étudiés dans ce travail (section 5.2). Ce dernier modèle est successivement appliqué aux cas de nanoparticules de Si dans une matrice de silice (section 5.3) puis dans une matrice de nitrure de silicium (section 5.4). Enfin, ce chapitre se termine par une exposition concise de l'influence de la forme sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si (section 5.5).

5.1 Dépendance en distribution de taille de la fonction diélectrique

5.1.1 Evaluation de son importance à l'échelle nanométrique

Les diverses techniques de dépôt – implantation ionique [10], *PECVD* [37], évaporation par canon à électrons [38], pulvérisation cathodique [49] – qui sont employées pour l'élaboration des nanoparticules de Si ne permettent pas d'obtenir des ensembles de nanoparticules rigoureusement monodisperses. De ce fait, les films composites {matrice diélectrique + nanoparticules de Si} représentent du point de vue microscopique un milieu désordonné et une distribution de taille est toujours présente, quelque soit la largeur de l'élargissement à mi-hauteur associé. Bien qu'une fonction gaussienne [169, 170] ait souvent été appliquée

pour modéliser la distribution en taille des nanoparticules de Si, plusieurs expériences ont démontré que celle-ci est plutôt de forme lognormale [37, 38, 171, 172]. En effet, cette dernière forme de distribution de taille doit être préférée à la première car elle fournit une description plus physique de l'ensemble des nanoparticules, spécifiquement dans le cas des petites tailles de nanoparticules (lorsque $R \rightarrow 0$). Ces deux distributions sont décrites plus en détail à la sous-section 5.2.2.

L'influence d'une distribution de taille sur les propriétés optiques de nanocristaux de semiconducteurs – généralement II-VI et III-V – a été confirmée et évaluée à la fois par des simulations [173] et des mesures expérimentales [148, 174, 175]. KUMAR et BISWAS ont étudié l'effet d'une distribution de taille gaussienne sur le spectre d'absorption de nanocristaux de semiconducteurs III-V. Ils ont montré que l'impact d'une telle distribution se traduit par un décalage vers le rouge du pic d'absorption [173].

Par ailleurs, KHURGIN *et al.* ont procédé à une étude systématique de la dépendance en taille du pic de photoluminescence sur les spectres de nanocristaux de Si dans une matrice de SiO₂ [36]. Ils ont souligné que lorsque la dispersion en taille des nanoparticules plutôt qu'une taille moyenne spécifique est prise en compte, alors le modèle de confinement quantique semble expliquer de manière raisonnable les mesures expérimentales. Leurs résultats convergent dans le même sens que ceux mis en avant par d'autres auteurs [176, 177].

GRANQVIST et BUHRMAN ont étudié les propriétés physiques de nanoparticules métalliques (Al, Mg, Cu, Zn, etc.) obtenues par évaporation et dont le diamètre moyen est inférieur à 10 nm. Ils ont prouvé que la distribution en taille des nanoparticules métalliques est du type lognormale et que les conditions de dépôt influencent significativement la valeur de la dispersion en taille (déviations standard) σ qui varie entre 1.20 et 1.60 [178]. WOOD et ASHCROFT ont examiné les effets de confinement quantique sur les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Ils ont observé que la conductivité électrique en courant continu est réduite d'un facteur d'ordre $\mathcal{O}(10 - 100)$ par rapport à la valeur du matériau massif. De plus ils ont noté la présence de pics d'absorption élargis. Ils ont également insisté sur le fait que pour faire des comparaisons entre les prédictions de l'effet du confinement quantique et les mesures expérimentales, la distribution de taille dans les systèmes réels doit être prise en compte [98, 179].

Dans les années 80, l'étude des nanoparticules métalliques a constitué un important sujet de Recherche notamment pour l'explication de la forte absorption qui les caractérise dans le domaine infrarouge. C'est ainsi que plusieurs auteurs ont développé différents modèles en vue d'expliquer ce phénomène. Par exemple, CHÝLEK et SRIVASTAVA ont introduit la distribution de taille à travers la contribution du terme dipolaire magnétique [180]¹. Leurs simulations ont montré que la largeur et le rayon moyen de la distribution de taille ont une influence significative sur la constante diélectrique effective du système composite. Plus récemment, GRECHKO *et al.* ont élargi l'application de la loi de mélange de MAXWELL-GARNETT à un milieu composite caractérisé par la présence de deux tailles différentes, en dérivant un formalisme qui est basé sur le calcul électrostatique de la réponse diélectrique et qui tient compte des interactions d'ordre multipolaire [181].

1. Ces auteurs ont également étendu l'approximation de BRUGGEMAN au cas de milieux composites présentant une distribution de taille [180].

GONCHARENKO *et al.* ont étudié la réponse diélectrique effective d'un ensemble de petites particules présentant une distribution de forme d'ellipsoïdes et de sphéroïdes, en généralisant l'équation de MAXWELL-GARNETT. Ils ont montré que les paramètres caractéristiques (rayons des axes, facteurs de dépolarisation) de la forme ainsi que de l'élargissement de la distribution ont une influence significative sur l'évolution du spectre (amplitude et position du pic de résonance) de la fonction diélectrique effective. Ils ont toutefois insisté sur le fait que l'effet d'agrégation des particules constitue une limitation à l'utilisation de leur approche [182].

Nous venons donc de voir que la présence d'une distribution de taille à l'échelle nanométrique est réelle. La présence d'une distribution de taille a été démontrée dans les films composites à matrice diélectrique et son influence dans le processus d'émission (photoluminescence) et d'absorption a bien été mis en exergue. Au regard des observations qui viennent d'être énoncées, nous pouvons admettre que l'effet d'une distribution de taille est également susceptible de modifier la fonction diélectrique des nanoparticules de semi-conducteurs et sa prise en compte dans la modélisation ellipsométrique est justifiée. Pour prendre en compte une telle distribution de taille, nous mettons en avant une modification de l'approximation de MAXWELL-GARNETT qui est introduite à la section 5.2.

5.1.2 Sensibilité de l'ellipsométrie à la distribution de taille

L'application à l'échelle nanométrique, notamment dans des régimes de confinement quantique, des approximations de mélange classique de MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN est susceptible de soulever quelques interrogations légitimes car, comme nous l'avons remarqué, leurs expressions mathématiques ne dépendent pas explicitement de la taille des inclusions (cf Eqs. 2.4.4 et 2.4.6) [83]. Toutefois, WEISSKER *et al.* ont montré, que lorsque les nanocristaux de Si ont une taille au moins supérieure à 1 nm, alors les lois de mélange demeurent valides. De plus, ils ont affirmé que, pour des tailles suffisamment petites, MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN conduisent à des comportements optiques proches [145]. Cette remarque est en accord avec ce que nous avons illustré à la figure 4.5 (a) pour les nanoparticules de Si dans la couche **SR_Q-5**. En outre, dans le chapitre 4 nous avons constaté que, pour des fractions volumiques élevées, l'approximation de BRUGGEMAN convient mieux à la grande majorité de nos échantillons, du fait des fractions volumiques importantes de nanoparticules qu'ils contiennent (cf. figure 4.5 (b) et tableau 4.2).

La figure 5.1 résume les différentes conditions d'élaboration, images *TEM* et histogrammes de distribution de taille associés de quelques travaux concernant la détermination par ellipsométrie spectroscopique de la fonction diélectrique des nanocristaux de Si dans une matrice diélectrique. Nous avons déjà souligné à la sous-section 1.4.2 les disparités entre les fonctions diélectriques obtenues (cf. figure 1.8). Les divers clichés *TEM* de cette figure confirment la présence d'une dispersion en taille σ (en supposant des distributions lognormales) dans les couches composites. Nous ne sommes donc pas dans la représentation idéale de la figure 5.2 (a) mais plutôt dans celle du schéma 5.2 (b), alors

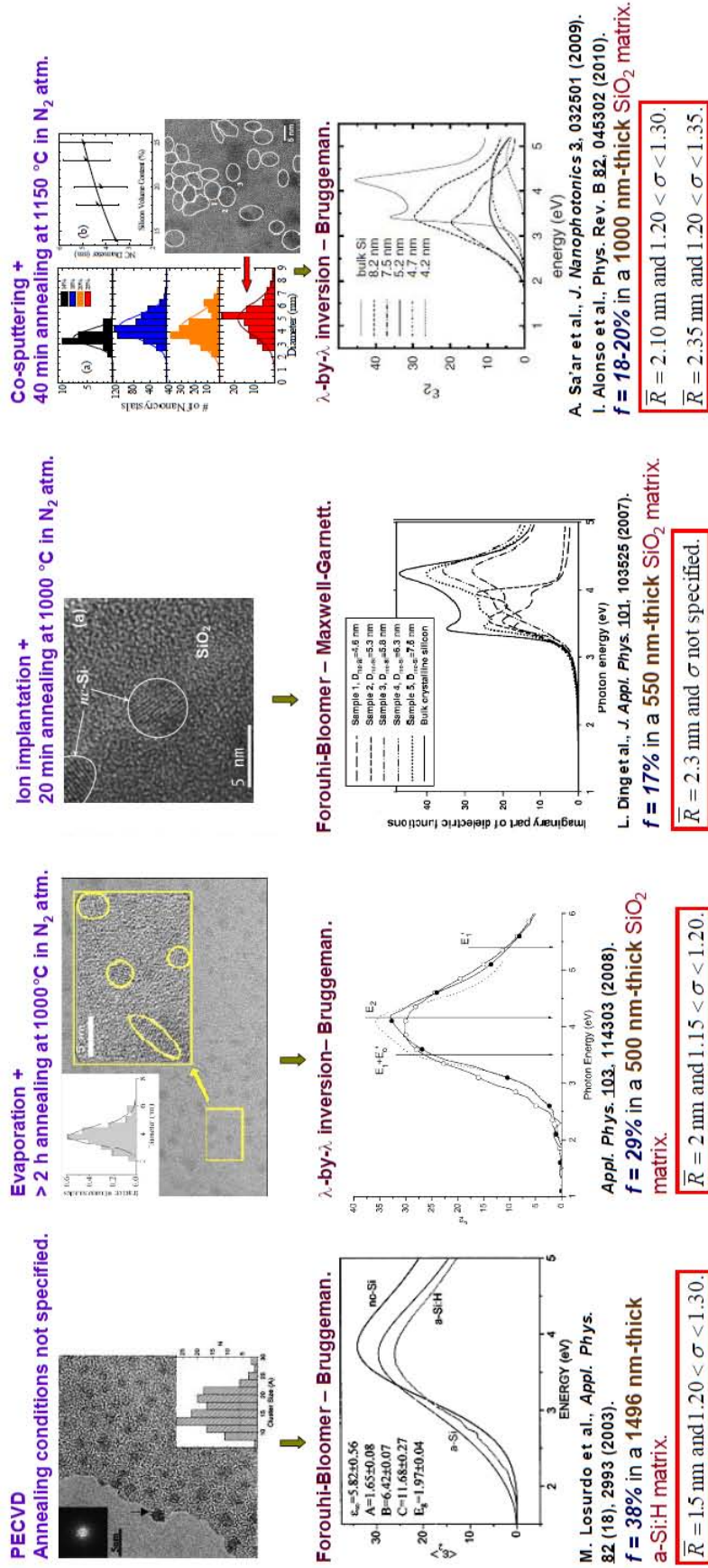


FIGURE 5.1: Conditions d'élaboration, images TEM et histogrammes de distribution de taille associés de quelques travaux concernant la détermination par ellipsométrie spectroscopique de la fonction diélectrique des nanocristaux de Si dans une matrice de SiO₂ (sauf dans l'étude de LOSURDO *et al.*). D'après LOSURDO [37], GALLAS [38, 48], DING [64] et ALONSO [49].

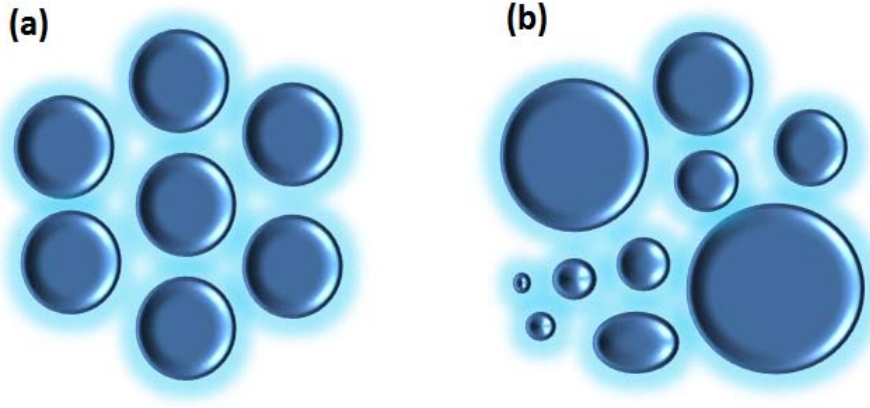


FIGURE 5.2: Schémas représentatifs de deux systèmes composites, l'un (a) uniforme en taille (cas idéal) ; et l'autre (b) avec une distribution de taille donnée $P(R)$ donnée (cas réel).

que cela n'est pas assez considéré dans la modélisation. En outre, la figure 5.1 révèle que généralement le paramètre σ varie dans une gamme assez large comprise entre 1.15 et 1.35. Comparativement au *TEM* qui fournit une information très localisée sur la topologie du milieu inhomogène, la mesure ellipsométrique, avec laquelle le faisceau incident permet de sonder de plusieurs μm^2 à mm^2 de la surface de l'échantillon, devrait être sensible à la présence d'une distribution de taille des nanoparticules dans la couche.

5.1.3 Notre approche du problème de la distribution de taille

Nous avons envisagé deux voies possibles pour aborder le problème de la distribution de taille dans nos systèmes composites. La première méthode serait de partir du calcul et de l'analyse de la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E)$. La fonction diélectrique effective d'un milieu composite a déjà été définie précédemment à la section 2.4.1. Elle représente la fonction diélectrique moyenne du film inhomogène dans tout son volume. Une telle fonction contient implicitement l'information sur les propriétés physiques du film composite parmi lesquelles peuvent être citées : la fraction volumique, l'agencement et la taille des nanoparticules de Si ainsi que la signature de toute phase cristalline qui leur sont associées. La fonction diélectrique effective peut être calculée à partir de l'inversion longueur d'onde par longueur d'onde ou encore à l'aide d'une formule de dispersion (TAUC-LORENTZ, FOROUHI-BLOOMER) employant plusieurs oscillateurs. En outre, il est intéressant de souligner qu'auparavant plusieurs auteurs ont étudié l'effet d'une distribution sur la fonction diélectrique effective d'un matériau composite [183, 184].

Une autre méthode possible consisterait à proposer une relation mathématique (une formule de dispersion) qui prendrait en compte la dépendance de la fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}(E, R)$ en fonction du rayon de la nanoparticule de semiconducteur. Pour ce faire, un point de départ reposerait sur le traitement quantique de la fonction diélectrique comme cela est présenté dans le chapitre 5 de la référence [16] ou encore plus en détail dans le

TABLE 5.1: Matrice, fraction volumique $f_{\text{NP-Si}}$ en nanoparticules de Si et nom associé aux différents échantillons tests présentés pour les simulations avec le modèle de mélange MAXWELL-GARNETT modifié (ou modèle de BANYÁI-KOCH).

Test N°	Matrice	$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	Nom de l'échantillon
1	silice	5.04	—
2	nitruire de silicium	10.2	SR_Q–5
3	nitruire de silicium	13.7	SR_Q–8
4	nitruire de silicium	16.8	SR_Q–4
5	nitruire de silicium	19.4	SR_Q–7
6	nitruire de silicium	21.5	ST_r–8
7	nitruire de silicium	26.6	SR_Q–3
8	nitruire de silicium	35.2	SR_Q–1

chapitre 2 de la référence [18]². Récemment, d'autres auteurs se sont également appliqués à cette tâche, sans pour autant donner une expression analytique pour $\tilde{\epsilon}(E, R)$ [185]. Etant donné la complexité du problème abordé et le temps imparti, la Recherche que nous avons menée s'est avérée plus fructueuse en ce qui concerne la première solution décrite ci-dessus. En particulier, nous introduisons une modification de la loi de mélange de MAXWELL-GARNETT (modèle de BANYÁI-KOCH) à la section 5.2.

La procédure de modélisation suivie est celle que nous avons déjà décrite à la section 2.5.3. Nous partons du modèle optique de la figure 2.8 (a) puisque nous calculons d'abord la fonction diélectrique effective, ne connaissant pas celle des nanoparticules de Si. Nous considérons que le milieu composite est représenté par le système {ensemble de nanoparticules de Si ($f_{\text{NP-Si}}, \sigma$) + matrice diélectrique (f_{mat})}. Une fois que cette étape est franchie, nous extrayons la fonction diélectrique des nanoparticules à partir de la loi de mélange que nous aurons mise en avant pour prendre en compte la distribution de taille. Du fait de l'introduction du paramètre σ , qui représente la dispersion en taille et n'a pas été pris en compte explicitement auparavant dans la modélisation, nous donnons à chaque fois dans les simulations la fonction diélectrique de l'ensemble des nanoparticules de Si calculée pour une valeur de σ spécifique.

Pour tester l'applicabilité du modèle de mélange de MAXWELL-GARNETT modifié introduit à la section 5.2, nous avons choisi plusieurs films, parmi ceux qui ont été étudiés dans le chapitre 4 (cf. tableau 4.2), de sorte à balayer une large gamme de fractions volumiques de nanoparticules de Si comprise entre 10.2% et 35.2%. Le tableau 5.1 donne les caractéristiques des échantillons tests utilisés pour vérifier la validité de loi de mélange qui tient compte de la distribution de taille. En particulier, les sections 5.3 et 5.4 de ce chapitre s'intéressent aux échantillons tests N°1 (matrice SiO₂) et N°2 (couche **SR_Q–5**) respectivement. Dans la section 5.5, nous présentons quelques spectres de fonction diélec-

2. Il est également intéressant d'analyser le cheminement rigoureux suivi par FOROUHI et BLOOMER dans la démonstration de leur modèle de dispersion [33, 86], qui tranche avec celle de la formule empirique, mais puissante, de TAUC-LORENTZ obtenue par JELLISON et MODINE [87].

trique imaginaire calculés à partir de la même approximation pour les autres échantillons tests (cf. figure 5.14), ayant des fractions volumiques plus élevées. En outre, dans la même Annexe, une comparaison est fournie avec BRUGGEMAN.

5.2 Extension de la loi de mélange de MAXWELL-GARNETT

De nombreuses modifications du modèle de MAXWELL-GARNETT ont souvent été mises en avant pour expliquer la forte absorption des nanoparticules métalliques dans le domaine infrarouge. Nous avons déjà mentionné quelques travaux relatifs à ce sujet à la sous-section 5.1.1. Cette section présente une extension de l'approximation de MAXWELL-GARNETT initialement introduite par BANYÁI-KOCH. Nous avons proposé une application de ce modèle au cas des nanoparticules de semiconducteurs telles que celles que nous étudions, c'est-à-dire des nanoparticules sphériques insérées dans une matrice diélectrique. Par la suite, une description des deux types de distribution gaussienne et lognormale usuellement rencontrées dans les histogrammes *TEM* est donnée.

5.2.1 Le modèle de MAXWELL-GARNETT modifié

L'extension de l'approximation de MAXWELL-GARNETT qui est présentée ci-dessous est celle introduite par BANYAI et KOCH dans la référence [17]. Le modèle de « BANYAI-KOCH » se base sur le calcul de la polarisabilité d'un ensemble de nanoparticules présentant une distribution de taille³.

Considérons un milieu hôte de constante diélectrique ϵ_{mat} contenant des nanoparticules de Si supposées sphériques, de tailles identiques et caractérisées par une constante diélectrique $\epsilon_{\text{NP-Si}}$. Nous supposons que la fraction volumique des nanoparticules est faible et que les rayons des nanoparticules sont plus petits que la distance qui les sépare pour être dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Il est possible de montrer que la constante diélectrique effective d'un tel milieu composite est définie par [17, 97, 179] :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{8\pi}{3 \cdot \epsilon_{\text{mat}}} \cdot n \cdot \kappa \right) / \left(1 - \frac{4\pi}{3 \cdot \epsilon_{\text{mat}}} \cdot n \cdot \kappa \right), \quad (5.2.1)$$

où n est le nombre de nanoparticules (de Si) par unité de volume (concentration). Cette grandeur est reliée à la fraction volumique des nanoparticules de Si $f_{\text{NP-Si}}$ qui est donnée par la relation $f_{\text{NP-Si}} \approx \frac{4\pi R^3}{3} \cdot n$, et κ est la polarisabilité des nanoparticules définie par [97] :

$$\kappa = \left[\left(\frac{\epsilon_{\text{NP-Si}}}{\epsilon_{\text{mat}}} - 1 \right) \cdot \epsilon_{\text{mat}} \cdot R^3 \right] / \left(\frac{\epsilon_{\text{NP-Si}}}{\epsilon_{\text{mat}}} + 2 \right). \quad (5.2.2)$$

Les équations (5.2.1) et (5.2.2) conduisent à la formulation bien connue de MAXWELL-GARNETT [97] :

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_{\text{mat}}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2 \cdot \epsilon_{\text{mat}}} = f_{\text{NP-Si}} \frac{\epsilon_{\text{NP-Si}} - \epsilon_{\text{mat}}}{\epsilon_{\text{NP-Si}} + 2 \cdot \epsilon_{\text{mat}}}. \quad (5.2.3)$$

3. Bien que les auteurs du modèle emploient le terme de « boîte quantique » pour désigner les inclusions de semiconducteurs, nous préférons garder le terme « nanoparticules (de Si) » utilisé jusqu'à présent.

A ce stade, nous pouvons remarquer que, dans le modèle de MAXWELL-GARNETT, l'information sur la taille moyenne des inclusions est contenue implicitement dans la valeur de la fraction volumique $f_{\text{NP-Si}}$ et de la polarisabilité κ , dans la mesure où le système composite est supposé contenir des nanoparticules identiques et réparties de façon homogène à l'intérieur du milieu hôte.

BÁNYAI et KOCH ont suggéré que si un système contient des nanoparticules de tailles différentes réparties selon une distribution $P(R)$ donnée, alors l'expression de la polarisabilité κ devrait être modifiée afin de prendre en compte l'effet de cette distribution de taille. De ce fait la grandeur κ est pondérée par $P(R)$ puis remplacée par une polarisabilité $\bar{\kappa}$ « moyennée » par la distribution $P(R)$, et dont l'expression est donnée par [17] :

$$\boxed{\bar{\kappa} = \int_0^\infty dR \kappa \cdot P(R)} . \quad (5.2.4)$$

Une substitution, dans les équations (5.2.1) et (5.2.2), de κ par la polarisabilité moyenne $\bar{\kappa}$ conduit ainsi, dans le cas d'inclusions baignant dans le vide ($\epsilon_{\text{mat}} = 1$), à la relation avancée par BÁNYAI et KOCH qui s'écrit [17]⁴ :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E) - 1}{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E) + 2} = f \cdot \int_0^\infty dR (R/\bar{R})^3 \cdot P(R) \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}(E, R) - 1}{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}(E, R) + 2} . \quad (5.2.5)$$

Pour aller plus loin que les précédents auteurs, nous avons entrepris l'extension de la formule précédente dans le cas général d'un mélange composite entre des nanoparticules semiconductrices (Si, par exemple) et une matrice diélectrique. Cela se traduit par l'équation qui suit :

$$\boxed{\frac{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E) - \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}(E)}{\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}(E) + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}(E)} = f \cdot \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} dR (R/\bar{R})^3 \cdot P(R) \cdot \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}(E, R) - \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}(E)}{\tilde{\epsilon}_{\text{NP-Si}}(E, R) + 2 \cdot \tilde{\epsilon}_{\text{mat}}(E)}} . \quad (5.2.6)$$

Par la suite nous dénommons l'approximation décrite par l'équation (5.2.6) comme étant le modèle de MAXWELL-GARNETT modifié (MMG). Il est important de noter que cette formulation sort du cadre du milieu effectif de l'approximation classique de MAXWELL-GARNETT pour lequel toutes les inclusions sont représentées par une inclusion unique baignant dans le milieu hôte. Elle pourrait cependant être d'un intérêt potentiel puisqu'elle permet la prise en compte explicite de l'effet de la distribution de taille dans la réponse ellipsométrique, en apportant ainsi un traitement plus réaliste du comportement optique du milieu composite. En outre, du point de vue de l'analyse des données ellipsométriques, l'intégration d'une distribution de taille représente une plus-value intéressante (insertion dans un logiciel de modélisation tel que DELTAPSI 2®) pour la caractérisation des nanostructures de semiconducteurs, en permettant notamment une comparaison directe avec d'autres outils d'investigation de la distribution de taille tels que le TEM.

4. L'introduction de constantes diélectriques complexes ainsi que de la dépendance en énergie E s'explique par la prise en compte de phénomènes d'absorption et de dispersion (cf. section 1.1.3).

5.2.2 Description des possibles distributions de taille des nanoparticules de Si

L'équation (5.2.6) dérivée du modèle *MMG* contient la distribution de taille $P(R)$ des nanoparticules de Si. En pratique une telle distribution de taille est évaluée par l'observation au *TEM*, de même que les rayons minimal $R_{\min}$ et maximal $R_{\max}$ des nanoparticules de Si⁵. La fonction $P(R)$ peut revêtir plusieurs formes mathématiques différentes : DIRAC, gaussienne, et lognormale entre autres. Nous rappelons ci-dessous les expressions et quelques caractéristiques de ces diverses distributions de taille.

■ Distribution de taille de DIRAC

Cette distribution représente le cas d'un système idéal dans lequel toutes les nanoparticules ont la même taille. La distribution de DIRAC $\delta(R - \bar{R})$ est définie par :

$$P(R) = \delta(R - \bar{R}) = \begin{cases} 0 & \text{pour } R \neq \bar{R}, \\ 1 & \text{pour } R = \bar{R}. \end{cases}$$

L'inconvénient de la distribution de DIRAC réside dans le fait qu'elle donne une description qui ne reflète pas la réalité physique du film composite analysé. En effet elle configure bien la topologie représentée à la figure 5.2 (a), alors que les images *TEM*, comme celles présentées à la figure 5.1, montrent qu'il y a toujours une dispersion en taille.

■ Distribution de taille gaussienne

Origine de la distribution gaussienne La distribution normale ou gaussienne, développée par GAUSS, décrit une variable donnée comme étant la somme d'un large nombre de variables indépendantes et identiquement distribuées. Même si elle n'a pas de signification physique bien établie⁶, elle est souvent employée pour représenter la répartition des différentes tailles observées dans les films composites contenant des nanoparticules de Si [125, 143, 186].

Densité de probabilité de la distribution gaussienne La densité de probabilité $P_{\text{Norm}}(R, \sigma_G)$ de la distribution gaussienne a pour expression :

$$P_{\text{Norm}}(R, \sigma_G) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_G} \cdot \exp\left(-[(R - \bar{R})/[\sqrt{2} \cdot \sigma_G]]^2\right), \quad (5.2.7)$$

où le paramètre σ_G représente la déviation standard que nous appelons également *dispersion en taille* de la distribution gaussienne.

L'évolution de la fonction $P(R) = P_{\text{Norm}}(R, \sigma_G)$ de la distribution gaussienne pour différentes valeurs de σ est représentée à la figure 5.3 (a). Le rayon moyen est pris tel que

5. Dans toutes les simulations exposées dans ce chapitre, les valeurs de $R_{\min}$ et $R_{\max}$ sont amenées à varier dans l'intervalle [0.5 nm – 3.0 nm].

6. En effet, elle n'obéit pas à la condition $P(R) = 0$ pour $R \rightarrow 0$.

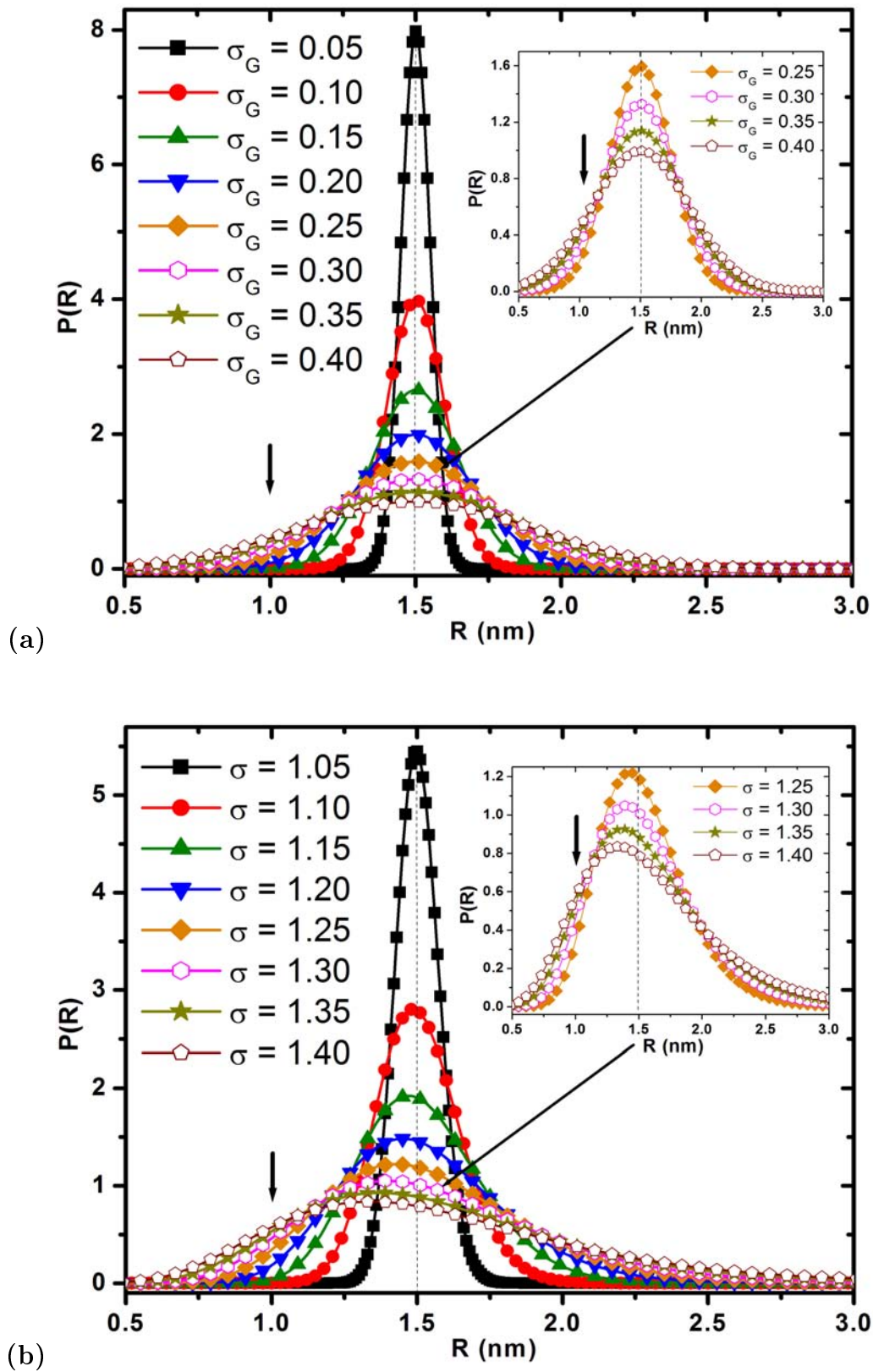


FIGURE 5.3: Représentation graphique de la densité de probabilité de la distribution (a) gaussienne et (b) lognormale pour différentes valeurs de déviation standard σ et σ_G respectivement. La flèche verticale indique la limite de détection usuelle du TEM qui est de 2 nm (en taille).

TABLE 5.2: Influence de la déviation standard σ_G sur les paramètres caractéristiques de la densité de probabilité $P_{\text{Norm}}(R, \sigma_G)$ associée à une distribution de taille gaussienne : la position R_0 , l'intensité maximale P_{max} , l'élargissement à mi-hauteur Γ ainsi que l'intervalle de rayon $[R_{\text{min}}^\Gamma - R_{\text{max}}^\Gamma]$ correspondant à Γ .

Rayon moyen $\bar{R}$ (nm)	Distribution de taille gaussienne					
	σ_G (nm)	R_0 (nm)	P_{max} ($\emptyset$)	Γ (nm)	R_{min}^Γ (nm)	R_{max}^Γ (nm)
1.5	0.05	1.50	7.98	0.12	1.44	1.56
...	0.10	...	3.99	0.23	1.37	1.62
...	0.15	...	2.66	0.36	1.32	1.68
1.5	0.20	1.50	1.99	0.48	1.28	1.73
...	0.25	...	1.60	0.59	1.21	1.80
...	0.30	...	1.33	0.71	1.15	1.86
1.5	0.35	1.50	1.14	0.82	1.09	1.91
...	0.40	...	1.00	0.95	1.02	1.97

$\bar{R} = 1.5$ nm. L'effet de l'augmentation de σ se traduit par un élargissement de la distribution gaussienne, ce qui s'accompagne également d'une diminution de la densité de probabilité associée. Il faut cependant noter que la distribution normale demeure symétrique même lorsque σ augmente.

Déviation standard de la distribution gaussienne La déviation standard σ_G de la distribution normale est définie par l'expression suivante :

$$\sigma_G = \left[\frac{\sum_j N_j \cdot (R_j - \bar{R})^2}{\sum_j N_j} \right]^{1/2}, \quad (5.2.8)$$

où N_j est le nombre de nanoparticules j de rayon R_j .

■ Distribution de taille lognormale

Origine de la distribution lognormale Bien qu'ayant une expression un peu moins commode que la distribution gaussienne, les phénomènes et systèmes obéissant à la loi lognormale sont nombreux et divers dans la Nature [187]. Une distribution donnée est de type lognormale lorsque le logarithme de la taille des nanoparticules a une distribution gaussienne, autrement dit elle modélise le comportement d'une variable qui est le produit d'un large nombre de variables indépendantes et identiquement distribuées. En Physique, la distribution de taille lognormale, est souvent rencontrée dans des systèmes composites ayant subi un recuit à température élevée. Après un tel traitement thermique, les nanoparticules ont « perdu la mémoire » de leurs conditions initiales de germination et coalescent par un processus de nucléation aléatoire dans le milieu homogène [171, 172, 188].

TABLE 5.3: Influence de la déviation standard σ sur les paramètres caractéristiques de la densité de probabilité $P_{\text{LogNorm}}(R, \sigma)$ associée à une distribution de taille lognormale : la position R_0 , l'intensité maximale P_{max} , l'élargissement à mi-hauteur Γ ainsi que l'intervalle de rayon $[R_{\text{min}}^\Gamma - R_{\text{max}}^\Gamma]$ correspondant à Γ .

Rayon moyen $\bar{R}$ (nm)	Distribution de taille lognormale					
	σ ($\emptyset$)	R_0 (nm)	P_{max} ($\emptyset$)	Γ (nm)	R_{min}^Γ (nm)	R_{max}^Γ (nm)
1.5	1.05	1.50	5.45	0.17	1.42	1.59
...	1.10	1.49	2.80	0.32	1.34	1.66
...	1.15	1.47	1.92	0.49	1.25	1.74
1.5	1.20	1.45	1.48	0.64	1.16	1.80
...	1.25	1.43	1.22	0.76	1.10	1.86
...	1.30	1.40	1.05	0.87	1.03	1.90
1.5	1.35	1.37	0.93	0.98	0.97	1.95
...	1.40	1.34	0.84	1.09	0.90	1.99

Densité de probabilité de la distribution lognormale L'expression de la densité de probabilité $P_{\text{LogNorm}}(R, \sigma)$ de la distribution de taille lognormale est donnée par :

$$P_{\text{LogNorm}}(R, \sigma) = \frac{1}{R \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \log(\sigma)} \cdot \exp(-[\log(R/\bar{R})/[\sqrt{2} \cdot \log(\sigma)]]^2), \quad (5.2.9)$$

où le paramètre σ est la déviation standard ou dispersion en taille de la distribution lognormale.

La figure 5.3 (b) représente l'évolution de la densité de probabilité $P(R) = P_{\text{LogNorm}}(R, \sigma)$ de la distribution lognormale. Le rayon moyen est pris tel que $\bar{R} = 1.5$ nm. Comparativement à la gaussienne, l'effet de la hausse de σ sur la distribution lognormale est similaire mais plus marqué : l'élargissement de la courbe $P(R)$ est sensiblement plus important, et nous remarquons aussi que l'assymétrie de la distribution lognormale croît car le pic de la densité de probabilité est « biaisé » vers les faibles rayons au fur et à mesure de l'augmentation de σ .

Déviation standard de la distribution lognormale La déviation standard σ de la distribution lognormale s'exprime comme :

$$\log(\sigma) = \left[\frac{\sum_j N_j \cdot (\log[R_j] - \log[\bar{R}])^2}{\sum_j N_j} \right]^{1/2}, \quad (5.2.10)$$

où N_j est le nombre de nanoparticules j de rayon R_j . Alors que σ_G (distribution gaussienne) est supérieur à 0 et s'exprime en nanomètre, le paramètre σ , quant à lui, n'a pas d'unité et reste toujours supérieur à 1.

En outre, nous observons que lorsque σ et σ_G augmentent, les densités de probabilité des distributions gaussienne et lognormale s'étalent rapidement vers des rayons de nanoparticules non seulement inférieurs à leur rayon moyen $\bar{R}$ mais aussi plus petits que la limite de détection usuelle du *TEM*. Or, pour de telles populations de nanoparticules, le confinement quantique, s'il est présent, devrait être plus fort que pour les grosses. La prise en compte d'une distribution de taille fournit donc en ce sens une description plus juste du problème auquel nous sommes confrontés.

Remarque : A partir de la formule (5.2.6), il est possible de retrouver la relation de MAXWELL-GARNETT classique en prenant les limites $\sigma_G \rightarrow 0$ et $\sigma \rightarrow 1$, respectivement dans les cas d'une distribution gaussienne et lognormale.

Les tableaux 5.2 et 5.3 donnent l'évolution des paramètres caractéristiques des distributions gaussienne et lognormale respectivement, lorsque les déviations standards associées augmentent. Ces tableaux confirment numériquement ce que les figures 5.3 (a) et 5.3 (b) ont décrit qualitativement : la distribution gaussienne est toujours symétrique quelque soit la valeur de la déviation standard correspondante, alors que ce n'est pas le cas de la lognormale dont l'asymétrie croît avec σ .

5.3 Application du modèle MMG à des nanoparticules de Si dans SiO₂

Dans cette section, le modèle MMG est appliqué à une couche composite contenant des nanoparticules dans une matrice de silice et dont le rayon moyen avoisine $\bar{R} \approx 1.5$ nm. Dans un premier temps la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ de la couche entière est calculée. Nous montrons qu'une analyse minutieuse de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ constitue une investigation nécessaire, à réaliser préliminairement à la détermination des propriétés optiques des nanoparticules de Si. Les simulations présentées suggèrent que l'élargissement σ d'une distribution de taille donnée a une influence non négligeable sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si.

5.3.1 Fonction diélectrique effective de la couche composite

La couche composite qui est présentée ici a été élaborée par implantation ionique, et a déjà fait l'objet d'une caractérisation par ellipsométrie dans la thèse de M. MANSOUR [9]. Nous avons toutefois jugé utile de présenter de nouveau ses propriétés optiques en les abordant, cette fois-ci, du point de vue de l'influence de la distribution de taille : cela permettrait ainsi une meilleure comparaison avec les principaux travaux de la littérature pour lesquels les nanoparticules de Si sont également contenus dans une matrice similaire.

Ne disposant pas d'image *TEM* claire pour déduire la distribution de taille des nanoparticules, nous avons basé l'estimation de $\bar{R}$ sur des résultats de photoluminescence. En effet, il a été montré dans une publication antérieure que le film analysé présente une bande de photoluminescence autour de 1.65 eV, ce qui est une signature acceptable de la

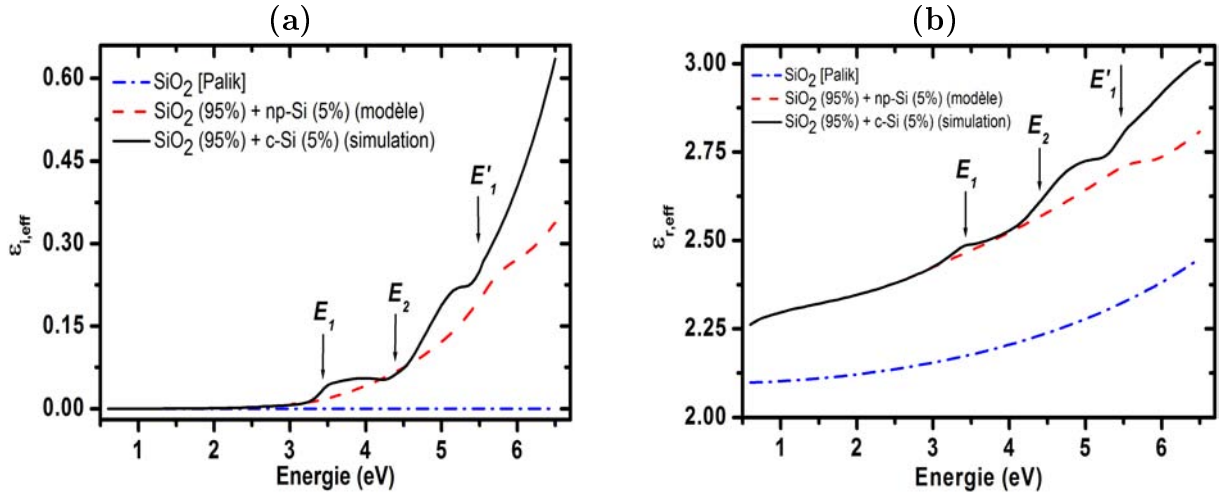


FIGURE 5.4: Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ d'une couche composite contenant les nanoparticules de Si dans la silice ($f_{\text{NP-Si}} = 5.04\%$, $R \approx 1.5$ nm) déduite du modèle optique, comparée d'une part à la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$ d'un mélange de MAXWELL-GARNETT simulé avec les mêmes proportions {matrice SiO_2 + inclusions de c-Si} que la couche composite, et d'autre part à la fonction diélectrique de la silice $\tilde{\epsilon}_{\text{SiO}_2}$.

présence de nanoparticules implantés dans une matrice silice et ayant un diamètre voisin de celui assumé ici [10].

La figure 5.4 présente la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}} = \epsilon_{\text{r, eff}}^{\text{mod}} + i\epsilon_{\text{i, eff}}^{\text{mod}}$ du film composite. Cette fonction diélectrique effective a été obtenue par inversion numérique λ – par – λ des données d'après le modèle optique construit [10]. Sur la même figure sont également dessinées, d'une part la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$ d'un mélange de MAXWELL-GARNETT { SiO_2 (95%) + c-Si (5%)}, obtenue par la simulation, en utilisant la même proportion d'inclusions de c-Si que celle de la couche composite, et d'autre part les propriétés optiques tabulées de la silice $\tilde{\epsilon}_{\text{SiO}_2}$ [23].

Dans la figure 5.4 (b), il est constaté que l'amplitude de la partie réelle de la fonction diélectrique effective calculée et modélisée sont beaucoup plus élevées que celle de la silice. En outre, le bord d'absorption semble commencer à peu près à 2 eV comme l'indique l'évolution des parties imaginaires de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ et $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$ [cf. figure 5.4 (a)]. Les deux points qui viennent d'être présentés sont des caractéristiques de la présence d'un excès de silicium qui est sous la forme soit de Si nanocristallin ($\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$) soit de Si cristallin ($\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$). Les flèches verticales de la figure 5.4 mettent en évidence la présence de plusieurs structures dues à la contribution des différents point critiques (E_1 , E_2 , et E'_1) du silicium cristallin dans l'évolution du spectre de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$. En particulier, dans le cas de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$, il n'y a pas de signatures marquantes associées aux transitions E_1 et E'_1 . L'analyse de la fonction diélectrique effective de systèmes avec une fraction volumique plus élevée ($f_{\text{NP-Si}} = 29\%$) de nanoparticules de silicium, semble confirmer l'observation précédente [38, 48]. Cette observation pourrait être interprétée comme une conséquence de la diminution de la taille des inclusions Si et/ou la formation de coquilles d'oxyde sous-stœchiométriques autour des nanoparticules

de silicium.

5.3.2 Evolution avec la dispersion en taille de la fonction diélectrique

■ Influence de σ sur la fonction diélectrique

La figure 5.5 donne le comportement de la fonction diélectrique réelle et imaginaire des nanoparticules de silicium dans la couche de silice, suivant la déviation standard σ qui est amenée à varier entre 1.05 et 1.40. Le tableau 5.4 affiche, en complément, les valeurs prises par les différents paramètres caractéristiques de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si.

D'après la figure 5.5 et le tableau 5.4, lorsque σ augmente de 1.00 à 1.20, il se produit ⁷ :

1. une réduction de l'amplitude A de la fonction diélectrique imaginaire. Cette diminution d'amplitude se manifeste également sur la constante diélectrique réelle ϵ_0 , les variations étant néanmoins relativement moins importantes dans ce dernier cas ;
2. une augmentation de l'élargissement C de la fonction diélectrique imaginaire, ce qui représente un effet opposé à la baisse de l'amplitude A : lorsque σ varie entre 1.05 et 1.20, C croît de 54.5% alors que A chute de 53.7% ;
3. un accroissement de l'énergie de transition E_0 du pic de résonance mais aussi, dans une moindre mesure, de l'énergie de *gap* optique E^{04} de l'ensemble des nanoparticules.

Le tableau 5.4 montre ainsi que la dispersion en taille agit sur toutes les grandeurs reliées à la fonction diélectrique des nanoparticules et en particulier sur l'élargissement C , comme nous pouvions nous y attendre (cf. figure 5.3 et tableau 5.2). Nous attribuons la réduction de l'amplitude à la diminution de la densité de probabilité $P(R)$ lorsque σ augmente. Le décalage de la fonction diélectrique vers les hautes énergies, observé avec l'augmentation de la déviation standard de la distribution, s'explique par la prise en compte des contributions de nanoparticules dont les tailles sont inférieures à la taille moyenne $\bar{R} = 1.5$ nm.

■ Influence de σ sur le coefficient d'absorption

La figure 5.6 expose, pour différentes valeurs de σ , l'évolution du coefficient d'absorption α des nanoparticules de Si dans la couche composite. La fonction $\alpha(E)$ a été calculée à partir de la fonction diélectrique illustrée à la figure 5.5, en faisant appel à l'équation (1.1.15). Contrairement à ce qui peut être observé pour le silicium cristallin, ici la courbe d'absorption des nanoparticules de Si n'a pas de structures bien déterminées. Ses variations sous l'effet du paramètre σ sont similaires à celles décrites précédemment pour la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules. Jusqu'à environ 2.8 eV, le coefficient

7. Il faut garder à l'esprit que les fonctions diélectriques de la figure 5.5, relatives à l'ensemble de NP-Si (f_{NP-Si}, σ), sont déduites à partir de la même fonction diélectrique effective de la figure 5.4.

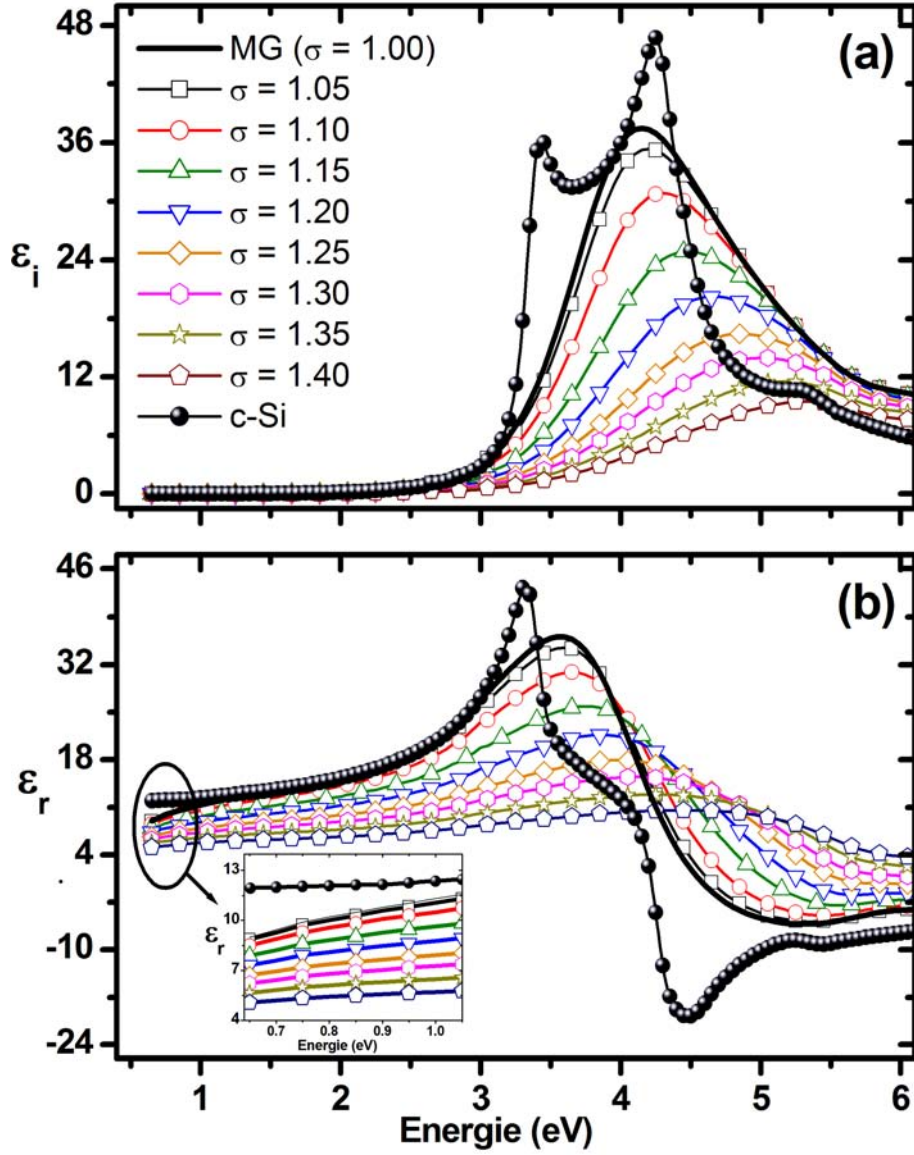


FIGURE 5.5: Evolution de la fonction diélectrique (a) réelle et (b) imaginaire de nanoparticules de Si ($f_{\text{NP-Si}} = 5.04\%$, $\bar{R} \approx 1.5$ nm) dans la silice d'après les formules de MAXWELL-GARNETT et MMG pour différentes valeurs de σ ($1.05 < \sigma < 1.40$). Encart : Evolution de la constante diélectrique réelle aux faibles énergies.

TABLE 5.4: Variation avec la dispersion en taille σ des différents paramètres caractéristiques A , C , E , E^{04} et ϵ_0 de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si ($f_{\text{NP-Si}} = 5.04\%$, $\bar{R} \approx 1.5$ nm) dans la silice. C est pris comme étant la largeur à mi-hauteur de ϵ_i . A est l'amplitude et E l'énergie de transition de la fonction diélectrique imaginaire. E^{04} est l'énergie de *gap* optique et ϵ_0 la constante diélectrique réelle à 1 eV.

$\bar{R}$ (nm)	$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	σ ($\emptyset$)	A ($\emptyset$)	C (eV)	E (eV)	E^{04} (eV)	ϵ_0 ($\emptyset$)
1.50	5.04	1.00	37.5	1.55	4.15	2.27	9.00
		1.05	35.4	1.65	4.20	2.28	8.85
		1.10	30.9	1.75	4.30	2.30	8.49
		1.15	24.9	1.85	4.50	2.37	7.90
		1.20	20.2	2.07	4.65	2.40	7.32
		1.25	16.4	2.55	4.85	2.45	6.71
		1.30	14.0	—	5.00	2.52	6.23
		1.35	11.5	—	5.15	2.57	5.65
		1.40	9.46	—	5.30	2.61	5.07

d'absorption des nanoparticules est très proche de celui de c-Si, au-delà une augmentation de σ entraîne un élargissement du spectre d'absorption des nanoparticules ainsi qu'un léger déplacement vers les hautes énergies du pic correspondant.

■ Confinement quantique et effets de surface

Nous avons montré à la sous-section 1.4.2 qu'à l'échelle nanométrique deux phénomènes physiques, que sont le confinement quantique (*QCE*) et la polarisation de surface (*SPE*), entrent en compétition et influencent de manière plus ou moins déterminante les propriétés optiques des nanoparticules de Si. Dans les simulations suivantes, nous employons les expressions de la constante diélectrique réelle aux faibles énergies ϵ_0 données par les équations (1.4.5) et (1.4.6), qui permettent de décrire les effets du confinement quantique et de la polarisation de surface respectivement. Dans ces deux formules la constante diélectrique réelle dépend du rayon R de la nanoparticule de Si.

Nous supposons que ces équations sont valables pour le rayon moyen $\bar{R}$ mais demeurent également valides pour tous les autres rayons de nanoparticules de la distribution de taille $P(R)$ ⁸. En prenant $E = 0.65$ eV, nous connaissons les valeurs de constantes diélectriques du film composite et de la silice qui sont respectivement égales à $\epsilon_r^{\text{eff}} = 2.269$ et $\epsilon_r^{\text{SiO}_2} = 2.071$. Les formules (1.4.5) et (1.4.6) sont alors insérées dans l'équation (5.2.6) du modèle de BÁNYAI-KOCH. Ensuite, à partir d'une résolution numérique de l'équation (5.2.6) nous extrayons les valeurs de (β, l) et $(d_{\text{surface}}, \epsilon_{\text{surface}})$ pour les nanoparticules de Si dans la silice.

La figure 5.7 représente les couples (β, l) déduits pour l'ensemble de nanoparticules

8. La distribution $P(R)$ reste de forme lognormale.

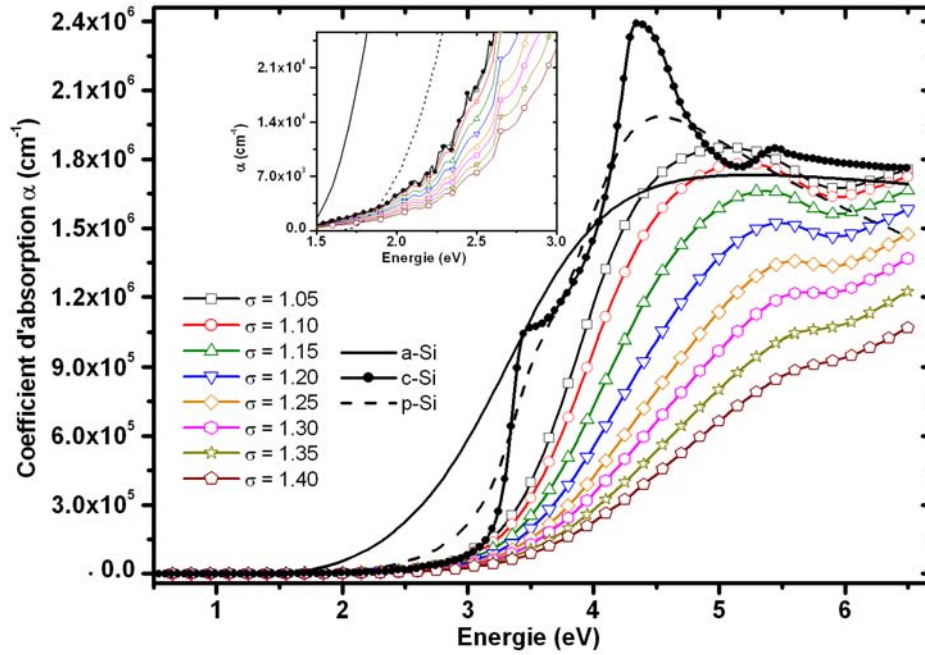


FIGURE 5.6: Evolution du coefficient d'absorption α des nanoparticules de Si dans la silice pour différentes valeurs de dispersion en taille σ . L'encart montre le comportement de α dans la gamme [1.5 eV – 3.0 eV]. Les coefficients d'absorption du silicium amorphe (a-Si), cristallin (c-Si) et polycristallin (p-Si) sont donnés comme référence.

dans notre couche composite pour différentes valeurs de σ comprises entre 1.05 et 1.40. A titre de comparaison, figurent également les valeurs calculées par ÖGÜT *et al.* [150], NG *et al.* [158], PENN [55], WANG et ZUNGER [55], DELERUE et ALLAN. Ces auteurs ont respectivement trouvé : (0.97, 1.3), (1.38, 1.37), (1.093, 2), (0.425, 1.25) et (1.84, 1.18)⁹. Les valeurs de (β, l) que nous proposons sur la figure 5.7 sont évaluées à partir de l'expérience, comme l'ont fait NG *et al.*, alors que dans tous les autres rapports des simulations atomistiques ont été mises en œuvre pour ce faire. Particulièrement dans notre cas, nous n'avons pas de couple unique, à la différence des autres travaux, car nous n'avons considéré qu'un seul échantillon : des couches composites supplémentaires seraient probablement nécessaires pour lever cette « indétermination ». Tout de même en se limitant au domaine tel que $1 \leq l \leq 2$, nous constatons que les courbes (β, l) s'éloignent progressivement de la ligne continue donnée par MAXWELL-GARNETT. Cela montre ainsi que la dispersion en taille σ a un impact certain sur les valeurs (β, l) et donc sur le comportement de la constante diélectrique ϵ_0 aux faibles énergies. Quelques valeurs prises par β , pour $l = 1$, sont affichées dans le tableau 5.5.

La figure 5.8 donne la variation de $\epsilon_{\text{surface}}$ en fonction de d_{surface} ¹⁰, en faisant varier la

9. Nous rappelons que les paramètres (β, l) dépendent à la fois de la forme et de la taille des nanostructures.

10. Le zéro de d_{surface} est pris à la frontière entre les nanoparticules de Si et la matrice environnante.

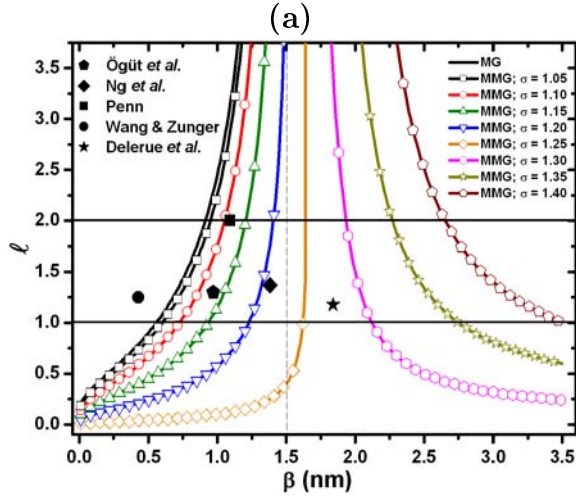


FIGURE 5.7: Evolution des paramètres (β , l) pour la constante diélectrique statique des nanoparticules de Si d'après les modèles de MAXWELL-GARNETT et de BANYÁI-KOCH pour différentes valeurs de σ ; comparaison avec quelques couples de valeurs extraits de la littérature (symboles) : ÖGÜT *et al.* [150]; NG *et al.* [158]; PENN [55]; WANG et ZUNGER [55]; DELERUE et ALLAN [80].

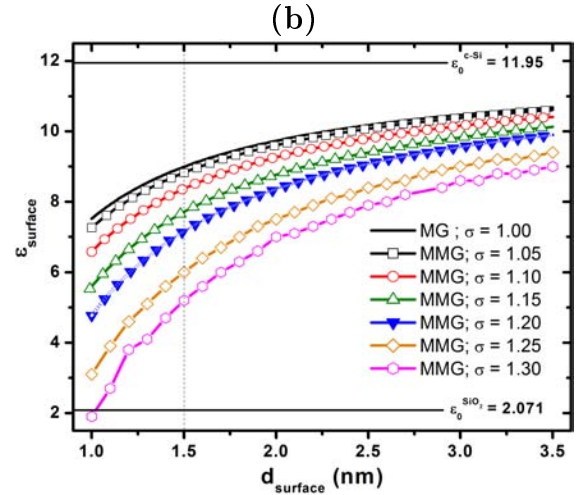


FIGURE 5.8: Evolution de la constante diélectrique $\epsilon_{\text{surface}}$ des nanoparticules de Si en fonction de l'épaisseur d_{surface} de la couche de surface entourant les NP-Si pour différentes valeurs de déviation standard σ .

valeur prise par la déviation standard de la distribution entre 1.05 et 1.40. Cette figure indique, quant à elle, que la dispersion en taille σ est susceptible d'affecter l'évolution des paramètres (d_{surface} , $\epsilon_{\text{surface}}$). Pour une valeur donnée de la déviation standard, $\epsilon_{\text{surface}}$ croît avec d_{surface} de manière asymptotique vers la valeur du silicium cristallin. Plus la couche de surface a une épaisseur mince, plus la réduction de la constante diélectrique associée est marquée. En revanche, plus σ est grand, plus la valeur de $\epsilon_{\text{surface}}$ semble diminuer pour une épaisseur d_{surface} donnée. Quelques valeurs prises par $\epsilon_{\text{surface}}$, pour $d_{\text{surface}} = 1.5$ nm, sont affichées dans le tableau 5.5.

5.3.3 Discussion des résultats

Le tableau 5.6 donne le nombre effectif d'électrons par atome de Si n_{eff} , dans le film composite, participant aux transitions entre 1.0 et 5.9 eV. Le nombre effectif n_{eff} a été calculé à partir de la formule 1.1.18, d'après les approximations de mélange de MAXWELL-GARNETT et MAXWELL-GARNETT modifié. Dans le cas de ce dernier modèle, les valeurs suivantes de dispersion en taille σ ont été prises en compte : $\sigma = 1.10$, 1.20, 1.30 et 1.40. Pour rappel, n_{eff} atteint 2.35 et 2.43 dans le Si cristallin et amorphe respectivement, dans la même gamme d'énergie. Ce tableau montre que lorsque la dispersion en taille σ augmente de 1.10 à 1.40, il se produit une diminution assez marquée de n_{eff} de 2.20 à 1.44.

TABLE 5.5: Influence de la déviation standard σ sur les paramètres (β, l) et $(d_{\text{surface}}, \epsilon_{\text{surface}})$ employés pour décrire les effets du confinement quantique et de la polarisation de surface sur la constante diélectrique des nanoparticules de Si aux faibles énergies.

σ ($\emptyset$)	Confinement quantique		Polarisation de surface	
	β (nm)	l (nm)	$\epsilon_{\text{surface}}$	d_{surface} (nm)
1.00	0.55		8.99	
1.05	0.60		8.82	
1.10	0.72	1.00	8.37	1.50
1.15	0.93		7.71	
1.20	1.22		7.16	

TABLE 5.6: Valeurs du nombre effectif d'électrons par atome de Si n_{eff} de nanoparticules (*NP-Si*) dans la silice participant aux transitions entre 1.0 eV et 5.9 eV, d'après les approximations de mélange de MAXWELL-GARNETT (*MG*) et MAXWELL-GARNETT modifié (*MMG*) pour laquelle différentes valeurs de dispersion en taille σ sont considérées.

Test N°	Echantillon	$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	$\bar{R}$ (nm)	EMA	σ ($\emptyset$)	n_{eff} ($\emptyset$)
				MG	1.00	2.56
				MMG	1.10	2.25
1	{ <i>NP-Si</i> + SiO ₂ }	5.04	≈ 1.50	MMG	1.20	1.61
				MMG	1.30	1.13
				MMG	1.40	0.74

Ce résultat semble donc confirmer le décalage en bloc de la fonction diélectrique qui a été relevé sur la figure 5.5 mais aussi dans le tableau 5.4 à partir des valeurs de E et E^{04} . Pour $1.05 \leq \sigma \leq 1.20$, le nombre effectif d'électrons que nous déterminons à chaque fois est légèrement inférieur à la valeur calculée par GALLAS *et al.* qui ont trouvé $n_{\text{eff}} = 2.42$ pour des nanocristaux d'un diamètre moyen de 4.5 nm dans SiO₂ [38]. Nous attribuons en partie cet écart à la plus petite taille des nanoparticules dans notre cas. Il faut toutefois souligner qu'au-delà de $\sigma = 1.20$, la valeur trouvée pour n_{eff} est très diminuée par rapport aux références a-Si et c-Si, ce qui ne serait pas physiquement cohérent au regard de la nature et de la taille moyenne des nanostructures analysées ici.

Nous avons montré à la figure 5.4 que l'analyse préliminaire de la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ permet de relever les signatures éventuelles des points critiques du silicium nanométrique. Ainsi d'après cette figure seule la contribution de E_2 est visible sur le spectre de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$. Cela s'est également traduit sur la fonction diélectrique imaginaire ϵ_i des nanoparticules de Si par la présence de E_2 uniquement. Hormis le spectre trouvé par

TABLE 5.7: Tableau récapitulatif des valeurs prises par les paramètres A_i , C_i , E_i , E_g et ϵ_r (à 1 eV) décrivant la fonction diélectrique de nanocristaux de Si, d'après différents auteurs. La déviation standard σ est évaluée à partir de la forme distribution de taille fournie par les histogrammes TEM correspondants. Le paramètre C est évalué à partir d'une déconvolution de la fonction diélectrique imaginaire en utilisant plusieurs oscillateurs de LORENTZ. Le symbole « * » signifie que l'énergie de gap associée n'est pas en réalité le gap fondamental E_g mais le gap optique E^{04} . A et E sont respectivement l'amplitude et l'énergie de transition de la fonction diélectrique imaginaire. ϵ_0 est la constante diélectrique réelle à 1 eV. A titre de comparaison, les paramètres de matériaux de référence tels que a-Si, c-Si et pc-Si sont également donnés. FB : FOROUHI-BLOOMER.

Auteurs	R (nm)	f (%)	EMA	Calcul de $\tilde{\epsilon}$	σ estimé ($\emptyset$)	A_i ($\emptyset$)	C_i (eV)	E_i (eV)	E_g (eV)	ϵ_r ($\emptyset$)
Ce travail	1.50	5.0	MMG	$\lambda - \text{par} - \lambda$	1.20	20.2	2.07	4.65	2.40*	8.99
Losurdo <i>et al.</i> [37]	1.50	38	BEMA	FB	1.20 – 1.30	34.0	3.05	3.80	1.97	10.6
Gallas <i>et al.</i> [48]	2.00	29	BEMA	λ -par- λ	1.15 – 1.20	13.2	0.75	3.58	1.97*	12.2
Alonso <i>et al.</i> [49, 186]	2.10	18	BEMA	λ -par- λ	1.20 – 1.30	0.96	0.58	5.25	—	—
Ding <i>et al.</i> [64]	2.30	17	MG	FB	—	19.8	0.53	3.54	1.74	10.3
Alonso <i>et al.</i> [49]	2.35	20	BEMA	λ -par- λ	1.20 – 1.35	5.98	1.98	3.58	2.09	6.02
c-Si [1, 23]	—	—	—	—	—	4.61	1.80	4.39	1.12	12.4
pc-Si [28, 23]	—	—	—	—	—	24.4	0.24	3.42	—	—
a-Si [28, 23]	—	—	—	—	—	24.6	0.75	3.74	—	—
						32.2	0.44	4.26	—	—
						4.77	1.22	5.39	—	—
						17.3	0.67	3.51	—	—
						30.6	1.05	4.11	—	—
						4.44	0.79	5.37	—	—
						29.9	2.24	3.72	1.39	—

DING *et al.* pour des nanocristaux de 4.6 nm de diamètre, les courbes de ϵ_i prévoient, en général, un lissage [49, 38] voire une disparition [29] de ce pic pour ces tailles de nanocristaux de Si (cf. figures 1.8 et 5.1).

Dans le tableau 5.7 nous récapitulons les paramètres décrivant quelques fonctions diélectriques obtenues pour les nanoparticules de Si ayant une taille $2\bar{R}$ qui varie entre 3 [37] et 4.7 nm [49] d'après les différents groupes dont nous avons déjà présenté les résultats dans les figures 1.8 et 5.1. Les fonctions diélectriques correspondantes ont été déconvoluées en différents oscillateurs de LORENTZ. Nous avons ensuite évalué les valeurs des cinq paramètres importants – A_i , C_i , E_i , E_g et ϵ_r (à 1 eV) – décrivant la fonction diélectrique de nanocristaux de Si, de manière analogue à ce qui a été effectué dans le tableau 5.4. La déviation standard σ a été estimée à partir des formes de distribution de taille fournies par les histogrammes *TEM* correspondants. Le tableau montre que σ varie sensiblement d'un travail à un autre mais qu'il est toujours compris dans l'intervalle $1.15 < \sigma < 1.35$. Ce tableau indique qu'ALONSO *et al.* ont obtenu des amplitudes de ϵ_i considérablement réduites par rapport aux résultats d'autres auteurs, en particulier ceux de DING *et al.* [64] et de GALLAS *et al.* [38], qui ont caractérisé des nanocristaux de Si ayant des tailles très voisines. Cependant, nous avons montré à la sous-section que 5.3.2 que seules des valeurs de dispersion en taille σ très grandes – supérieures à 1.40 dans notre cas – conduisent à de telles amplitudes (cf. figure 5.5 et tableau 5.4). Or ce n'est pas le cas de la référence [49], au regard des distributions de taille associées aux nanocristaux de Si. D'autres effets tels que la porosité pourraient avoir un rôle dans la chute drastique de l'amplitude mais nous ne les avons pas relevés dans la publication correspondante. En effet, d'après ces auteurs le confinement quantique constitue le (seul) facteur à considérer dans cette baisse d'amplitude. Cette observation démontre l'importance de la prise en compte de la distribution de taille et de ses éventuels effets dans la modélisation ellipsométrique des propriétés optiques des nanocristaux de Si.

Dans les lois de mélange de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT, la fraction volumique des nanoparticules est le paramètre implicitement lié à la taille dont nous disposons pour modéliser leur propriétés optiques. Mais la seule utilisation de cette grandeur dans la modélisation ne serait pas suffisante et il faudrait prendre en compte des valeurs taille moyenne $\bar{R}$ et surtout de dispersion en taille σ , fournies par le *TEM*¹¹. Intéressons-nous à présent à l'application du modèle de MMG au cas des nanoparticules de Si dans la couche **SR_Q–5**.

5.4 Application du modèle MMG à des nanoparticules de Si dans une couche SiN_x

Dans cette section, le modèle de MMG tenant compte de la distribution de taille est appliqué à la couche **SR_Q–5** qui contient des nanoparticules dont le rayon moyen avoisine $\bar{R} \approx 1.0$ nm. Une démarche analogue à celle effectuée dans la section 5.3 est entreprise. La fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ de la couche entière est déterminée par

11. Nous ne parlons pas ici des formules de dispersion qui permettent de relier d'autres paramètres, tels que l'énergie de *gap*, à la taille des nanoparticules.

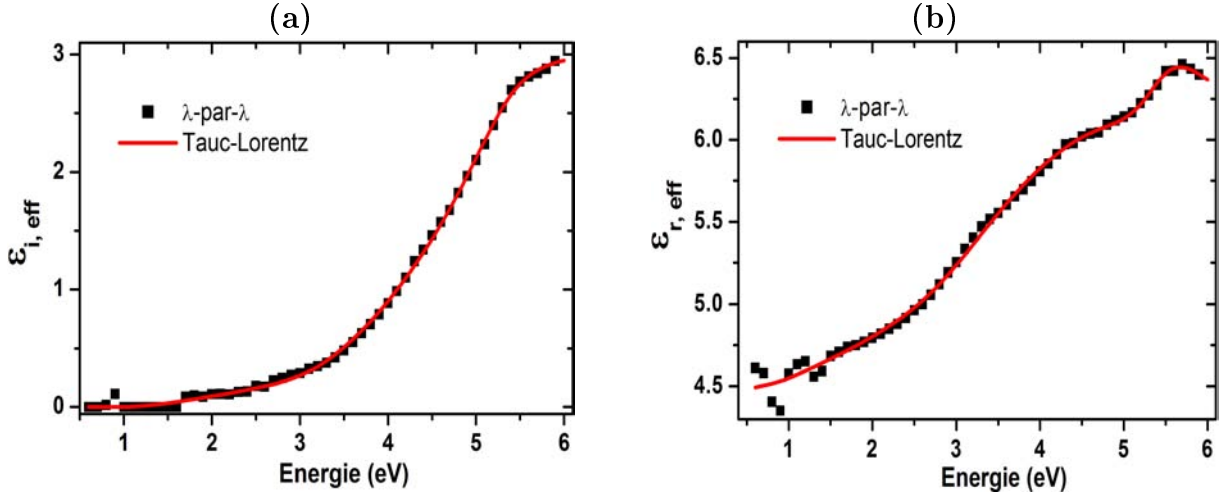


FIGURE 5.9: Fonction diélectrique effective (a) imaginaire et (b) réelle de la couche **SR_Q-5** obtenue par inversion directe $\lambda - \text{par} - \lambda$ (■). Un ajustement avec un oscillateur de TAUC-LORENTZ (ligne rouge) permet de vérifier qu'elle est bien KRAMERS-KRONIG-consistent.

inversion λ -par- λ puis analysée. Les simulations présentées indiquent, que dans le cas du nitrure de silicium, l'élargissement σ de la distribution de taille a des effets similaires à ceux observés précédemment sur la fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans la matrice de silice. Nous montrons que les variations sont toutefois moins marquées dans le cas présent.

5.4.1 Fonction diélectrique effective de la couche composite

La fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ des nanoparticules de Si dans **SR_Q-5** est déterminée par un calcul point-par-point comme nous l'avons évoqué auparavant. La figure 5.9 montre le résultat d'inversion obtenu. Il peut être noté que cette courbe présente quelques sauts aux faibles énergies (entre 0.6 et 1.5 eV), en particulier sur le spectre de $\epsilon_{r,\text{eff}}^{\text{mod}}$ ainsi que sur celui de $\epsilon_{i,\text{eff}}^{\text{mod}}$ dans une moindre mesure. Ces artéfacts peuvent biaiser l'évaluation correcte de la fonction diélectrique dans cette région. De plus, la présence de telles discontinuités ne garantit pas toujours l'obtention de fonctions diélectriques « physiques » obéissant aux relations de KRAMERS-KRONIG. Pour ce faire, nous ajustons les fonctions optiques avec un oscillateur de TAUC-LORENTZ à 4 oscillateurs. Avec ce dernier les discontinuités relevées antérieurement n'apparaissent plus sur le spectre de la fonction diélectrique effective, et il est alors possible de retrouver presque identiquement les formes de parties réelle et imaginaire de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ déduites par l'inversion directe (cf. figure 5.9). C'est cette dernière fonction diélectrique effective qui est employée dans la suite. La valeur du χ^2 obtenue après une telle méthode d'ajustement est de 0.22, ce qui est acceptable.

Sur la figure 5.10 nous exposons, en plus de la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ de la couche **SR_Q-5** évaluée à partir du modèle optique comme expliqué ci-dessus, la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$ d'un mélange de MAXWELL-GARNETT simulé avec les mêmes proportions {matrice Si_3N_4 (89.8%) + inclusions de c-Si (10.2%)} que **SR_Q-5** ainsi que

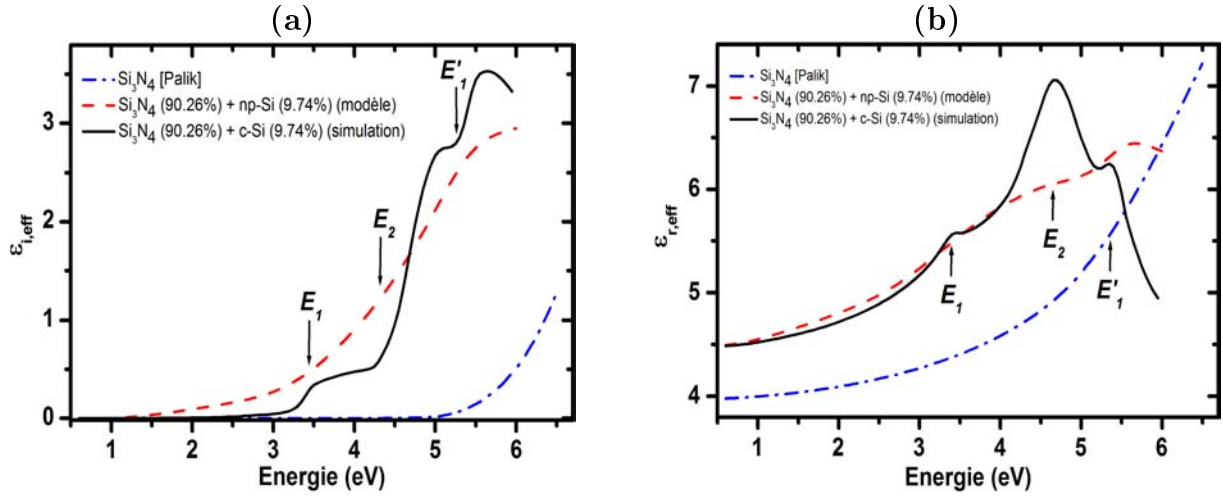


FIGURE 5.10: Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ de la couche **SRQ-5** ($f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$, $\bar{R} \approx 1.0$ nm) déduite du modèle optique, comparée d'une part à la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$ d'un mélange de MAXWELL-GARNETT simulé avec les mêmes proportions {matrice de Si_3N_4 + inclusions de c-Si} que **SRQ-5**, et d'autre part à la fonction diélectrique du nitrure de silicium $\tilde{\epsilon}_{\text{Si}_3\text{N}_4}$.

la fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ du nitrure de silicium [23], à titre de comparaison.

Des remarques analogues à celles effectuées pour la fonction diélectrique effective de nanoparticules dans la silice à la sous-section 5.3.1 peuvent également être transposées dans le cas de cet échantillon. La figure 5.10 (b) indique que les amplitudes de la partie réelle de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ et $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$ sont plus importantes que celles du nitrure de silicium $\tilde{\epsilon}_{\text{Si}_3\text{N}_4}$. Le seuil d'absorption présenté par les courbes $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$ et $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$ est, quant à lui, significativement décalé vers les faibles énergies par rapport au nitrure de silicium référencé [cf. figure 5.10 (a)]. De plus, comparativement à la fonction diélectrique effective $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$, il n'y a pas de structures aussi saillantes sur le spectre de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$, spécifiquement à la position des points critiques E_2 et E'_1 . Toutefois le comportement optique observé autour de l'énergie de transition E_1 , semble indiquer la présence d'une certaine contribution de cette transition à la fonction diélectrique effective. Ces comportements optiques différents s'expliquent par la présence d'un excès de silicium qui est sous forme nanocristalline (cas de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{mod}}$) ou monocristalline (cas de $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}^{\text{sim}}$).

Nous avons montré à la section 4.1.2 que la fraction volumique des nanoparticules de Si dans l'échantillon **SRQ-5** extraite par la modélisation dans la gamme de transparence du film est de 10.2% (cf. tableau 4.2). De manière alternative, la spectrométrie RBS a donné comme fraction volumique de nanoparticules une valeur égale à 9.34% (cf. tableau 4.1). Les valeurs obtenues par RBS et ellipsométrie sont plutôt en bon accord. Dans ce qui suit, nous utilisons la fraction volumique déduite par ellipsométrie.

TABLE 5.8: Variation avec la dispersion en taille σ des différents paramètres caractéristiques A , C , E , E^{04} et ϵ_0 de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si ($f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$, $\bar{R} \approx 1.0$ nm) dans la couche **SR_Q-5**. C est pris comme étant la largeur à mi-hauteur de ϵ_i . A est l'amplitude et E l'énergie de transition de la fonction diélectrique imaginaire. E^{04} est l'énergie de *gap* optique et ϵ_0 la constante diélectrique réelle à 1 eV.

$\bar{R}$ (nm)	$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	σ ($\emptyset$)	A ($\emptyset$)	C (eV)	E (eV)	E^{04} (eV)	ϵ_0 ($\emptyset$)
1.00	10.2	1.00	29.2	1.85	3.50	1.33	12.2
		1.05	28.5	1.88	3.55	1.33	12.1
		1.10	26.8	1.96	3.60	1.34	11.7
		1.15	24.4	2.09	3.65	1.35	11.1
		1.20	21.9	2.89	3.70	1.36	10.5
		1.25	19.4	—	3.75	1.37	9.76
		1.30	17.3	—	3.85	1.38	9.09
		1.35	15.4	—	3.95	1.39	8.45
		1.40	13.9	—	4.05	1.40	7.86

5.4.2 Evolution avec la dispersion en taille de la fonction diélectrique

■ Influence de σ sur la fonction diélectrique

La figure 5.11 présente l'évolution de la fonction diélectrique réelle ϵ_r et imaginaire ϵ_i des nanoparticules de Si dans la couche **SR_Q-5**. En accompagnement, le tableau 5.8 donne l'influence de la déviation standard σ sur les différents paramètres A , C , E , E^{04} et ϵ_0 caractéristiques de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si.

Nous observons également ici des effets similaires (réduction de l'amplitude de la fonction diélectrique, accroissement de l'élargissement de ϵ_i et décalage vers le bleu du pic de transition ainsi que de l'énergie de *gap* de ϵ_i) à ceux décrits précédemment pour les nanoparticules de Si dans la silice. Notons cependant que les amplitudes de variation observées ici sont sensiblement plus faibles que celles relevées dans le cas précédent. Cela serait dû à la nature de la matrice (nitrure de silicium au lieu de silice) ou encore à d'autres facteurs relatifs aux nanoparticules de Si tels que leur fraction volumique ou leur taille. Nous avons déjà donné à la sous-section 5.3.2 une interprétation à l'évolution de la fonction diélectrique des nanoparticules sous l'effet de σ . Elle demeure valide dans le cas présent.

■ Influence de σ sur le coefficient d'absorption

La figure 5.12 donne l'évolution du coefficient d'absorption α des nanoparticules de Si dans **SR_Q-5**, pour différentes valeurs de σ . Le coefficient d'absorption des nanoparticules n'a pas de structures marquées et se rapproche de celui du silicium amorphe. L'effet du

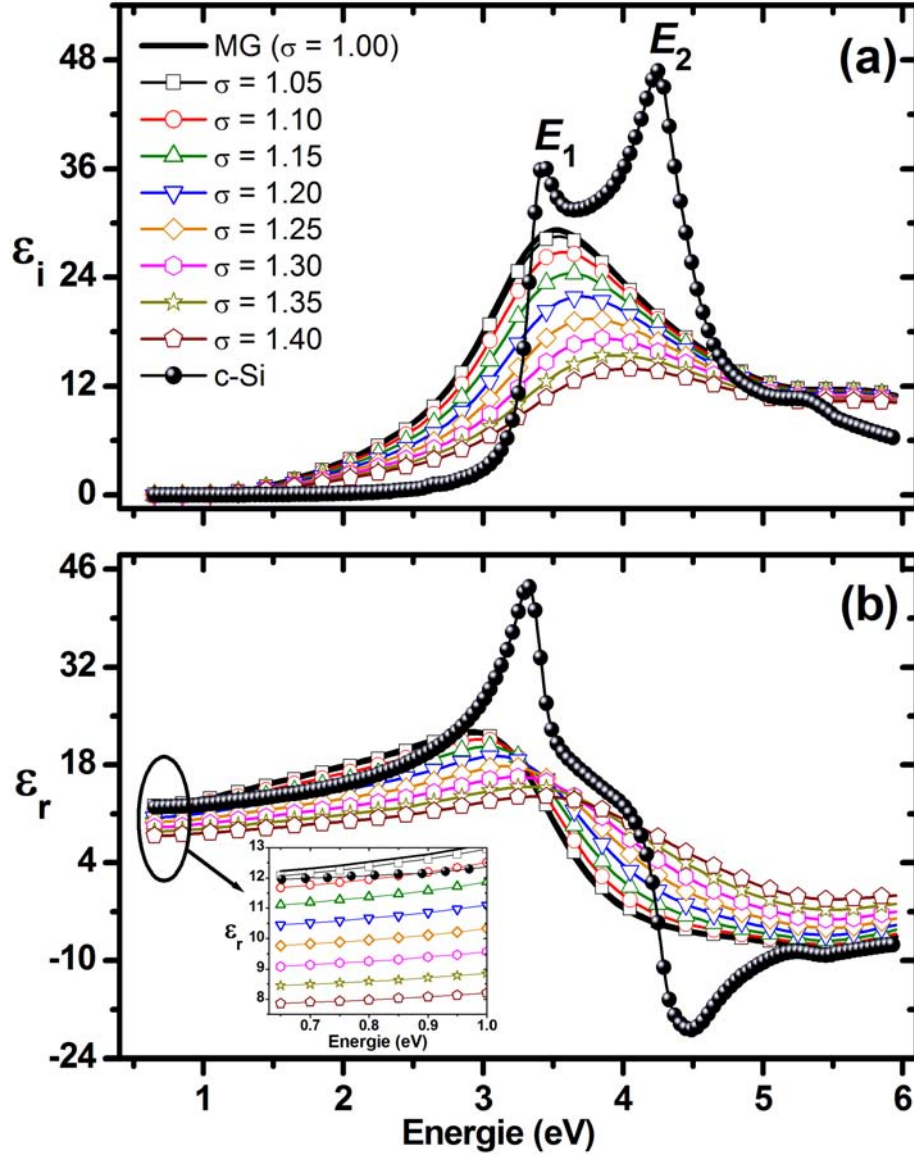


FIGURE 5.11: Evolution de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si ($f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$, $\bar{R} \approx 1.0$ nm) dans l'échantillon **SR_Q-5** (a) réelle et (b) imaginaire d'après les formules de MAXWELL-GARNETT et MMG pour différentes valeurs de σ ($1.05 < \sigma < 1.40$). Encart : Evolution de la constante diélectrique réelle aux faibles énergies.

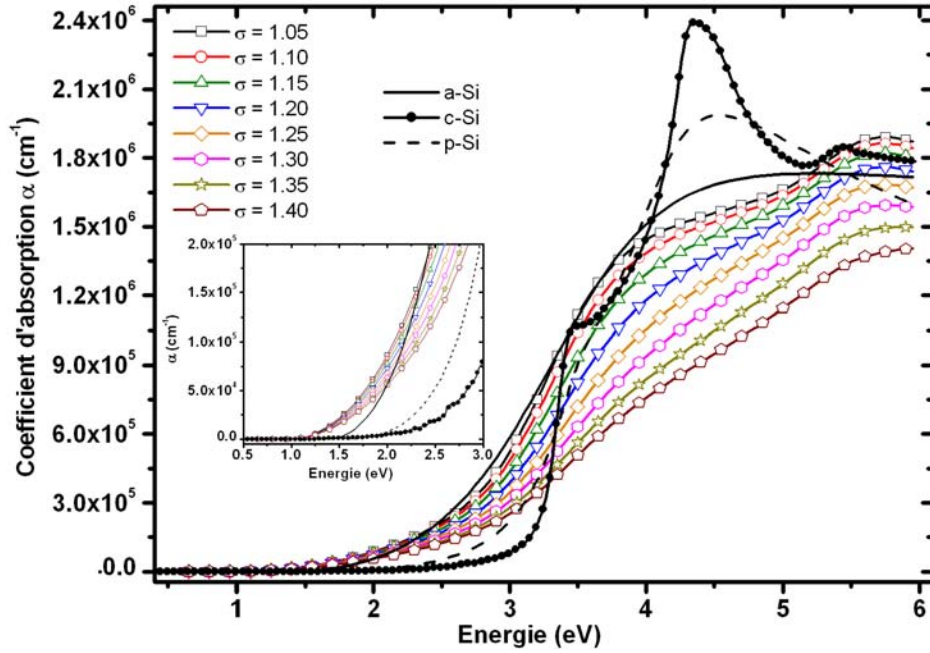


FIGURE 5.12: Evolution du coefficient d'absorption α des nanoparticules de Si dans le film **SR_Q-5** pour différentes valeurs de dispersion en taille σ . L'encart montre le comportement de α dans la gamme [1.5 eV – 3.0 eV]. Les coefficients d'absorption du silicium amorphe (a-Si), cristallin (c-Si) et polycristallin (p-Si) sont donnés comme référence.

paramètre σ est visible à partir de 2.5 eV. Lorsque σ augmente, le courbe de α est soumise à des variations similaires à celles décrites précédemment pour la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules et illustrées par la figure 5.11.

■ Comparaison entre les distributions de taille gaussienne et lognormale

La figure 5.13 présente une comparaison des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans l'échantillon **SR_Q-5** calculée à partir des distributions de taille gaussienne ($\sigma_G = 0.25$ nm) et lognormale (avec $\sigma = 1.25$ et 1.30). Les deux valeurs de σ de la distribution de lognormale ont été choisies de telle sorte que leurs pics de probabilité de densité $P_{\max}$ encadrent celui de la distribution gaussienne pour $\sigma = 0.25$ ¹².

Cette figure suggère que les deux types de distribution de taille conduisent à des fonctions diélectriques ayant des évolutions similaires. Nous pouvons remarquer que, par rapport à la distribution lognormale, la gaussienne surestime légèrement l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire autour du pic de résonance [cf. figure 5.13 (a)]. Un écart sensible est également observé entre les deux formes de distribution quant à l'amplitude de la fonction diélectrique réelle, particulièrement aux faibles énergies [cf. figure 5.13 (b)]. De plus la position du pic de résonance est très légèrement décalée vers le rouge dans le

12. Transposer les schémas de la figure 5.3 à un rayon $\bar{R} = 1$ nm.

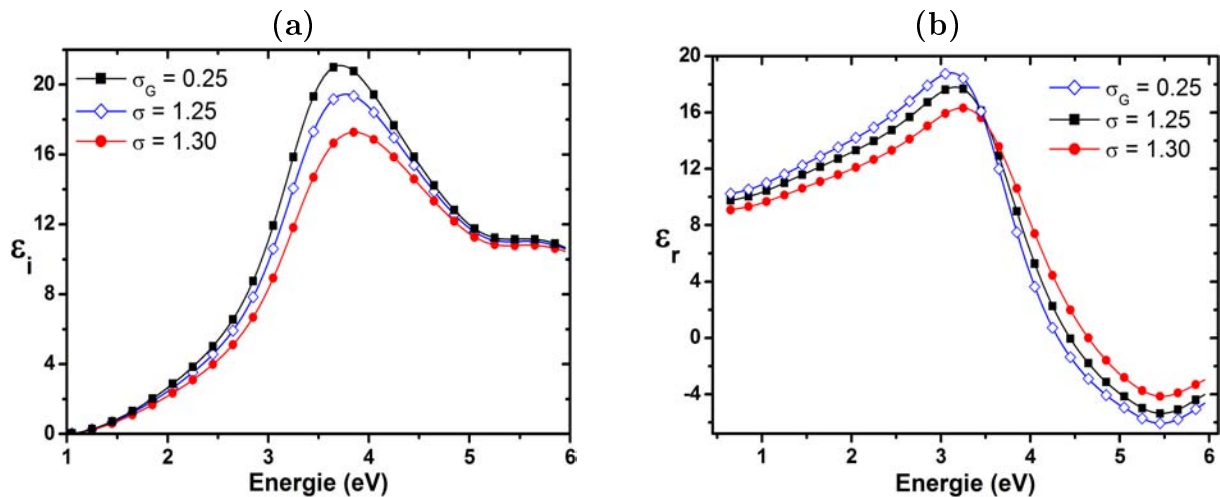


FIGURE 5.13: Comparaison entre les parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans la couche **SRQ-5** calculée à partir des distributions de taille gaussienne ($\sigma_G = 0.25$ nm) et lognormale ($\sigma = 1.25, 1.30$).

cas d'une distribution gaussienne par rapport à une distribution lognormale [cf. figure 5.13 (a)]. Nous expliquons ces comportements optiques différents par la forme de la distribution gaussienne qui de par son profil symétrique donne la même contribution aussi bien pour les plus petites et que pour les plus grandes tailles de nanoparticules. Ceci conduit à une amplitude substantiellement plus importante que celle obtenue à partir d'une distribution lognormale ayant une déviation standard équivalente.

5.4.3 Discussion des résultats

Le film **SRQ-5** se trouve deux rangs après la couche **SRQ-3** qui a un rapport de flux de gaz R_Q plus élevé (cf. tableau 4.2) et dont l'image *EF-TEM* est donnée à la figure 4.1. La taille moyenne des nanoparticules de Si dans ce dernier échantillon a été estimée à environ 4 nm. Un cliché *EF-TEM*, non présenté ici, de l'échantillon **SRQ-4** a montré la présence de nanoparticules beaucoup plus petites que dans **SRQ-3**. La taille des nanoparticules dans **SRQ-5** serait donc encore plus réduite. A partir des observations précédentes, elle a été estimée à 2 nm approximativement. Les nanoparticules étudiées ici ont un diamètre sensiblement inférieur à celui des nanoparticules implantées dans la silice et pour lesquelles nous avons supposé $\bar{R} \approx 1.5$ nm. De ce fait, cela peut nous conduire à penser que les valeurs de dispersion en taille σ évoluent dans un intervalle encore plus étroit. Néanmoins, une petite taille de nanoparticules n'induirait pas forcément une plus faible dispersion en taille σ . En effet, il a été souligné antérieurement que pour des nanocristaux de Si, déposés sur un substrat de InP et ayant un diamètre moyen de 1.52 nm, la largeur à mi-hauteur atteint 0.92 nm, alors que celle-ci vaut 0.64 nm pour des nanocristaux de 3.48 nm [72]. En outre, les histogrammes *TEM* publiés par IACONA *et al.* mettent bien en évidence la présence d'une distribution de taille pour des nanocristaux de Si de 1 nm de rayon dans une matrice de silice [143]. Ces diverses remarques justifient, quelque peu, l'utilisation

TABLE 5.9: Valeurs du nombre effectif d'électrons par atome de Si n_{eff} dans la couche **SR_Q–5** participant aux transitions entre 1.0 eV et 5.9 eV, d'après les approximations de mélange de MAXWELL-GARNETT (*MG*), BRUGGEMAN (*BEMA*) et MAXWELL-GARNETT modifié (*MMG*) pour laquelle différentes valeurs de dispersion en taille σ sont considérées.

Test N°	Echantillon	$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	$\bar{R}$ (nm)	EMA	σ ($\emptyset$)	n_{eff} ($\emptyset$)
2	SR_Q–5	10.2	1.00	<i>MG</i>	1.00	2.32
				<i>MMG</i>	1.10	2.20
				<i>MMG</i>	1.20	1.95
				<i>MMG</i>	1.30	1.67
				<i>MMG</i>	1.40	1.44
				<i>BEMA</i>	—	2.56

dans les simulations pour **SR_Q–5**, de la même gamme de valeurs de σ – comprise entre 1.05 et 1.40 – que dans le cas de la couche précédente de silice contenant les nanoparticules (cf. figure 5.5).

A l'opposé du comportement optique obtenu pour les nanoparticules implantés dans la silice étudiée à la section 5.3, la fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans **SR_Q–5** est marquée par la présence d'un pic de résonance proche de l'énergie de transition du pic E_1 du silicium cristallin (cf. figure 5.11). La prédominance de l'énergie de transition ressemblant à E_1 a également été observée en analysant la fonction diélectrique effective du film composite (cf. figure 5.10). Pour une même valeur de déviation standard σ , les variations rapportées ici dans la matrice de nitrure de silicium sont plus faibles par rapport à celles notées pour les nanoparticules dans la silice. Elles pourraient être dues en partie à la nature de matrice ou encore à la fraction volumique des nanoparticules de Si qui est deux fois plus importante dans la couche **SR_Q–5** par rapport à la couche de silice implantée. Toutefois, les mêmes tendances sont observées vis-à-vis de l'influence de σ sur la fonction diélectrique des nanoparticules de Si : lorsque la dispersion en taille s'élargit, nous assistons à une diminution de l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire et réelle, alors que dans le même temps il y a une augmentation de l'élargissement, de l'énergie de transition ainsi que du *gap* optique des nanoparticules. Les interprétations avancées à la sous-section 5.3.3 conserveraient également leur validité ici.

Le tableau 5.9 donne le nombre effectif d'électrons par atome de Si n_{eff} dans le film composite **SR_Q–5** participant aux transitions entre 1.0 et 5.9 eV, d'après les approximations de mélange de MAXWELL-GARNETT, BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT modifié pour laquelle les valeurs de dispersion en taille σ suivantes ont été prises en compte : $\sigma = 1.10, 1.20, 1.30$ et 1.40 . Pour rappel, n_{eff} atteint 2.35 et 2.43 dans le Si cristallin et amorphe respectivement pour des transitions interbandes ayant lieu entre 1.0 eV et 5.9 eV. Ce tableau montre que le nombre effectif d'électrons par atome de Si déduit par MAXWELL-

GARNETT ($n_{\text{eff}} = 2.32$) est légèrement inférieur à celui calculé à l'aide de BRUGGEMAN ($n_{\text{eff}} = 2.56$). De plus, lorsque la dispersion en taille σ augmente de 1.10 à 1.40, il se produit une diminution assez marquée de n_{eff} de 2.20 à 1.44. Ce dernier résultat semble donc indiquer un (faible) décalage en bloc de la fonction diélectrique lorsque la distribution de taille est prise en compte, d'après le modèle de MAXWELL-GARNETT modifié. Nous pensons toutefois qu'au-delà de $\sigma = 1.30$, la valeur du nombre effectif d'électrons serait trop réduite pour être physiquement acceptable.

Dans la figure 5.14 nous présentons une comparaison entre les spectres de la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules de Si dans la couche **SR_Q-5** (cf. test N°2) calculés par les approximations de mélange de BRUGGEMAN, MAXWELL-GARNETT et MAXWELL-GARNETT modifié, entre 2.0 eV et 4.0 eV. Les fonctions diélectriques imaginaires affichées par les deux premiers modèles sont décalées l'une par rapport à l'autre et ne semblent converger qu'en dessous de 2 eV. Le modèle de BRUGGEMAN donne une courbe de ϵ_i avec une amplitude légèrement supérieure et décalée vers les hautes énergies par rapport à MAXWELL-GARNETT : ceci s'expliquerait par la prise en compte de l'effet d'agrégation dans le calcul de la fonction diélectrique par BRUGGEMAN. En outre, il est intéressant de constater que pour une énergie de photon comprise entre 2.0 eV et 3.25 eV, la courbe de ϵ_i calculée par BRUGGEMAN évolue entre des « bornes limites » représentées par les spectres de ϵ_i dérivés à partir du modèle de MAXWELL-GARNETT modifié pour $\sigma = 1.15$ et $\sigma = 1.20$. Au-delà de 3.25 eV, l'effet d'agrégation serait encore la cause de la sous-estimation de l'amplitude de la fonction diélectrique imaginaire par MAXWELL-GARNETT relativement à BRUGGEMAN. Néanmoins une telle confrontation nous permet d'estimer que la dispersion en taille σ des nanoparticules de Si dans le film **SR_Q-5** varie entre 1.15 et 1.20. Ces valeurs de dispersion de taille sont réalistes et cohérentes au regard des propriétés physiques de l'échantillon ainsi que de la taille ($\bar{R} \approx 1.0$ nm) et de la fraction volumique ($f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$) des nanoparticules qu'il contient. Ainsi, dans le cas de cet échantillon, une courbe de fonction diélectrique imaginaire dont l'amplitude évoluerait en-dessous de celle déterminée par MAXWELL-GARNETT modifié avec $\sigma = 1.20$ devrait soulever quelques interrogations quant à la structure de l'échantillon et à la validité du modèle optique construit.

5.5 Etude comparative entre BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT modifié

L'utilisation de l'approximation des milieux effectifs de BRUGGEMAN ne donne pas d'information sur la dispersion en taille des nanoparticules. Nous montrons ci-dessous qu'une comparaison entre les propriétés optiques calculées par les modèles de BRUGGEMAN et de MAXWELL-GARNETT modifié (MMG), introduit à l'équation (5.2.6) de la section 5.2, pourrait donner une information sur la distribution de taille des nanoparticules. Pour ce faire, nous présentons ici les fonctions diélectriques imaginaires déterminées par ces différents modèles dans les cas des échantillons tests affichés dans le tableau 5.1.

5.5.1 Estimation de la dispersion en taille

La figure 5.14 compare les fonctions diélectriques imaginaires ϵ_i de nanoparticules de Si, dans les échantillons tests N°2, N°3, N°4, N°6, N°7 et N°8, obtenues par BRUGGEMAN, MAXWELL-GARNETT et MAXWELL-GARNETT modifié pour différentes valeurs de déviation standard σ de la distribution de taille lognormale.

Les différents schémas indiquent que les lois de MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN conduisent à des spectres de ϵ_i différents. Les écarts sont d'autant plus grands que la fraction volumique des nanoparticules augmente, de **SR_Q-5** ($f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$) à **SR_Q-1** ($f_{\text{NP-Si}} = 35.2\%$). Par ailleurs, en augmentant progressivement la valeur de σ du modèle *MMG*, nous observons que cela entraîne une diminution de l'amplitude de ϵ_i : un tel balayage permet de trouver deux valeurs de σ ($\sigma_{\min} - \sigma_{\max}$) dont les fonctions ϵ_i correspondantes encadrent la fonction diélectrique imaginaire calculée par BRUGGEMAN dans un domaine d'énergie de photon I qui soit le plus large possible. Dans les cas étudiés ici, l'intervalle I s'étend de 2.00 eV jusqu'à environ 3.00 eV. Les valeurs associées aux grandeurs $\sigma_{\min}$, $\sigma_{\max}$ et I sont collectées dans le tableau 5.10. Au-delà de 3.50 eV, il est difficile d'encadrer la fonction diélectrique imaginaire déterminée par BRUGGEMAN par des fonctions ϵ_i de MAXWELL-GARNETT modifié sur une large gamme d'énergie de photon. De plus le modèle *MMG* donne des spectres dont l'amplitude est sous-estimée et décalée vers le rouge par rapport à BRUGGEMAN. C'est l'effet d'aggrégation – que le modèle de BRUGGEMAN parvient à prendre en compte – qui explique en partie les écarts observés entre ces deux modèles vers les hautes énergies.

TABLE 5.10: Valeurs de déviations standards $\sigma_{\min}$ et $\sigma_{\max}$ du modèle *MMG* permettant d'encadrer la fonction diélectrique imaginaire calculée par la formule de BRUGGEMAN dans l'intervalle d'énergie donné par I .

Test N°	Echantillon	$f_{\text{NP-Si}}$ (%)	$\sigma_{\min}$ ($\emptyset$)	$\sigma_{\max}$ ($\emptyset$)	I
2	SR_Q-5	10.2	1.15	1.20	2.00 eV – 3.35 eV
3	SR_Q-8	13.7	1.20	1.25	2.00 eV – 3.25 eV
4	SR_Q-4	16.8	1.25	1.30	2.00 eV – 3.15 eV
5	SR_Q-7	19.4	1.25	1.30	2.00 eV – 3.00 eV
6	ST_r-8	21.5	1.25	1.30	2.00 eV – 3.15 eV
7	SR_Q-3	26.6	1.25	1.30	2.00 eV – 3.05 eV
8	SR_Q-1	35.2	1.30	1.35	2.00 eV – 3.10 eV

Comme nous pouvions nous y attendre, le tableau montre que les valeurs de $\sigma_{\min}$ et $\sigma_{\max}$ augmentent légèrement avec la fraction volumique des nanoparticules. Même pour les plus grandes fractions volumiques (**SR_Q-1** avec $f_{\text{NP-Si}} = 35.2\%$), nous n'obtenons pas de valeurs de σ supérieures à 1.40. Des tests supplémentaires sur d'autres échantillons permettront de savoir si σ peut atteindre des valeurs aussi élevées.

Néanmoins, les valeurs de $\sigma_{\min}$ et $\sigma_{\max}$ déduites semblent cohérentes avec la réalité physique des échantillons analysés. Ainsi par exemple, dans le cas de l'échantillon **SR_Q-3**,

nous montrons dans le tableau 5.10, que la dispersion en taille des nanoparticules fluctue entre 1.25 et 1.30. Cette observation est en assez bon accord avec l'image *TEM* présentée à la figure 4.1 (c) pour l'échantillon correspondant¹³. En outre, dans le cas de l'échantillon **SR_Q-5**, que nous avons exploré en détail à la section 5.4, le tableau 5.10, indique que la déviation standard σ de la distribution de taille des nanoparticules varie entre 1.15 et 1.20. Cette valeur est acceptable au regard de la petite taille des nanoparticules ($\bar{R} \approx 1$ nm, que nous avons assumé).

5.5.2 Estimation de la taille moyenne

La figure 5.15 confronte les fonctions diélectriques imaginaires ϵ_i des nanoparticules de Si, dans l'échantillon test N°5 (**SR_Q-7**), évaluées par BRUGGEMAN, MAXWELL-GARNETT et MAXWELL-GARNETT modifié pour différentes valeurs de σ et σ_G , respectivement dans les cas de distributions de taille lognormale [figure 5.15 (a)] et gaussienne [figure 5.15 (b)].

D'après la figure 5.15 (a), les valeurs de $\sigma_{\min}$ et $\sigma_{\max}$ fluctuent entre 1.25 et 1.30. Cela est en assez bon accord avec la distribution de taille de nanoparticules dans cet échantillon qui est donnée par l'histogramme de l'image *TEM* de la figure 4.1 (d). En effet, sur cet histogramme, nous observons que la distribution de taille des nanoparticules est centrée autour de 3 nm et varie entre 2 et 4.5 nm. Or la figure 5.3 (b), nous signale que pour avoir des tailles comprises entre 2 et 4.5 nm, il faut que σ varie entre $\sigma = 1.15$ au moins et $\sigma = 1.25$ au plus. Par la modélisation, nous trouvons un intervalle de σ légèrement plus grand, ce qui peut s'expliquer, en partie, par la taille de la sonde employée. Compte tenu de cela, l'écart de σ entre le *TEM* et l'ellipsométrie reste cependant acceptable.

En outre, la figure 5.15 (b) compare, entre autres, les modèles de BRUGGEMAN et de MAXWELL-GARNETT modifié, en considérant cette-fois ci une distribution de taille gaussienne des nanoparticules. Nous avons montré, dans le cas de l'échantillon **SR_Q-5**, que les distributions gaussienne et lognormale conduisent à des évolutions similaires ; des différences sensibles résidant cependant dans les amplitudes et énergies de résonance correspondantes (cf. section 5.4.2). En procédant comme expliqué précédemment pour la distribution lognormale, nous pouvons déduire des valeurs de $\sigma_{G,\min}$ et $\sigma_{G,\max}$ pour la distribution gaussienne sur une assez large gamme d'énergie de photon. La figure 5.15 (b) suggère que dans l'intervalle d'énergie de photon $2.00 < E(\text{eV}) < 3.00$, le spectre de ϵ_i calculé par BRUGGEMAN fluctue entre les fonctions diélectriques correspondantes à $\sigma_{G,\min} = 0.45$ nm et $\sigma_{G,\max} = 0.50$ nm du modèle MMG. Il est intéressant de noter que les auteurs de la référence [39] qui ont réalisé l'histogramme *TEM* [cf. figure 4.1 (d)] ont déduit à partir de la distribution de taille gaussienne, un écart-type de 0.6 nm, légèrement supérieur au nôtre !

Pour aller plus loin, nous savons, de par la définition de la déviation standard d'une distribution gaussienne, que le rayon moyen $\bar{R}$ et la dispersion en taille σ_G peuvent être reliés par la relation approchée suivante :

$$\boxed{\bar{R} \approx 4 \times \sigma_G}, \quad (5.5.1)$$

13. La figure 5.3 peut donner un aperçu de l'étalement de la distribution de taille lorsque σ est égale à 1.25 et 1.30.

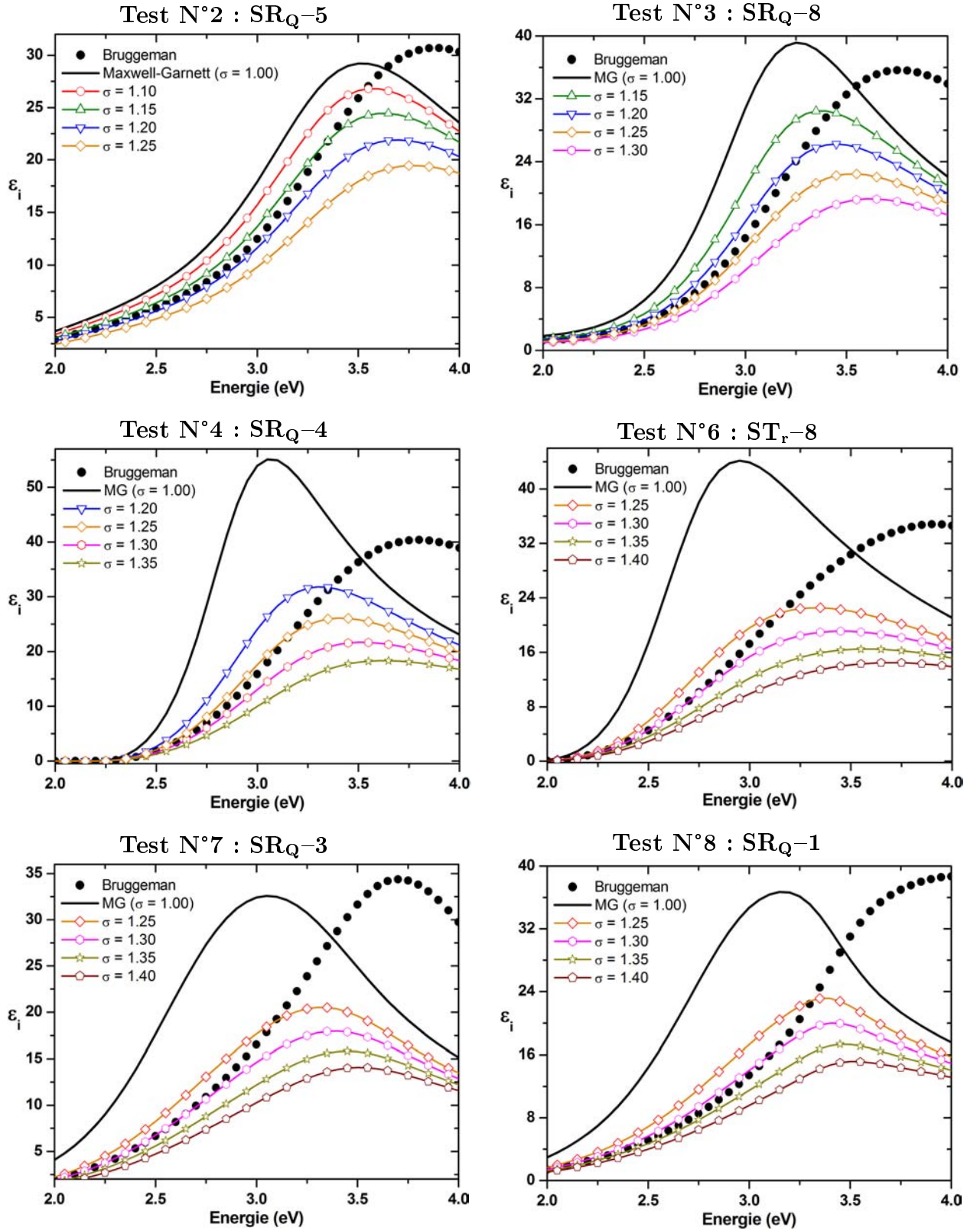


FIGURE 5.14: Comparaisons entre les fonctions diélectriques imaginaires de nanoparticules de Si, dans les échantillons tests N°2, N°3, N°4, N°6, N°7 et N°8, obtenues par BRUGGEMAN, MAXWELL-GARNETT et MAXWELL-GARNETT modifié pour différentes valeurs de σ (distribution de taille lognormale).

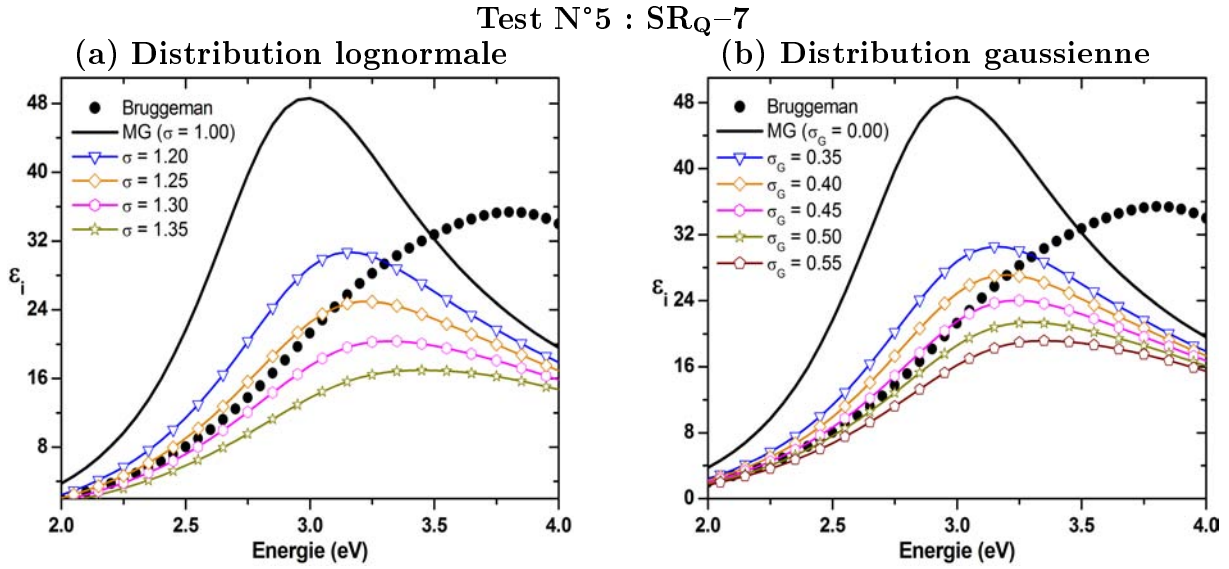


FIGURE 5.15: Comparaisons entre les fonctions diélectriques imaginaires de nanoparticules de Si, dans l'échantillon test N°5 **SR_Q-7**, obtenues par BRUGGEMAN, MAXWELL-GARNETT et MAXWELL-GARNETT modifié pour différentes valeurs de σ et σ_G , respectivement dans les cas d'une distribution de taille (a) lognormale et (b) gaussienne.

sachant que pour $\pm 4 \times \sigma_G$ nous sommes à 99.99% dans l'intervalle de confiance de la distribution de taille. En prenant successivement pour σ_G les valeurs de $\sigma_{G,\min}$ et $\sigma_{G,\max}$ données ci-dessus, nous trouvons un encadrement pour le rayon moyen des nanoparticules dans **SR_Q-7** : $1.8 < \bar{R}(\text{nm}) < 2$, en bon accord avec la valeur affichée par l'histogramme *TEM* de la figure 4.1 (d). Les résultats obtenus pour les autres échantillons ne sont pas présentés car nous ne disposons pas d'histogrammes déduits directement des clichés *EF-TEM*.

Toutes les observations de cette section impliquent donc la possibilité intéressante d'obtenir à la fois des estimations de la dispersion en taille (σ_G et σ) et, voire, de la taille moyenne $\bar{R}$, des nanoparticules contenues dans les couches de nitrure de silicium à partir de la modélisation ellipsométrique. Les analyses effectuées ci-dessus confortent la validité des fonctions diélectriques que nous avons obtenues par les différentes approximations de mélange existantes. Evidemment des tests supplémentaires sont nécessaires sur d'autres systèmes tels que des nanoparticules de Si dans une matrice de silice ou d'autres types de nanoparticules de semiconducteurs (Ge, II-VI, III-V). Une confrontation systématique entre les histogrammes de distribution de taille déduits du *TEM* et les évaluations extraites de la modélisation ellipsométrique permettrait de généraliser ou de montrer les limitations des hypothèses et calculs préliminaires qui viennent d'être présentés. Enfin, une extension de la méthode aux configurations multicouches de films composites ouvrirait un nouveau champ d'application à l'ellipsométrie. En effet pour de tels systèmes, il n'est pas possible d'obtenir la distribution de taille des nanoparticules par *EF-TEM* et de vérifier leur uniformité en taille : par ellipsométrie nous pourrions l'envisager, à condition de construire les modèles optiques corrects.

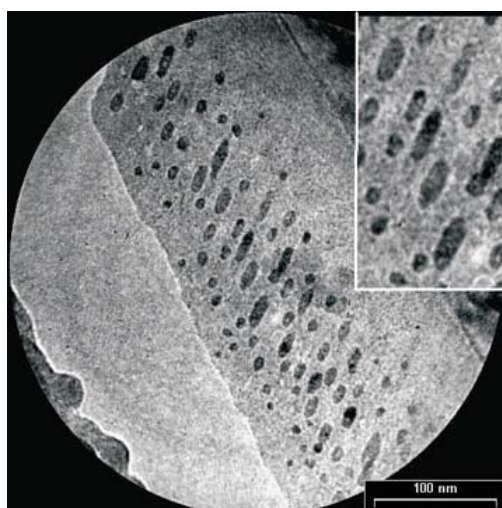


FIGURE 5.16: Image *TEM* présentant des nanostructures de cobalt sphériques et ellipsoïdales de diverses tailles implantées dans une matrice de silice, d'après GILLIOT *et al.* [7].

Remarque sur l'influence de la forme sur les propriétés optiques : Outre la taille des nanoparticules, leur forme constitue également un autre paramètre susceptible d'avoir une influence déterminante sur leurs propriétés optiques.

En utilisant les lois classiques de BRUGGEMAN et MAXWELL-GARNETT, il est généralement supposé que les nanoparticules de Si sont quasi-sphériques. Même si elle aboutit à de bons résultats de modélisation, cette simplification n'accroche pas toujours parfaitement à la topologie réelle de l'échantillon composite, comme illustrée par les images *TEM* (cf. figures 4.1 (a) et (c) en particulier). La prise en compte de l'influence de la forme des échantillons a lieu d'être, en particulier, dans le cas de nanostructures inclinées de forme oblate ou prolata. A titre d'illustration, la figure 5.16 montre une image *TEM* de nanostructures de cobalt. Sur ce cliché, il est possible de distinguer à la fois des formes sphériques et ellipsoïdales dont les tailles diffèrent également. Une telle anisotropie de forme entraîne une anisotropie optique qui est prise en compte dans le modèle optique par une généralisation de la loi de MAXWELL-GARNETT, comme cela a été effectué dans la thèse de M. GILLIOT [7]. Les images *TEM* de nos échantillons (cf. figure 4.1) montrent des topologies assez différentes de celle qui est présentée à la figure 5.16. De plus, nous avons effectué des mesures par variation de l'angle azimutal sur quelques échantillons qui ont donné des spectres quasiment identiques : les échantillons étudiés dans ce travail ne présentent pas d'anisotropie et l'hypothèse de quasi-sphéricité constitue une bonne approximation.

5.6 Bilan du Chapitre 5

Le chapitre 5 a traité de l'influence de la distribution de taille sur les propriétés optiques. Nous avons montré que la distribution de taille peut avoir une influence non négligeable à l'échelle nanométrique. De ce fait, son insertion dans la modélisation ellipsométrique des propriétés optiques du silicium nanométrique donne une description plus

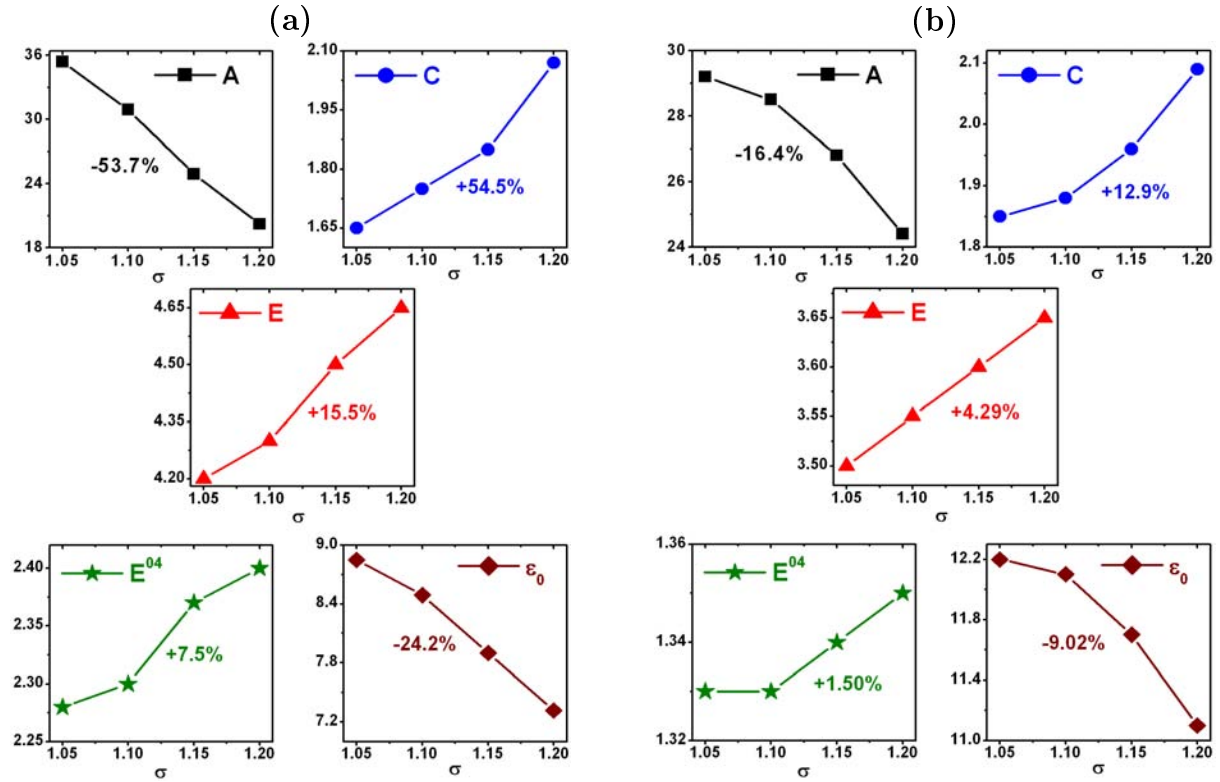


FIGURE 5.17: Evolution en fonction de la dispersion en taille σ des paramètres caractéristiques de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si (a) implantées dans une couche de silice avec $f_{\text{NP-Si}} = 5.04\%$ et $\bar{R} \approx 1.5$ nm ; (b) contenues dans la couche **SRQ-5** avec $f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$ et $\bar{R} \approx 1.0$ nm. A : amplitude, C : élargissement et E : énergie de transition de la fonction diélectrique imaginaire. E^{04} : énergie de *gap* optique et ϵ_0 : constante diélectrique réelle à 1 eV.

réaliste de la topologie du milieu composite. Nous avons introduit la notion de distribution de taille en étendant l'approximation de mélange de MAXWELL-GARNETT, initialement introduite par BÁNYAI-KOCH. Nous avons mis en évidence l'effet que peut avoir la déviation standard d'une distribution de taille sur les différents paramètres caractéristiques de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans des matrices diélectriques de silice et de nitrure de silicium : dans les deux cas, nous avons observé que lorsque σ croît, l'amplitude de la fonction diélectrique réelle et imaginaire diminue, alors qu'à l'opposé l'élargissement, l'énergie de *gap* et l'énergie de transition semblent augmenter. Les variations observées dans le cas de la couche de nitrure de silicium enrichi en silicium sont moins marquées, probablement du fait de la plus grande fraction volumique de nanoparticules qu'elle contient. La figure 5.17 rappelle les évolutions, en fonction de σ , des grandeurs caractéristiques de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si qui ont été relevées dans les deux systèmes composites étudiés. Nous avons également montré comment la prise en compte d'une distribution de taille permet, en quelque sorte, de fixer des « bornes limites » entre lesquelles la fonction diélectrique des nanoparticules de Si est amenée à varier.

♦ **Valorisation scientifique :** Une partie du travail réalisé et décrit dans ce chapitre a été publiée dans les références [189] et [190]. Certains résultats ont aussi fait l'objet de communications orales et par affiches (cf. Annexe B).

Chapitre 6

Caractérisation ellipsométrique de films multicouches nanostructurés

Dans ce chapitre, nous traitons de la caractérisation ellipsométrique de films multicouches composés d'un nombre défini de répétitions du type $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ ou $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ dans lesquelles les couches SiO_x et SiN_x ont la double particularité d'être à la fois ultraminces (*id est* d'avoir une épaisseur inférieure à 10 nm) mais aussi de contenir les nanoparticules de Si d'intérêt ! La première section du chapitre donne une présentation et une description concises des applications potentielles ainsi que des méthodes d'élaboration de tels films. Par la suite, deux résultats antérieurs aux nôtres sur la caractérisation ellipsométrique des nanoparticules de Si dans des multicouches sont présentés dans les cas de matrices de silice et de nitrure de silicium (section 6.1). La section d'après aborde l'effet d'interface qui est susceptible d'induire une dépendance en épaisseur de la couche diélectrique lorsque celle-ci a une épaisseur très mince (section 6.2). Puis, nous présentons les résultats obtenus concernant les propriétés structurales et optiques des systèmes multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ ainsi que des nanoparticules qu'ils contiennent (section 6.3). La quatrième section s'attache à exposer les résultats trouvés dans le cas des couches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ (section 6.4). Enfin le chapitre se termine par une discussion des comportements optiques dans les deux types de configuration multicouches exposées ici ainsi qu'une comparaison avec les propriétés optiques déterminées précédemment pour les films monocouches (section 6.5).

6.1 Etude ellipsométrique de systèmes composites multicouches ultraminces

6.1.1 Présentation et intérêts des systèmes multicouches

Les systèmes monocouches possèdent souvent une distribution de taille en nanoparticules plus ou moins étendue, comme nous l'avons évoquée à plusieurs reprises dans les chapitres 4 (cf. figure 4.1) et 5 (cf. section 5.1). Cette distribution peut conduire de ce fait à des propriétés optiques non optimales pour les applications recherchées : par exemple, elle peut être à l'origine de pics de photoluminescence assez larges ou encore avoir une

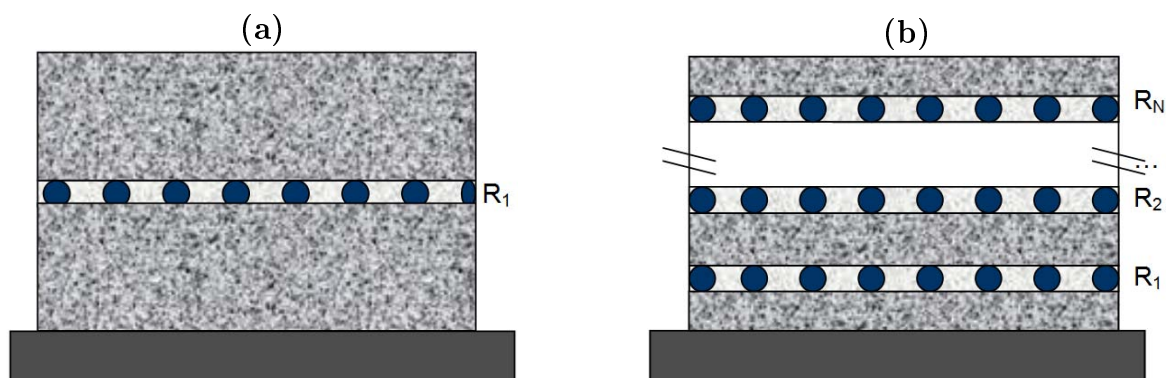


FIGURE 6.1: Modèle optique associé à un film multicouche avec (a) une répétition R_1 de l'ensemble {couche barrière/couche active}; (b) R_N répétitions de l'ensemble {couche barrière/couche active}. Les disques bleus foncés représentent les nanoparticules de silicium.

influence sur l'énergie associée au pic de PL aux basses températures [191, 192]. Les systèmes multicouches que nous étudions ici par ellipsométrie spectroscopique pourraient offrir, entre autres, la possibilité d'élaborer des nanoparticules ayant une (distribution en) taille uniforme comparativement aux monocouches, en contrôlant mieux la taille et la densité des nanoparticules. Il s'agit d'empilements périodiques d'une couche diélectrique de SiO_2 ou Si_3N_4 et d'une couche composite SiN_x ou SiO_x enrichi en silicium dans laquelle sont localisées les nanoparticules de Si. Les films SiN_x ou SiO_x sont les couches dites actives qui possèdent les propriétés d'émission, alors que les films diélectriques (stoechiométriques) représentent les couches barrières et ont pour rôle de limiter la taille des nanoparticules au moins dans la direction de croissance des films. Ce type de multicouches est également souvent dénommé *super-réseau* [193]. La figure 6.1 illustre les modèles optiques associés aux systèmes multicouches sous investigation dans ce chapitre.

Les systèmes multicouches composites présentent plusieurs avantages par rapport aux configurations monocouches des mêmes films [193]. D'un point de vue des applications, avec les multicouches il est envisageable de procéder à une « *ingénierie d'énergie gap* » des nanocristaux de silicium, ce qui aurait pour conséquence d'accroître significativement les performances des dispositifs opto-électroniques. En particulier le rendement de cellules photovoltaïques à multi-jonction serait ainsi porté à des valeurs supérieures à 30% [194, 195]. D'autres champs d'application intéressant de tels systèmes concernent la réalisation de nano-émetteurs tels que des diodes électroluminescentes à base de nanocristaux silicium ou encore la fabrication de microcavités optiques à base de miroirs de BRAGG [102, 196].

Comparativement à la spectroscopie de photoluminescence, la littérature ne contient que peu de travaux dédiés à la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique des systèmes multicouches contenant des nanoparticules de Si [71, 197, 198]. Nous verrons là encore que les résultats de modélisation montrent des tendances qui semblent contradictoires d'une étude à l'autre. Dans ce chapitre, nous mettrons bien sûr l'accent sur l'aspect de la caractérisation et de la modélisation ellipsométrique de tels films et des informations qui peuvent en être extraites.

TABLE 6.1: Nomenclature, épaisseurs et conditions (température et durée) de recuit des échantillons de types $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ et $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ayant fait l'objet d'investigations ellipsométriques dans ce chapitre. *RTA* : *Rapid Thermal Annealing* ; *RC* : Recuit Classique.

Nomenclature Echantillon	Epaisseurs escomptées (nm) $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ ou $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$	Conditions de recuit	
		Température (°C)	Durée (min)
SiO_{R_1}–E1	50/3	1100	RTA – 5
SiO_{R_1}–E2	50/4	1100	RTA – 5
SiO_{R_1}–E3	50/5	1100	RTA – 5
SiO_{R_1}–E4	50/6	1100	RTA – 5
$\text{SiO}_{\text{R}_{10}}$–E1	$(5/3) \times 10$	1100	RTA – 5
$\text{SiN}_{\text{R}_{10}}$–E1	$(20/8) \times 10$	1100	RC – 30
$\text{SiN}_{\text{R}_{10}}$–E2	$(20/8) \times 10$	1100	RC – 30

6.1.2 Description des méthodes d'élaboration de ces systèmes

Grâce aux deux collaborations que l'équipe Ellipsométrie entretient avec ses partenaires de l'INESS (Strasbourg) et de l'IJL (Nancy), l'opportunité enrichissante s'est présentée de pouvoir caractériser de tels films. Avec les premiers collaborateurs, deux films multicouches de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ont fait l'objet d'une étude ellipsométrique. Avec les collaborateurs de l'IJL, cinq systèmes multicouches du type $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ ont pu être analysés par la même technique. La nomenclature, la structure escomptée ainsi que les caractéristiques d'élaboration des diverses multicouches sont rappelées dans le tableau 6.1. Contrairement à ce qui a été fait pour plusieurs échantillons monocouches, nous n'avons pas pu participer directement au dépôt des systèmes multicouches. Pour autant, cela ne nous empêche pas d'avoir un intérêt pour les méthodes d'élaboration correspondants à de tels films et c'est pour cela que nous les décrivons succinctement ci-après.

A l'INESS, les multicouches ont été réalisées avec le même bâti *PECVD* employé pour confectionner les systèmes monocouches étudiés dans les chapitres précédents. La couche de nitrure de silicium enrichi en silicium a toujours pour précurseurs NH_3 et SiH_4 . En plus de ces deux gaz, l'enceinte de dépôt est également soumise à une arrivée de N_2O qui permet avec le silane de former la couche de silice. Par la suite, les échantillons sont recuits dans un four classique à 1100°C pendant 30 min sous Ar [104, 199].

A l'IJL, c'est la technique d'évaporation soit thermique (pour le dépôt de SiO_x) soit par canon à électrons (pour le dépôt de SiO_2) qui a été mise à profit [196]. Celle-ci est effectuée sous ultra-vide. La vitesse de dépôt des échantillons est contrôlée par une microbalance de quartz. Le substrat est maintenu à une température de 100°C pendant le dépôt. L'épaisseur de la couche barrière SiO_2 est fixée à une valeur nominale de 50 nm. Les échantillons sont recuits par *RTA* pendant 5 min à 1100°C sous N_2 .

Avant d'exposer nos résultats, nous avons jugé utile de présenter auparavant quelques récents travaux extraits de la littérature consacrés à la modélisation par ellipsométrie spectroscopique des propriétés optiques des nanoparticules de Si dans les systèmes multicouches.

6.1.3 Quelques résultats de modélisation de films multicouches (ultra)minces

■ Deux résultats récents d'analyses ellipsométriques extraits de la littérature

Nanocristaux de Si dans des multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ Parmi les travaux récents et intéressants ayant traités à la caractérisation ellipsométrique des super-réseaux, nous pouvons citer celui de ZHANG *et al.* [198]. Les auteurs ont élaboré des systèmes multicouches par évaporation réactive en faisant varier soit l'épaisseur de la couche active SiO_x contenant les nanoparticules de Si (échantillons *A*, *B*, *C* et *D* pour 2, 3, 5 et 6 nm respectivement), soit le nombre de répétitions du système multicouche (échantillons *E*, *F* et *B* pour 10, 20 et 40 périodes respectivement). Les différentes multicouches sont ensuite recuites sous N_2 pendant 1h à 1100°C.

Pour modéliser les propriétés optiques des nanoparticules, les auteurs ont eu recours à un modèle optique lourd avec 4 oscillateurs de LORENTZ combinés à une loi de mélange de MAXWELL-GARNETT. L'emploi de cette loi de mélange se justifie par les faibles fractions volumiques de nanocristaux de Si estimées qui varient de 1.9% (*sample A*), à 15.2% (*sample C*), jusqu'à 18.9% (*sample D*). La figure 6.2 reproduit les fonctions diélectriques obtenues par ces auteurs pour des nanocristaux dans différentes multicouches. Dans l'ensemble, les auteurs ont obtenu des fonctions diélectriques imaginaires marquées par la présence de 2 pics d'absorption. Sur la figure 6.2 (a), le pic E_1 est décalé vers le bleu par rapport au silicium cristallin ($E_1 \sim 3.4$) eV et ce décalage augmente avec la taille des nanocristaux : il vaut environ 0.1 eV pour les échantillons *A* et *B* puis atteint 0.2 eV pour les échantillons *C* et *D*. A l'opposé, la position du pic E_2 est décalé de 0.25 eV vers le rouge par rapport à c-Si mais il semblerait que sa valeur ne varie pas avec la réduction de la taille des nanocristaux. Les spectres de la figure 6.2 (b) confortent en partie les résultats affichés dans la figure précédente. En effet, le lecteur peut toujours remarquer la présence des deux pics caractéristiques des nanocristaux étudiés ici. L'augmentation du nombre de périodes de la multicouche n'affecterait pas l'énergie de transition de la fonction diélectrique imaginaire ni même son amplitude, hormis dans le cas de l'échantillon *B*, dont l'amplitude du pic ressemblant à E_1 est plus grande comparativement aux multicouches *E* et *F*.

Nanocristaux de Si dans des multicouches $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_x$ SO *et al.* ont étudié des multicouches comportant 20 bicouches $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiN}_x$ déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Les échantillons ont été ensuite recuits sous N_2 pendant 1 heure à 1100°C. Dans leurs multicouches, la taille des nanocristaux est égale à 3.0, 3.9 et 4.9 nm [71]. Les auteurs montrent qu'un modèle optique employant un seul oscillateur de TAUC-LORENTZ est suffisant pour modéliser la fonction diélectrique des nanocristaux de silicium. La fonc-

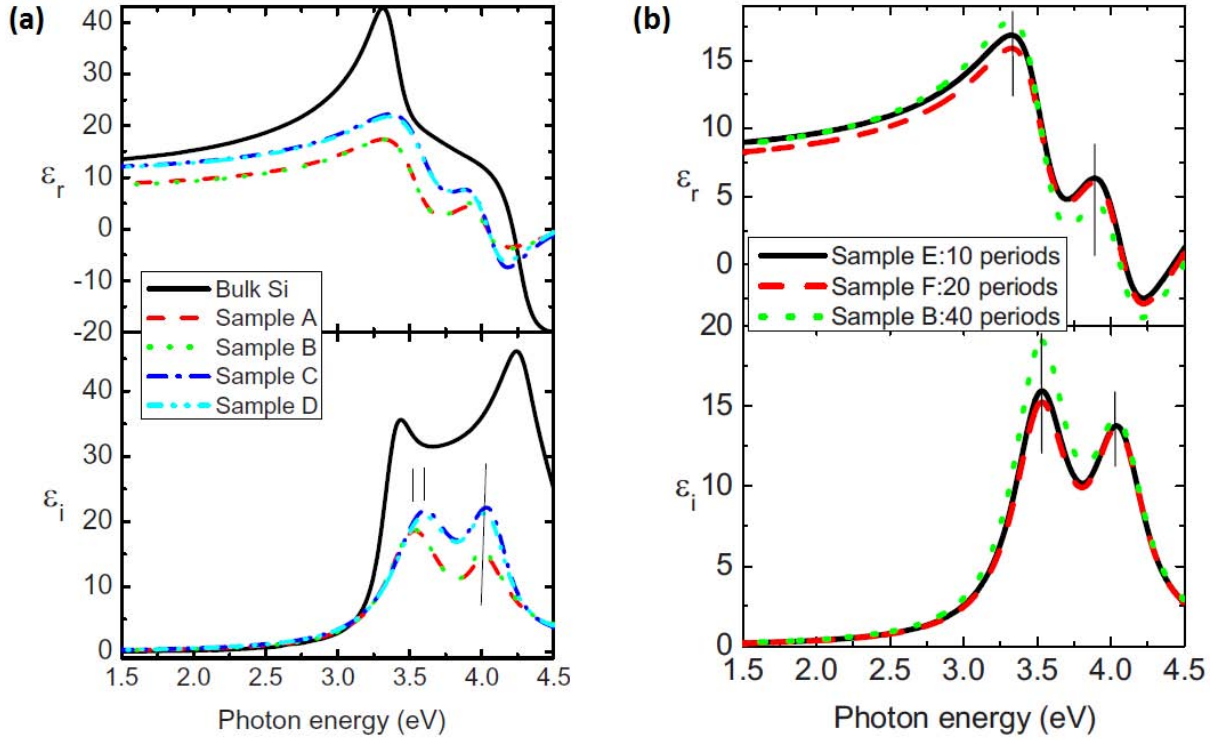


FIGURE 6.2: Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe de nanocristaux de Si de différentes tailles dans la silice dans le cas de multicouches avec (a) 40 puis (b) 10 et 20 périodes ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$). La taille des nanocristaux avoisine : 2 nm ([Sample A]), 3 nm ([Sample B], [Sample E], [Sample F]), 5 nm ([Sample C]), 6 nm ([Sample D]). D'après ZHANG *et al.* [198].

tion diélectrique imaginaire obtenue pour des nanocristaux d'une taille moyenne de 3 nm est donnée à la figure 1.9 (b). Les paramètres associés sont exposés dans le tableau 2.3. Néanmoins, ce qui est assez remarquable dans leur rapport, c'est que SO *et al.* obtiennent de tels résultats pour des fractions volumiques de l'ordre d'environ 40% dans leurs différentes multicouches [71]!

Les résultats de BASA *et al.* peuvent également être rappelés ici [69]. Ils ont élaboré par LPCVD des multicouches assez similaires à celles de SO *et al.*, dans lesquelles les nanocristaux sont contenus dans une matrice de nitrure de silicium. De part et d'autre de cette couche active, des couches barrières de nitrure de silicium ont été déposées. La fonction diélectrique imaginaire qu'ils ont obtenue pour les nanocristaux de Si a déjà été donnée à la figure 1.9 (b) et les paramètres associés sont affichés dans le tableau 2.4 : d'après BASA *et al.*, la fonction diélectrique imaginaire des nanoparticules n'a pas de structure bien marquée et s'apparente quelque peu à celle du silicium amorphe, avec une amplitude un peu plus faible [69]. Toutefois, la taille moyenne des nanoparticules de Si élaborées sort de la gamme qui nous intéresse particulièrement car elle est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

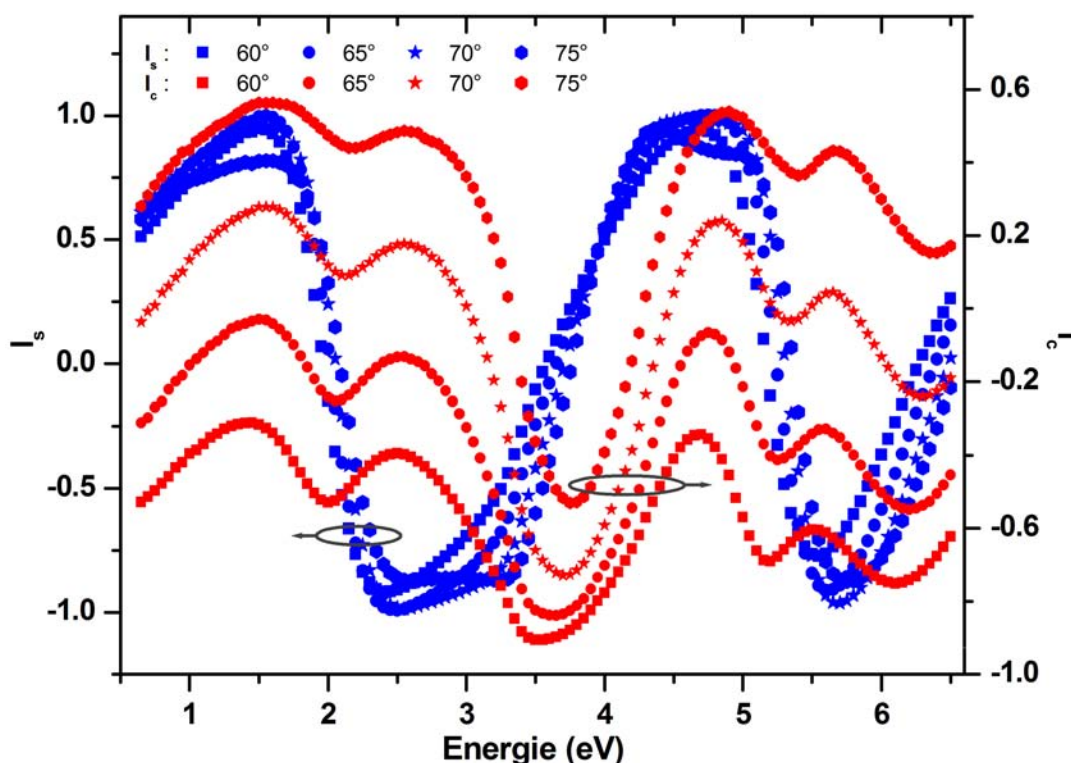


FIGURE 6.3: Mesure ellipsométrique par variation d'angle d'incidence (60°, 65°, 70° et 75°) pour l'échantillon $\text{SiO}_{\text{R}10}\text{-E1}$.

■ Un cas pratique peu aisément soluble que nous avons rencontré

Nous avons été amenés à caractériser la multicouche avec 10 répétitions ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$) et dont le modèle optique est donné par [cf. figure 6.1 (b)] : substrat c-Si/ $(\text{SiO}_2/\text{SiO}_x)_{\text{R}10}$. Dans cet échantillon, l'épaisseur nominale de la couche barrière SiO_2 vaut 5 nm et celle de la couche active SiO_x est censée fluctuer autour de 3 nm. La figure 6.3 donne les spectres ellipsométriques correspondants à cet échantillon.

Pour cette multicouche, nous n'avons pas réussi à statuer de manière catégorique et définitive sur un modèle optique correct pour plusieurs raisons. Les valeurs d'épaisseurs sont très différentes, de l'ordre du double, de celles qui devraient être attendues ; de plus, la fraction volumique obtenue pour les nanoparticules de Si est à chaque fois trop faible par rapport à ce qui devrait être attendu : elle ne dépasse pas les 5%. L'utilisation d'une formule de dispersion (TAUC-LORENTZ, FOROUHI-BLOOMER) n'améliore pas significativement la qualité de l'ajustement car des coefficients de la matrice de corrélation ont des valeurs très élevées ($> 0.8 - 0.9$) et de plus cela nous a conduits à plusieurs reprises vers un comportement optique aberrant pour du silicium.

■ Procédures d'acquisition des spectres et de modélisation des données

Comparativement aux systèmes monocouches simples de type film sur substrat et qui ont été analysés dans les précédents chapitres, le nombre d'inconnus dans les systèmes multicouches minces augmente significativement. En effet, pour de telles configurations il va falloir évaluer $2 \times R_N$ valeurs d'épaisseur de films, R_N valeurs de fraction volumique de nanoparticules, R_N fonctions optiques pour les nanoparticules. C'est autant dire la difficulté cauchemardesque qui s'annonce. Aussi, pour surmonter (partiellement) cet obstacle, le recours à des mesures à angles d'incidence variables est nécessaire [18, 84]. Dans notre cas les angles d'incidence suivants sont employés : 60° , 65° , 70° et 75° . Cette procédure d'acquisition permet d'augmenter le nombre de points expérimentaux et ainsi de s'assurer de la pertinence des résultats extraits à partir de la modélisation en « sur-déterminant » les paramètres optiques et structuraux inconnus pour les multicouches sous investigation.

Il faut noter que contrairement à ce qui a été effectué dans les chapitres antérieurs, le recours à la méthode d'inversion $\lambda - \text{par} - \lambda$ s'est avéré peu fructueux ce qui peut probablement s'expliquer par les faibles épaisseurs rencontrées dans les systèmes sous investigation. L'exploitation des spectres s'est donc limitée à l'utilisation de formules de dispersion. Seuls les résultats obtenus avec le modèle de TAUC-LORENTZ sont présentés.

Remarque : La nomenclature des échantillons multicouches diffère quelque peu de celle adoptée pour les monocouches. Elle est la suivante :

- (i) dans une série donnée, les noms des échantillons débutent soit par « **SiO** », dans le cas où la matrice contenant les nanoparticules est la silice, soit par « **SiN** » dans le cas où la matrice est le nitrure de silicium ;
- (ii) arrive ensuite le nombre de répétitions couche barrière/couche active caractéristique de la multicouche étudiée. Ce nombre est donné en indice ;
- (iii) enfin un numéro, précédé de la lettre **E** signale la place de la multicouche dans la série.

Ainsi, par exemple **SiO_{R1}-E3** correspond au troisième échantillon d'une série de films multicouches dans lesquelles les nanoparticules sont dans une matrice de silice. Cet échantillon est caractérisé par une seule répétition $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$.

6.2 Influence de l'épaisseur du film sur les propriétés optiques d'un diélectrique

Dans la modélisation de systèmes composites étudiés, la figure 6.4 illustre bien la difficulté supplémentaire qui devrait être prise en compte du fait de la réduction de l'épaisseur de la couche active contenant les nanoparticules de Si. Le graphique correspondant donne l'évolution de l'indice de réfraction pour différentes épaisseurs d'une couche mince de SiO_2 . Cette figure montre que, pour des épaisseurs de couches comprises entre 50 et 350 nm, l'écart relatif est faible et ne dépasse pas 1%. Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche diminue, l'indice de réfraction correspondant continue d'augmenter sensiblement

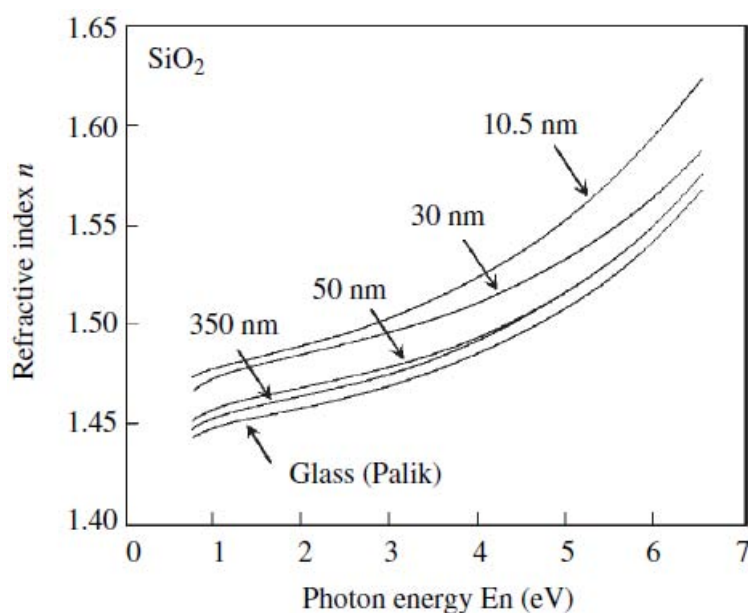


FIGURE 6.4: Evolution de l'indice de réfraction d'une couche de SiO_2 en fonction de son épaisseur, d'après FUJIWARA [83].

et dans le cas d'un film de 10.5 nm, la différence d'indice est jusqu'à environ 3% supérieure par rapport au matériau massif. Un tel comportement optique a été interprété par certains auteurs comme étant dû à la présence de contraintes à l'interface Si/SiO_2 [159].

6.3 Modélisation de systèmes multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$

Dans cette section, nous décrivons les résultats de modélisation obtenus pour nos systèmes multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$. En premier lieu, les spectres expérimentaux ainsi que les résultats d'ajustements graphiques correspondants sont présentés. Les valeurs d'épaisseurs des différentes couches et de fractions volumiques de nanoparticules sont déduites à partir des modèles optiques construits. Puis, les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si dans ces systèmes sont déterminées à l'aide d'un modèle de TAUC-LORENTZ. La section se termine par un exposé des indices optiques effectifs des couches actives SiO_x calculés pour les différents échantillons multicouches.

6.3.1 Structure des échantillons analysés

■ **Propriétés optiques de la matrice de SiO_2** Nous déterminons d'abord l'épaisseur et les propriétés optiques de la matrice de SiO_2 déposée par évaporation et supposée stœchiométrique. Ceci s'effectue à l'aide d'une formule de dispersion de TAUC-LORENTZ à 1 oscillateur. La valeur du χ^2 obtenue est voisine de 1.13 dans la gamme [0.6 – 6.5 eV], et semble donc très acceptable. L'épaisseur trouvée pour la couche de SiO_2 est de 246 (± 0.5) nm.

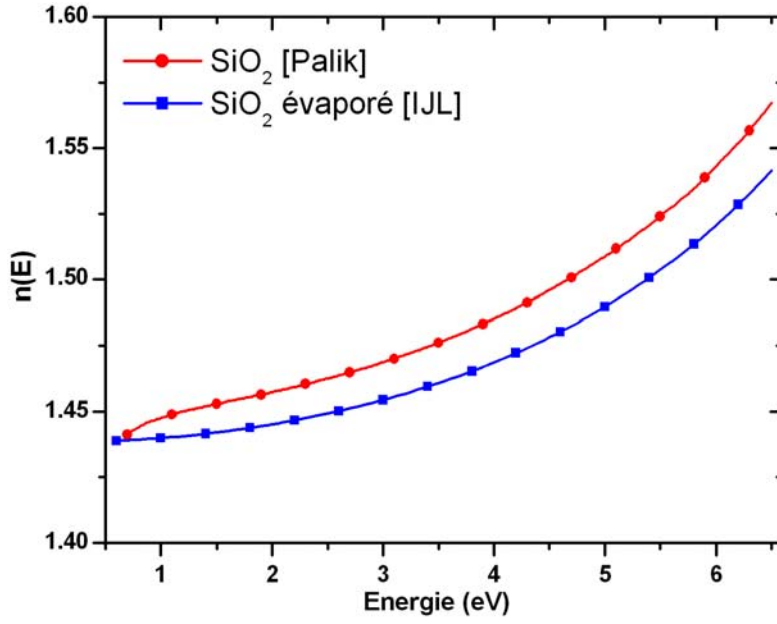
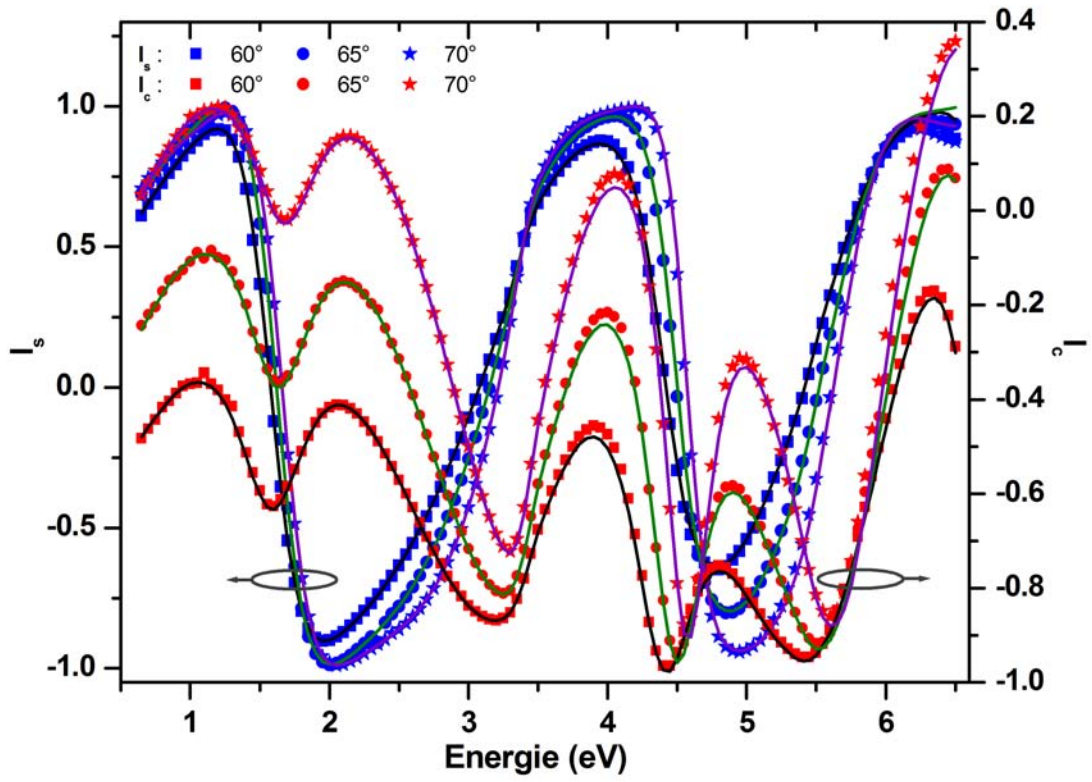


FIGURE 6.5: Indices optiques de SiO_2 extrait du PALIK [23] et obtenues pour la matrice des multicouches évaporées (IJL, ce travail).

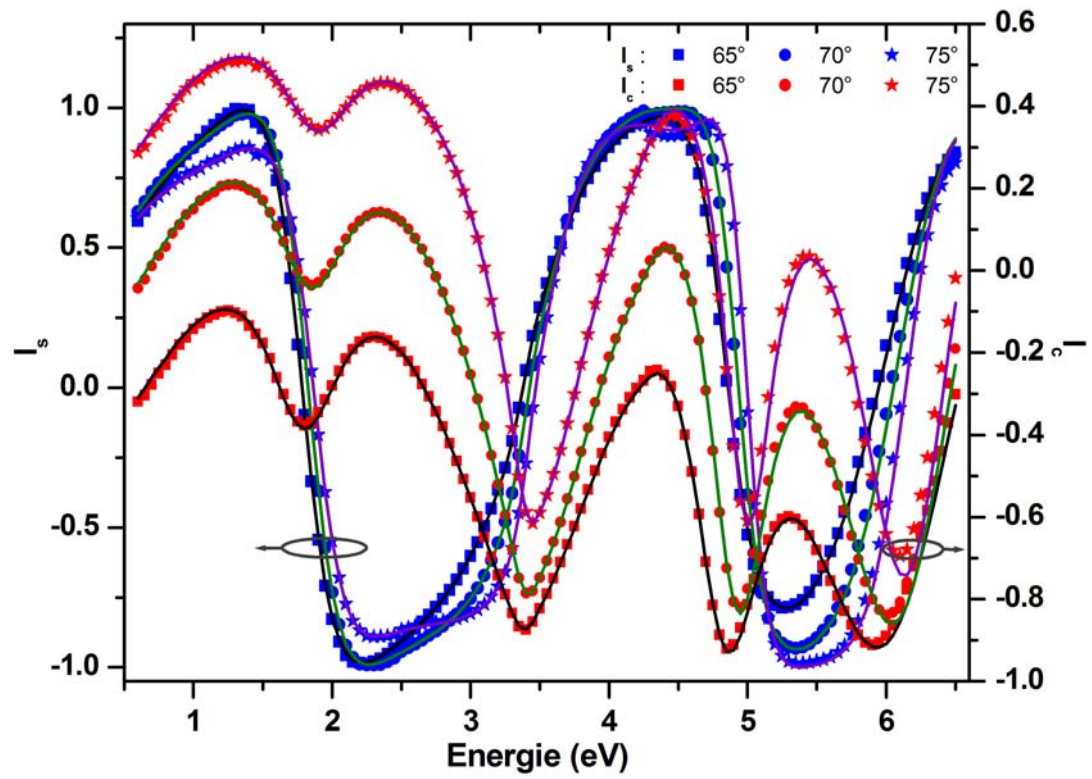
La figure 6.5 présente l'indice de réfraction $n(E)$ de la matrice de silice. L'indice optique de SiO_2 extrait de la référence [23] y est également exposé. Nous observons que l'indice de réfraction de la matrice de silice semble légèrement inférieur à celui de la référence. Ceci peut s'expliquer par une éventuelle présence de porosité dans la couche de silice évaporée. Cela dit, le décalage entre les propriétés optiques de la silice reste assez faible : ainsi pour une énergie de photon égale à 3.5 eV, l'écart relatif sur les indices est inférieur à 2%.

La structure des échantillons multicouches est du type [cf. figure 6.1 (a)] : substrat c-Si/ $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Les conditions d'élaboration des différentes couches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ traitées dans ce passage sont affichées dans le tableau 6.1.

■ **Mesures ellipsométriques et modélisation** Les figures 6.6 à 6.7 représentent les mesures ellipsométriques (I_s , I_c) correspondant aux échantillons multicouches **SiO_{R1}–E1** à **SiO_{R1}–E4**. Les amplitudes de variations de I_c de 60° à 75° sont assez grandes, alors que dans le cas de I_s des changements sont relevés seulement dans une moindre mesure, lorsque l'angle d'incidence varie. Dans chaque cas, le résultat du meilleur ajustement des données expérimentales est également fourni (ligne continue sur la figure). Dans l'UV, après 5.5 eV, des petits écarts sont observables sur tous les spectres : ceci est probablement dû à la réponse de la couche de rugosité de surface. Ces figures suggèrent toutefois que les modèles optiques employés semblent accoler à la réalité physique des différents films sous investigation. C'est ce que confirment également les valeurs de χ^2 obtenues après la modélisation et affichées dans le tableau 6.2.



(a)



(b)

FIGURE 6.6: Mesures ellipsométriques (symboles) et résultats d'ajustements (lignes) avec le modèle optique pour l'échantillon (a) $\text{SiO}_{\text{R1}}\text{-E1}$ et (b) $\text{SiO}_{\text{R1}}\text{-E2}$.

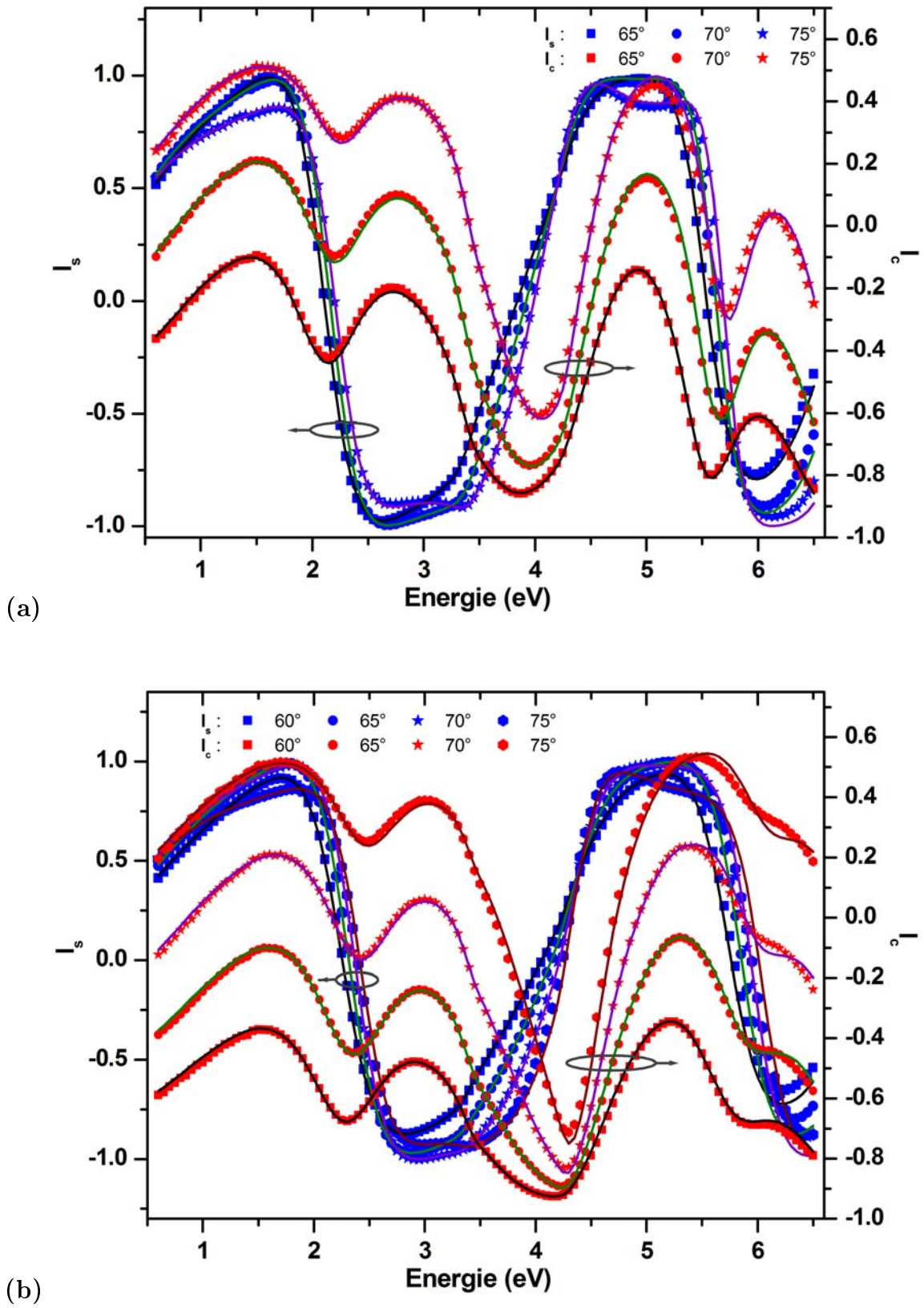


FIGURE 6.7: Mesures ellipsométriques (symboles) et résultats d'ajustements (lignes) avec le modèle optique pour l'échantillon (a) $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$ et (b) $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$.

TABLE 6.2: Valeurs d'épaisseur des couches SiO_x , fractions volumiques et énergies de *gap* des nanoparticules de Si (*NP-Si*) déduites des modèles optiques construits pour les échantillons multicouches analysés.

Nomenclature Echantillon	Epaisseurs des couches (nm) $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$	$f_{\text{NP-Si}}$ (%) des <i>NP-Si</i>	χ^2
$\text{SiO}_{\text{R}_{10}}\text{--E1}$	—	—	—
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E1}$	78/ 3.1 ± 0.2 /89	13.74	1.90
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E2}$	72/ 4.9 ± 0.5 /77	12.29	1.45
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E3}$	53/ 5.9 ± 0.4 /70	11.54	1.72
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E4}$	40/ 6.6 ± 0.2 /70	14.57	8.53

■ Epaisseurs des différentes couches et fractions volumiques des nanoparticules de Si

Les épaisseurs des différentes multicouches analysées sont rapportées dans le tableau 6.2. Les valeurs correspondantes sont en bon accord avec les valeurs nominales attendues, à ± 1 nm, au plus. Les fractions volumiques $f_{\text{NP-Si}}$ des nanoparticules de Si dans les échantillons **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E1}$** à **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E4}$** varient toutes dans un intervalle assez étroit compris entre 12% et 14%.

Remarque : Afin d'éviter d'éventuelles répétitions dans le fil de l'exposé, mais aussi de restreindre le nombre de pages du manuscrit, nous avons délibérément choisi de ne pas présenter plusieurs points qui l'ont déjà été dans le chapitre 4 pour les configurations monocouches à savoir : une décomposition de la fraction volumique totale des nanoparticules en fractions amorphe et cristalline, une comparaison entre les modèles de MAXWELL-GARNETT et de BRUGGEMAN, ou encore une comparaison systématique entre les résultats fournis par les formules de dispersion de TAUC-LORENTZ et FOROUHI-BLOOMER, etc. . Bien qu'intéressants à analyser, les différents aspects du comportement optiques des nanoparticules de Si précités n'apportent que peu de nouveauté à la discussion dans le cadre de nos multicouches.

6.3.2 Propriétés optiques des nanoparticules de Si

■ Résultats de photoluminescence

La figure 6.8 montre les résultats de photoluminescence obtenus sur des échantillons multicouches **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E1}$** (3 nm), **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E2}$** (4 nm), **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E3}$** (5 nm) et **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E4}$** (6 nm). L'échantillon **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E1}$** luminesce à 750 nm (1.65 eV). Les pics de luminescence des échantillons **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E2}$** et **$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E3}$** , qui sont assez proches l'un de l'autre, se situent respectivement à 805 nm (1.54 eV) et 840 nm (1.48 eV). Ces deux pics sont plutôt symétriques et ont des largeurs à mi-hauteur voisines. Il est intéressant de constater que

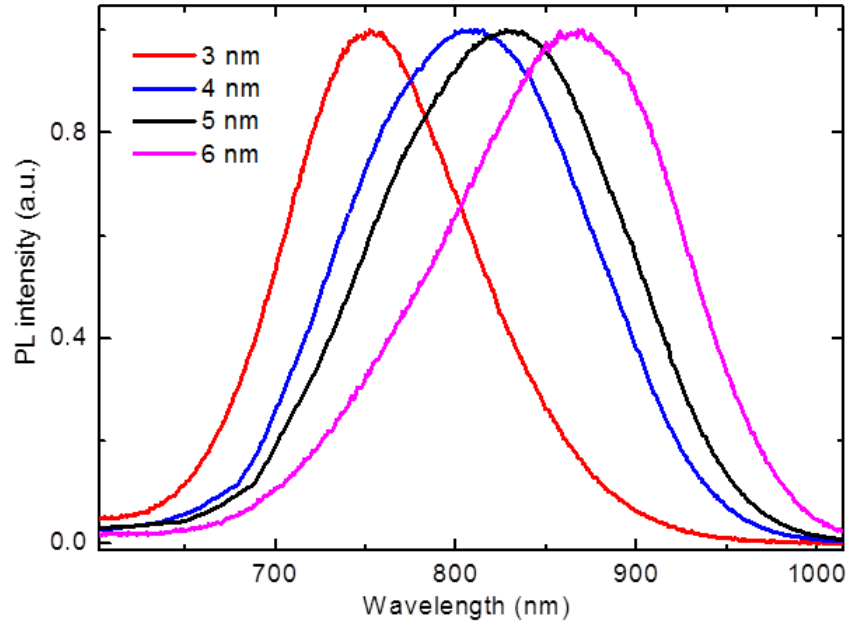


FIGURE 6.8: Résultats de photoluminescence des échantillons multicouches $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E1}$ (3 nm), $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E2}$ (4 nm), $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$ (5 nm) et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$ (6 nm).

des énergies de pic de *PL* assez proches ont également été obtenues dans d'autres systèmes multicouches ayant des tailles équivalentes de nanocristaux [45, 191, 198]. Quant à l'échantillon $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$ son pic de luminescence, qui se situe autour de 860 nm (1.44 eV), est caractérisé par une asymétrie plus marquée vers la gauche comparativement aux autres échantillons. Ceci laisse supposer la présence d'une distribution de taille d'une certaine largeur dans le système multicouche correspondant, comme cela a déjà été observé précédemment [191]. La présence d'une telle dispersion en taille est concevable au regard de la taille moyenne des nanoparticules qui avoisine les 6 nm.

■ Fonction diélectrique des nanoparticules de Si

La figure 6.9 donne les fonctions diélectriques complexes des différents échantillons multicouches présentés ici. Elles sont caractérisées par la présence d'un seul pic d'absorption, puisqu'un modèle de TAUC-LORENTZ avec un seul oscillateur a été employé pour les obtenir. L'addition d'oscillateurs supplémentaires dans le modèle ne conduit à aucune amélioration notable de l'ajustement, mais donne parfois des courbes incohérentes du fait de fortes corrélations entre les nombreux paramètres du modèle. Par analogie avec les spectres de photoluminescence (cf. figure 6.8), nous notons la répartition en trois groupes bien distincts : les multicouches $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E2}$ et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$ ont des comportements optiques voisins, alors que les films $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E1}$ et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$ s'en différencient assez franchement. De part et d'autre des fonctions diélectriques de ces deux échantillons, se situent celles de $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E1}$ et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$.

En résumé, nous disposons de trois familles d'échantillons : $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E1}$ avec un confinement fort, $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E2}$ et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$ avec un confinement moyen et enfin $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$ pour

lequel le confinement est faible.

Il est également intéressant d'analyser le comportement optique de la constante diélectrique réelle aux faibles énergies (entre 0.5 eV et 2.0 eV) qui est donné dans l'encart de la figure 6.9. Nous remarquons qu'elle est toujours supérieure à celle du silicium cristallin, mais aussi du silicium amorphe dans certains cas. Un parallèle peut être établi entre ce graphique et celui de la figure 4.17. Nous avons alors attribué cet allure de la constante diélectrique des nanoparticules à la présence de contraintes, ce qui est justifié en observant le comportement optique décrit sur la figure 6.4.

Interprétation physique des paramètres de TAUC-LORENTZ Le tableau 6.3 donne les paramètres de TAUC-LORENTZ associés aux fonctions diélectriques des nanoparticules de Si dans les échantillons multicouches. Comparativement au silicium amorphe ($A = 169$ eV), les valeurs prises par le paramètre A des fonctions diélectriques des nanoparticules sont plus élevées. Elles augmentent de l'échantillon **SiO_{R1}-E1** ($A = 177.1$ eV) à **SiO_{R1}-E4** ($A = 233.2$ eV). Ceci s'explique par une augmentation de la taille des nanoparticules, conduisant ainsi à une hausse de la densité de matière. En outre, les valeurs de C correspondant aux fonctions diélectriques des nanoparticules sont légèrement inférieures, ce qui s'explique, en partie, par la cristallisation de ces derniers. En particulier, C augmente avec la taille des nanoparticules de Si, de la couche **SiO_{R1}-E2** ($C = 1.28$ eV) à **SiO_{R1}-E4** ($C = 1.73$ eV). Toutefois, dans le cas de l'échantillon **SiO_{R1}-E1**, C atteint 1.62 eV, ce qui ne suit pas l'ordre escompté. Cet écart serait dû aux coefficients de corrélation plutôt élevés (> 0.8) que nous avons relevés pour cet échantillon. Pour les nanoparticules de Si, le paramètre E_0 est, quant à lui, légèrement supérieur à celui du Si amorphe ($E_0 = 3.58$ eV). Il diminue de l'échantillon **SiO_{R1}-E1** ($E_0 = 4.40$ eV) à **SiO_{R1}-E2** ($E_0 = 4.15$ eV), puis varie peu pour **SiO_{R1}-E3** et **SiO_{R1}-E4** ($E_0 = 4.20$ eV). Ce décalage vers le bleu peut s'interpréter comme un effet du confinement quantique.

Energie de *gap* des nanoparticules de Si Le tableau 6.3 suggère que l'énergie de *gap* des nanoparticules de Si augmente de 1.77 (**SiO_{R1}-E4**) à 1.97 eV (**SiO_{R1}-E1**) lorsque leur taille varie de 6.6 nm à 3.1 nm. Nous observons que les valeurs de E_g sont assez proches les unes des autres, et l'écart résidant entre chacune d'elles se situe dans la barre d'incertitude sur l'énergie de *gap* calculée par l'algorithme de minimisation. L'énergie de *gap* des nanoparticules de Si reste supérieure à celle du Si amorphe ($E_g = 1.39$ eV), ce qui semble confirmer l'effet du confinement quantique, déduit précédemment de l'évolution du paramètre E_0 dans cette série d'échantillons.

■ Coefficient d'absorption des nanoparticules de Si

Les coefficients d'absorption des nanoparticules de Si dans les multicouches sont représentés à la figure 6.10. Jusqu'à 3 eV, la courbure du bord d'absorption des nanoparticules se rapproche beaucoup de celle du silicium cristallin dans les différents films. Toutefois, les échantillons **SiO_{R1}-E3** et **SiO_{R1}-E4** se démarquent des autres dans la même région. Entre 3.5 eV et 4.5 eV, l'absorption des nanoparticules est inférieure à celle du silicium cristallin et amorphe. Au-delà de 4.5 eV l'écart se réduit dans une certaine mesure entre

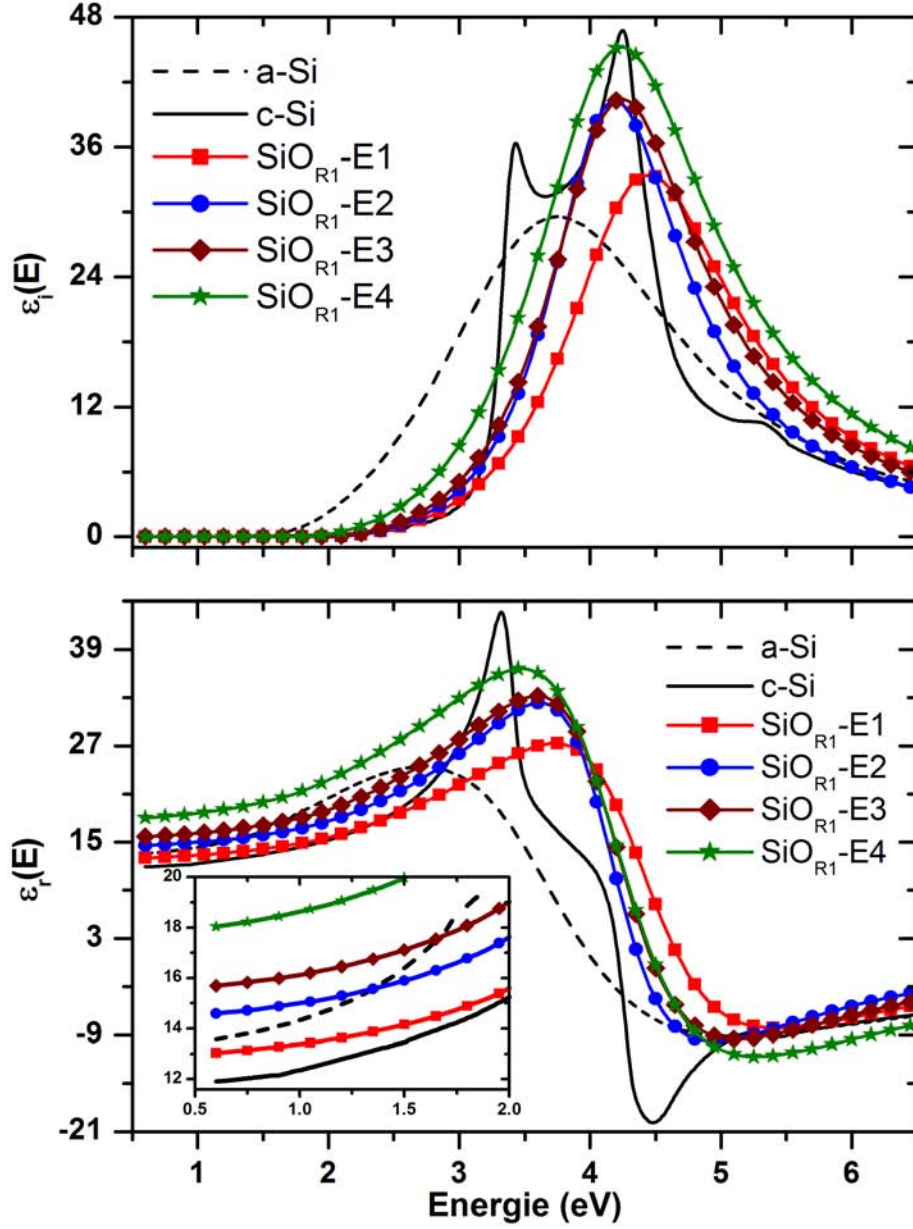
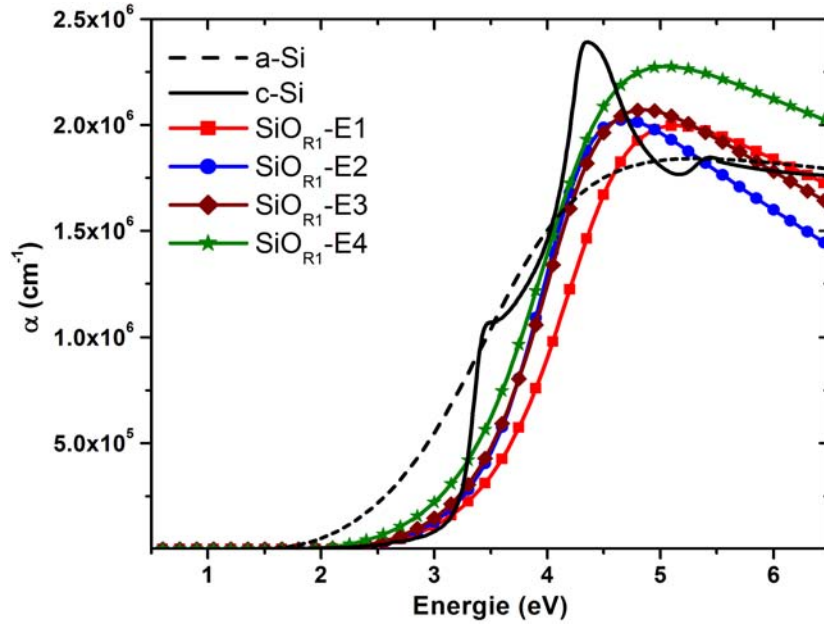


FIGURE 6.9: Fonctions diélectriques imaginaire et réelle des nanoparticules de Si dans les échantillons multicouches $\text{SiO}_{\text{R1}}\text{-E1}$ (3 nm), $\text{SiO}_{\text{R1}}\text{-E2}$ (4 nm), $\text{SiO}_{\text{R1}}\text{-E3}$ (5 nm) et $\text{SiO}_{\text{R1}}\text{-E4}$ (6 nm). Les fonctions diélectriques de a-Si et c-Si sont représentées comme références.

TABLE 6.3: Paramètres de TAUC-LORENTZ décrivant les propriétés optiques des échantillons $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E1}$ (3 nm), $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E2}$ (4 nm), $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$ (5 nm) et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$ (6 nm).

Matériau	Taille (nm)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	E_g (eV)	ϵ^∞ ($\emptyset$)
a-Si	—	169	3.58	2.15	1.39	0.74
a-Si ₃ N ₄	—	59.2	6.78	0.49	4.50	3.10
a-SiO ₂	—	78.4	11.8	1.05	7.50	1.26
SiO ₂ évaporé	—	76.4 ± 2.5	11.2 ± 0.1	1.03 ± 0.03	7.65 ± 0.06	1.41 ± 0.02
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E1}$	3.1	177.1 ± 15.1	4.40 ± 0.11	1.62 ± 0.20	1.97 ± 0.12	3.12 ± 0.50
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E2}$	4.9	182.9 ± 27.2	4.15 ± 0.04	1.28 ± 0.07	1.95 ± 0.40	4.23 ± 0.41
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$	5.9	203.4 ± 36.0	4.20 ± 0.05	1.47 ± 0.08	1.93 ± 0.26	4.15 ± 0.57
$\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$	6.6	233.2 ± 98.4	4.20 ± 0.10	1.73 ± 0.16	1.77 ± 0.21	3.30 ± 0.6
$\text{SiO}_{\text{R}_{10}}\text{-E1}$	—	—	—	—	—	—


 FIGURE 6.10: Coefficients d'absorption des nanoparticules de Si dans les échantillons multicouches $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E1}$ (3 nm), $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E2}$ (4 nm), $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$ (5 nm) et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$ (6 nm). Les fonctions diélectriques de a-Si et c-Si sont représentées comme références.

les différents coefficients d'absorption, mais là encore les comportements de α pour les films $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E3}$ et $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{-E4}$ se distinguent des autres.

En résumé, l'analyse des fonctions diélectriques et des coefficients d'absorption des

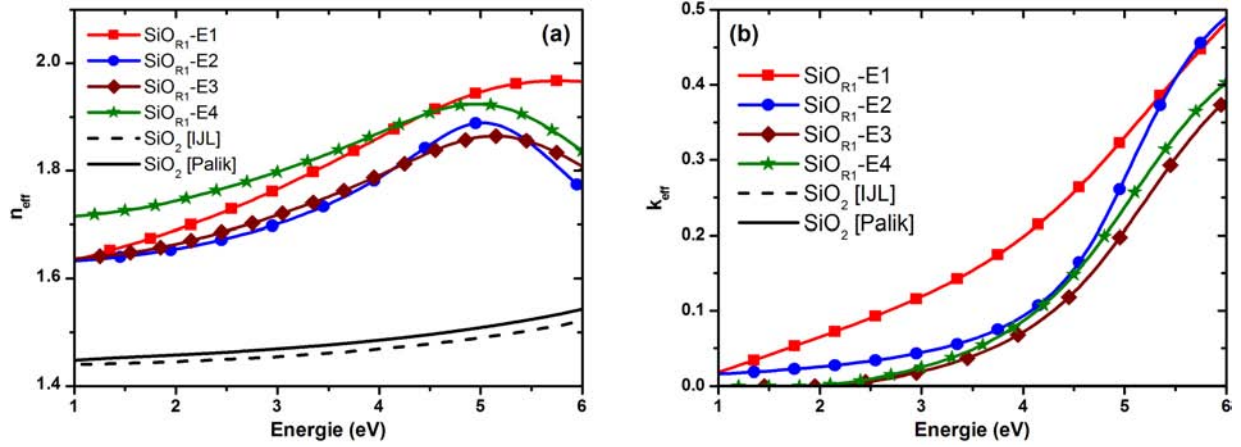


FIGURE 6.11: Comparaison entre (a) l'indice de réfraction effectif n_{eff} et (b) le coefficient d'extinction effectif k_{eff} de la couche active de SiO_x , obtenus pour les échantillons **SiO_{R1}-E1** à **SiO_{R1}-E4**. Sont également présentés les indices complexes de la silice stœchiométrique évaporée (ce travail) ainsi que de la silice référencée d'après PALIK [23].

nanoparticules de Si montre la présence de trois groupes d'échantillons, en accord avec les mesures *PL*. L'échantillon **SiO_{R1}-E1** forme le premier groupe caractérisé par une amplitude très réduite par rapport au massif et un *gap* élevé. Le deuxième groupe est constitué par les films **SiO_{R1}-E2** et **SiO_{R1}-E3** qui sont caractérisés par une amplitude de fonction diélectrique légèrement plus élevée que dans **SiO_{R1}-E1** d'une part, et par une énergie de *gap* intermédiaire d'autre part. Enfin, le dernier groupe est représenté par l'échantillon **SiO_{R1}-E4** dont le pic d'absorption est comparable à celui du massif mais avec une énergie de *gap* plus importante.

6.3.3 Propriétés optiques de la couche effective de SiO_x

La figure 6.11 donne l'indice de réfraction effectif n_{eff} et le coefficient d'extinction effectif k_{eff} des couches actives SiO_x dans les différents échantillons $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ analysés ici. Les propriétés optiques de la matrice de SiO_2 évaporée, déduite de ce travail, et de la silice de référence y sont également présentées.

Cette figure indique que l'excès de silicium dans la couche active SiO_x entraîne des indices n_{eff} et k_{eff} de films qui sont plus élevés que ceux de la silice évaporée ou tabulée. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les indices n_{eff} de la couche **SiO_{R1}-E1** ($f_{\text{NP-Si}} = 13.74\%$) sont supérieurs à ceux des échantillons **SiO_{R1}-E3** ($f_{\text{NP-Si}} = 11.54\%$) et **SiO_{R1}-E4** ($f_{\text{NP-Si}} = 14.57\%$). Une explication possible de ce comportement tient à la fraction volumique des nanoparticules qui est particulièrement élevée dans cet échantillon, malgré la plus petite taille des nanoparticules (cf. tableau 6.3). Comme attendu, nous retrouvons la répartition en trois groupes remarquée précédemment sur les évolutions des fonctions diélectriques et coefficients d'absorption des nanoparticules.

TABLE 6.4: Valeurs d'épaisseur des couches SiN_x , fraction volumique et énergie de *gap* des nanoparticules de Si (*NP-Si*) déduites à partir des modèles optiques construits pour les échantillons multicouches analysés.

Nomenclature Echantillon	Epaisseurs des couches (nm) ($\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$) _{R10} /SiO ₂ /rugosité	f_{vol} (%) des <i>NP-Si</i>	f_{vol} (%) <i>vide</i>	χ^2
SiN_{R10}-E1	(22.3/ 3.9 ± 0.1) _{R10} /22.3/—	7.83	17.4	2.61
SiN_{R10}-E2	(22.1/ 6.1 ± 0.1) _{R10} /22.1/10.8	21.7	25.1	4.54

6.4 Modélisation de systèmes multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$

Cette section décrit les résultats de modélisation relatifs aux systèmes multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$. Nous présentons dans un premier temps les mesures expérimentales ainsi que les résultats d'ajustements graphiques. A partir des modèles optiques construits, les valeurs d'épaisseur des différentes couches et de fraction volumique de nanoparticules de Si sont évaluées dans les deux échantillons étudiés ici. Puis, les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si sont déterminées à l'aide du modèle de TAUC-LORENTZ. La section se termine par un exposé des indices optiques effectifs de couches actives SiN_x . Une comparaison avec des valeurs de (n_{eff} , k_{eff}) déterminées dans le chapitre 3 est donnée.

6.4.1 Structure des échantillons analysés

■ Mesures ellipsométriques et modélisation

La structure des échantillons multicouches, formés de dix doublets $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, est du type [cf. figure 6.1 (b)] : substrat c-Si/($\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$)_{R10}/SiO₂/rugosité. Les mesures ellipsométriques correspondant aux échantillons **SiN_{R10}-E1** et **SiN_{R10}-E2** sont présentées à la figure 6.12. Comparativement à l'échantillon **SiN_{R10}-E1**, le film **SiN_{R10}-E2** est marqué par une nette diminution des amplitudes de (I_s , I_c) à partir de 3.5 eV, valeur d'énergie qui localiserait le « pseudo-gap » de l'échantillon [cf. figure 6.12 (b)]. Pour la couche **SiN_{R10}-E1**, les franges d'interférence gardent des amplitudes à peu près constantes sur toute la gamme spectrale ce qui témoigne d'une plus grande transparence de l'échantillon [cf. figure 6.12 (a)].

■ Epaisseurs des différentes couches et fractions volumiques des nanoparticules de Si

La structure obtenue pour chaque échantillon multicouche, déduite du modèle optique correspondant, est affichée dans le tableau 6.4. Contrairement aux multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$, les films $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ sont caractérisés par la présence d'une certaine fraction de vide. Celle-ci est un peu plus importante dans **SiN_{R10}-E2**. Du point de vue du modèle optique construit, la présence de cette proportion de vide se justifie par le fait que le χ^2

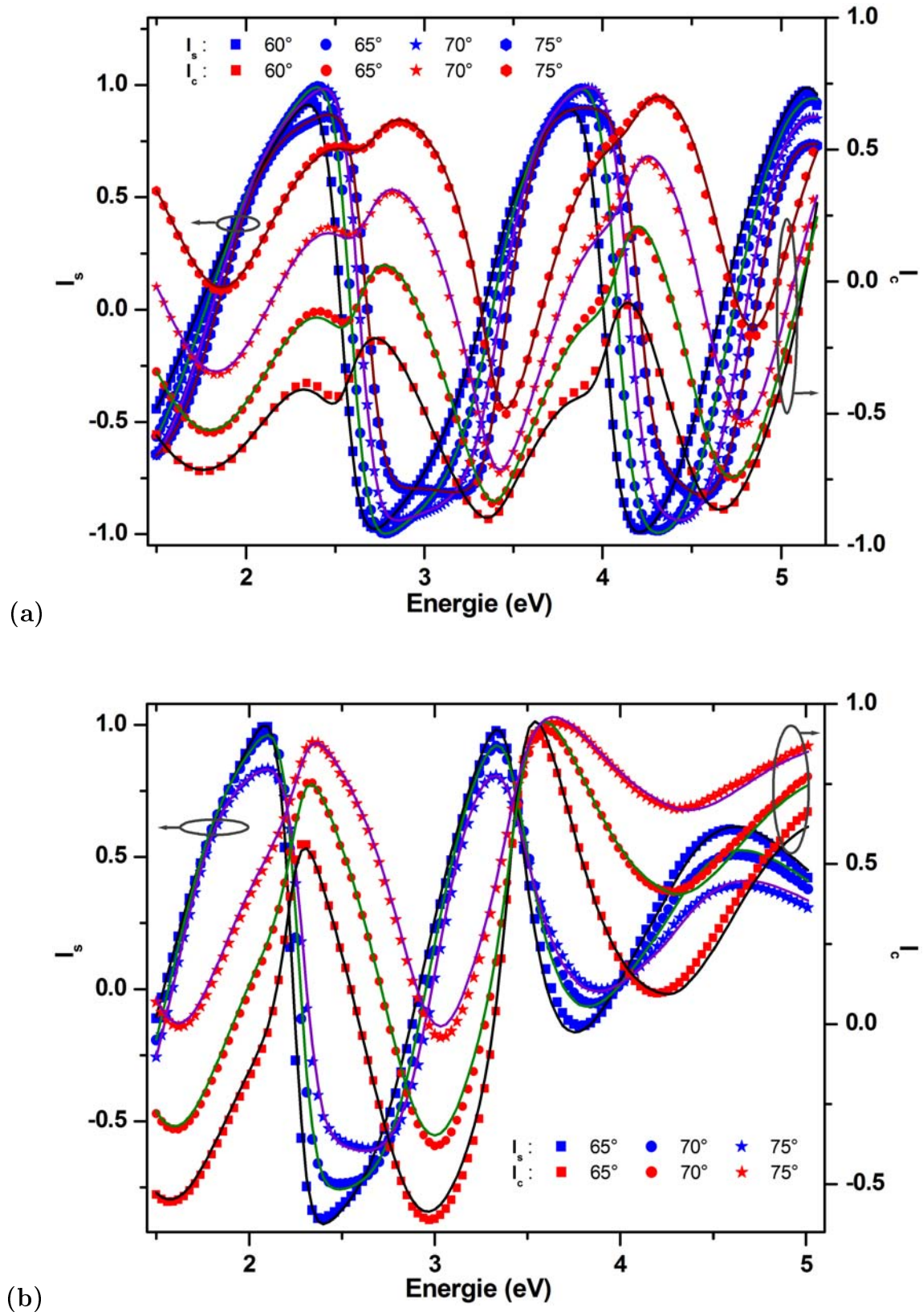


FIGURE 6.12: Mesures ellipsométriques et résultats d'ajustements avec le modèle optique pour l'échantillon (a) $\text{SiN}_{\text{R10}}\text{-E1}$ et (b) $\text{SiN}_{\text{R10}}\text{-E2}$.

est divisé par au moins cinq lorsqu'elle est prise en compte (cas de **SiN_{R10}-E1**). Physiquement, l'ajout de vide dans le modèle optique pourrait représenter la présence d'une certaine porosité due à la diffusion de l'oxygène des couches barrières vers les couches actives de SiN_x. Il peut aussi modéliser la contribution due au désordre dans les films analysés [29, 114]. Les épaisseurs de couches actives sont égales à 3.9 et 6.1 nm respectivement pour **SiN_{R10}-E1** et **SiN_{R10}-E2**. Ces valeurs d'épaisseur peuvent constituer des estimations convenables sur la taille moyenne des nanoparticules dans les multicouches respectives. Les incertitudes correspondantes ainsi que les χ^2 fournis par l'algorithme de modélisation sont acceptables, au regard de la structure complexe des échantillons caractérisés.

6.4.2 Propriétés optiques des nanoparticules de Si

■ Fonction diélectrique des nanoparticules de Si

Les fonctions diélectriques déduites, pour les systèmes multicouches SiO₂/SiN_x étudiés, sont présentées à la figure 6.13. Elles sont constituées d'un unique pic de résonance, dont l'amplitude est du même ordre de grandeur que celle du silicium amorphe.

En outre, il est intéressant de s'attarder sur le comportement de la fonction diélectrique réelle aux faibles énergies (cf. encart de la figure 6.13). Il peut être noté que pour les deux multicouches, ϵ_r est supérieur à celui du silicium cristallin, entre 0.65 et 2.0 eV. Toutefois, la même comparaison ne tient pas dans le cas du silicium amorphe comme référence. En effet, le graphique indique que la fonction diélectrique de a-Si est d'une part, supérieure à celle de **SiN_{R10}-E2** et d'autre part, inférieure à celle de **SiN_{R10}-E1**. Ces comportements semblent révéler que le confinement quantique des nanoparticules dans ces multicouches est faible. Nous avons interprété auparavant les valeurs de ϵ_r , aux faibles énergies, supérieures à celles de a-Si et c-Si comme étant dues à la présence de contraintes (cf. figures 6.9 et 4.17). Une telle remarque conserverait sa validité ici, en particulier pour la structure multicouche **SiN_{R10}-E1**, ayant la plus faible épaisseur de couche active, et par conséquent la plus petite taille de nanoparticules.

Interprétation physique des paramètres de TAUC-LORENTZ Le tableau 6.5 rappelle les paramètres de TAUC-LORENTZ associés à la fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans les multicouches **SiN_{R10}-E1** et **SiN_{R10}-E2**. Le paramètre A , relié à la densité de nanoparticules, est légèrement plus important dans **SiN_{R10}-E1** ($A = 169.9$) que dans **SiN_{R10}-E2** ($A = 165.1$) du fait de la plus grande proportion de vide contenue dans ce dernier. La diminution du paramètre d'élargissement C de **SiN_{R10}-E1** ($C = 2.16$) à **SiN_{R10}-E2** ($C = 1.64$), témoigne d'une plus grande cristallisation des nanoparticules de Si. En effet, l'imagerie *HR-TEM* ainsi que la spectroscopie RAMAN ont confirmé cette assertion [104, 199]. C'est ainsi que l'échantillon **SiN_{R10}-E1** possède des caractéristiques très proches du Si amorphe. Enfin, l'énergie de transition E_0 des nanoparticules de Si, qui atteint 3.67 eV et 3.66 eV dans **SiN_{R10}-E1** et **SiN_{R10}-E2** respectivement, est faiblement décalée vers le bleu par rapport au silicium amorphe ($E_0 = 3.58$ eV). Ce comportement optique suggère un faible effet de confinement quantique. Pour confirmer cette remarque,

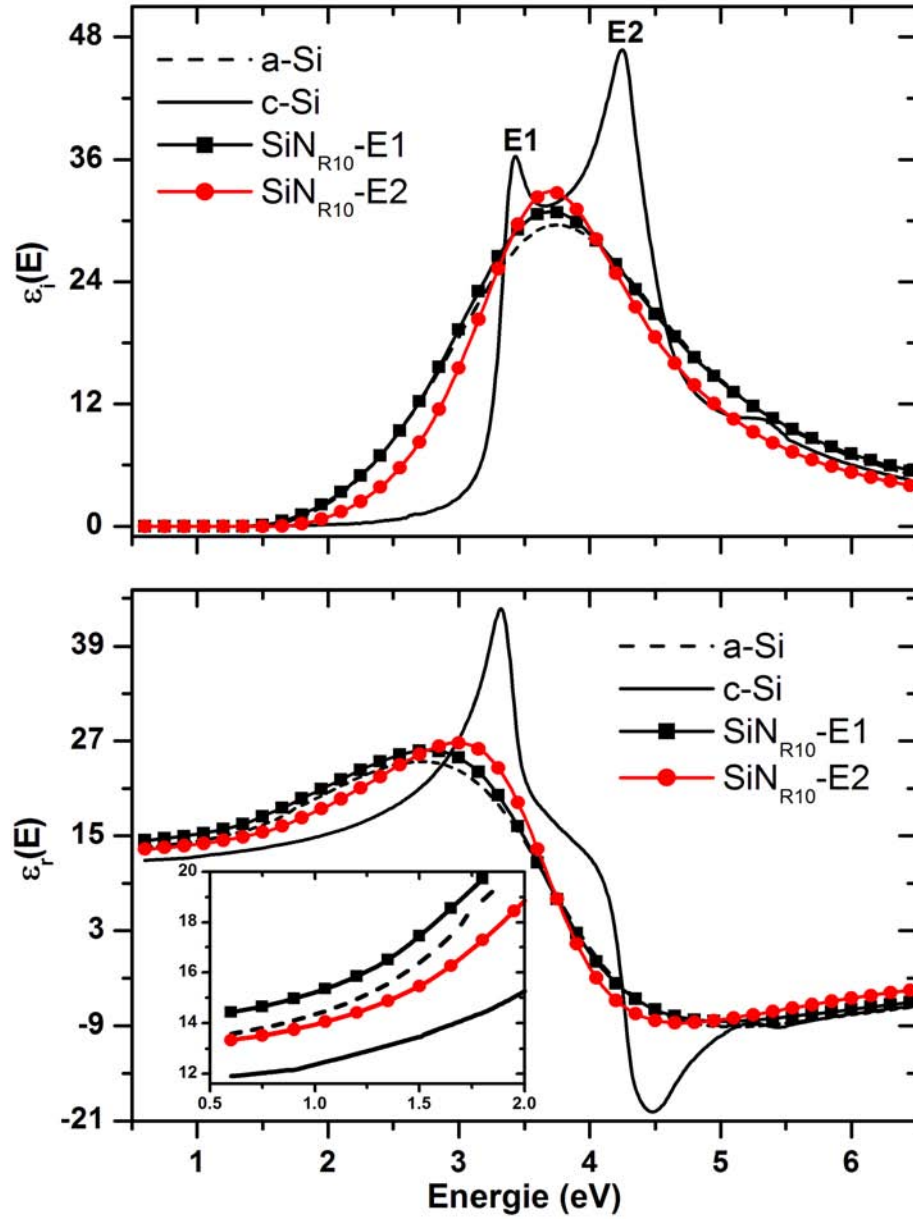


FIGURE 6.13: Fonctions diélectriques imaginaires et réelle des nanoparticules de Si dans les échantillons multicouches $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E1}$ et $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E2}$. Les fonctions diélectriques de a-Si et c-Si sont représentées comme références.

TABLE 6.5: Paramètres de TAUC-LORENTZ décrivant les propriétés optiques des échantillons **SiN_{R10}-E1** et **SiN_{R10}-E2**.

Matériau	Taille (nm)	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)	E_g (eV)	ϵ^∞ ($\emptyset$)
a-Si	—	169	3.58	2.15	1.39	0.74
a-Si ₃ N ₄	—	59.2	6.78	0.49	4.50	3.10
a-SiO ₂	—	78.4	11.8	1.05	7.50	1.26
SiN_{R10}-E1	3.9	169.9 ± 3.9	3.67 ± 0.01	2.16 ± 0.02	1.37 ± 0.03	—
SiN_{R10}-E2	6.1	165.1 ± 5.9	3.66 ± 0.01	1.64 ± 0.02	1.57 ± 0.03	—

considérons l'évolution de l'énergie de *gap* des nanoparticules.

Energie de *gap* des nanoparticules de Si De manière assez surprenante, l'énergie de *gap* des nanoparticules de Si dans **SiN_{R10}-E2** ($E_g = 1.57$) est plus grande que dans **SiN_{R10}-E1** ($E_g = 1.37$). En effet, le contraire aurait été attendu, étant donné la plus petite taille des nanoparticules dans ce dernier échantillon. Nous n'avons pas trouvé d'explication claire à ce comportement. L'énergie de *gap* des nanoparticules dans **SiN_{R10}-E1** est très proche de celle du silicium amorphe, alors que dans le film **SiN_{R10}-E2**, elle est légèrement plus importante (cf. tableau 6.5). Il en est de même de la fonction diélectrique imaginaire de **SiN_{R10}-E1** (cf. figure 6.13). L'impact du confinement quantique semble donc (assez) modéré dans les deux multicouches sous investigation.

■ Coefficient d'absorption des nanoparticules de Si

Les coefficients d'absorption des couches **SiN_{R10}-E1** et **SiN_{R10}-E2** sont représentées à la figure 6.14. Comme attendu, les courbes de α pour les deux multicouches ne présentent pas de structures particulières liées aux points critiques du silicium cristallin. En particulier, l'échantillon **SiN_{R10}-E1** est caractérisé par un coefficient d'absorption très proche voire identique (entre 0.6 et 4.5 eV) à celui du silicium amorphe. Quant au film **SiN_{R10}-E2**, nous pouvons remarquer la courbure de α entre 1.5 et 3.5 eV, qui se démarque du silicium amorphe pour tendre sensiblement vers celle du cristallin. Ceci est la signature d'une plus grande fraction de nanoparticules cristallisées dans cet échantillon, comparativement à l'échantillon **SiN_{R10}-E1**.

6.4.3 Propriétés optiques de la couche effective de SiN_x

Les indices effectifs n_{eff} et k_{eff} de la couche active contenant les nanoparticules sont représentés à la figure 6.15 pour les échantillons **SiN_{R10}-E1** et **SiN_{R10}-E2**. Les propriétés optiques du nitrure de silicium stœchiométrique sont également affichées comme références.

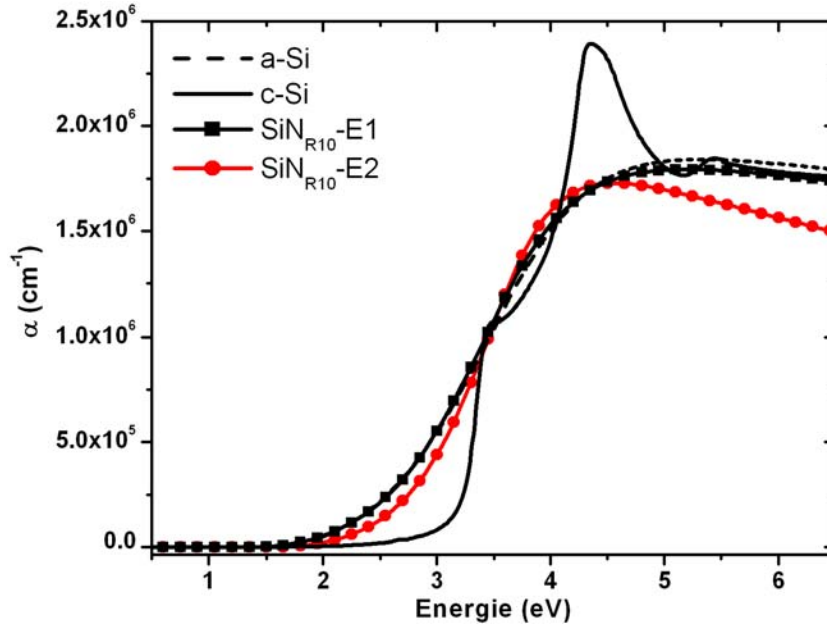


FIGURE 6.14: Coefficients d'absorption des nanoparticules de Si dans les échantillons multicouches $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E1}$ et $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E2}$. Les fonctions diélectriques de a-Si et c-Si sont représentées comme références.

La figure montre que pour l'échantillon $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E1}$, n_{eff} fluctue entre les indices du nitrure de silicium stœchiométrique déposé à l'INESS et référencé [23]. Le coefficient d'extinction effectif k_{eff} est cependant légèrement plus important que ceux des nitrures de référence. Cette faible absorption s'explique par la présence, d'une petite quantité de silicium en excès. En outre, les courbes d'indices optiques de $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E1}$ peuvent être rapprochées de celles des monocouches $\text{SR}_{\text{Q}}\text{-5}$ [$f_{\text{NP-Si}} = 10.2\%$, cf. figure 3.15 (c)] et $\text{SR}_{\text{Q}}\text{-9}$ [$f_{\text{NP-Si}} = 8.98\%$, cf. figure 3.20 (b)]¹.

Le comportement optique de la couche $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E2}$ est, quant à lui, plutôt radicalement différent de celui de l'échantillon précédent. Il est marqué par un pic d'indice à 3.6 eV, ainsi que par un coefficient d'extinction effectif qui avoisine 0.8 à 5 eV. De ce fait, les courbes d'indices optiques effectifs peuvent être confrontées à celles de monocouches ayant des fractions volumiques de nanoparticules de Si voisines, à savoir : $\text{SR}_{\text{Q}}\text{-3}$ ($f_{\text{NP-Si}} = 26.6\%$), $\text{ST}_{\text{r}}\text{-8}$ ($f_{\text{NP-Si}} = 21.5\%$), $\text{St}_{\text{c}}\text{-1}$ ($f_{\text{NP-Si}} = 20.9\%$), $\text{SR}_{\text{Q}}\text{-7}$ ($f_{\text{NP-Si}} = 19.4\%$), et qui ont été respectivement présentées dans les figures 3.15 (c), 3.17 (a), 3.19 (a), 3.20 (b) et (c)². Ces derniers échantillons ont cependant des valeurs de n_{eff} à 3.5 eV légèrement supérieures à celles de $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E2}$, même si leur coefficient d'extinction en sont proches.

Le plus faible indice n_{eff} de $\text{SiN}_{\text{R}10}\text{-E2}$ pourrait s'expliquer par la diffusion de SiO_2 dans la couche, ce qui s'est en partie traduit dans le modèle optique par l'incorporation de vide. Par ailleurs, sachant que nous étudions ici des films multicouches, il est assez intéressant

1. A cette liste, s'ajoute aussi l'échantillon $\text{SR}_{\text{Q}}\text{-8}$ [cf. figure 3.19 (c)], mais il s'agit d'un échantillon non recuit.

2. Les indices (n_{eff} , k_{eff}) peuvent également être confrontés à ceux donnés par ASINOVSKY, en particulier pour $x = 0.84$, à la figure 3.3.

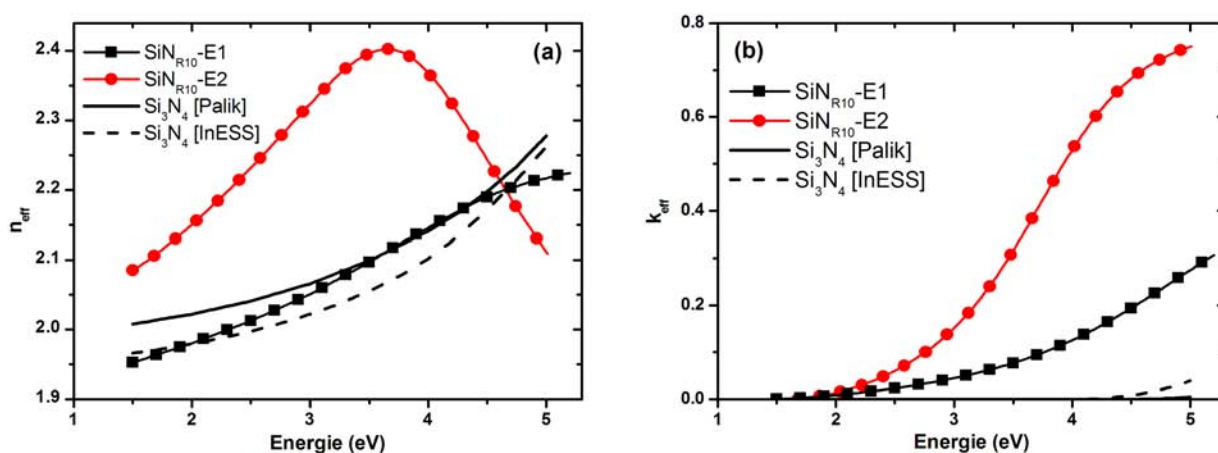


FIGURE 6.15: Comparaison entre (a) l'indice de réfraction effectif et (b) le coefficient d'extinction effectif, de la couche active de SiN_x , obtenus pour les échantillons multicouches $\text{SiN}_{\text{R10}}-\text{E1}$ et $\text{SiN}_{\text{R10}}-\text{E2}$. Les indices complexes du nitrure de silicium stœchiométrique déposé par PECVD (InESS, ce travail) et ceux tabulés par PALIK [23] sont aussi représentés comme références.

de constater que la relation empirique (3.4.2), que nous avons mise en avant pour les systèmes monocouches, reste plutôt bien vérifiée. En effet, la présence de nanoparticules y a été détectée par *HR-TEM* [199].

6.5 Discussion des résultats sur les fonctions diélectriques des nanoparticules de Si

Dans cette section, nous esquissons quelques comparaisons sur les comportements diélectriques des nanoparticules de Si déduits à partir des résultats de modélisation des films composites monocouches et multicouches que nous avons montrés auparavant. Les travaux référencés dans la littérature concernant l'étude ellipsométrique de structures de type super-réseaux sont présents dans une moindre mesure comparativement aux films monocouches, ce qui limite d'autant la possibilité de comparaison et de discussion. Toutefois, nous sommes parvenus à relever trois points de comparaisons intéressants qui se retrouvent à travers l'effet de : l'épaisseur de la couche contenant les nanoparticules, la présence de couches barrières et la nature de la matrice.

6.5.1 Effet de l'épaisseur de la couche active contenant les nanoparticules de Si

A notre connaissance, peu de formulations théoriques et/ou empiriques ont été mises en avant pour lier l'énergie de *gap* ou de photoluminescence des nanoparticules à leur taille (comme celles présentées à la sous-section 4.2.2) et applicables aux super-réseaux

que nous étudions. Néanmoins, nous avons pu relever la relation donnée par LOCKWOOD *et al.* [200]. Ces derniers ont étudié la luminescence dans des super-réseaux a-Si/SiO₂, élaborés par épitaxie par jet moléculaire. Ils ont montré que l'épaisseur de la couche de a-Si se déduit de l'énergie du pic d'émission par une expression de la forme [200] :

$$R = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{0.72}{E_{PL} - 1.60} \right)^{1/2} \quad (6.5.1)$$

où E_{PL} (en eV) est l'énergie de photoluminescence et $d = 2R$ (en nm) est l'épaisseur de la couche confinée. Typiquement pour leurs échantillons, d varie entre 1 et 3 nm. Il est intéressant de noter que cette formule a une expression assez proche de celle établie par PARK dans le cas de nanoparticules de Si amorphe avec $E_g^{bulk} = 1.59$ eV, comme décrit par l'équation (4.2.7). Dans cette dernière formule le paramètre relié à la force du confinement quantique est nettement supérieur à celui de l'expression (6.5.1) : en effet, il atteint une valeur de 2.00 alors que LOCKWOOD *et al.* obtiennent 0.72 [200]. Le confinement quantique semblerait donc moins intense dans le cas des multicouches a-Si/SiO₂ que dans les systèmes monocouches contenant des nanoparticules de Si amorphes dans le nitrure de silicium.

TABLE 6.6: Valeurs d'énergie de *gap* fondamental E_g déterminée par la loi de TAUC-LORENTZ (TL) et tailles correspondantes de nanoparticules de Si obtenues d'après les relations de ZUNGER, KIM et PARK. Les estimations de taille moyenne à partir des relations mathématiques sont données en utilisant les énergies de *PL* (s'il y a lieu) et de TAUC-LORENTZ. Une approximation acceptable de la taille moyenne (limite supérieure) des nanoparticules déduite directement par *ES* peut être donnée par l'épaisseur de la couche active.

Nom Echantillon	Energie (eV)		Taille moyenne des nanoparticules (nm)			
	<i>PL</i>	<i>Gap TL</i>	ZUNGER	KIM	PARK	<i>ES</i>
SiO_{R1}–E1	2.00	1.97	3.0/3.1	3.9/4.1	2.3/2.4	3.1
SiO_{R1}–E2	1.95	1.95	3.1	4.1	2.5	4.9
SiO_{R1}–E3	1.79	1.93	3.7/3.2	4.6/4.2	3.2/2.5	5.9
SiO_{R1}–E4	1.73	1.77	4.0/3.8	4.8/4.7	3.8/3.4	6.6
SiN_{R10}–E1	—	1.37	8.4	7.6	—	3.9
SiN_{R10}–E2	—	1.57	5.1	5.6	15.5	6.1

Le tableau 6.6 rassemble les énergies de pic de photoluminescence et de *gap* des différentes multicouches analysées dans cette étude. Il donne également une estimation de la taille moyenne associée aux nanoparticules de Si à partir des équations de ZUNGER [Eq. (4.2.4)], KIM [Eq. (4.2.6)] et PARK [Eq. (4.2.7)]. En guise de comparaison, l'épaisseur de la couche active, calculée à l'issue de la procédure de minimisation, est également affichée. Cette dernière valeur donne une estimation acceptable de la taille moyenne (limite supérieure) des nanoparticules déduite directement par ellipsométrie. En outre, la formule (6.5.1) donne un accord plutôt bon pour la taille ($R \approx 3.79$ nm) des nanoparticules de Si dans l'échantillon **SiO_{R1}–E1**.

Lorsque l'épaisseur de la couche active croît, comme c'est le cas pour les autres échantillons (**SiO_{R1}-E2** à **SiO_{R1}-E4**), l'écart entre les formulations précédentes et les diamètres attendus pour les nanoparticules de Si s'agrandit nettement. Il en est de même de l'application de la formule de LOCKWOOD qui conduit toujours à une (large) sous-estimation de la taille moyenne des nanoparticules comparativement aux autres expressions connues.

Dans une publication récente, YU *et al.* donnent les énergies de *gap* de nanocristaux de Si dans des multicouches SiO₂/SiO_x. A partir de la modélisation ellipsométrique, ils trouvent pour des nanoparticules de Si de 6, 5, 3 et 2 nm, des énergies de *gap* atteignant 1.62 eV, 1.65 eV, 2.1 eV et 2.55 eV respectivement [201]. Ces valeurs ont été déterminées à l'aide d'une formule de FOROUHI-BLOOMER ($N = 4$) combinée à une loi de MAXWELL-GARNETT. Nous avons trouvé des énergies de *gap*, comprises entre 1.77 eV (**SiO_{R1}-E4**) et 1.97 eV (**SiO_{R1}-E1**). Nous avons également montré que les énergies de *gap* des multicouches **SiO_{R1}-E1** à **SiO_{R1}-E3** évoluent dans un intervalle très restreint. Nos valeurs de E_g semblent être en accord avec celles de YU *et al.* [201].

Le tableau 6.7 montre les valeurs prises par le nombre effectif d'électrons n_{eff} dans les différents échantillons multicouches. La grandeur n_{eff} est calculée à partir de l'équation (1.1.18). En guise de références, les valeurs correspondantes au silicium amorphe et cristallin sont également fournies. Nous observons que dans certaines multicouches, n_{eff} est très proche de la valeur calculée pour le silicium cristallin (cas de **SiO_{R1}-E1**) ou encore de celle du silicium amorphe (**SiO_{R1}-E2** et **SiN_{R10}-E1**). Seules les nanoparticules dans **SiN_{R10}-E2** ont un nombre effectif d'électrons qui diminue légèrement par rapport aux références. Etonnamment, le nombre effectif d'électrons a une valeur plus grande dans les multicouches **SiO_{R1}-E3** et **SiO_{R1}-E4** que dans les références a-Si et c-Si. Ces valeurs élevées peuvent provenir, par exemple, d'une sur-estimation de l'épaisseur de rugosité dans les modèles optiques construits [38].

TABLE 6.7: Valeurs du nombre effectif d'électrons par atome de Si n_{eff} participant aux transitions entre 1.0 eV et 5.9 eV, dans les différents échantillons multicouches SiO₂/SiO_x et SiO₂/SiN_x étudiés.

Echantillon	SiO_{R1}-E1	SiO_{R1}-E2	SiO_{R1}-E3	SiO_{R1}-E4	a-Si	c-Si
n_{eff}	2.36	2.41	2.67	3.31	2.43	2.35
Echantillon	SiN_{R10}-E1	SiN_{R10}-E2	—	—	a-Si	c-Si
n_{eff}	2.47	2.21	—	—	2.43	2.35

6.5.2 Effet de la présence de couches barrières

Cette comparaison concerne uniquement les nanoparticules dans les couches actives SiN_x que nous avons également caractérisées par ellipsométrie en ce qui concerne les configurations monocouches dans le chapitre 4. Idéalement, il faudrait disposer de films multicouches et monocouches ayant des distributions de tailles (taille moyenne et dispersion en taille) quasiment identiques. Ceci étant difficilement réalisable par nos seuls moyens, le

champ d'investigation exploré ici a néanmoins été élargi. A ce titre, pour parvenir à élucider l'effet de la présence de couches barrières, les couples d'échantillons suivants peuvent être pris en compte : ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E1}$, $\text{SR}_{\text{Q}}\text{--9}$), ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$, $\text{SR}_{\text{Q}}\text{--7}$), ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E1}$, $\text{SR}_{\text{Q}}\text{--5}$), ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$, $\text{SR}_{\text{Q}}\text{--3}$), ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$, $\text{ST}_{\text{r}}\text{--8}$) et ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$, $\text{St}_{\text{c}}\text{--1}$).

Nous confrontons les valeurs de *gap* E_g de nanoparticules obtenues pour les multicouches (cf. tableau 6.5) à celles données dans le tableau 4.3 ainsi qu'à la figure 4.16 pour des films monocouches³. Nous remarquons que les énergies de *gap* correspondantes sont supérieures à celles du Si amorphe, suggérant ainsi un effet de confinement quantique, dont la force semble toutefois le plus souvent modérée. Hormis pour certaines petites tailles de nanoparticules ($\text{SR}_{\text{Q}}\text{--9}$), les valeurs de E_g dépassent rarement 2.0 eV dans le nitrure. En particulier, pour les grandes tailles de nanoparticules ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$, $\text{SR}_{\text{Q}}\text{--7}$), l'énergie de *gap* ne semblerait pas être significativement modifiée par la configuration du milieu composite. Ces résultats rejoignent en partie ceux de MIRABELLA *et al.* qui ont affirmé que l'énergie de *gap* est pratiquement inchangée dans les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ par rapport au monocouches composites correspondantes [142].

Nous avons montré auparavant que les courbes de fonctions diélectriques imaginaires sont caractérisées par un seul pic de résonance comme l'illustrent les figures 4.14 ($\text{SR}_{\text{Q}}\text{--7}$) et 6.13 ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$). Le caractère amorphe des nanoparticules semble rester prédominant que ce soit en configuration monocouche ou en configuration multicouche, pour des films composites ayant une matrice de nitrure. De plus dans le cas de nos échantillons, la configuration multicouche ne modifierait pas significativement les propriétés optiques des nanoparticules de Si. De plus amples expérimentations (élaboration, caractérisation complémentaires) sont nécessaires pour corroborer cette assertion.

6.5.3 Effet de la nature de la matrice de la couche active

Pour des raisons matérielles et techniques, cet effet est assez difficile à mettre en évidence. Nous allons, tout de même, tenter de dresser quelques comparaisons à partir de nos résultats de modélisation, même s'il est clair que cela ne peut être fait rigoureusement que pour des échantillons élaborés dans les mêmes conditions.

Les couples d'échantillons multicouches qui pourraient être considérés en vue d'éventuelles comparaisons entre les matrices diélectriques de nitrure de silicium et de silice sont : ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E1}$, $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E1}$), ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E1}$, $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E2}$), ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$, $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E3}$) et ($\text{SiN}_{\text{R}_{10}}\text{--E2}$, $\text{SiO}_{\text{R}_1}\text{--E4}$).

Comme il a été abordé dans le chapitre 1, les prédictions théoriques et expérimentales de certains auteurs montrent que l'énergie de photoluminescence attendue pour les nanocristaux enfouis dans une matrice de nitrure de silicium est plus grande que dans le cas d'une matrice de silice (cf. figures 1.6 et 1.7) [50, 51]. En outre, d'autres auteurs ont aussi souligné que la hauteur de barrière de potentiel imposée par le diélectrique⁴ peut affecter significativement la structure de bande des nanocristaux de Si [202].

Les résultats obtenus ici indiquent que l'énergie de *gap* des nanoparticules de sili-

3. Nous utilisons ici seulement l'énergie de *gap* déduite par TAUC-LORENTZ.

4. Cette barrière de potentiel atteint 3.17 eV et 1.9 eV pour la silice et le nitrure de silicium respectivement.

cium est plus élevée dans les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ que dans les configurations du type $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$. Ces résultats semblent s'opposer aux prédictions rappelées ci-dessus. Cependant, il faut souligner que les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ présentées n'ont qu'une seule période, alors que les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ont 10 périodes. De plus pour ces dernières, l'ajout de vide a été rendu nécessaire dans les modèles optiques correspondants. Ces points expliqueraient les comportements optiques que nous avons trouvés.

En outre, les figures 6.10 et 6.14 suggèrent qu'entre 1.0 et 4.0 eV, les coefficients d'absorption des nanoparticules de Si dans une matrice de nitrure de silicium sont légèrement supérieurs à ceux observés dans le cas d'une matrice de silice. Au-delà de 4.0 eV, c'est la tendance inverse qui est constatée, même si les écarts paraissent s'amoinrir pour des tailles similaires de nanoparticules de Si.

Pour les deux types de matrices étudiées, nous observons quelques similitudes dans la fonction diélectrique imaginaire ϵ_i des nanoparticules. Dans les deux cas, il n'est souvent pas nécessaire de modéliser la fonction diélectrique à l'aide d'oscillateurs multiples ($N > 1$) dans le modèle de dispersion, aussi bien dans le cas des petites nanoparticules que des plus grandes. Ceci conduit évidemment à avoir une courbe de ϵ_i lisse, peu marquée par l'apparition de tous les points critiques du silicium cristallin.

Pour des tailles voisines de nanoparticules (**SiN_{R10}–E1** et **SiO_{R1}–E1** ; **SiN_{R10}–E2** et **SiO_{R1}–E3** par exemple), l'énergie de transition E_0 de la fonction diélectrique semble légèrement plus décalée vers le rouge dans le cas d'une matrice de nitrure de silicium que de silice (cf. tableaux 6.3 et 6.5). Ce comportement pourrait en partie être attribué à la passivation des nanoparticules par la matrice, qui est assurée de manière plus efficiente dans le cas du nitrure.

En outre, l'élargissement C de ϵ_i est sensiblement plus important pour les nanoparticules dans le nitrure (**SiN_{R10}–E1** et **SiN_{R10}–E2**) que pour celles enfouies dans la silice (**SiO_{R1}–E1** et **SiO_{R1}–E3**), d'après les tableaux 6.3 et 6.5. Nous avons précédemment montré que le paramètre C peut être relié à la cristallisation des nanoparticules de Si. Par conséquent, pour expliquer cette observation nous pouvons affirmer que l'obtention de nanoparticules cristallisées serait moins facile à réaliser dans le nitrure que dans la silice, et cela d'autant plus que la taille des nanoparticules est petite.

6.6 Bilan du Chapitre 6

Dans le chapitre 6 nous avons étudié les configurations multicouches – de type super-réseaux – de films composites de nitrure et d'oxyde de silicium enrichi en silicium. Bien qu'ils présentent de nombreuses applications potentielles, comparativement aux films monocouches, les systèmes multicouches ne sont pas simples à modéliser par ellipsométrie spectroscopique. Là encore, la littérature est parsemée de spectres de fonctions diélectriques dont les variations révèlent quelques contradictions. Par la modélisation, nous sommes parvenus à déterminer les épaisseurs de couches actives, limitant la taille des nanoparticules, ainsi que les fonctions diélectriques de ces dernières dans les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ et $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$. Nous avons montré que les propriétés optiques des nanoparticules dans ces systèmes ont des caractéristiques proches de celles du silicium amorphe, mais qu'elles sont en même temps soumises à un confinement plus ou moins modéré.

Cette étude a ainsi permis de relever des tendances intéressantes sur les comportements optiques des nanoparticules dans les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ et $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, tout en établissant des comparaisons avec les systèmes monocouches. Un résultat important de notre étude montre que contrairement à ce qui aurait été attendu, l'énergie de *gap* et les autres paramètres de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si ne sont pas fondamentalement modifiés par l'élaboration de systèmes multicouches.

♦ **Valorisation scientifique :** Une partie du travail réalisé et décrit dans ce chapitre a fait l'objet de communications orales et par affiches (cf. Annexe B). Le travail sur les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ constitue également un projet de publication commune avec les collaborateurs de l'IJL (à soumettre prochainement).

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'investigation par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de films minces composites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré. Le nitrure de silicium et la silice ont constitué les deux types de matrices diélectriques employées dans les couches composites que nous avons étudiées. Les films composites ont été élaborés principalement par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (*PECVD*). Nous avons analysé les influences des conditions de dépôt (rapport des flux de gaz précurseurs R_Q et durée de dépôt t_c) et de recuit (atmosphère A_r , durée t_c et température T_r) sur les propriétés physiques du nitrure de silicium enrichi ainsi que celles des nanoparticules de Si. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la fois aux effets de taille intrinsèques dûs à la réduction de la taille des nanoparticules de Si, mais aussi aux effets de taille extrinsèques provenant de la présence d'une distribution en taille des nanoparticules.

La Recherche que nous avons menée a représenté plusieurs points d'intérêts. Du point de vue fondamental, le but de notre étude a consisté à déterminer la fonction diélectrique, liée à la structure de bande, des nanoparticules de silicium (dans la matrice de nitrure). Un aperçu des travaux de la littérature montre que ce point constitue un problème encore « ouvert », tant les résultats affichés semblent contradictoires d'un rapport à un autre. En outre, nous avons souligné qu'à l'échelle nanométrique deux phénomènes physiques de nature différentes peuvent influencer l'évolution de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si : le confinement quantique et les phénomènes de surface. Les comportements optiques observés pour les spectres de la fonction diélectrique calculés par ellipsométrie spectroscopique ont été majoritairement attribués au confinement quantique des nanoparticules de silicium. Du point de vue technologique nous avons montré comment la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique, bien qu'elle soit de nature indirecte, permet d'extraire des informations diverses sur les propriétés physiques des couches composites de nitrure de silicium enrichi en silicium mais aussi des nanoparticules qu'elles contiennent. Nous avons aussi montré que l'utilisation, à bon escient, de l'ellipsométrie spectroscopique, *in/ex situ*, constitue un outil de choix dans l'élaboration des nanoparticules de Si ayant des propriétés optimales. Pour ce faire, nous avons mis en place une démarche de modélisation qui permet d'obtenir les propriétés optiques des nanoparticules en considérant à chaque fois les systèmes composites étudiés sous deux angles différents, celui de la couche homogène {oxyde/nitrure de silicium enrichi en silicium} et celui de la couche composite {nanoparticules de Si + matrice diélectrique}.

L'étude a porté tout d'abord sur la détermination des propriétés des films de nitrure de silicium enrichi en silicium. A ce stade, nous avons considéré ces couches composites

comme homogènes, du point de vue de la modélisation ellipsométrique. Nous sommes alors parvenus à déterminer leurs propriétés optiques effectives (n_{eff} , k_{eff}) sans faire mention de la fraction volumique des nanoparticules de Si en excès contenus dans les couches. Les couches analysées ont des épaisseurs variant entre 50 et 120 nm, et la présence d'une couche de rugosité a été démontrée sur l'ensemble des échantillons. A plusieurs reprises, nous avons essayé d'élargir le champ d'application de l'ellipsométrie. Ainsi cela a été mis en œuvre, par exemple, en abordant la question de stabilité de nos couches de nitrure de silicium enrichi en silicium. En outre, des simulations réalisées pour obtenir la réponse optique d'éventuelles structures similaires aux nôtres et leur confrontation avec les mesures de pseudo-fonction diélectrique ont montré l'influence de plusieurs grandeurs (épaisseurs du film et de rugosité, stœchiométrie de la matrice, nature et fraction volumique des inclusions) sur les propriétés optiques des milieux composites. Ceci offrirait la possibilité d'agir *in/ex situ* sur les conditions d'élaboration afin de contrôler les caractéristiques physiques des films. De plus, à l'aide des nombreux échantillons que nous avons été amenés à caractériser, nous avons pu mettre en évidence la possibilité d'établir une corrélation directe entre l'indice complexe effectif (n_{eff} , k_{eff}) pour la couche composite et le seuil d'observation des nanoparticules par l'*EF-TEM*. Pour satisfaire cette condition, il faudrait que l'indice de réfraction soit supérieur à 2.6 pour une énergie de photon incident E_{photon} voisine de 3.5 eV, et d'autre part que le coefficient d'extinction soit supérieur à 0.8 pour E_{photon} voisin de 6 eV. Les coefficients de stœchiométrie (compris entre 0.3 et 1.1, d'après la modélisation) et les énergies de *gap* (variant entre 1.80 eV et 2.60 eV) déterminés sont bien spécifiques au nitrure de silicium enrichi en silicium.

Ensuite nous nous sommes focalisés sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si dans le nitrure de silicium. Nos résultats de modélisation suggèrent que, malgré leur développement initial en vue de modéliser les propriétés optiques de semiconducteurs amorphes, à l'état massif, les lois de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ, restent valides dans le cadre de nos films nanostructurés, puisqu'elles conduisent à des spectres de fonctions diélectriques aux tendances similaires à ceux obtenus à partir de l'inversion numérique $\lambda - \text{par} - \lambda$ qui est effectuée sans avoir recours à des paramètres d'ajustement. En particulier, la formule de TAUC-LORENTZ affiche, à l'opposé de FOROUHI-BLOOMER, des paramètres dont les valeurs sont « physiques » et dont nous sommes parvenus à expliquer les évolutions en fonction du rapport des flux de gaz précurseurs R_Q . Nos résultats ont permis de révéler que ce rapport R_Q ainsi que la température de recuit T_r sont les deux paramètres d'élaboration ayant l'impact le plus déterminant sur la fonction diélectrique mais aussi sur la fraction volumique des nanoparticules de Si. Le paramètre R_Q affecte de manière significative toutes les grandeurs caractéristiques de la fonction diélectrique, parmi lesquelles nous pouvons citer l'énergie de transition, l'amplitude et l'élargissement qui lui sont associés. L'action du paramètre T_r se distingue principalement sur l'évolution de l'amplitude de la fonction diélectrique. Les autres paramètres d'élaboration – tels que l'atmosphère et la durée de recuit, la durée de dépôt – ayant des répercussions moins marquées sur les propriétés optiques des nanoparticules de Si.

Nous nous sommes également intéressés à un problème complexe concernant les effets de distribution de taille sur les réponses optiques. Pour cela il a fallu introduire explicitement la notion de distribution de taille dans les modèles optiques. Nous avons montré

que celle-ci a une influence non négligeable à l'échelle nanométrique et de ce fait l'insertion d'une distribution de taille dans la modélisation ellipsométrique des propriétés optiques du silicium nanométrique conduit à une description plus réaliste de la topologie du milieu composite. Ainsi l'un des résultats marquants de ce travail a porté sur l'introduction de cette notion de distribution de taille en étendant l'approximation de mélange de MAXWELL-GARNETT, initialement introduite par BÁNYAI-KOCH. Nous avons mis en évidence l'effet que peut avoir la déviation standard d'une distribution de taille sur les différents paramètres caractéristiques de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si dans des matrices diélectriques de silice et de nitrure de silicium : dans les deux cas, nous avons observé que lorsque σ croît, l'amplitude de la fonction diélectrique réelle et imaginaire diminue, alors qu'à l'opposé l'énergie de transition, l'énergie de *gap* et l'énergie de transition semblent augmenter. Les variations observées dans le cas de la couche de nitrure de silicium enrichi en silicium sont moins marquées, probablement du fait de la plus grande fraction volumique de nanoparticules qu'elle contient. Nous avons également montré comment la prise en compte d'une distribution de taille permet, en quelque sorte, de fixer des bornes limites entre lesquelles la fonction diélectrique des nanoparticules de Si est amenée à varier.

La dernière partie de ce mémoire a porté sur l'étude des configurations multicouches nanostructurées. Nous avons examiné par ellipsométrie les caractéristiques optiques de films multicouches composés d'un nombre défini de répétitions du type $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ ou $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ dans lesquelles les couches SiO_x et SiN_x ont la double particularité d'être à la fois ultraminces mais aussi de contenir les nanoparticules de Si. Nous avons montré que les propriétés optiques des nanoparticules dans ces systèmes ont des caractéristiques proches de celles du silicium amorphe, mais qu'elles sont en même temps soumises à un confinement plus ou moins modéré. Un résultat important de notre étude a montré que contrairement à ce qui pourrait être attendu, l'énergie de *gap* et les autres paramètres de la fonction diélectrique des nanoparticules de Si ne semblent pas fondamentalement modifiés par l'élaboration de structures multicouches. Cette étude a permis de relever quelques tendances sur le comportement optique des nanoparticules dans les multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ et $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, tout en ouvrant la voie vers des Recherches futures, tant à la fois du point de vue de la modélisation ellipsométrique que de celui touchant à l'élaboration de tels dispositifs.

L'impact possible du travail de Recherche réalisé est susceptible de se manifester à travers plusieurs points. Tout d'abord les méthodes présentées dans cette étude pour des films de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium peuvent être étendues et appliquées à la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique d'autres types de films nanostructurés. Ensuite, l'introduction explicite de la notion de distribution de taille dans la modélisation conforte non seulement l'utilisation de l'ellipsométrie pour les nanostructures mais élargirait également son champ d'application à un domaine bien réservé à des techniques de caractérisation structurales comme le *TEM*. En outre, une autre application potentielle de la loi de mélange de MAXWELL-GARNETT modifiée (*MMG*), que nous avons introduite, pourrait se retrouver dans la caractérisation de systèmes nanostructurés à distribution de taille et de formes différentes. C'est le cas des nanoparticules de cobalt représentées dans la figure 5.16 sur laquelle nous distinguons la formation de nanoparticules ellipsoïdales mais également la présence de nanoparticules sphériques, et dont les

tailles différent d'une structure à l'autre, d'où la nécessité de tenir compte de ces deux géométries dans le modèle optique. L'autre étendue possible du modèle *MMG* serait dans la modélisation de systèmes à distribution de taille bimodale d'inclusions sphériques comme cela est illustré sur la figure F1 pour des îlots de germanium déposés sur un substrat de SiO_2 . Ces derniers ont été fabriqués par évaporation par canon à électron suivi d'un recuit sous vide à 325°C [203]. Nous observons distinctement la présence de deux distributions de tailles dont les moyennes sont centrées respectivement autour de 2.5 nm et 5 nm. De plus, il est important de souligner que le rayon de BOHR excitonique du germanium est de 11.5 nm : ici, les nanoparticules de germanium sont donc dans un régime de confinement intermédiaire voire fort. Il serait intéressant de savoir, pour le cas présent, comment les propriétés optiques de ces îlots de Ge seraient modélisées par les approximations de MAXWELL-GARNETT et BRUGGEMAN.

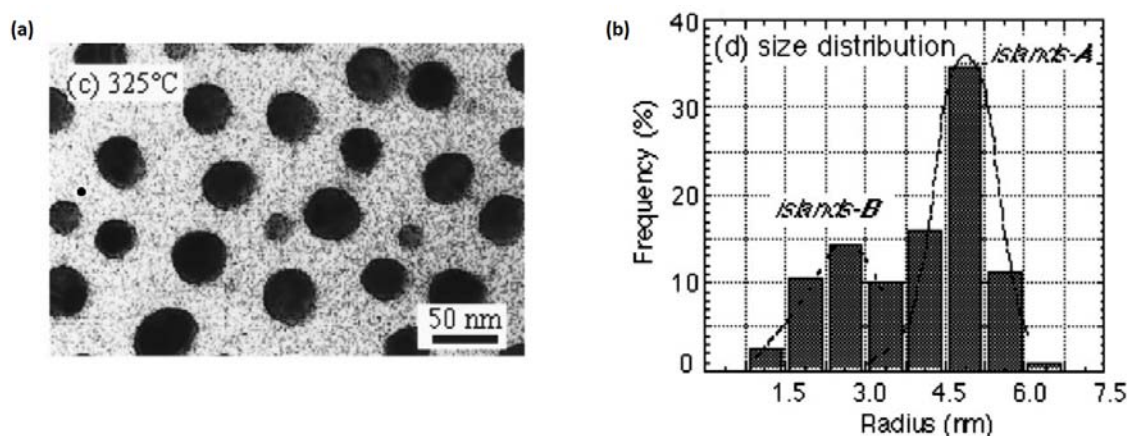


FIGURE F1: (a) Image *TEM* et (b) histogramme correspondant d'une distribution de taille bimodale d'îlots de germanium déposés sur un substrat, d'après WAKAYAMA *et al.* [203].

Annexes

A Ordres de grandeur d'intérêt pour notre étude

1. Coefficient d'expansion thermique de Si (100) : $2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
2. Coefficient d'expansion thermique de a-Si : $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
3. Coefficient d'expansion thermique de Si_3N_4 : $1.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
4. Coefficient d'expansion thermique de SiO_2 : $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
5. Coefficient de diffusion de Si dans SiO_2 : $10^{-21} - 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ entre 1110 – 1400 °C
6. Coefficient de diffusion de O_2 dans SiO_2 : $10^{-9} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ entre 1110 – 1400 °C
7. Constante de réseau de c-Si : 0.357 nm
8. Constante diélectrique de Si à 0.65 eV : 11.95 (c-Si), 13.2 (a-Si)
9. Constante diélectrique de Si_3N_4 à 0.65 eV : 3.980
10. Constante diélectrique de SiO_2 à 0.65 eV : 11.95
11. Densité de Si : 2.33 g/cm^3
12. Densité de Si_3N_4 : 3.1 g/cm^3
13. Densité de SiO_2 : 2.27 g/cm^3
14. Energie de gap de Si à $T = 298 \text{ K}$: 1.12 eV (c-Si), 1.69 eV (a-Si)
15. Energie de gap de Si_3N_4 à $T = 298 \text{ K}$: 4.5 eV⁵
16. Energie de gap de SiO_2 à $T = 298 \text{ K}$: 7.5 eV
17. Energie de RYDBERG de l'exciton dans c-Si : 15 meV
18. Masse effective de l'électron (m_e/m_0) dans Si : 0.081 ($\perp$); 1.6 ($\parallel$)
19. Masse effective du trou (m_h/m_0) dans Si : 0.3 ($\perp$); 0.043 ($\parallel$)
20. Masse molaire d'un atome de Si : $28.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
21. Masse molaire de la molécule de SiO_2 : $60.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
22. Masse molaire de la molécule de Si_3N_4 : $140.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
23. Nombre d'atomes de Si à la surface d'une inclusion sphérique de 4.9 nm : 2066
24. Nombre d'atomes de Si dans une inclusion sphérique de 4.9 nm : 3127
25. Nombre d'atomes par unité de volume de Si : $5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$

5. Cette valeur dépend sensiblement de la méthode d'élaboration.

- 26. Nombre d'AVOGADRO : $6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 27. Paramètre de taille des nanoparticules de Si étudiées : $9 \cdot 10^{-3} < x < 10^{-1}$
- 28. Proportion d'atomes à la surface d'une nanoparticule de Si de 4.9 nm de diamètre :
~ 66%
- 29. Rayon de BOHR excitonique de Si : 5 nm
- 30. Température de cristallisation du Si amorphe : $\approx 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- 31. Température de DEBYE de Si : 640 K
- 32. Température de fusion de Si : 1690 K
- 33. Température de fusion de Si_3N_4 : 2173 K
- 34. Température de fusion de SiO_2 : 2503 K

B Publications et communications au cours du contrat doctoral (2009-2011)

Publications

1. A.-S. Keita and A. En Naciri, Size-dependent optical properties of Si nanocrystals embedded in a silica matrix. **Accepté dans J. Nanoscience and Nanotechnology. (2012).**
2. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Ellipsometric demonstration of the existence of a strong evidence between size distribution and optical responses of Si nanoclusters in a nitride matrix. **Appl. Phys. Lett. 99, 131903 (2011).**
3. A.-S. Keita and A. En Naciri, Size distribution dependence of the dielectric function of Si quantum dots within a dielectric matrix described by a modified Maxwell-Garnett formulation, **Phys. Rev. B 84, 125436 (2011).**
4. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, A. Slaoui, and M. Stchakovsky, Dielectric functions of PECVD-grown silicon nanoscale inclusions within rapid thermal annealed silicon-rich silicon nitride films. **Thin Solid Films 519, 2870 (2011).**
5. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Spectroscopic ellipsometry investigation of the optical properties of nanostructured Si/SiN_x films, **J. Appl. Phys. 107, 093516 (2010).**
6. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Dielectric functions of silicon nanoparticles within a silicon nitride matrix. **Physica Status Solidi (c) 7, 418 (2010).**
7. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Spectroscopic ellipsometry characterization of the optical properties of microwave CVD grown silicon nanoparticles embedded in a silicon nitride matrix. **IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng. 6, 012016 (2009)**

Communications orales

1. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Physical properties of Si quantum dots within a dielectric matrix, 6th Workshop Spectroscopic Ellipsometry (**6th WSE**), 21-24 Février 2011 (Berlin, Allemagne).
2. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Spectroscopic ellipsometry study of nanostructured Si within a SiN_x matrix, 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (**NANOSMAT-5**), 19-21 Octobre 2010 (Reims, France).
3. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Optical Properties of Si nanoparticles within SiN_x films determined by spectroscopic ellipsometry, **E-MRS, Symposium on Silicon-based nanophotonics, Spring Meeting**, 7-11 Juin 2010 (Strasbourg, France).

4. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Dielectric functions of silicon nanoparticles within a silicon nitride matrix, 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (**ICFSI-12**), 5-10 Juillet 2009, (Weimar, Allemagne).

Communications par affiches

1. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Size dependence properties of silicon nitride, **E-MRS**, Symposium on Size-dependent properties of nanomaterials, **Spring Meeting**, 9-13 **Mai 2011** (Nice, France).
2. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Dielectric functions of PECVD-grown silicon nanoscale inclusions within rapid thermal annealed silicon-rich silicon nitride films, 5th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (**ICSE-V**), 23-28 **Mai 2010**, (Albany, NY, USA).
3. A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui, Spectroscopic ellipsometry characterization of the optical properties of microwave CVD grown silicon nanoparticles embedded in a silicon nitride matrix, European Materials Research Society (**E-MRS**), Symposium on Semiconductor Nanostructures Towards Electronic and Optoelectronic Device Applications II, **Spring Meeting**, **Juin 2009**, (Strasbourg, France).

Bibliographie générale

- [1] D.E. Aspnes and A.A. Studna. *Phys. Rev. B*, **27** (2) :985, 1983.
- [2] P. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*, 4th ed. Springer-Verlag, Berlin, 2010.
- [3] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57** (10) :1046, 1990.
- [4] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzeloni, G. Franzó, and F. Priolo. *Nature*, **408** :440, 2000 and Fig. 3 in the Supplementary Information.
- [5] A. En Naciri, L. Broch, L. Johann, and R. Kleim. *Thin Solid Films*, **406** (1-2) :103, 2002.
- [6] A. En Naciri. *Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de milieux anisotropes – Application à l’étude des propriétés optiques de l’iodure mercurique (HgI₂)*. PhD thesis, Université de Metz, 1999.
- [7] M. Gilliot. *Caractérisation de couches minces nanostructurées par ellipsométrie spectroscopique*. PhD thesis, Université Paul VERLAINE - Metz, 2006.
- [8] M. Gilliot, A. En Naciri, L. Johann, J.P. Stoquert, J.J. Grob, and D. Muller. *Phys. Rev. B*, **76** (4) :045424, 2007.
- [9] M. Mansour. *Étude des propriétés optiques de nanoparticules de semiconducteurs : application de l’ellipsométrie aux silicium et germanium nanostructurés*. PhD thesis, Université Paul VERLAINE - Metz, 2006.
- [10] A. En Naciri, M. Mansour, L. Johann, J.-J. Grob, and J. Stoquert. *J. Chem. Phys.*, **129** (18) :184701, 2008.
- [11] F. Ahmed, A. En Naciri, J.J. Grob, M. Stchakovsky, and L. Johann. *Nanotechnology*, **20** (30) :305702, 2009.
- [12] F. Ahmed. *Étude des réponses optiques de nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI : ZnTe, ZnS et ZnS :Mn*. PhD thesis, Université Paul VERLAINE - Metz, 2011.
- [13] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Physique des Solides*. EDP Sciences, Les Ulis, 2002.
- [14] C. Kittel. *Physique de l’Etat Solide – Cours et problèmes – 8^{ème} édition*. Dunod, Paris, 2007.
- [15] S. Berthier. *Ann. Phys. Fr.*, **13** (6) :503, 1988.
- [16] S. Berthier. *Optique des Milieux Composites*. Paris, 1993.

- [17] L. Bányai and S.W. Koch. *Semiconductor Quantum Dots*. WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING, Singapour, 1993.
- [18] H.G. Tompkins and E.A. Irene. *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew, Norwich, NY, 2005.
- [19] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous MEDIA, 2nd ed.* Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984.
- [20] M. Dressel and G. Grüner. *Electrodynamics of Solids – Optical Properties of Electrons in Matter*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, Cambridge, 2002.
- [21] J.S. Toll. *Phys. Rev.*, **104** (6) :1760, 1956.
- [22] F. Wooten. *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, 1972.
- [23] E D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic, Orlando, 1985.
- [24] Y. Wang and N. Herron. *J. Phys. Chem.*, **95** (2) :525, 1991.
- [25] S. Adachi. *Phys. Rev. B*, **38** (18) :12966, 1988.
- [26] H.-Ch. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **65** (15) :155327, 2002.
- [27] S. Adachi. *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors : Materials and Fundamentals Principles*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, 1999.
- [28] G.E. Jellison, M.F. Chisholm, and S.M. Gorbatkin. *Appl. Phys. Lett.*, **62** (25) :3348, 1993.
- [29] M. Losurdo, R. Rizzoli, C. Summonte, G. Cicala, P. Capezzuto, and G. Bruno. *J. Appl. Phys.*, **88** (5) :2408, 2000.
- [30] K.H. Jun, R. Carius, and H. Stiebig. *Phys. Rev. B*, **66** (11) :115301, 2002.
- [31] T.D. Kang, H. Lee, S.J. Park, J. Jang, and S. Lee. *J. Appl. Phys.*, **92** (5) :2467, 2002.
- [32] H. Tóur and P. Roca i Cabarrocas. *Phys. Rev. B*, **65** (15) :155330, 2002.
- [33] A.R. Forouhi and I. Bloomer. *Phys. Rev. B*, **34** (10) :7018, 1986.
- [34] U. Rossow, U. Frotcher, C. Pietryga, W. Richter, and D.E. Aspnes. *Applied Surface Science*, **102** :413, 1996.
- [35] M. Lahmani, C. Dupas, and P. Houdy. *Les nanosciences – Tomes 1 et 2*. Belin, Paris, 2006.
- [36] J.B. Khurgin, E.W. Forsythe, G.S. Tompa, and B.A. Khan. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (9) :1241, 1996.
- [37] M. Losurdo, M.M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, M.F. Cerqueira, E. Alves, and M. Stepikhova. *Appl. Phys. Lett.*, **82** (18) :2993, 2003.
- [38] B. Gallas, I. Stenger, C.-C. Kao, S. Fisson, G. Vuye, and J. Rivory. *Phys. Rev. B*, **72** (15) :155319, 2005.
- [39] F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, J.-J. Grob, and A. Slaoui. *Nanotechnology*, **20** (41) :415608, 2009.

-
- [40] M. Hirasawa, T. Orii, and T. Seto. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (9) :093119, 2006.
 - [41] D. Kovalev, H. Hecker, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, and F. Koch. *Phys. Rev. Lett.*, **81** (13) :2803, 1998.
 - [42] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
 - [43] S. Charvet. *Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice : analyse par ellipsométrie spectroscopique*. PhD thesis, Université de CAEN/BASSE-NORMANDIE, 1999.
 - [44] O. Jambois. *Élaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée*. PhD thesis, Université H. POINCARÉ, Nancy 1, 2005.
 - [45] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, and V.V. Moshchalkov. *Nature Nanotechnology*, **3** :174, 2008.
 - [46] C.-H. Lin, W.-Y. Uen, S.-M. Lan, Y.-C. Huang, S.-M. Liao, Z.-Y. Li, T.-N. Yang, C.-T. Ku, M.-C. Chen, and Y.-H. Huang. *J. Appl. Phys.*, **105** (5) :053107, 2009.
 - [47] S. Charvet, R. Madelon, F. Gourbilleau, and R. Rizk. *J. Appl. Phys.*, **85** (8) :4032, 1999.
 - [48] I. Stenger, B. Gallas, L. Siozade, C.-C. Kao, S. Chenot, S. Fisson, G. Vuye, and J. Rivory. *J. Appl. Phys.*, **103** (11) :114303, 2008.
 - [49] M.I. Alonso, I.C. Marcus, M. Garriga, A.R. Goñi, J. Jedrzejewski, and I. Balberg. *Phys. Rev. B*, **82** :045302, 2010.
 - [50] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Mansfield. *Thin Solid Films*, **516** (20) :6748, 2008.
 - [51] A.A Konakov and V.A Burdov. *J. Phys. : Condens. Matter*, **22** (21) :215301, 2010.
 - [52] W.G. Egan and D.E. Aspnes. *Phys. Rev. B*, **26** (10) :5313, 1982.
 - [53] D.E. Aspnes. *Thin Solid Films*, **89** (3) :249, 1982.
 - [54] M. Ben-Chorin, B. Averboukh, D. Kovalev, G. Polisski, and F. Koch. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (4) :763, 1996.
 - [55] L.W. Wang and A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **73** (7) :1039, 1994.
 - [56] R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, and J.A. Becker. *Phys. Rev. Lett.*, **76** (3) :471, 1996.
 - [57] R. Tsu, D. Babić, and L. Ioriatti Jr. *J. Appl. Phys.*, **82** (3) :1327, 1997.
 - [58] X. Cartoixa and L.-W. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **94** (23) :236804, 2005.
 - [59] F. Trani, D. Ninno, G. Cantele, G. Iadonisi, K. Hameeuw, E. Degoli, and S. Ossicini. *Phys. Rev. B*, **73** (24) :245430, 2006.
 - [60] F. Trani, D. Ninno, and G. Iadonisi. *Phys. Rev. B*, **75** (3) :033312, 2007.
 - [61] H.G. Yoo and P.M. Fauchet. *Phys. Rev. B*, **77** (11) :115355, 2008.
 - [62] C. Delerue and M. Lannoo. *Nanostructures – Theory and Modeling*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
-

- [63] A. Zunger and L.-W. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **102** :350, 1996.
- [64] L. Ding, T.P. Chen, Y. Liu, M. Yang, J.I. Wong, Y.C. Liu, A.D. Trigg, F.R. Zhu, M.C. Tan, and S. Fung. *J. Appl. Phys.*, **101** (103525), 2007.
- [65] D. Barba, C. Dahmoune, F. Martin, and G.G. Ross. *J. Appl. Phys.*, **105** (1) :013521, 2009.
- [66] F. Bertin, T. Baron, D. Mariolle, F. Martin, A. Chabli, and M. Dupuy. *phys. stat. sol. (a)*, **175** (1) :405, 1999.
- [67] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken. *J. Appl. Phys.*, **93** (7) :4173, 2003.
- [68] T. Nychyporuk, Yu. Zakharko, V. Lysenko, and M. Lemiti. *Appl. Phys. Lett.*, **95** (8) :083124, 2009.
- [69] P. Basa, P. Petrik, M. Fried, L. Dobos, B. Pécz, and L. Tóth. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **38** (1-2) :76, 2007.
- [70] Z.H. Cen, T.P. Chen, L. Ding, Y. Liu, M. Yang, J.I. Wong, Z. Liu, Y.C. Liu, and S. Fung. *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2) :023122, 2008.
- [71] Y.-H. So, A. Gentle, S. Huang, G. Conibeer, and M.A. Green. *J. Appl. Phys.*, **109** (6) :064302, 2011.
- [72] D. Amans. *Microsources photoniques à base de nanocristaux de silicium*. PhD thesis, Ecole Centrale de LYON (ECL), 2002.
- [73] D.M. Sagar, R.R. Cooney, S.L. Sewall, E.A. Dias, M.M. Barsan, I.S. Butler, and P. Kambhampati. *Phys. Rev. B*, **77** (23) :235321, 2008.
- [74] L. Dal Negro, J.H. Yi, L.C. Kimerling, S. Hamel, A. Williamson, and G. Galli. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (18) :183103, 2006.
- [75] Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **62** (8) :5109, 2000.
- [76] F. Trani, D. Ninno, and G. Iadonisi. *Phys. Rev. B*, **76** (8) :085326, 2007.
- [77] H.-Ch. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **65** (15) :155328, 2002.
- [78] K. Seino, F. Bechstedt, and P. Kroll. *Nanotechnology*, **20** (13) :135702, 2009.
- [79] J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan. *Appl. Phys. Lett.*, **61** (16) :1948, 1992.
- [80] C. Delerue and G. Allan. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (17) :173117, 2006.
- [81] M. Lannoo, C. Delerue, and G. Allan. *Phys. Rev. Lett.*, **74** (17) :3415, 1995.
- [82] L.E. Ramos, J. Paier, G. Kresse, and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **78** (19) :195423, 2008.
- [83] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry - Principles and Applications*. Wiley, Chichester, 2007.
- [84] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Publishing Company, Oxford, 1977.
- [85] L. Ding, T.P. Chen, Y. Liu, C.Y. Ng, and S. Fung. *Phys. Rev. B*, **72** (12) :125419, 2005.

-
- [86] A.R. Forouhi and I. Bloomer. *Phys. Rev. B*, **38** (3) :1865, 1988.
- [87] G.E. Jellison and F.A. Modine. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (3) :371, 1996.
- [88] G.E. Jellison and F.A. Modine. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (14) :2137, 1996.
- [89] G.E. Jellison, V.I. Merkulov, A.A. Puzetzy, D.B. Geohegan, G. Eres, D.H. Lowndes, and J.B. Caughman. *Thin Solid Films*, **377-378** :68, 2000.
- [90] P. Petrik, M. Fried, E. Vazsonyi, Peter Basa, T. Lohner, P. Kozma, and Z. Makkai. *J. Appl. Phys.*, **105** (2) :024908, 2009.
- [91] S. Adachi, H. Mori, and S. Ozaki. *Phys. Rev. B*, **66** (15) :153201, 2002.
- [92] S. Adachi and H. Mori. *Phys. Rev. B*, **62** (15) :10158, 2000.
- [93] D.K. Hale. *J. Mat. Sci.*, **11** (11) :2105, 1976.
- [94] L. Fu, P.B. Macedo, and L. Resca. *Phys. Rev. B*, **47** (20) :13818, 1993.
- [95] S. Orłowska. *Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux ou trois phases par la modélisation et la validation expérimentale*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2003.
- [96] K. Karkkainen, A. Sihvola, and K. Nikoskinen. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **39** (5) :1013, 2001.
- [97] D.E. Aspnes. *Am. J. Phys.*, **50** (8) :704, 1982.
- [98] D.M. Wood and N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. B*, **25** (10) :6255, 1982.
- [99] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77 – The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [100] K.K. Schuegraf. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques – Principles, Methods, Equipment and Applications*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1988.
- [101] L. Martinu and D. Poitras. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **18**(6) :2619, 2000.
- [102] A.-S. Callard. *Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l’optique*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 1996.
- [103] M. Lapeyrade, M.P. Besland, C. Meva’a, A. Sibai, and G. Hollinger. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (2) :433, 1999.
- [104] F. Delachat. *Elaboration et caractérisation de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d’applications photovoltaïques*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2010.
- [105] H. Yan, M. Kumeda, N. Ishii, and T. Shimizu. *Jpn. J. Appl.*, **32**, Part 1 (2) :876, 1993.
- [106] W.L. Warren, C.H. Seager, J. Robertson, J. Kanicki, and E.H. Poindexter. *J. Electrochem. Soc.*, **143** (11) :3685, 1996.
- [107] S.P. Singh, P. Srivastava, G.V. Prakash, M.H. Modi, S. Rai, and G.S. Lodha. *J. Phys. : Condens. Matter*, **20** (33) :335232, 2008.
- [108] S.P. Singh, P. Srivastava, S. Ghosh, S.A. Khan, and G.V. Prakash. *J. Phys. : Condens. Matter*, **21** (9) :095010, 2009.
-

- [109] D.E. Aspnes and J.B. Theeten. *J. Appl. Phys.*, **50** (7) :4928, 1979.
- [110] A. Brunet-Bruneau, G. Vuye, J.M. Frigerio, F. Abelès, J. Rivory, M. Berger, and P. Chaton. *Appl. Opt.*, **35** (25) :4998, 1996.
- [111] Z. Yin and F.W. Smith. *Phys. Rev. B*, **42**(6) :3666, 1990.
- [112] J. Petalas and S. Logothetidis. *Phys. Rev. B*, **50** (16) :11801, 1994.
- [113] T.S. Eriksson and C.G. Granqvist. *J. Appl. Phys.*, **60** (6) :2081, 1986.
- [114] L. Asinovsky, F. Shen, and T. Yamaguchi. *Thin Solid Films*, **313-314** :198, 1998.
- [115] P. Doshi, G.E. Jellison, and A. Rohatgi. *Appl. Opt.*, **36** (30) :7826, 1997.
- [116] G.E. Jellison, F.A. Modine, P. Doshi, and A. Rohatgi. *Thin Solid Films*, **313-314** :193, 1998.
- [117] N. Chaâbane, A.V. Kharchenko, H. Vach, and P. Roca i Cabarrocas. *New Journal of Physics*, **5** (1) :37, 2003.
- [118] M.P. Besland, M. Lapeyrade, F. Delmotte, and G. Hollinger. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22** (5) :1962, 2004.
- [119] Z. Fang. *Surface & Coatings Technology*, **202**(17) :4198, 2008.
- [120] J.G.E. Gardeniers, H.A.C. Tilmans, and C.C.G. Visser. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14** (5) :2879, 1996.
- [121] B. Karunagaran, S.J. Chung, S. Velumani, and E.-K. Suh. *Mat. Chem. Phys.*, **106** (1) :130, 2007.
- [122] V.Em. Vamvakas, N. Vourdas, and S. Gardelis. *Microelectronics Reliability*, **47** (4-5) :794, 2007.
- [123] C. Aguzzoli, C. Marin, C. A. Figueroa, G. V. Soares, and I. J. R. Baumvol. *J. Appl. Phys.*, **107** (7) :073521, 2010.
- [124] R.M. Wallace and Y. Wei. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17** (3) :970, 1999.
- [125] N.-M. Park, C.-J. Choi, T.-Y. Seong, and S.-J. Park. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (7) :1355, 2001.
- [126] T.W. Kim, C.H. Cho, B.H. Kim, and S.J. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (12) :123102, 2006.
- [127] L.V. Mercaldo, P.D. Veneri, E. Esposito, E. Massera, I. Usatii, and C. Privato. *Mater. Sci. Eng. B*, **159-160** :77, 2009.
- [128] J.-F. Lelièvre. *Elaboration de SiN_x :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [129] E. Bustarret, M. Bensouda, M.C. Habrard, J.C. Bruyere, S. Poulin, and S.C. Gujrathi. *Phys. Rev. B*, **38** (12) :8171, 1988.
- [130] D.N. Wright, E.S. Marstein, A. Rognmo, and A. Holt. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92** (9) :1091, 2008.
- [131] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, and M.A. Green. *J. Appl. Phys.*, **104** (10) :104310, 2008.

-
- [132] A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui. *J. Appl. Phys.*, **107** (9) :093516, 2010.
- [133] M. Carrada, A. Zerga, M. Amann, J.J. Grob, J.P. Stoquert, A. Slaoui, C. Bonafos, and S. Schamm. *Mat. Sci. Eng. B*, **147** (2-3) :218, 2008.
- [134] T. Müller, K.-H. Heinig, and W. Möller. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (16) :3049, 2002.
- [135] W. Grogger, B. Schaffer, K.M. Krishnan, and F. Hofer. *Ultramicroscopy*, **96** (3-4) :481, 2003.
- [136] S. Schamm, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, M. Carrada, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Tencé, and C. Colliex. *Ultramicroscopy*, **108** (4) :346, 2008.
- [137] M. Molinari, H. Rinnert, and M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, **101** (12) :123532, 2007.
- [138] I. Stenger. *Etude des propriétés optiques de nanoparticules de silicium et de leur interface avec une matrice de silice par ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie de déflexion photothermique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie CURIE (Paris 6), 2006.
- [139] N. Daldosso, G. Das, S. Larcheri, G. Mariotto, G. Dalba, L. Pavesi, A. Irrera, F. Priolo, F. Iacona, and F. Rocca. *J. Appl. Phys.*, **101** (11) :113510, 2007.
- [140] Y.Q. Wang, Y.G. Wang, L. Cao, and Z.X. Cao. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (17) :3474, 2003.
- [141] H. Rinnert, M. Vergnat, and A. Burneau. *J. Appl. Phys.*, **89** (1) :237, 2001.
- [142] S. Mirabella, R. Agosta, G. Franzò, I. Crupi, M. Miritello, R. Lo Savio, M.A. Di Stefano, S. Di Marco, F. Simone, and A. Terrasi. *J. Appl. Phys.*, **106** (10) :103505, 2009.
- [143] F. Iacona, G. Franzo, and C. Spinella. *J. Appl. Phys.*, **87** (3) :1295, 2000.
- [144] D. Barba, F. Martin, C. Dahmoune, and G.G. Ross. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (3) :034107, 2006.
- [145] H.-Ch. Weissker, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **67** (16) :165322, 2003.
- [146] B. Delley and E.F. Steigmeier. *Phys. Rev. B*, **47** (3) :1397, 1993.
- [147] W.L. Wilson, P.F. Szajowski, and L.E. Brus. *Science*, **262** (5137) :1242, 1993.
- [148] C. Meier, A. Gondorf, S. Lüttjohann, A. Lorke, and H. Wiggers. *J. Appl. Phys.*, **101** (10) :103112, 2007.
- [149] A.B. Djurišić, Y. Chan, and E.H. Li. *Mat. Sci. and Eng. R*, **38** (6) :237, 2002.
- [150] S. Ögüt, J.R. Chelikowsky, and S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (9) :1770, 1997.
- [151] J.R. Chelikowsky, L. Kronik, and I. Vasiliev. *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, **15** (35) :R1517, 2003.
- [152] I. Vasiliev, S. Ögüt, and J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (9) :1813, 2001.
- [153] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **48** (15) :11024, 1993.
- [154] L. Brus. *J. Phys. Chem.*, **90** (12) :2555, 1986.
- [155] H.V. Nguyen, Y. Lu, S. Kim, M. Wakagi, and R.W. Collins. *Phys. Rev. Lett.*, **74** (19) :3880, 1995.
-

- [156] M. Carrada, A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, and A. Claverie. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (25) :251911, 2005.
- [157] G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, L. Huerta, J.C. Alonso, J. Fandiño, J. Aguilar-Hernández, E. Hoyos, F. Cruz-Gandarilla, and G. Contreras-Puentes. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (4) :041916, 2006.
- [158] C.Y. Ng, T.P. Chen, L. Ding, Y. Liu, M.S. Tse, S. Fung, and Z.L. Dong. *Appl. Phys. Lett.*, **88** (6) :063103, 2006.
- [159] N.V. Nguyen, D. Chandler-Horowitz, P.M. Amirtharaj, and J.G. Pellegrino. *Appl. Phys. Lett.*, **64** (20) :2688, 1994.
- [160] Y. Saito, T. Kagiya, and S. Nakajima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, Part 2 (10 A) :L 1175, 2003.
- [161] G.E. Jellison and F.A. Modine. *Appl. Phys. Lett.*, **41** (2) :180, 1982.
- [162] G.E. Jellison and F.A. Modine. *Phys. Rev. B*, **27** (12) :7466, 1983.
- [163] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **36** (9) :4821, 1987.
- [164] G.E. Jellison and F.A. Modine. *J. Appl. Phys.*, **76** (6) :3758, 1994.
- [165] N. Do, L. Klees, P.T. Leung, F. Tong, W.P. Leung, and A.C. Tam. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (18) :2186, 1992.
- [166] A. Franceschetti. *Phys. Rev. B*, **76** (16) :161301 (R), 2007.
- [167] D. Daineka, V. Suendo, and P. Roca i Cabarrocas. *Thin Solid Films*, **468** (1–2) :298, 2004.
- [168] A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, A. Slaoui, and M. Stchakovsky. *Thin Solid Films*, **519** (9) :2870, 2011.
- [169] W.Y. Wu, J.N. Schulman, T.Y. Hsu, and U. Efron. *Appl. Phys. Lett.*, **51** (10) :710, 1987.
- [170] V.V. Nikolaev and N.S. Averkiev. *Appl. Phys. Lett.*, **95** (26) :263107, 2009.
- [171] V.A. Belyakov, V.A. Burdov, R. Lockwood, and A. Meldrum. *Advances in Optical Technologies*, vol. 2008 :Article ID 279502, 2008.
- [172] R. Espiau de Lamaëstre and H. Bernas. *Phys. Rev. B*, **73** (12) :125317, 2006.
- [173] S. Kumar and D. Biswas. *J. Appl. Phys.*, **102** (8) :084305, 2007.
- [174] N.S. Pesika, K.J. Stebe, and P.C. Searson. *Adv. Mater.*, **15** (15) :1289, 2003.
- [175] A.P. Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, **100** (31) :13226, 1996.
- [176] S. Guha. *J. Appl. Phys.*, **84** (9) :5210, 1998.
- [177] P.F. Trwoga, A.J. Kenyon, and C.W. Pitt. *J. Appl. Phys.*, **83** (7) :3789, 1998.
- [178] C.G. Granqvist and R.A. Buhrman. *J. Appl. Phys.*, **47** (5) :2200, 1976.
- [179] W. Lamb, D.M. Wood, and N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. B*, **21** (6) :2248, 1980.
- [180] P. Chýlek and V. Srivastava. *Phys. Rev. B*, **27** (8) :5098, 1983.
- [181] L.G. Grechko, V.N. Pustovit, and K.W. Whites. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (14) :1854, 2000.

-
- [182] A.V. Goncharenko, V.Z. Lozovski, and E.F. Venger. *J. Phys. : Condens. Matter*, **13** (35) :8217, 2001.
 - [183] R.G. Barrera, P. Villaseñor-González, W.L. Mochán, and G. Monsivais. *Phys. Rev. B*, **41** (11) :7370, 1990.
 - [184] A. Spanoudaki and R. Pelster. *Phys. Rev. B*, **64** (6) :064205, 2001.
 - [185] P. Holmström, L. Thylén, and A. Bratkovsky. *J. Appl. Phys.*, **107** (6) :064307, 2010.
 - [186] A. Sa'ar. *J. Nanophotonics*, **3** (1) :032501, 2009.
 - [187] E. Limpert, W.A. Stahel, and M. Abbt. *BioScience*, **51** (5) :341, 2001.
 - [188] A.V. Teran, A. Bill, and R.B. Bergmann. *Phys. Rev. B*, **81** (7) :075319, 2010.
 - [189] A.-S. Keita and A. En Naciri. *Phys. Rev. B*, **84** (12) :125436, 2011.
 - [190] A.-S. Keita, A. En Naciri, F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, and A. Slaoui. *Appl. Phys. Lett.*, **99** (13) :131903, 2011.
 - [191] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, **100** (12) :123504, 2006.
 - [192] H. Rinnert, O. Jambois, and M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, **106** (02) :023501, 2009.
 - [193] T. Zheng and Z. Li. *Superlatt. Microstruct.*, **37** (4) :227, 2005.
 - [194] A. Slaoui. Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques. *Techniques de l'Ingénieur*, Innovations en nouvelles technologies (Dossier NM5200) :1, 2010.
 - [195] F. Gourbilleau, C. TERNON, D. Maestre, O. Palais, and C. Dufour. *J. Appl. Phys.*, **106** (1) :013501, 2009.
 - [196] M. Grün. *Les nanocristaux de silicium comme source de lumière : analyse optique et réalisation de microcavités*. PhD thesis, Université Henri Poincaré (Nancy 1), 2010.
 - [197] K.-J. Lee, T.-D. Kang, H. Lee, S.H. Hong, S.-H. Choi, T.-Y. Seong, K.J. Kim, and D.W. Moon. *Thin Solid Films*, **476** (1) :196, 2005.
 - [198] R.J. Zhang, Y.M. Chen, W.J. Lu, Q.Y. Cai, Y.X. Zheng, and L.Y. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **95** (16) :161109, 2009.
 - [199] F. Delachat, M. Carrada, G. Ferblantier, J.-J. Grob, A. Slaoui, and H. Rinnert. *Nanotechnology*, **20** (27) :275608, 2009.
 - [200] D.J. Lockwood, Z.H. Lu, and J.-M. Baribeau. *Phys. Rev. Lett.*, **76** (3) :539, 1996.
 - [201] X. Yu, R.J. Zhang, Z.J. Xu, D.X. Zhang, H.B. Zhao, Y.X. Zheng, and L.Y. Chen. *J. Non-Cryst. Growth*, **357** :3524, 2011.
 - [202] C.-W. Jiang and M.A. Green. *J. Appl. Phys.*, **99** (11) :114902, 2006.
 - [203] Y. Wakayama, T. Tagami, and S. Tanaka. *Thin Solid Films*, **350** (1-2) :300, 1999.
-

Abstract

Thin composite films containing Si nanocrystals within a dielectric matrix may have several potential applications such as in nanoelectronics for the design of memory devices or in optoelectronics in view of the implementation of high-efficiency solar cells or the development of a silicon-based laser.

Initially, we used spectroscopic ellipsometry in order to describe the optical properties of silicon-rich silicon nitride films (*SRSN*), mainly produced by chemical vapor deposition and thereafter subjected to rapid thermal annealing (*RTA*). We showed that the presence of Si nanoparticles (*Si-NPs*), that are observable by transmission electron microscopy, can be predicted by using a purely optical criterion. The *RTA* annealing leads to the formation of high densities of Si nanoparticles in the composite films. The optical properties of the *Si-NPs* have been calculated by three different methods : wavelength-by-wavelength numerical inversion (without any fitting parameter), and dispersion models such as FOROUHI-BLOOMER and TAUC-LORENTZ (with 5 fitting parameters). The evolution of the parameters of this latter formula reveals the presence of confined amorphous *Si-NPs* in the investigated samples. We also highlighted the role of the flows ratio of the precursor gases R_Q ($= Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{SiH}_4}$) and the annealing temperature T_r on the optical properties of both the films and the *Si-NPs* they contain. Indeed a slight increase in R_Q induced a significant variation in the spectrum of the dielectric function of the *Si-NPs*. On the other hand, the influence of the annealing temperature is noticeable beyond 950°C, and results in an increase of the amplitude and a reduction of the broadening of the imaginary dielectric function, without significant shift in the corresponding resonance energy.

Subsequently we focused on the effects of size distribution on the optical properties of the *Si-NPs* in the silica and nitride matrices. To do so, we introduced a modification of the law of mixture from MAXWELL-GARNETT by taking into account the size dispersion σ of the *Si-NPs*. We showed that size distribution can have an influence on the characteristic parameters (amplitude, enlargement, transition and gap energies) of the dielectric function. The inclusion of the parameter σ , in addition to filling factor $f_{\text{Si-NPs}}$, in the modeling may lead on the one hand to a more realistic description of the optical properties of the *Si-NPs* ensemble, and on the other hand, open a new scope to spectroscopic ellipsometry characterization of nanomaterials that has been hitherto largely reserved for electron microscopy.

The last part of this study focused on determining the optical properties of Si nanostructures in superlattice-type multilayered films. Despite the additional complexity inherent in such configurations, ellipsometry measurements performed by variable angle of incidence were used to determine the structure of the multilayers analyzed. In addition, the samples prepared showed the presence of three confinement regimes (low, medium, high) known for the *Si-NPs*, depending on the size of the active layer. Again, the different results were used in order to confirm more or less the validity of the TAUC-LORENTZ dispersion model. It has been well demonstrated that the *Si-NPs* retain the indirect nature of their fundamental gap and their crystallization is better served in silica than in the nitride. The evolution of the real dielectric function at low energies indicated the presence of stress in the investigated multilayered films.

Résumé

Les films minces composites à matrice diélectrique contenant des nanocristaux de Si peuvent avoir diverses applications potentielles telles qu'en nanoélectronique pour la conception de dispositifs à mémoire ou en optoélectronique dans la mise en œuvre de cellules photovoltaïques à haut rendement ou l'élaboration d'un laser à base de silicium.

Dans un premier temps, nous avons employé l'ellipsométrie spectroscopique pour décrire les propriétés optiques des films de nitrure de silicium enrichi en silicium (*SRSN*), essentiellement élaborés par dépôt chimique en phase vapeur puis soumis à un recuit thermique rapide (*RTA*). Nous avons montré qu'il est possible de prédire à l'aide d'un critère purement optique la détection, au microscope électronique en transmission, des nanoparticules de Si (*NP-Si*) dans les couches *SRSN*. Le recuit de type *RTA* conduit à la formation de fortes densités de nanoparticules de Si dans les couches composites *SRSN*. Les propriétés optiques des *NP-Si* ont été calculées par trois méthodes différentes : inversion numérique longueur d'onde par longueur d'onde (sans aucun paramètre d'ajustement), et modèles de dispersion de FOROUHI-BLOOMER et TAUC-LORENTZ (avec 5 paramètres d'ajustement). L'évolution des paramètres de cette dernière formule révèle la présence de silicium amorphe confiné dans nos couches. Nous avons également mis en évidence le rôle déterminant du rapport des flux de gaz précurseurs $R_Q (= Q_{\text{NH}_3}/Q_{\text{SiH}_4})$ ainsi que de la température de recuit T_r sur les propriétés optiques des films *SRSN* mais aussi des *NP-Si* qu'ils contiennent. En effet une légère augmentation de R_Q induit une variation significative du spectre de la fonction diélectrique des *NP-Si*. En revanche, l'influence de la température de recuit n'est perceptible qu'au-delà de 950°C, et se traduit par une augmentation de l'amplitude ainsi qu'une réduction de l'élargissement de la fonction diélectrique imaginaire, sans déplacement significatif de l'énergie de résonance correspondante.

Par la suite nous nous sommes focalisés sur les effets de distribution de taille sur les propriétés optiques des *NP-Si* à la fois dans des matrices de silice et de nitrure. Pour cela, nous avons introduit une modification de la loi de mélange de MAXWELL-GARNETT en prenant en compte la dispersion en taille des *NP-Si*. Nous montrons que la distribution de taille peut avoir une influence certaine sur les grandeurs caractéristiques (amplitude, élargissement, énergies de transition et de gap) de la fonction diélectrique. La prise en compte du paramètre σ , en plus du facteur de remplissage $f_{\text{NP-Si}}$, dans la modélisation permettrait ainsi d'une part une description plus réaliste des propriétés optiques de nos ensembles de *NP-Si*, et d'autre part, d'ouvrir à l'ellipsométrie un nouveau champ d'application jusqu'ici largement réservé à la microscopie électronique.

Enfin, le dernier volet de cette étude a porté sur la détermination des propriétés optiques des nanostructures de Si dans des multicouches de type super-réseaux. Malgré la complexité supplémentaire inhérente à de telles configurations, des mesures d'ellipsométrie par angle d'incidence variable ont permis de déterminer la structure des multicouches analysées. En outre, les échantillons élaborés ont montré la présence des trois régimes de confinement (faible, intermédiaire, fort) connus pour les *NP-Si*. Là encore, les différents résultats obtenus ont permis de plus ou moins conforter la validité du modèle de dispersion de TAUC-LORENTZ. Il a été ainsi démontré que les *NP-Si* conservent la nature indirecte de leur gap fondamental et que leur cristallisation serait mieux assurée dans la silice que dans le nitrure. L'évolution de la fonction diélectrique réelle aux faibles énergies a indiqué la présence de contraintes dans les films étudiés.